



**HAL**  
open science

# Design de nanofils luminescents organiques et hybrides à base de clusters de composés de métaux de transition

Alexandre Garreau

## ► To cite this version:

Alexandre Garreau. Design de nanofils luminescents organiques et hybrides à base de clusters de composés de métaux de transition. Autre [cond-mat.other]. Le Mans Université, 2013. Français. NNT : 2013LEMA1016 . tel-00950272v2

**HAL Id: tel-00950272**

**<https://theses.hal.science/tel-00950272v2>**

Submitted on 25 Mar 2014

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

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

# Thèse de Doctorat

Alexandre GARREAU

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du  
grade de Docteur de l'Université du Maine  
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

École doctorale : Molécules, Matières et Matériaux en Pays de Loire

Discipline : Milieux denses et matériaux

Spécialité : Physique

Unité de recherche : *Institut des Molécules et Matériaux du Mans/-PEC, Université du Maine  
Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes*

Soutenue le 16 octobre 2013

Thèse N° :

## Design de nanofils luminescents organiques et hybrides à base de clusters de composés de métaux de transition

### JURY

Rapporteurs :	<b>Jean-Pierre TRAVERS</b> , Directeur de Recherche, CNRS, CEA-INAC, Grenoble <b>Fabrice CHARRA</b> , Directeur de Recherche, CEA-IRAMIS, Saclay
Examineurs :	<b>Stéphane CORDIER</b> , Directeur de Recherche, CNRS, Instituts des Sciences Chimiques de Rennes <b>Elena ISHOW</b> , Professeur d'Université, Université de Nantes
Invité(s) :	<b>Eric FAULQUES</b> , Directeur de Recherche, CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes <b>Régis BARILLE</b> , Professeur d'Université, Université d'Angers
Directeur de Thèse :	<b>Alain BULOUE</b> , Professeur d'Université, Université du Maine
Co-directeur de Thèse :	<b>Jean-Luc DUVAIL</b> , Professeur d'Université, Université de Nantes







# Remerciements

*Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés entre l'Institut des Molécules et des Matériaux du Mans (IMMM) et plus régulièrement à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel à Nantes (IMN). Le soutien, l'aide et la collaboration de nombreuses personnes m'ont permis de mener ce travail à son terme, c'est pourquoi je tiens à les remercier ici.*

*En premier lieu, je souhaite remercier **Alain Bulou** et **Jean-Luc Duvail**, les deux directeurs de cette thèse. Malgré leur emploi du temps chargé, Alain et Jean-Luc se sont toujours montrés présents et disponibles. Ainsi, de part leurs qualités humaines et la complémentarité de leurs compétences, je renouvelle mes remerciements envers mes deux encadrants sans qui le présent manuscrit n'aurait probablement pas vu le jour.*

*Par la suite, je tiens à remercier l'ensemble des membres du jury en commençant par M<sup>me</sup> **Elena Ishow**, Professeur à l'Université de Nantes et chercheur au laboratoire de Chimie Et Interdisciplinarité : Synthèse, Analyse, Modélisation (CEISAM), pour avoir participé au jury en temps qu'examinatrice et accepté de présider le jury de ma thèse. Je remercie également M. **Jean-Pierre Travers**, Directeur de Recherche CNRS à Grenoble au sein de l'Institut Nanoscience et Cryogénie (INAC), ainsi que M. **Fabrice Charra**, Directeur de Recherche au sein de l'Institut Rayonnement Matière de Saclay (IRAMIS), pour avoir pris le temps et le soin de rapporter ce document. Je remercie aussi M. **Stéphane Cordier**, Directeur de Recherche CNRS à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) pour avoir participé au jury en temps qu'examineur. Finalement, je remercie les deux membres invités, à savoir M. **Eric Faulques**, Directeur de Recherche CNRS à l'Institut des Matériaux de Nantes (IMN) et M. **Régis Barille**, Professeur à l'Université d'Angers et chercheur à MOLTECH-Anjou.*

*Je renouvèle mes remerciements envers **Elena Ishow** et **Jean-Pierre Travers** pour avoir également suivie le déroulement de cette thèse en tant que membre du comité de suivi de thèse ainsi qu'envers **Régis Barille** pour son investissement dans le cadre de cette thèse avec notamment des tentatives d'expériences de microscopie optique en champ proche à Angers.*

*Je renouvèle également mes remerciements envers **Stéphane Cordier** en y associant **Yann Molard**, **Karine Costuas** et **Régis Gautier** tous membres de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) pour la collaboration fructueuse sur les composés à clusters octaédriques de molybdène (partie synthèse d'une part et calcul théorique d'autre part).*

*Je tiens également ici à remercier la région Pays de la Loire via le projet NanoFonc piloté par **Olivier Chauvet**, qui a permis le financement de cette thèse.*

*Je souhaite également dire un grand merci à plusieurs personnes qui m'ont beaucoup aidé au cours de ces 3 ans, à savoir : **Eric Faulques** (à nouveau) et **Frédéric Geschier** pour les études assez exhaustives sur les composés à clusters de molybdène, ainsi qu'à **Serge Lefrant**, **Florian Massuyeau** et **Jany Wéry** ; merci de m'avoir fait bénéficier de vos connaissances sur les polymères conjugués ainsi qu'en caractérisation optique et notamment de photoluminescence résolue en temps.*

*Je remercie aussi tous les permanents de l'IMN qui se sont montrés disponibles et curieux de mes travaux, **Jean-Yves Mevellec** (pour la spectroscopie Raman), **Patricia Bertoncini** (pour les mesures AFM), **Bernard Humbert** (pour la réalisation de mesures à Lille), **Stéphane Grolleau** et **Nicolas Stephant** (pour les séances MEB), **Eric Gautron**, **Nicolas Gautier** et **Luc Lajaunie** (pour leur aide en microscopie à transmission), **Françoise Lari** (pour la synthèse du PPV). Je remercie également toutes les personnes qui ont veillé, de près ou de loin, quotidiennement, au bon déroulement de ma vie au laboratoire (à Nantes et au Mans), c'est-à-dire les équipes de direction, administrative, informatique, communication, technique, en associant ici l'école doctorale (3MPL) et le collège doctorale de l'Université du Maine.*

*Viens maintenant le moment de remercier tous les collègues, et bien souvent, amis thésards, stagiaires ou post doc rencontrés au cours de ces 3 années. Commençons donc par les plus anciens, ceux qui m'ont chaleureusement intégré dans l'IMN : **Jean-Marc Lorcy**, **Victor Le Nader**, **Karim Makaoui**, **Olivier Haas**, **Abdel-Aziz El Mel**, **Fady El Haber**. Ensuite viennent les plus récents énumérés ici sans ordre particulier : **Christophe Olivier**, **Frédéric Reisdorffer**, **Cédric Michelet**, **Amand Pateau**, **Arnaud Pageau**, **Romain Chanson**, **Philipp Wagner**, **Kalid Ahmed Seid**, **John Bigeon**, **Zulfiqar Ali Umrani**, **Simon Jacq**, **Leo Choubrac**, **Gildas Guignard**, **Jean-Joseph Adjizian**, **Pierre-Emmanuel Delannoy**, **Léonard Thommy**, **Vincent Jouenne**, **Nicolas Rousseau**, **Nicolas Bouts**, **Axel Ferrec**, **Julien Tranchant**, **Edouard Léonard**, **Khadija Hakouk**, **Elodie Creton**, **Lénaïc Madec**, **Karim El Hadj**, **Tilak Das**... (en y associant bien sûr les éternels oubliés).*

*Je remercie finalement mes amis Angevins, Nantais, Rennais, Castrais, etc... pour tous les bons moments passés en leur compagnie en dehors du cadre du labo. Bien évidemment je remercie toute ma famille, à ceux-ci se greffent bien évidemment la belle famille. Enfin que ma « petite » **Sandrine** trouve ici une reconnaissance toute spécifique. Je souhaite lui exprimer ici ma gratitude pour son soutien lors de cette épreuve finale mais également pour tous les agréables moments partagés ensemble depuis quelques années déjà et j'espère que bien d'autres suivront dans les années à venir.*

---

---

**- Table des matières -**

---

Liste des acronymes.....	11
--------------------------	----

Introduction générale.....	15
----------------------------	----

## CHAPITRE 1 - État de l'art

Introduction .....	22
--------------------	----

### I. Principes photophysiques : la photoluminescence..... 24

I.1. Fluorescence & phosphorescence : diagramme de Jablonski.....	24
---	----

I.2. Extinction de photoluminescence et transfert d'énergie.....	27
--	----

I.3. Une famille de luminophores : les polymères $\pi$ -conjugués.....	33
--	----

I.4. Photoluminescence et couleur d'émission.....	35
---	----

### II. Les nano-architectures 1D à base de polymères $\pi$ -conjugués : procédés de synthèse et de mise en forme..... 41

II.1. Les nano-architectures 1D à base de luminophores.....	41
---	----

II.2. Les principales méthodes <i>hard template</i> .....	44
---	----

II.3. Les principales méthodes <i>free template</i> .....	48
---	----

II.4. Les principales méthodes alternatives.....	52
--	----

II.5. Manipulation et assemblage de nano-architectures 1D.....	53
--	----

II.6. Comparaison des méthodes de mise en forme .....	54
---	----

### III. Les nano-architectures 1D à base de polymères $\pi$ -conjugués : plateforme d'études des propriétés photophysiques ..... 55

III.1. Photoluminescence et couleur de nano-architectures 1D .....	56
--	----

III.2. Autres propriétés photophysiques de nano-architectures 1D.....	58
---	----

III.3. Vers la nano-optoélectronique 1D.....	62
--	----

Conclusion.....	68
-----------------	----

Bibliographie.....	69
--------------------	----

## CHAPITRE 2 - Études photophysiques d'une famille de luminophores : les composés à clusters octaédriques de molybdène

Introduction .....	86
--------------------	----

<b>I.</b>	<b>Les composés à clusters octaédriques d'éléments de transition .....</b>	<b>88</b>
I.1.	Les composés à clusters octaédriques à motif $M_6L^i_8L'^a_6$ .....	88
I.2.	Structures électroniques .....	89
I.3.	Propriétés physiques.....	91
<b>II.</b>	<b>Caractérisations vibrationnelles de la sous-famille de clusters bromés .....</b>	<b>94</b>
II.1.	Recherche des caractéristiques vibrationnelles de l'entité $Mo_6Br_{14}$ à partir du composé $Cs_2Mo_6Br_{14}$ .....	95
II.2.	Etude du $TBA_2Mo_6Br_{14}$ .....	107
II.3.	Etude du $TBA_2Mo_6Br_8F_6$ .....	110
II.4.	Bilan.....	114
<b>III.</b>	<b>Études de la phosphorescence des clusters .....</b>	<b>114</b>
III.1.	Photoluminescence et couleur .....	115
III.2.	Photoluminescence à basse température et résolue en temps .....	117
III.3.	Confrontation des résultats expérimentaux avec les calculs théoriques .....	124
<b>IV.</b>	<b>Étude d'un composite hybride à base de <math>Mo_6Br_{14}</math> et de PMMA.....</b>	<b>129</b>
IV.1.	Présentation du composite hybride.....	129
IV.2.	Propriétés photophysiques du composite hybride en lien avec celles du cluster seul .....	131
	<b>Conclusion.....</b>	<b>137</b>
	<b>Bibliographie.....</b>	<b>138</b>

## **CHAPITRE 3 - Nano-architecture 1D coaxiale à base de PPV et de clusters $(n-Bu_4N)_2[Mo_6Br_8F_6]$ pour le contrôle de la couleur d'émission**

	<b>Introduction - Une nano-architecture modèle .....</b>	<b>144</b>
<b>I.</b>	<b>Elaborations et caractérisations morphologiques des nanofils .....</b>	<b>145</b>
I.1.	Élaborations des nanofils par méthode d'imprégnation .....	146
I.2.	Caractérisations morphologiques et chimiques des nanofils.....	150
I.3.	Discussion sur l'homogénéité des nanofils. ....	154
<b>II.</b>	<b>Détermination de la proportion des luminophores par techniques spectroscopiques</b>	<b>157</b>
II.1.	Mesures micro-Raman & proportion des luminophores .....	158
II.2.	Etude par micro-PL et corrélation des résultats .....	161
<b>III.</b>	<b>Investigation de la couleur des nanofibres.....</b>	<b>164</b>
III.1.	Couleur des réseaux de nanofils et rôle de la longueur d'onde d'excitation .....	164
III.2.	Observation de la couleur des nanofils isolés par microscopie en fluorescence .....	168
<b>IV.</b>	<b>Etude des couplages excitoniques dans les nanofils bi-luminophores .....</b>	<b>171</b>

IV.1. Couplages excitoniques : considérations physiques et morphologiques .....	172
IV.2. Spectres de photoluminescence des nanofils : décomposition et modèle phénoménologique .....	173
IV.3. Mesure du déclin de photoluminescence de nanofils isolés .....	177
<b>Conclusion.....</b>	<b>179</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>181</b>
<b>CHAPITRE 4 - Étude des interactions excitoniques au sein de nanofibres à base de polymères conjugués PFO et F8T2</b>	
<b>Introduction .....</b>	<b>188</b>
<b>I.      Elaboration et caractérisations morphologiques des nanofibres .....</b>	<b>190</b>
I.1. Élaboration des nanofibres par méthode d'imprégnation.....	190
I.2. Caractérisations morphologiques et chimiques des nanofils.....	192
<b>II.     Caractérisations spectroscopiques de réseaux de nanofils .....</b>	<b>196</b>
II.1. Mesures micro-Raman .....	197
II.2. Mesures micro-PL.....	200
<b>III.    Investigation de la couleur des nanofibres.....</b>	<b>207</b>
<b>IV.    Etude du transfert excitonique dans les nanofils bi-luminophores .....</b>	<b>210</b>
IV.1. Mesures de photoluminescence résolue en temps .....	210
IV.2. Estimation du rendement de transfert à partir des temps de vie de luminescence.....	217
<b>V.     Elaborations et études de nanofils coaxiaux .....</b>	<b>219</b>
V.1. Élaboration et caractérisations morphologiques et chimiques des nanofibres.....	219
V.2. Caractérisations micro-spectroscopiques.....	222
V.3. Etude du transfert excitonique au sein des nanofils coaxiaux .....	228
<b>Conclusion.....</b>	<b>232</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>233</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>235</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>241</b>

---

---

**- Acronymes -**

---

---

AAO :	<i>Anodic Aluminum Oxide</i>
ADN :	Acide désoxyribonucléique
AFM :	<i>Atomic force microscope</i>
AIBN :	Azobisisobutyronitrile
BBL :	Poly(benzimidazobenzophenanthroline)
CCD :	<i>Charged-coupled device</i>
CIE :	Commission internationale de l'éclairage
CVD :	<i>Chemical vapor deposition</i>
DFB :	<i>Distributed feedback laser</i>
DFT :	<i>Density-functional theory</i>
EDX :	<i>Energy dispersive X-ray spectroscopy</i> (ou EDS)
EL :	Electroluminescence
EQE :	<i>External quantum efficiency</i>
F8BT :	Poly(9,9'-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole)
F8T2 :	Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(bithiophène)]
FRET :	<i>Förster resonance energy transfer</i>
FWHM :	<i>Full width at half maximum</i>
HOMO :	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
IMMM :	Institut des molécules et matériaux du Mans
IMN :	Institut des matériaux Jean Rouxel
IR :	Infrarouge
ISCR :	Institut des sciences chimiques de Rennes
LUMO :	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
MEB :	Microscope électronique à balayage (ou SEM en anglais)
MEH-PPV :	Poly[2-méthoxy-5-(2'-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène vinylène]
MET :	Microscope électronique à transmission (ou TEM en anglais)
MMA :	Méthacrylate de méthyle
MNF :	Mico/nanofibre
NF :	Nanofil
NIR :	<i>Near infrared</i>
NT :	Nanotube
OF :	Orbitales frontières
OLED :	<i>Organic light-emitting diode</i>
OM :	Orbitale moléculaire
OPV :	<i>Organic photovoltaic</i>
P3AT :	Poly(3-alkylthiophène)
P3BT :	Poly(3-butylthiophène)
P3HT :	Poly(3-hexylthiophène)

---

---

P3MT :	Poly(3-méthylthiophène)
P3OT :	Poly(3-octylthiophène)
PA :	Polyacétylène
PAni :	Polyaniline
PC :	Polycarbonate
PCBM :	[6,6]-phényl-C <sub>61</sub> -butanoate de méthyle
PCE :	<i>Power conversion efficiency</i>
PDA :	Polydiacétylène
PDI :	Pérylènediimide
PEDOT :	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)
PEO :	Polyéthylène oxyde
PFO :	Polyfluorène
PI :	Polyimide
PIC :	<i>Photonic integrated circuit</i>
PL :	Photoluminescence
PLED :	<i>Polymer light-emitting diode</i>
PLE :	<i>Photoluminescence excitation</i>
PMMA :	Polyméthacrylate de méthyle
PPV :	Poly(para-phénylène-vinylène)
PPy :	Polypyrrole
PQT :	Poly(didodecylquaterthiophène)
PS :	Polystyrène
PT :	Polythiophène
PTFE :	Polytétrafluoroéthylène
PVA :	Poly(vinyl alcohol)
PVP :	Poly(vinylpyrrolidone)
RET :	<i>Resonance energy transfer</i>
ROI :	<i>Region of interest</i>
RT :	<i>Room temperature</i>
RX :	Rayons X
SAED :	<i>Selective area electron diffraction</i>
SERS :	<i>Surface enhanced Raman scattering</i>
TBA :	Tetrabutylammonium - ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub>
TD-DFT :	<i>Time dependent-density functional theory</i>
THF :	Tétrahydrofurane
UV :	Ultraviolet
VEC :	<i>Valence electron concentration (ou count)</i>
Vis :	Visible

---



---

**- Introduction -**

---

Le très fort engouement pour l'étude des nanostructures luminescentes provient tant des nouveaux comportements émissifs mis en évidence que de leur potentiel comme briques élémentaires (multi)fonctionnelles pour des applications dans les domaines de la nano-optoélectronique, la nano-photonique ainsi qu'en biologie et médecine, par exemple comme nano-capteurs. Dans ce travail de thèse, nous avons abordé cette thématique du point de vue des nanostructures unidimensionnelles (1D) luminescentes. L'essentiel des études effectuées depuis plus d'une décennie concerne des nanofils ou nanotubes composés d'un seul type de luminophore, qu'il soit organique ou inorganique. Des comportements originaux de la photoluminescence ont été mis en évidence, provenant d'effets de confinement excitonique, de modification structurale ou chimique. La morphologie 1D a également été exploitée pour guider l'émission, comme cavité Fabry-Pérot, et provoquer une émission laser. Les progrès réalisés récemment sur les techniques de synthèse en phase vapeur comme par voie liquide permettent d'élaborer des systèmes comportant plusieurs types d'émetteurs assemblés au sein de géométries plus ou moins complexes. Il est ainsi possible de moduler une propriété ou encore d'apporter une multifonctionnalité.

L'élaboration et l'étude des propriétés de nanofils et nanotubes à base de polymères, conjugués ou non, est une thématique forte au sein de l'équipe de Physique des Matériaux et Nanostructures (PMN) à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN). Après avoir étudié les propriétés électriques et électrochromiques de nanofils de polymères conjugués conducteurs (thèse de P. Rétho, postdoctorat de Y. Long), les travaux ont porté sur l'étude des propriétés de photoluminescence de nanofils/nanotubes composés d'un polymère conjugué semi-conducteur (thèses de F. Massuyeau et J.M. Lorcy, postdoctorat de Y. Zhao). C'est dans ce contexte que se place ce travail.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude des relations entre propriétés émissives et effet de nano-texturation induit par la synthèse en milieu confiné (méthode *template*) pour des nanofils et nanotubes comportant deux types de luminophores. Un objectif central a été le contrôle et la modulation de la couleur de la photoluminescence, ce qui a nécessité la compréhension des interactions entre luminophores. Les luminophores exploités dans ces nanofils sont des polymères conjugués semiconducteurs fluorescents ainsi que des clusters nanométriques phosphorescents de composés d'éléments de transition, une famille de luminophores peu exploitée et aux caractéristiques originales. Diverses stratégies *template* ont été mises en œuvre pour les combiner au sein de nanofils en contrôlant la structuration à l'échelle nanométrique, et ainsi sonder et contrôler les interactions entre luminophores

---

pouvant conduire à des transferts de charge ou d'énergie. Outre l'apport fondamental des travaux réalisés, les nanostructures originales développées dans cette thèse sont prometteuses pour développer des nano-sources organiques ou hybrides par des procédés en solution. La capacité de contrôle de la couleur de nanostructures est un véritable défi actuel et est au cœur des développements pour les marqueurs, les détecteurs, les nano-émetteurs ainsi que des dispositifs d'éclairage.

Le premier chapitre, de nature bibliographique introduit les notions fondamentales des propriétés photophysiques mises en jeu dans ces travaux, l'accent étant porté sur les mécanismes de photoluminescence. Les mécanismes de transfert d'énergie engendrés par une forte proximité entre différents composés optiquement actifs sont abordés. Par la suite, un état de l'art sur les systèmes 1D à base de luminophores est présenté, incluant les méthodes de mises en forme et les propriétés de ces nano-architectures.

Le second chapitre est dédié à l'étude d'une famille méconnue de luminophores nanométriques que nous avons exploités au sein des nanofils. Il s'agit de composés à clusters octaédriques de molybdène synthétisés à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR). Ces composés présentent des propriétés optiques remarquables avec de larges bandes d'absorption dans l'UV et d'émission dans le rouge – proche IR, un décalage de Stokes très important, et des rendements quantiques d'émission élevés. Néanmoins, les travaux publiés sur les clusters à base de molybdène - au cœur de ce travail - étaient parfois incomplets, voire contradictoires. Ce chapitre est ainsi consacré à l'identification et la compréhension des mécanismes responsables des propriétés photophysiques des composés à clusters à base de molybdène du type  $\text{Mo}_6\text{X}_{14}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Pour cela, des caractérisations vibrationnelles de la sous-famille de clusters bromés ont été menées au moyen de la diffusion Raman polarisée sur monocristaux au Mans (IMMM). De plus, des études de photoluminescence résolue temporellement nous ont permis de sonder la phosphorescence caractéristique de ces composés en fonction de la température. Ces résultats ont été interprétés à l'aide de calculs *ab initio* effectués par méthode TD-DFT à l'ISCR. Finalement, un système hybride complètement original constitué de clusters (jusqu'à 50% en masse) incorporés au sein d'une matrice de polymère transparent (PMMA) a été étudié. Ce système est particulièrement bien adapté pour des intégrations dans divers dispositifs.

Les deux derniers chapitres sont consacrés à l'élaboration et l'étude des nanofils comportant deux types de luminophores. Deux stratégies différentes ont été mises en œuvre de manière à sonder et contrôler les interactions entre les deux types de luminophores.

---

Pour le premier système, les clusters phosphorescents dans le domaine du rouge profond ( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sub>6</sub>] étudiés au chapitre 2, et le polyparaphénylène-vinylène PPV, polymère fluorescent dans le vert, ont été sélectionnés d'après leurs caractéristiques photophysiques. En particulier, c'est l'absence de recouvrement entre leurs bandes d'absorption et d'émission permettant de limiter les phénomènes de réabsorption qui a motivé ce choix. De plus, leur séparation spatiale est réalisée à l'aide d'une géométrie coaxiale. Une stratégie *template* mettant en jeu une double imprégnation a été développée pour réaliser cette architecture composée d'une gaine de PPV et d'un cœur composite ( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sub>6</sub>]@PMMA. L'effet de la géométrie coaxiale sur les couplages excitoniques (transfert de charge et d'énergie) a pu être déterminé.

Pour le second système, les deux polymères conjugués semi-conducteurs que sont le PFO (émission dans le bleu) et le F8T2 (émission dans le vert) ont cette fois-ci été sélectionnés du fait du fort recouvrement entre leurs bandes d'absorption et d'émission conduisant à un comportement de type donneur-accepteur. Les caractéristiques du mécanisme donneur-accepteur ont été déterminées en fonction de la proportion relative des deux émetteurs. Les comportements de photoluminescence de nanofils où les deux polymères sont tantôt mélangés, tantôt séparés en géométrie coaxiale, ont été déterminés et comparés.

---

---

**- CHAPITRE 1 -**

**État de l'art**

---



# - CHAPITRE 1 -

## État de l'art

<b>Introduction .....</b>	<b>22</b>
<b>I. Principes photophysiques : la photoluminescence .....</b>	<b>24</b>
I.1. Fluorescence & phosphorescence : diagramme de Jablonski .....	24
I.2. Extinction de photoluminescence et transfert d'énergie .....	27
I.3. Une famille de luminophores : les polymères $\pi$ -conjugués .....	33
I.4. Photoluminescence et couleur d'émission .....	35
<b>II. Les nano-architectures 1D à base de polymères <math>\pi</math>-conjugués : procédés de synthèse et de mise en forme .....</b>	<b>41</b>
II.1. Les nano-architectures 1D à base de luminophores .....	41
II.2. Les principales méthodes <i>hard template</i> .....	44
II.3. Les principales méthodes <i>free template</i> .....	48
II.4. Les principales méthodes alternatives .....	52
II.5. Manipulation et assemblage de nano-architectures 1D .....	53
II.6. Comparaison des méthodes de mise en forme .....	54
<b>III. Les nano-architectures 1D à base de polymères <math>\pi</math>-conjugués : plateforme d'études des propriétés photophysiques.....</b>	<b>55</b>
III.1. Photoluminescence et couleur de nano-architectures 1D .....	56
III.2. Autres propriétés photophysiques de nano-architectures 1D .....	58
III.3. Vers la nano-optoélectronique 1D .....	62
<b>Conclusion.....</b>	<b>68</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>69</b>

---

## Introduction

Le très fort engouement pour l'étude des nanostructures luminescentes provient tant des nouveaux comportements émissifs mis en évidence que de leur potentiel comme briques élémentaires (multi)fonctionnelles pour des applications dans les domaines de la nano-optoélectronique, la nano-photonique ainsi qu'en biologie et médecine. Cette thématique a été abordée dans ces travaux du point de vue des nanostructures unidimensionnelles (1D) luminescentes. Il convient ici de définir certains termes utilisés dans ce manuscrit.

Les nano-objets sont discernables selon leur dimensionnalité et on parle alors :

- de nano-objets 0D : nanoparticules (agrégats, colloïdes, cristaux), nanoplots, quantum dots, composés de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes ;
- de nano-objets 1D : nanotubes, nanofils, nanopiliers dont la dimension nanométrique concerne le seul diamètre ;
- de nano-objets 2D : couches nanométriques ou couches minces de quelques nanomètres d'épaisseur déposées sur un matériau massif.

On pourra également classer parmi les nanomatériaux les surfaces nanostructurées et les nanocomposites, dont la matrice est composée de nano-objets.

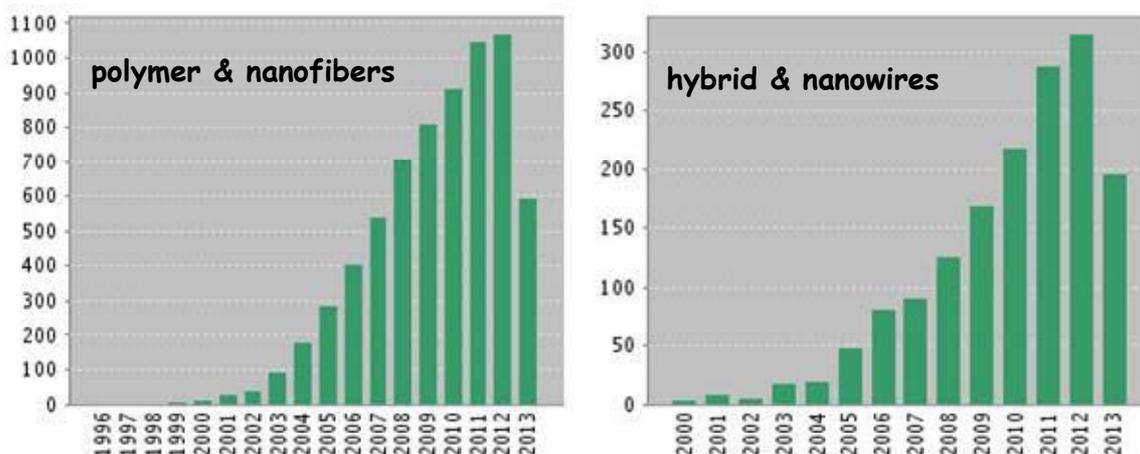
Les nano-objets 1D sont généralement caractérisés par leur facteur de forme, *i.e.* le rapport de la longueur sur le diamètre. On distingue ainsi :

- les nanofibres : structures unidimensionnelles de matériau dont le diamètre est de l'ordre de 1 à la centaine de nanomètre et la longueur de quelques nanomètres à quelques micromètres, voire plusieurs millimètres. Ce terme générique inclut les nanofils, nanotubes, nanopiliers,...
- les nanofils : nanofibres dont le cœur du cylindre est rempli ;
- les nanotubes : nanofibres dont le cœur du cylindre est vide ;
- les nanopiliers ou nano-bâtonnets (*nanorod*) : nanofibres ayant un facteur de forme peu élevé (typiquement inférieur à 10).

Les nano-objets 1D à base de polymères étudiés dans cette thèse sont aussi bien « tout » organique que hybride (au sens de multi-composant, incluant les systèmes organique-inorganique). On parlera également de nano-architecture, terme qui reflète cet aspect multi-composant agencés suivant des morphologies plus ou moins complexes (nanofibres

---

composites, multi-segmentées, coaxiales, voire des morphologies plus complexes). Dans la littérature, ces nano-objets sont généralement identifiés comme des nanofibres et nanofils de polymères/organiques ou hybrides. Pour se convaincre de l'engouement croissant pour ces systèmes, nous présentons Figure 1.1 des histogrammes du nombre de publications par an concernant les nano-objets polymériques et hybrides à une dimension référencées par *Web of Science* pour deux couples de mots-clés.



**Figure 1. 1** – Histogrammes du nombre de publication par année référencées par *Web of Science* pour les couples de mots clés : polymer & nanofibers et hybrid & nanowires (mise à jour le 01/08/2013).

Différentes techniques de synthèse et de mise en forme peuvent être utilisées pour réaliser ces objets. Elles présentent des caractéristiques très variées et elles seront plus ou moins bien adaptées pour une application ou une réalisation visée. Le cahier des charges associé à une application comprend des critères directement liés à la stratégie de synthèse tels que le procédé de mise en œuvre (voie liquide ou sèche,...), la morphologie des nano-objets, la quantité produite, la reproductibilité, leur manipulation,... Il inclut nécessairement des spécificités en terme de propriétés physiques (électrique, optique, magnétique, mécanique,...) qui sont directement reliées à la structure moléculaire et supramoléculaire. Dans ce chapitre, différents procédés de synthèse et de mise en forme de ces nano-objets à base de polymères sont décrits en distinguant les méthodes de mise en forme utilisant un moule rigide (*hard template*), aucun moule (*free template*) et les méthodes dites alternatives (*soft template* et autres méthodes). Les anglicismes évoqués ici étant très largement utilisés pour qualifier ces différentes méthodes, nous les conservons par la suite. Ensuite, nous évoquons les propriétés photophysiques de ces nano-objets présentant des dimensions proches de longueurs physiques caractéristiques. Systématiquement le lien entre méthode de mise en forme et propriété sera

mis en avant. Nous détaillons également les avancées les plus prometteuses de ces blocs fonctionnels pour leur futur intégration dans des dispositifs optoélectroniques (dispositif électroluminescent, photovoltaïque, plasmonique, ...).

Néanmoins, avant de présenter cet état de l'art sur les nanostructures luminescentes, nous rappelons les principes photophysiques de base liés au phénomène de photoluminescence. Cette première partie est aussi l'occasion de présenter les principales caractéristiques des polymères conjugués largement exploités dans cette thèse. Finalement, les bases de la colorimétrie sont rappelées avec la description du système colorimétrique XYZ utilisé dans cette thèse, qui permet d'associer à une courbe spectrale un couple de coordonnées reflétant une couleur bien précise.

## **I. Principes photophysiques : la photoluminescence**

Dans cette première partie, nous allons succinctement rappeler les principes photophysiques du phénomène de photoluminescence. Pour cela, dans un premier temps nous présentons la distinction entre fluorescence et phosphorescence à partir du diagramme de Jablonski. Suivra la description de mécanismes plus fins comme l'extinction de luminescence et les transferts d'énergie (de Förster et de Dexter). Cela permettra en outre de définir un certain nombre de notions et de paramètres utilisés lors de cette thèse. Cette première partie est vouée à rappeler au lecteur les principales notions fondamentales utilisées durant l'intégralité de cette thèse.

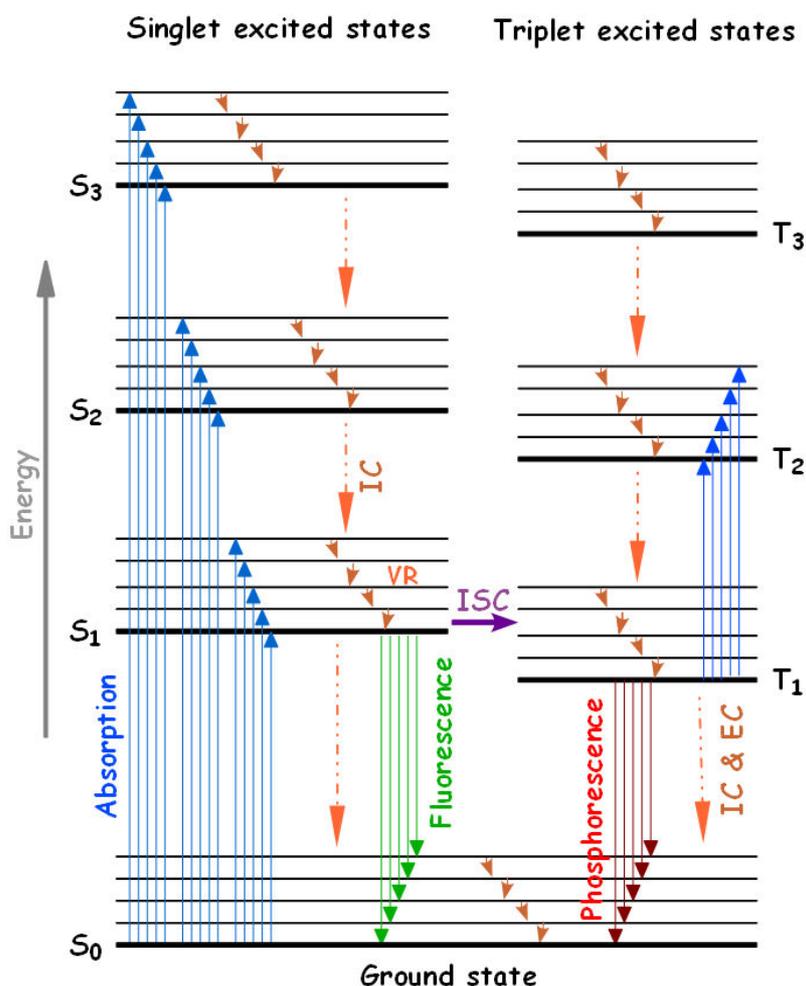
### **I.1. Fluorescence & phosphorescence : diagramme de Jablonski**

L'émission de lumière par des matériaux soumis à une excitation non thermique est appelée luminescence (par opposition à l'incandescence qui correspond à l'émission de lumière chaude par excitation thermique). Selon le mode d'excitation, différents types de luminescence peuvent être obtenus :

- l'électroluminescence, par excitation électrique ;
  - la chimiluminescence, par excitation suite à une réaction chimique ;
  - la triboluminescence, par stimulation mécanique (frottement, déformation...) ;
  - la thermoluminescence, par excitation suite à une élévation de température ;
  - la radioluminescence, par excitation à l'aide de rayonnement ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , rayons X) ;
  - la cathodoluminescence, par excitation à l'aide d'électrons accélérés ;
-

- la sonoluminescence, par excitation à l'aide d'ondes acoustiques ;
- la photoluminescence, par excitation à l'aide de photons.

Par la suite nous allons exclusivement nous attarder sur la photoluminescence (PL), phénomène au cœur de ces travaux, et on désignera par luminophore le système siège de cet effet. On distingue deux types d'émission par photoluminescence: la fluorescence et la phosphorescence. Les différents phénomènes photoémisifs mis en jeu lors de la photoluminescence ont été en 1933 regroupés dans un diagramme par Alexandre Jablonski (Figure 1.2).<sup>1,2</sup>



**Figure 1. 2** – Diagramme de Jablonski dans le cas d'un état fondamental singulet (IC : conversion interne, EC : conversion externe, ISC : croisement inter-système, VR : relaxation vibrationnelle).

L'absorption d'un photon génère (outre un changement de géométrie à l'équilibre du luminophore) une transition électronique qui produit un premier état excité qui peut être soit un singulet S<sub>1</sub>, soit un état triplet T<sub>1</sub> (transition indirecte par mise en jeu du croisement inter-système). En émission, de façon générale, deux mécanismes sont alors possibles (Figure 1.2) :

- la fluorescence qui correspond à une émission très rapide du rayonnement par la molécule dans son état excité : cette molécule commence à se désexciter (entre niveaux vibrationnels d'un état singulet donné) en cédant une partie de son énergie par collision avec ses voisines (conversion interne non radiative) ; dans le niveau vibrationnel le plus bas de son état excité de même multiplicité ( $S_1$ ) que le niveau fondamental ( $S_0$ ), elle émet de façon spontanée un rayonnement de fluorescence au cours de transitions respectant les règles de sélection. De manière très générale, ces règles sont basées sur la conservation du moment cinétique total du système.<sup>3,4</sup> Les longueurs d'ondes émises sont plus grandes et déplacées vers le rouge : c'est le *Stokes shift*, ou déplacement de Frank-Condon.
- la phosphorescence qui correspond à une émission « retardée » dans le temps. Elle est produite par la présence à l'état excité d'un état triplet (cas des molécules où l'interaction spin-orbite est forte, qui peut alors renverser l'orientation relative des spins et faire passer la molécule dans l'état triplet). La molécule descend alors l'échelle des niveaux vibrationnels pour atteindre le niveau vibrationnel fondamental de cet état triplet excité sur lequel l'énergie de la molécule devrait rester bloquée (transitions état triplet vers état singulet du fondamental interdites). L'intervention d'un couplage spin-orbite non négligeable modifie toutefois les règles de sélection, et les molécules sont capables d'émettre mais à l'issue de temps plus longs.

Les principaux processus intervenant dans la luminescence sont résumés dans le tableau Figure 1.3 ainsi que les transitions électroniques et les temps caractéristiques correspondants.

Processus	Transition	Temps caractéristiques (s)
<b>Absorption</b>	$S_0 \rightarrow S_n$	$10^{-15}$ (« instantanée »)
<b>Conversion interne</b>	$S_n \rightarrow S_1$	$10^{-14} - 10^{-11}$
<b>Relaxation vibrationnelle</b>	$S_n^* \rightarrow S_n$	$10^{-12} - 10^{-10}$
<b>Croisement inter-système</b>	$S_1 \rightarrow T_1$	$10^{-11} - 10^{-6}$
<b>Fluorescence</b>	$S_1 \rightarrow S_0$	$10^{-9} - 10^{-6}$
<b>Phosphorescence</b>	$T_1 \rightarrow S_0$	$10^{-3} - 100$
<b>Transition non radiative</b>	$S_1 \rightarrow S_0$	$10^{-7} - 10^{-5}$
	$T_1 \rightarrow S_0$	$10^{-3} - 100$

**Figure 1. 3** – Principaux processus intervenant dans la luminescence ainsi que les transitions et temps caractéristiques associés.<sup>2</sup>

On distingue généralement deux types de transition : les transitions radiatives et non radiatives. Une transition radiative implique l'absorption ou, au contraire, l'émission d'un photon pour passer d'un état à un autre. C'est le cas de la fluorescence et de la phosphorescence. Une transition non-radiative n'implique pas de photons et il existe plusieurs types de mécanismes, symbolisés différemment dans le diagramme (Figure 1.2). La relaxation d'un état vibrationnel excité vers un état vibrationnel plus stable est appelée VR (*vibrational relaxation*). Le processus implique la dissipation d'énergie de la molécule vers ses voisines, il est donc interdit pour les molécules isolées. Un autre type de transitions non-radiatives est appelé conversion interne (IC), qui se produit quand un état vibrationnel peut se coupler avec un état vibrationnel d'un état de spin de plus basse énergie. La conversion inter-système (ISC pour *intersystem crossing*), est une transition vers un état de nombre de spin différent et ce à énergie constante. La conversion inter-système est d'autant plus importante que la molécule possède un couplage spin-orbite fort. Enfin la conversion externe (EC) met en jeu des molécules extérieures et engendre une extinction de la luminescence, phénomène qui sera décrit en détail plus loin.

Du fait de la compétition entre transition radiative (fluorescence et phosphorescence) et non radiative (IC, EC, ISC...) on définit le rendement quantique de fluorescence ( $\Phi$ ) comme le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés par le luminophore :

$$\Phi = \frac{N_{\text{photons émis}}}{N_{\text{photons absorbés}}}$$

Une autre grandeur importante est le coefficient d'extinction ( $\epsilon$ ) qui reflète la probabilité d'absorption d'un luminophore. Plus ce coefficient est grand, plus intense sera la fluorescence à intensité lumineuse incidente égale. Finalement, on définit l'intensité de fluorescence ou brillance par le produit :  $\epsilon \cdot \Phi$ .

## I.2. Extinction de photoluminescence et transfert d'énergie

**Extinction de photoluminescence** - L'extinction (ou *quenching* en anglais) de la photoluminescence désigne au sens large tout processus diminuant l'intensité (donc le rendement quantique) de la PL d'un luminophore. L'extinction correspond à une relaxation non-radiative des électrons excités vers l'état fondamental. Une grande variété de processus peut aboutir à une extinction de la PL. On parle d'extinction statique ou dynamique selon que

---

le luminophore se trouve dans l'état fondamental ou excité lors du processus mis en jeu.<sup>1,2</sup> Le plus généralement, l'extinction est due à la présence de molécules extérieures appelées *quencher* engendrant des extinctions collisionnelles ou la formation de complexes stables non luminescents. Dans le cas des extinctions par collision intermoléculaires, l'énergie électronique est convertie en énergie cinétique et de vibrations, et dans le cas de la formation d'un complexe non luminescent, le luminophore et la molécule extérieure se lient pour former un dimère avec ses propres propriétés. Lorsque le dimère n'est stable qu'à l'état excité on parle d'exciplexe (ou d'excimère), qui, s'il est non luminescent est un exemple d'extinction dynamique. Un changement des conditions environnementales (force ionique, pH, effet de solvant,...), peut également entraîner une extinction de la luminescence.<sup>1,2</sup>

On peut également définir deux autres mécanismes d'extinctions que sont le photoblanchiment (*photobleaching*) et la stabilité de luminescence (*fading*).<sup>1</sup> Ces deux phénomènes sont caractérisés par une perte de luminescence au cours du temps souvent liée à la présence d'oxygène. Lors de son photoblanchiment, un fluorophore porté dans un état excité subit une réaction photophysique qui le convertit en une espèce non fluorescente. Le photoblanchiment d'un fluorophore dépend des espèces présentes : par exemple le dioxygène dissous a une action bien connue. Le *fading* correspond à la diminution de la fluorescence sur une longue période, sans nécessairement d'excitation lumineuse, souvent par simple oxydation (problème récurrent pour la stabilité des matériaux organiques).

Il existe principalement deux mécanismes par lesquels l'énergie peut être transférée non radiativement (sans absorption ni émission de photons) entre deux luminophores (un donneur et un accepteur) : le FRET (*Förster Resonance Energy Transfer*, ou noté simplement RET) et le transfert de Dexter, qui sont deux mécanismes d'extinction dynamique, car le transfert d'énergie se produit alors que le donneur est dans l'état excité. Ces deux phénomènes sont décrits ci-après.

**Transfert de l'énergie d'excitation** - Le transfert d'énergie s'effectue en principe d'une molécule excitée, considérée comme un donneur excité  $D^*$ , vers une molécule qui se comporte comme un accepteur (d'excitation)  $A$  : ce transfert peut être décrit simplement par le formalisme suivant :  $D^* + A \rightarrow D + A^*$

Lorsque les molécules  $D$  et  $A$  sont chimiquement différentes, on parle d'hétéro-transfert sinon on parle d'homo-transfert. Ces transferts énergétiques peuvent être radiatifs ou non radiatifs.

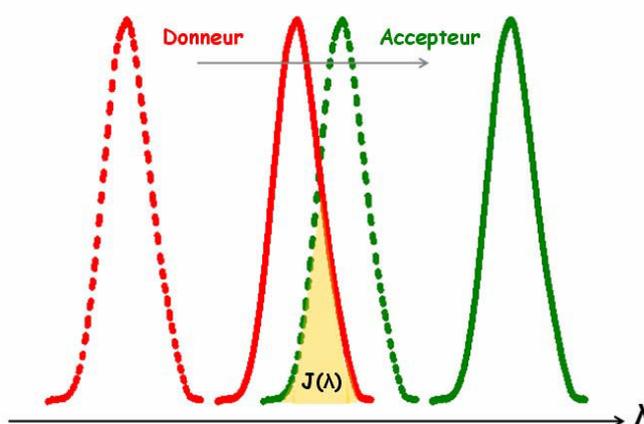
---

Le transfert radiatif représente le cas le plus simple. Il met en jeu deux étapes :

- dans un premier temps, le donneur excité se désexcite en générant un photon :  $D^* \rightarrow D + h\nu$  ;
- dans un second temps, le photon ainsi généré est absorbé par l'accepteur qui se retrouve ainsi excité :  $h\nu + A \rightarrow A^*$ .

Le transfert radiatif ne met ainsi aucune interaction en jeu entre les deux molécules considérées ; il ne dépend que de leur recouvrement spectral (Figure 1.4) et de leur concentration.<sup>3</sup>

Pour sa part, le transfert non radiatif s'effectue comme son nom l'indique sans émission de photon. Il implique un transfert d'énergie à la suite soit d'une interaction à courte distance entre nuages électroniques, soit d'une interaction à longue distance de type dipôle-dipôle. On notera que ce dernier type de transfert peut être exploité pour déterminer des distances de quelques nanomètres entre chromophores.<sup>1</sup> Le transfert d'énergie non radiatif ne peut en fait se produire que s'il existe une zone de recouvrement spectral entre le spectre d'émission du donneur (désexcitation du donneur :  $D^* \rightarrow D$ ) et le spectre d'absorption de l'accepteur (excitation de l'accepteur :  $A \rightarrow A^*$ ), comme illustré sur la Figure 1.4. En effet, l'énergie récupérée entre des transitions vibrationnelles du donneur doit être suffisante pour exciter les transitions vibrationnelles de l'accepteur ; de telles transitions sont dites couplées, c'est-à-dire doivent être en résonance, d'où le terme utilisé : transfert d'énergie résonant (non radiatif).<sup>5</sup> En pratique, on définit des facteurs dépendants du recouvrement spectral entre la fluorescence du donneur et l'absorption de l'accepteur suivant l'interaction mise en jeu.<sup>1,3</sup>



**Figure 1. 4** – Spectre d'absorption (tirets) et d'émission (traits pleins) d'un donneur et d'un accepteur se chevauchant. L'aire  $J(\lambda)$  correspond à la zone de chevauchement entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur.

Ce transfert résonant peut s'effectuer soit par interactions coulombiennes (interaction longue distance de type dipôle-dipôle, ou éventuellement par interaction multipolaire à distance plus courte), mécanisme formulé par Galanin<sup>6</sup> et Förster<sup>7</sup>, soit par interactions à courte distance lors de recouvrements d'orbitales de D et A, mécanisme d'échange formulé par Dexter.<sup>8</sup> Une théorie généralisée a été proposée par Lin.<sup>9-11</sup>

**Transfert à longue distance de Förster** - Le transfert d'énergie se fait par interaction coulombienne, c'est-à-dire que l'énergie est transférée par résonance: l'électron de la molécule excitée induit un champ électrique oscillant qui entre en résonance avec les électrons de la molécule réceptrice si celle-ci possède la transition énergétique convenable. En fait, un électron initialement excité du donneur D retourne dans son état fondamental, tandis qu'un électron de l'état fondamental de A se retrouve excité (Figure 1.5). La probabilité de transfert par unité de temps de l'excitation dans le mécanisme de Förster est donnée par :

$$k_{ET}^{Förster}(R) = \frac{1}{\tau} \left( \frac{R_0}{R} \right)^6$$

où  $\tau$  représente la durée de vie de l'excitation de D en l'absence de transfert vers A (la probabilité de désexcitation par unité de temps est alors  $k_D = 1/\tau$ ),  $R$  représente la distance donneur-accepteur, et  $R_0$  est le rayon dit de Förster qui est tel que  $R = R_0$  lorsque la probabilité de désexcitation vérifie  $k_{ET} = k_D$  (le rayon de Förster représente donc la distance à laquelle le transfert de Förster et la désexcitation spontanée du donneur sont équiprobables).

On définit également l'efficacité  $E$  du FRET par :  $E = \frac{1}{1 + (R/R_0)^6}$  ;

Cette efficacité de FRET représente le rendement de la transition de transfert d'énergie, c'est-à-dire la proportion de transfert d'énergie produit par l'excitation du donneur. Le rayon de Förster  $R_0$  correspond ainsi à la distance entre le donneur et l'accepteur pour laquelle l'efficacité ( $E$ ) du FRET est de 50% (50% de l'énergie d'excitation absorbée par le donneur est transférée à l'accepteur, les 50% restant sont émis par émission spontanée – tout autre chemin de désexcitation étant négligé).

Ce rendement de transfert d'énergie ( $E$ ) peut s'écrire sous les formes suivantes<sup>1,2</sup> :

$$E = 1 - \frac{\Phi_D}{\Phi_D^0} = 1 - \frac{\tau_D}{\tau_D^0} = 1 - \frac{I_D}{I_D^0} ;$$

où  $\Phi_D$  et  $\Phi_D^0$  sont respectivement les rendements quantiques de fluorescence du donneur en présence et en absence d'accepteur,  $\tau_D$  et  $\tau_D^0$  sont respectivement les durées de vie du donneur

en présence et en absence d'accepteur et  $I_D$  et  $I_D^0$  sont respectivement les intensités de fluorescence du donneur en présence et en absence d'accepteur.

Le rayon de Förster  $R_0$  peut être calculé à partir de données expérimentales d'après la relation :

$$R_0^6 = \frac{9000 \ln(10) \kappa^2 \Phi_D^0}{128 \pi^5 N_a n^4} J_{dd}(\lambda)$$

où  $\kappa^2$  est le facteur d'orientation (pour plus de détails<sup>1,2</sup>),  $\Phi_D^0$  est le rendement quantique de fluorescence du donneur en absence de transfert,  $J_{dd}(\lambda)$  est un facteur dépendant du recouvrement spectral entre la fluorescence du donneur et l'absorption de l'accepteur dans le cas des interaction dipôle-dipôle,  $n$  est l'indice de réfraction du milieu et  $N_a$  le nombre d'Avogadro.

Le facteur  $J_{dd}(\lambda)$ , en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1} \cdot nm^4$  avec  $\lambda$  en nanomètre, se détermine selon la relation :

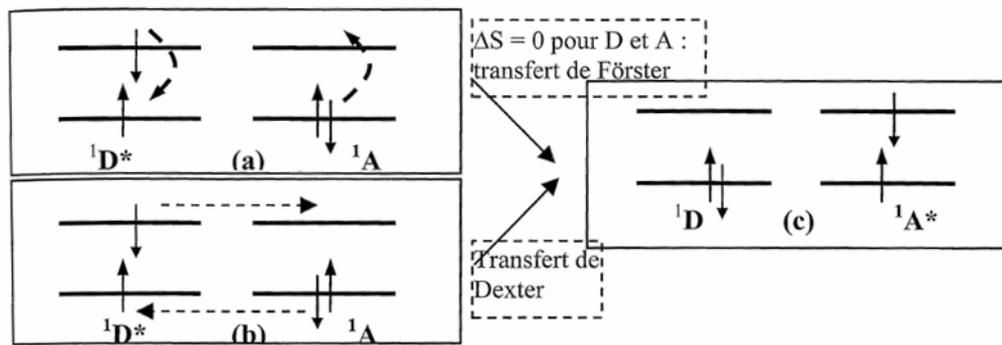
$$J_{dd}(\lambda) = \int I_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda$$

où  $I_D(\lambda)$  (sans dimension) est le spectre de fluorescence du donneur normalisé et  $\varepsilon_A(\lambda)$  est le coefficient d'absorption molaire (en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ) de l'accepteur.

Les interactions dipôle-dipôle sont non négligeables jusqu'à des distances aussi grandes que 10 nm dans les milieux organiques, à cause des fortes interactions électron-réseau, interactions qui produisent l'élargissement des spectres d'émission et d'absorption.<sup>3</sup> Lors du transfert de Förster, les spins de D et A sont tous deux conservés ( $\Delta S = 0$  pour D et A : condition imposée par les règles de transitions dipolaires), mais on notera que la configuration de spin de l'excitation peut être changée (transition singulet  $\rightarrow$  singulet, singulet  $\rightarrow$  triplet voire triplet  $\rightarrow$  singulet possible).

Il y a généralement 3 effets utilisés comme signatures du FRET<sup>2</sup> :

- diminution du temps de vie du donneur (mesuré à l'aide de PL résolu en temps) ;
- diminution de l'intensité de l'émission du donneur (extinction du donneur) ;
- augmentation de l'intensité de l'émission de l'accepteur (photosensibilisation de l'accepteur).



**Figure 1.5** - Transfert de l'excitation de D\* vers A (entre états singulets) selon **(a)** le mécanisme de Förster et **(b)** le mécanisme de Dexter. L'état **(c)** est celui d'arrivée après transfert de l'excitation.<sup>3</sup>

**Transfert à courte distance de Dexter** – Le transfert de Dexter correspond à des échanges directs entre molécules plus proches voisines de donneur et d'accepteur (par exemple passage par saut ou diffusion de l'exciton entre les nuages électroniques, qui peuvent se recouvrir, des deux molécules D\* et A). L'électron excité du donneur est transféré sur la plus basse orbitale vacante (LUMO) de l'accepteur tandis qu'un électron de la plus haute orbitale occupée (HOMO) de l'accepteur est transféré sur l'orbitale correspondante du donneur (Figure 1.5).

La probabilité de transfert par unité de temps de l'excitation dans le mécanisme de Dexter est donnée par :

$$k_{ET}^{Dexter}(R) = \frac{2\pi}{\hbar} K J_{ex}(\lambda) e^{-2R/L}$$

où R représente la distance donneur-accepteur, L la somme des rayons de Van der Waals du donneur et de l'accepteur et,  $J_{ex}(\lambda)$  est un facteur dépendant du recouvrement spectral entre la fluorescence du donneur et l'absorption de l'accepteur dans le cas des interactions d'échanges. K est un paramètre non accessible expérimentalement. Contrairement à l'expression obtenue dans le cas du mécanisme de Förster, ici cette expression ne peut pas être directement évaluée à partir de données spectroscopiques.<sup>2</sup>

Le facteur  $J_{ex}(\lambda)$  se détermine selon la relation :  $J_{ex}(\lambda) = \int I_D(\lambda) \bar{\epsilon}_A(\lambda) d\lambda$

où  $I_D(\lambda)$  est le spectre de fluorescence du donneur normalisé et  $\bar{\epsilon}_A(\lambda)$  est le spectre d'absorption normalisé de l'accepteur.

Ce mécanisme ne nécessite pas le recours aux probabilités de transition dipolaire : le transfert de Dexter est un transfert physique cohérent d'un donneur vers un accepteur avec une probabilité proportionnelle à la surface de recouvrement des orbitales moléculaires du donneur et de l'accepteur ; le transfert est à courte distance, et il s'atténue exponentiellement

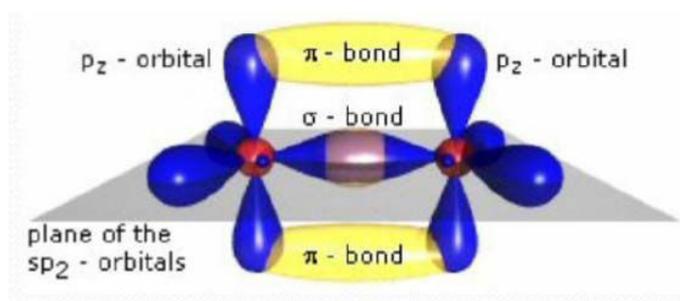
avec la distance. Seul le spin total du système ( $D^*A$  et  $DA^*$ ) doit se conserver lors du passage de l'excitation via le recouvrement des nuages électroniques : un exciton transféré de cette manière conserve sa configuration de spin. Aussi, le transfert de Dexter est le seul qui permette le transfert d'énergie entre états triplets.

### I.3. Une famille de luminophores : les polymères $\pi$ -conjugués

On peut regrouper un certain nombre de luminophores au sein de grandes familles comme les complexes de métaux de transition, les complexes d'ion lanthanides (terre rares), les composés organiques conjugués (petites molécules, oligomères et polymères), les quanta dots, les biomolécules, certains minéraux (souvent lié à la présence de lacunes, centres colorés,...)... Durant cette thèse, deux familles de luminophores ont été utilisées : les polymères conjugués, qui sont présentés ici, et les composés à clusters octaédriques d'éléments de transition, qui sont présentés au chapitre 2.

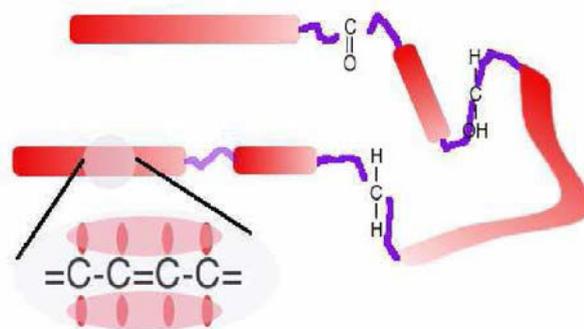
Depuis les premières observations des propriétés de conduction d'un film de polyacétylène (PA) dopé en 1977 par A. G. Mc Diarmid, H. Shirakawa et A. J. Heeger (prix Nobel de Chimie en 2000),<sup>12</sup> la recherche sur les polymères conjugués s'est rapidement développée. Ces matériaux présentent de nombreux intérêts car ils associent aux propriétés de conduction et d'émission des métaux et des semi-conducteurs, des propriétés optiques modulables, des propriétés mécaniques inusuelles pour les matériaux inorganiques (flexibilité), une densité plus faible, et des facilités de mise en œuvre propres aux polymères.

**Structure électronique des polymères  $\pi$ -conjugués** – Les polymères sont des macromolécules formées par la répétition d'un même motif composé d'une ou plusieurs unités de base unies par liaison covalente. La cellule unité est appelée monomère. Les oligomères se situent entre le monomère et le polymère, ce sont de petites macromolécules dont le nombre  $n$  d'unité est petit, inférieur à huit typiquement et parfaitement maîtrisé. Ils servent généralement de modèle pour la compréhension plus complexe des polymères. Dans un polymère conjugué, le carbone est hybridé  $sp^2$  (ou  $sp$ ). Le recouvrement longitudinal des orbitales assure la formation de liaisons  $\sigma$  fortes qui créent le squelette de la molécule alors qu'il reste un électron dans l'orbitale  $2p_z$  de chacun des atomes de carbone. Ces orbitales forment par recouvrement transverse un nuage d'électrons  $\pi$  délocalisé sur toute la chaîne qui donne au matériau un caractère électronique quasi-unidimensionnel (Figure 1.6).



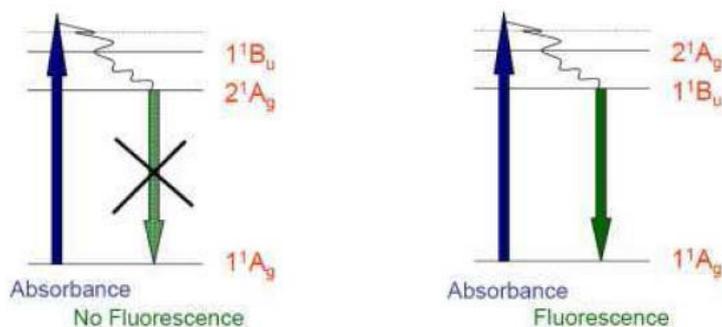
**Figure 1.6** – Structure orbitale de la double liaison C=C.<sup>13</sup>

Ce sont des matériaux semi-conducteurs dans l'état neutre dont la largeur de la bande interdite est du domaine du visible (quelques eV). Une caractéristique importante de ces semi-conducteurs est l'importance des interactions électron-réseau (couplage électron-phonon). L'injection d'un trou ou d'un électron dans ces matériaux, par dopage chimique ou par stimulation électrique, entraîne une déformation géométrique locale du réseau que l'on nomme, selon le nombre de charges, polarons ou bipolarons. Cela provoque l'apparition de niveaux à l'intérieur de la bande interdite. La délocalisation électronique ne s'effectue pas sur toute la chaîne mais sur un segment dit conjugué. Ces polymères conjugués sont semi-conducteurs à l'état neutre.<sup>14</sup> On définit alors une longueur de conjugaison effective le long de laquelle se délocalise le nuage d'électron  $\pi$ . Celle-ci est interrompue par des défauts de types structuraux, intrinsèques comme des carbones  $sp^3$ , des conformations différentes (*cis* ou *trans*) ou par l'introduction de défauts extrinsèques comme des groupements carbonyles (C=O) ou des liaisons –OH (Figure 1.7). Le matériau possède alors une bande liante pleine  $\pi$  et une bande anti-liante  $\pi^*$  vide, conséquence de cette dimérisation (alternance de doubles et simples liaisons). De la longueur de conjugaison dépend la largeur de la bande interdite entre la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), plus celle-ci est importante et plus la bande interdite est faible.



**Figure 1.7** – Représentation de segments conjugués interrompus par différents défauts.<sup>15</sup>

**Propriétés photoémisives des polymères  $\pi$ -conjugués** – Les transitions radiatives observées pour les polymères conjugués proviennent de la transition d'un électron d'une orbitale  $\pi$  vers une orbitale  $\pi^*$  (absorption optique) ou d'une orbitale  $\pi^*$  vers une orbitale  $\pi$  (émission). Pour une double liaison non conjuguée et isolée, l'écart énergétique est de 7 eV ; lorsque cette liaison double appartient à un système conjugué tel qu'un polymère conjugué, le tassement des niveaux d'énergie, d'autant plus important que le segment conjugué est long, est tel que cet écart se trouve décalé dans le visible. Du fait du squelette conjugué, ces polymères sont des macromolécules centro-symétriques dont les états excités sont de symétrie paire  $A_g$  ou impaire  $B_u$ . Selon les règles de Hund, les transitions électroniques ne sont permises qu'entre états de parités opposées. L'état fondamental de tels systèmes est singulet de symétrie paire  $A_g$ . A partir de cet état fondamental, la promotion d'un électron ne peut se faire que sur un état excité de symétrie  $B_u$ . Après désexcitation, l'électron se retrouve sur le premier état excité (état excité de plus basse énergie). La symétrie de cet état est très importante car de celle-ci dépend le caractère radiatif ou non de la transition  $\pi^* \rightarrow \pi$ . De cette propriété résulte le caractère photoluminescent de ces espèces (cas des polyhétérocycles tel le poly(*p*-phénylènevinylène (PPV)) ou non (cas du polyacétyle). Ce mécanisme fondamental est schématisé sur la Figure 1.8.



**Figure 1.8** – Effet de la symétrie du premier état excité sur les propriétés optiques des polymères conjugués.<sup>15</sup>

#### I.4. Photoluminescence et couleur d'émission

On se propose ici d'associer la photoluminescence d'un matériau (*i.e.* son spectre d'émission) à sa couleur. La position et la forme du spectre de l'émission lumineuse dans le domaine visible, dépendant des propriétés intrinsèques du matériau ainsi que de son environnement, est à l'origine de la couleur perçue par l'œil. La contrôle de la couleur de systèmes émetteur de

lumière est un véritable défi actuel et est au cœur des développements des marqueurs, des détecteurs, des lasers ainsi que des dispositifs d'éclairage.

La luminescence est un phénomène peu fréquent dans l'observation de la couleur. Dans notre environnement quotidien, la coloration dite chimique, où se classe la luminescence, est principalement due à l'absorption sélective de certaines longueurs d'onde du spectre visible et à la réflexion des autres. La coloration dite physique est elle due à la dépendance avec la longueur d'onde des phénomènes de diffusion (bleu du ciel), de réfraction (arc-en-ciel), de diffraction (opales) ou d'interférences (film d'huile). La couleur n'a pas de réalité physique, ce n'est pas non plus un attribut intrinsèque des matériaux. La couleur est un attribut perceptif traité par le système visuel (œil et cerveaux).

Selon Judd, le système visuel humain est capable de discerner plusieurs millions de couleurs.<sup>16</sup> Il est donc indispensable de définir des systèmes de classification des couleurs. Münsell proposa en 1905 un atlas de couleurs relativement complet.<sup>17</sup> Par la suite, il a été défini des espaces colorimétriques normés où chaque couleur est représentée par un point unique. Deux catégories principales d'espace se distinguent : les premiers espaces sont fondés sur la base de trois primaires réelles (*e.g.* le système RGB) ; les seconds utilisent des transformations mathématiques plus sophistiquées, on parle de système à primaires irréelles (*e.g.* le système *XYZ* défini en 1931). Enfin, constatant que dans l'espace *XYZ* les couleurs ne sont pas réparties de manière uniforme par rapport à leur perception, d'autres espaces dits uniformes ont été proposés dont par exemple les espaces CIELUV ou CIELAB, adoptés en 1976.<sup>16-18</sup> Par la suite seul le système colorimétrique *XYZ*, qui est universellement adopté et utilisé dans ces travaux sera présenté. Pour standardiser ces systèmes colorimétriques, la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE)<sup>19</sup> a défini un observateur de référence ainsi que des éclairages standards.

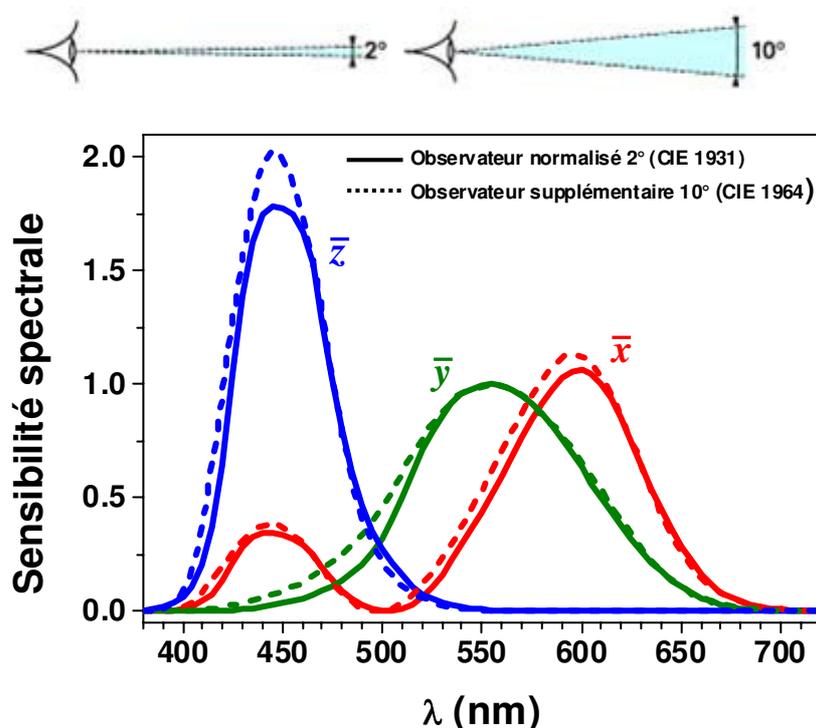
**Le système source-matériau-observateur** - La couleur d'un matériau est un attribut perceptif traité par le système visuel (œil et cerveaux). De plus, sans éclairage (ou autre stimulus), un matériau ne possède pas de couleur. La couleur dépend ainsi de trois éléments : le matériau, l'observateur et les conditions d'éclairage. C'est pourquoi la CIE a proposé des systèmes intégrant ces différents éléments.

L'origine physique de la couleur d'un matériau provient de l'interaction lumière-matériau. La grande variété des effets optiques que nous observons ou que nous mesurons peut se classer en un nombre réduit de phénomènes. Il s'agit des phénomènes de réflexion, de réfraction, d'absorption, de diffusion, de luminescence, de transmission ainsi que les phénomènes

---

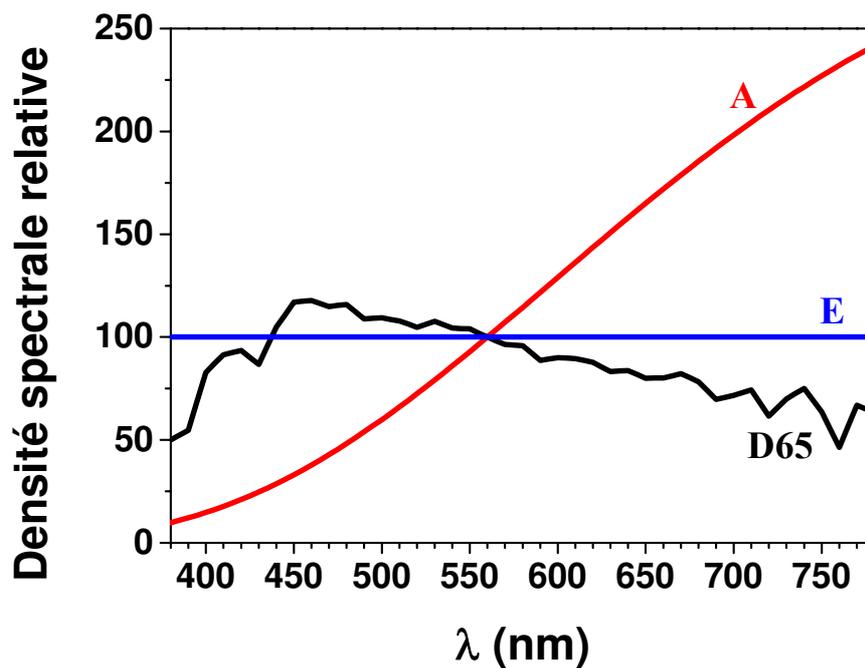
d'interférence et de diffraction. Le *stimulus* de couleur formé par l'interaction lumière-matière est un rayonnement physiquement défini. Ce *stimulus* est identique quel que soit le récepteur. Il est dans la plupart des cas caractérisé par sa courbe spectrale, *i.e.* son spectre de transmission, de réflexion ou de luminescence.

Afin de pouvoir référencer universellement les couleurs, un observateur de référence est défini. Il correspond à un sujet fictif dont la vision des couleurs est parfaitement connue. Il est basé sur la moyenne des résultats d'un panel de sujets réels, qui a participé aux expériences d'égalisation colorées de Wright et Guild (1929-1931).<sup>16,17</sup> Ainsi, la CIE associe à un œil standard, appelé observateur de référence, trois fonctions colorimétriques  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$ ,  $\bar{z}(\lambda)$  liées au système XYZ à primaires irréelles (Figure 1.9). Cette modélisation trichromatique découle directement de la sensibilité spectrale de l'œil *via* les courbes de réponse des trois types de cônes (cône S, M et L) associés à la vision colorée. Néanmoins, la sensibilité de l'œil dépend également de l'angle solide d'observation. La CIE a ainsi défini en 1931 un observateur normalisé qui utilise un champ de vision de 2°. En 1964, la CIE définit un observateur supplémentaire utilisant un champ de vision de 10° (Figure 1.9).<sup>19</sup>



**Figure 1.9** – Fonctions colorimétriques  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$ ,  $\bar{z}(\lambda)$  liées au système XYZ de la CIE et les observateurs normalisés associés utilisant un champ de vision de 2° et 10°.<sup>19</sup>

La lumière qui éclaire un objet est un élément primordial dans la sensation colorée. Chaque source lumineuse est caractérisée par sa luminance et par sa répartition spectrale de l'intensité émise  $I(\lambda)$ . Il est estimé que la plage de luminance où toutes les couleurs sont visibles (vision photopique) est d'environ 10 à 5000  $\text{cd/m}^2$ .<sup>16,17</sup> En deçà et au-delà de cette plage de luminance, la totalité des couleurs n'est plus discernable. La répartition spectrale de l'intensité émise est standardisée au moyen d'illuminants. Un illuminant est un rayonnement dont la répartition spectrale a été définie de façon arbitraire, il s'agit d'un éclairage virtuel et conventionnel. Ces illuminants peuvent être définis à partir de la luminance spectrale du corps noir. Un illuminant pourra être décrit par sa température de couleur  $T$  (K) (on parlera de température de couleur proximale d'un illuminant du fait de l'approximation faite par rapport à la loi de Planck), sa répartition spectrale relative de la lumière émise  $S(\lambda)$  (Figure 1.10) ou ses coordonnées trichromatiques  $(x, y)$ .<sup>16-18</sup> Par exemple sur la Figure 1.10 sont reportées les densités spectrales relatives de trois illuminants : l'illuminant A (lampe à incandescence), D65 (Lumière du jour à midi) et E (illuminant équi-énergétique).



**Figure 1.10** – Densité spectrale relative des illuminants A, D65 et E, à partir de la loi du corps noir.<sup>19</sup>

**Le système colorimétrique XYZ** – En 1931, la CIE a proposé le système  $XYZ$  qui depuis est universellement adopté.<sup>16-18</sup> Le calcul des composantes trichromatiques, appelées aussi coefficients tristimulaires,  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  s'effectue par les formules suivantes :

$$X = K \int S(\lambda) \bar{x}(\lambda) R(\lambda) d\lambda$$

$$Y = K \int S(\lambda) \bar{y}(\lambda) R(\lambda) d\lambda$$

$$Z = K \int S(\lambda) \bar{z}(\lambda) R(\lambda) d\lambda$$

$$K = \frac{100}{\int S(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda}$$

où  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$ ,  $\bar{z}(\lambda)$  sont les fonctions colorimétriques de l'observateur standard 2° ou 10°,  $S(\lambda)$  est la distribution spectrale relative de l'illuminant,  $R(\lambda)$  est le spectre de réflexion de l'échantillon et  $K$  est un coefficient de normalisation, le domaine d'intégration étant le domaine visible. Dans le cas de couleur en transmission,  $R(\lambda)$  est remplacé par le spectre de transmission de l'échantillon  $T(\lambda)$ . Pour le calcul concernant une source lumineuse ou un matériau luminescent,  $R(\lambda)$  est remplacé par le spectre d'émission de la source lumineuse  $I(\lambda)$ .<sup>17</sup>

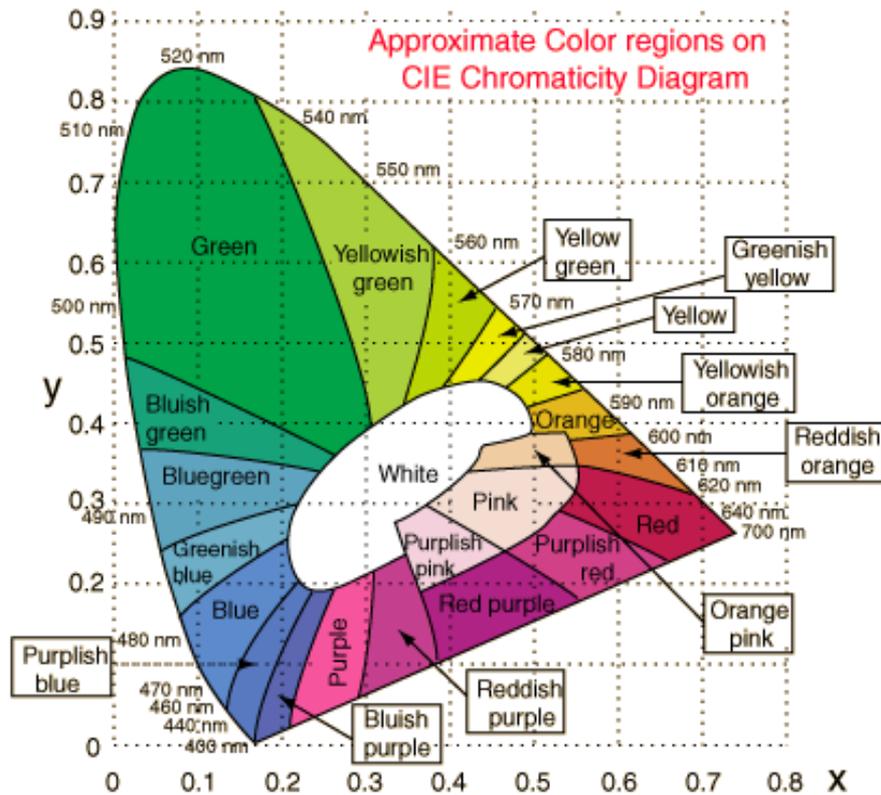
La CIE a également défini les coordonnées trichromatiques  $x$ ,  $y$ ,  $z$  reliées aux composantes trichromatiques  $X$ ,  $Y$  et  $Z$ , destinées à la représentation graphique dans des diagrammes de chromaticité (Figure 1.11), par les relations :

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

$$\text{avec } z = 1 - (x + y)$$

On donne généralement une projection orthographique du diagramme sur le plan  $XOY$  comme représenté sur la Figure 1.11. L'intérieur du diagramme dans le plan  $(x,y)$  représente toutes les couleurs distinguées par nos yeux. Si deux points représentent chacun une couleur, le segment qui les joint représente les mélanges de ces deux couleurs en proportions variables. Le point de coordonnées  $x = 1/3$ ,  $y = 1/3$  représente le blanc (*stimulus* équi-énergétique noté E).<sup>17</sup>



**Figure 1.11** – Diagramme de chromaticité dans l'espace CIE<sub>xy</sub> et position approximative des couleurs.<sup>19</sup>

Dans le système  $XYZ$ , une couleur peut donc être définie soit par ses composantes trichromatiques  $X$ ,  $Y$  et  $Z$ , soit par ses coordonnées  $x$ ,  $y$  (et généralement représentée dans le diagramme de chromaticité).

Le fait d'avoir un grand espace occupé par les verts peut être gênant lorsqu'on cherche à comparer les couleurs entre elles. L'espace  $XYZ$  est dit non uniforme. C'est la raison pour laquelle différents espaces dits uniformes ont ensuite été proposés (e.g. CIELUV ou CIELAB). Ces espaces ont pour ambition de définir une même distance pour des différences de couleur évaluées comme identiques par le système visuel.

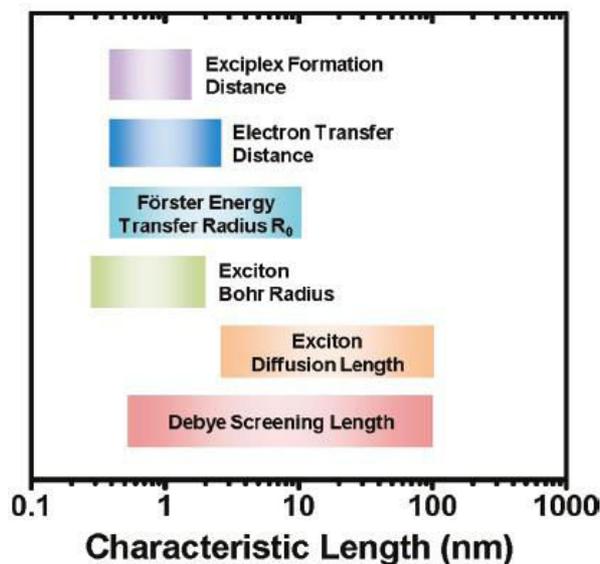
*Dans nos travaux, la détermination de la couleur des systèmes photoluminescents élaborés a été réalisée sous Matlab. La couleur est alors définie par ses coordonnées trichromatique  $x$ ,  $y$  et représentée dans le diagramme de chromaticité. Pour cela, le matériau est défini à partir de son spectre de photoluminescence, l'observateur est défini par les fonctions colorimétriques  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$ ,  $\bar{z}(\lambda)$  pour un champ de vision de  $2^\circ$  (cas de nano-objets) et l'illuminant considéré est l'illuminant  $E$ .*

A la suite de ce rappel sur les notions fondamentales nécessaires à la compréhension des travaux exposés par la suite, nous allons présenter un état de l'art sur les nanostructures luminescentes. Dans un premier temps, les différents procédés de synthèse et de mise en forme des nanostructures à base de polymères sont décrits en distinguant les méthodes de mise en forme utilisant un moule rigide (*hard template*), aucun moule (*free template*) et les méthodes dites alternatives (*soft template* et autres méthodes). Par la suite, nous évoquons les propriétés photophysiques de ces nano-objets. Systématiquement le lien entre méthode de mise en forme et propriétés a été mis en avant. Nous détaillons également les avancées les plus prometteuses de ces blocs fonctionnels pour leur futur intégration dans des dispositifs optoélectroniques (dispositif électroluminescent, photovoltaïque, plasmonique, ...).

## **II. Les nano-architectures 1D à base de polymères $\pi$ -conjugués : procédés de synthèse et de mise en forme**

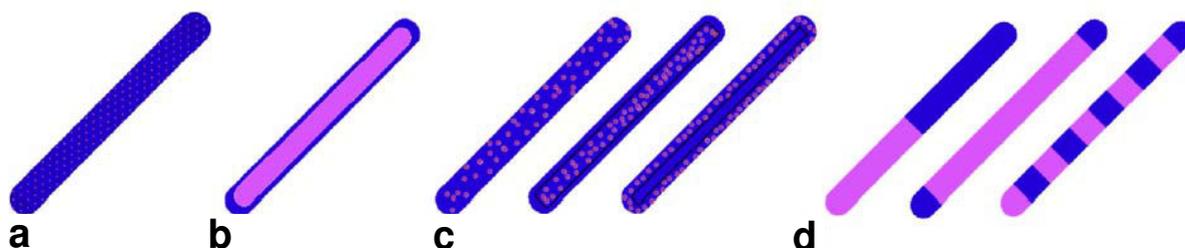
### **II.1. Les nano-architectures 1D à base de luminophores**

Le très fort engouement pour l'étude de nanostructures unidimensionnelles de divers luminophores, et en particulier à base de polymère conjugués, s'explique par l'émergence de nouvelles opportunités dues à la mise en évidence de propriétés originales, éventuellement modulables, induites par leur nanostructuration. Ainsi, des comportements nouveaux ou exacerbés ont été mis en évidence que ce soit pour les propriétés électriques, optiques, optoélectroniques ou électrochimiques.<sup>20</sup> Principalement trois mécanismes sont à l'origine de ces nouveaux effets : une amélioration de la structure moléculaire et supramoléculaire,<sup>21</sup> des dimensions comparables aux longueurs physiques caractéristiques (Figure 1.12),<sup>22</sup> et un comportement dominé par la très grande surface accessible.



**Figure 1.12** – Quelques longueurs physiques caractéristiques de divers phénomènes photophysiques au sein de semi-conducteurs organiques.<sup>22,23</sup>

Initiées au début des années 90, les études des nanostructures 1D ont connu un essor considérable au cours de la dernière décennie. Cet essor provient du développement de nombreuses stratégies de synthèse réalisées au cours des vingt dernières années, stratégies qui ont permis la maîtrise des dimensions, de la morphologie, de la composition chimique et de la pureté des phases. Grâce à ces développements, il est aujourd'hui possible de juxtaposer plusieurs matériaux à l'échelle nanométrique au sein d'une même nanofibre. En termes de composition, d'architecture et d'arrangement des différents matériaux, les nanostructures unidimensionnelles multi-luminophores peuvent se présenter sous des formes diverses et variées. Dans tous les cas, au moins une des dimensions de la nanostructure se situe dans la gamme nanométrique. Ces nano-architectures peuvent être composées de multiples matériaux, le plus généralement de deux matériaux actifs et potentiellement d'une matrice inerte, aussi bien organique qu'inorganique. La Figure 1.13 présente diverses nano-architectures 1D plus ou moins complexes combinant deux matériaux différents.



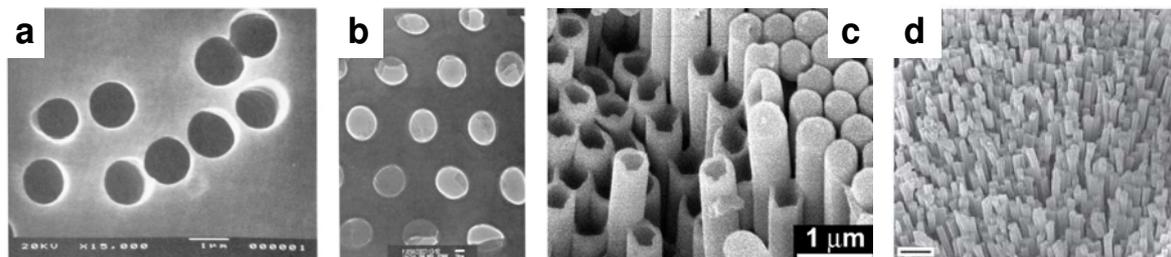
**Figure 1.13** – Illustration de nanostructures 1D présentant des architectures plus ou moins complexes : (a) cas simple : mélange de deux matériaux, (b) structure coaxiale de type cœur-gaine, (c) mélanges avec répartition contrôlée et (d) structure multi-segmentées.<sup>24</sup>

La structure la plus simple consiste en un mélange des deux composés caractérisée par une plus ou moins bonne dispersion. Les autres types de nanofibres se différencient par la séparation spatiale des différents composés. Ainsi, par des dispersions spatiales contrôlées, des structures coaxiales de type cœur-gaine, des mélanges particuliers, et des architectures multi-segmentées peuvent être élaborées. Des combinaisons de plusieurs méthodes d'élaboration permettent la réalisation de 'superstructures' combinant plusieurs architectures comme présenté Figure 1.13. La dispersion spatiale entre les différents matériaux détermine alors les propriétés intrinsèques des nanostructures. Par la suite, les systèmes tout inorganiques seront écartés des discussions. En effet, dans ces systèmes les mécanismes photophysiques, en plus de la nanostructure particulière, sont le plus souvent très dépendants de la cristallinité des matériaux mis en jeu. Ainsi, nous allons principalement nous attarder sur des nanostructures 1D tout organique (principalement à base de polymères  $\pi$ -conjugués, le cas des petites molécules n'est pas détaillé ici, se reporter à la revue<sup>22</sup>) ou hybrides : organique-inorganique, présentant généralement des structures amorphes – ou au mieux semi-cristallines.

Pour aboutir à ces nano-architectures plus ou moins complexes combinant de grandes variétés de matériaux (polymères, métaux, oxydes, etc.), diverses méthodes de synthèse ont été développées puis optimisées. On trouve des méthodes chimiques ou électrochimiques, avec moule rigide (*hard template*) ou par confinement de type micelle inverse (*soft template*), polymérisation interfaciale ou diluée, assistée par ultrasons, mais aussi des méthodes physiques telles que l'*electrospinning*, la lithographie par empreintes ou tampon, l'écriture directe par lithographie de champ proche (*dip-pen*), etc. Plusieurs revues récentes traitent en détail ces différentes stratégies d'élaboration.<sup>20,22,24,25</sup> Dans cette partie, nous présentons une description des voies de synthèse les plus couramment utilisées en distinguant les méthodes de mise en forme utilisant un moule rigide (*hard template*), aucun moule (*free template*) et les méthodes dites alternatives (*soft template* et autres méthodes). Pour finir, l'assemblage et la manipulation post-synthèse des nanostructures sont discutés puis une comparaison et un résumé des diverses méthodes de synthèse sont présentés. Du fait du très grand nombre de polymères cités par la suite, nous proposons au lecteur un tableau récapitulatif en annexe 1, où figurent les abréviations, les noms d'usage et les formules chimiques des principaux polymères.

## II.2. Les principales méthodes *hard template*

**Les méthodes *hard template* et membranes nanoporeuses** - Les méthodes *hard template* (utilisant un moule rigide), initialement développées par C.R. Martin *et al.*<sup>21,26,27</sup> consistent à remplir les nanopores d'une membrane poreuse avec un matériau en solution qui va alors mimer les dimensions des pores. De nombreuses membranes poreuses inorganiques (alumine, silice,<sup>28,29</sup> et autres membranes poreuses rigides<sup>30,31</sup>) et polymériques (polycarbonate (PC), polyimide (PI)<sup>32</sup>) ont été utilisées. Les membranes de polycarbonate<sup>27,32-37</sup> obtenues par le processus de *track-etching* (irradiation par un faisceau d'ions énergétiques puis attaque chimique sélective) et les membranes d'alumine<sup>27,38-44</sup> réalisées par oxydation anodique d'une couche d'aluminium (d'où leur appellation membrane AAO pour *Anodic Aluminum Oxide*) sont les matériaux poreux les plus couramment utilisés pour l'élaboration de nanofibres. Dans le cas des membranes AAO, un arrangement par auto-organisation plus ou moins hexagonal des pores peut être obtenu avec des conditions d'oxydation optimisées. Au contraire, les membranes de polycarbonate présentent généralement une structure poreuse non organisée du fait du bombardement aléatoire des ions lors du processus de *track-etching* (Figure 1.14a,b).

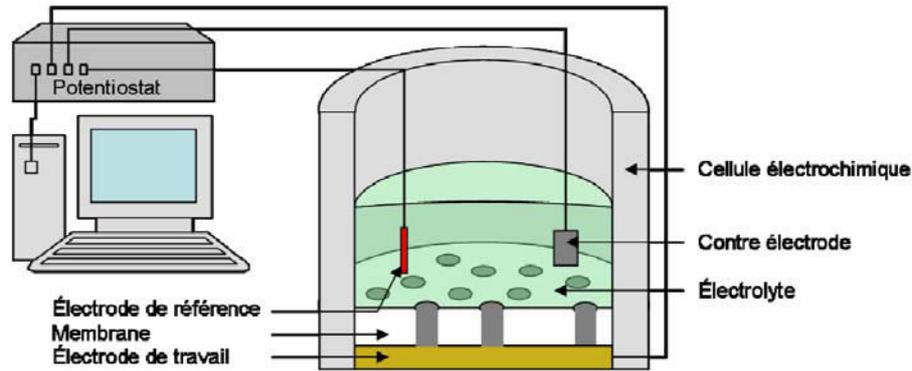


**Figure 1. 14** – Cliché MEB de membrane de polycarbonate (échelle : 1μm) (a) et d'alumine (échelle : 20 nm) (b).<sup>21</sup> (c, d) Réseau de nanofibres alignées après élimination de la membrane ((d) échelle : 1 μm).<sup>41,45</sup>

Ces types de membranes présentent des pores de diamètre variant typiquement de 10 à 500 nm pour des épaisseurs de plusieurs dizaines de micromètres (cas général) orientés perpendiculairement à la surface de la membrane. De plus, la densité des pores au sein de la membrane peut être contrôlée et détermine alors le rendement des nanofibres produites (jusqu'à  $10^{11}/\text{cm}^2$ ). Une étape de gravure chimique est couramment employée afin de libérer les nanostructures confinées au sein la membrane (Figure 1.14c,d). La grande versatilité des méthodes *hard templates* a permis la nanostructuration de nombreux matériaux comme certains polymères, métaux, oxydes... en diverses nanostructures unidimensionnelles telles que des nanobâtonnets, nanofils, ou encore nanotubes. Ceci est un atout indéniable pour élaborer des nano-architectures 1D multifonctionnelles plus complexes, juxtaposant ou

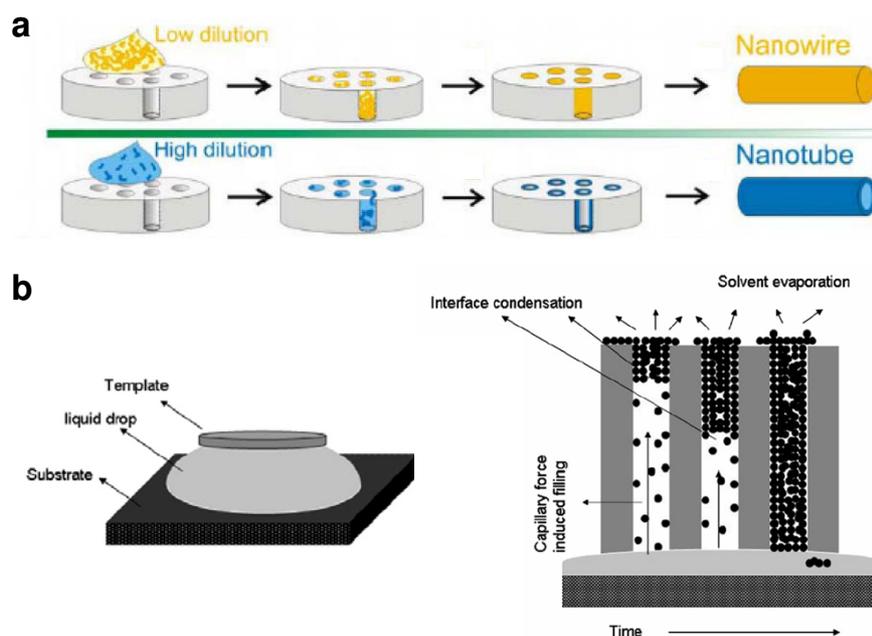
combinant plusieurs matériaux à l'échelle nanométrique. Plusieurs articles de revue ont été consacrés aux méthodes *hard template* où deux principales stratégies de nanostructuration sont distinguées: les synthèses électrochimiques et les méthodes d'imprégnation.<sup>46-48</sup>

**Les méthodes électrochimiques** – La méthode de dépôt électrochimique au sein de nanopores a été employée pour la fabrication d'une large variété de nanostructures : nanofibres métalliques (Au, Ag, Sn, Cu, Ni, Co, Pt, etc.),<sup>49,50</sup> d'alliages métalliques (NiFe, CoFe, CoPt, etc.),<sup>49</sup> semi-conductrices (Si, CdSe, CdTe, etc.),<sup>51-53</sup> d'oxydes métalliques (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO, MnO<sub>2</sub>, etc.),<sup>54</sup> ou de polymères conducteurs. La différence majeure entre le dépôt électrochimique des métaux et celui des polymères conjugués est que, dans le premier cas, on applique une différence de potentiel négative (réduction) entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, alors qu'une différence de potentiel positive (oxydation) est appliquée dans le second cas pour amorcer, au sein des nanopores, la polymérisation oxydative des monomères présents dans la solution électrolytique. Initialement, les procédés d'électropolymérisation ont été développés pour l'élaboration de nanofibres de polymères conducteurs tels que le polypyrrole (PPy), la polyaniline (PAni) et les dérivés des polythiophènes (PT).<sup>21,34,55</sup> Dans ces procédés, l'électrode de travail est constituée par une couche conductrice qui recouvre l'une des faces d'une membrane nanoporeuse, comme illustré sur le schéma de principe Figure 1.15. Des nanofils et des nanotubes peuvent être synthétisés selon les conditions expérimentales (conditions du potentiel ou du courant imposé, composition du bain électrochimique,...). Une fois la synthèse effectuée, le contrôle électrochimique du dopage des nanostructures permet de moduler leurs propriétés.<sup>37,39</sup> Les procédés d'électropolymérisation permettent de surcroît un contrôle de la longueur des nanofibres selon la durée d'application du courant ou du potentiel d'oxydation. Ainsi, par des polymérisations séquentielles, des nanofils multi-composants (généralement multi-segmentés) peuvent être créés.<sup>56</sup> Par exemple, des codes-barres nanométriques à base de segments de P3MT, P3BT et PEDOT (dérivés des PT) ont été élaborés avec des segments (jusqu'à une vingtaine de segments) aux propriétés optiques distinctes.<sup>42</sup> Cette méthode est particulièrement bien adaptée pour la mise en forme de nanofibres hybrides, organique-inorganique,<sup>57-59</sup> notamment des nanofils polymère-métal.<sup>60-62</sup>



**Figure 1. 15** – Schéma de principe du montage développé à l'IMN pour dépôt électrochimique au sein d'une membrane nanoporeuse.<sup>63</sup>

**Les méthodes par imprégnations (*wetting-template*)** - La mise en forme par imprégnation des pores d'une membrane par le matériau est la méthode la plus directe pour élaborer des nanofils ou nanotubes. Dès lors que le matériau peut être mis en solution et que le type de membrane utilisé est chimiquement et thermiquement inerte dans les conditions de synthèse, les méthodes d'imprégnation peuvent être exploitées. Le principal facteur limitant est le caractère mouillant de la surface de la membrane par la solution, la température étant alors un paramètre prépondérant. On distingue ainsi deux stratégies selon le recours ou non à la température : les méthodes *template* dites *solvent-assisted* et *melt-assisted*. La compréhension des mécanismes impliqués dans les méthodes *solvent-assisted* a été approfondie par le groupe de Steinhart.<sup>45,64,65</sup> Ils ont montré que les forces de capillarité, les mécanismes de solidification (sous évaporation du solvant) et les interactions surfaciques matériau/surface des pores contrôlent la morphologie des nanostructures, à savoir la formation préférentielle de nanofils ou de nanotubes. En pratique, le type de membrane utilisée, le volume et la concentration de la solution sont les principaux paramètres qui gouvernent la formation de nanofils ou de nanotubes mais la géométrie de la cellule intervient également (Figure 1.16a). Pour la mise en forme du matériau en solution, soit une goutte de solution est directement déposée sur la membrane (Figure 1.16a),<sup>35,66,67</sup> soit une pression ( $\sim 50$  kPa), facilitant la pénétration de la solution par les forces de capillarité, est exercée sur la membrane préalablement déposée sur une goutte concentrée de solution (Figure 1.16b).<sup>40,68,69</sup>



**Figure 1. 16** – Schémas de la synthèse de nanofils et nanotubes par méthode d'impregnation (*solvent-assisted wetting template*) : **(a)** une goutte est directement déposée sur la membrane ou **(b)** la membrane est déposée sur la goutte (avec éventuelle pression exercée).<sup>35,70</sup>

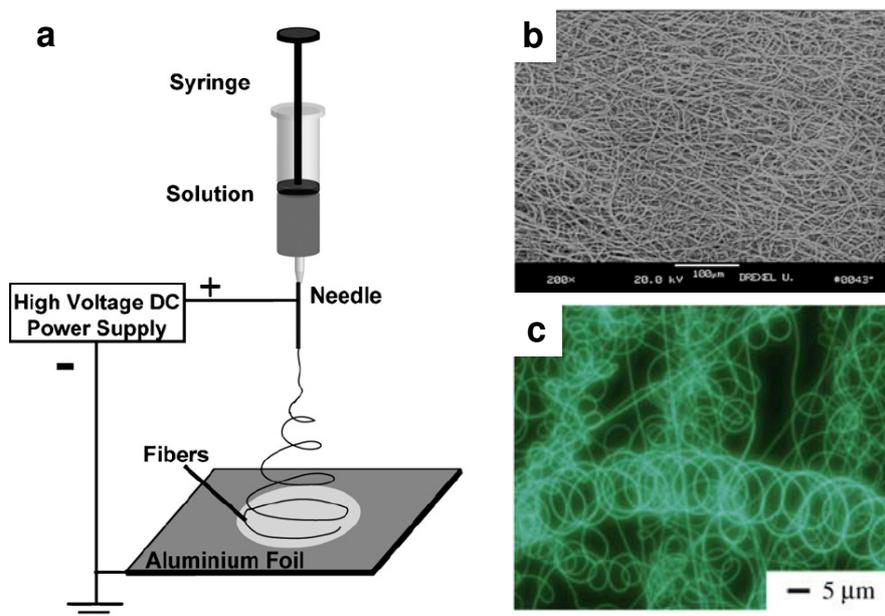
La méthode dite *melt-assisted* a été exploitée plus récemment par l'équipe de Redmond.<sup>41,71-73</sup> Cette méthode consiste à déposer sur la surface d'une membrane une fine couche du matériau concentré et à effectuer un recuit sous vide au delà de la transition vitreuse ou du point de fusion afin de faciliter le remplissage des pores. Un refroidissement très lent permet alors la solidification du matériau au sein du nano-réacteur et peut permettre par exemple d'obtenir des nanofils polymériques semi-cristallins.

**Les autres méthodes *hard template*** – Les synthèses chimiques et en phase vapeur au sein de membranes nanoporeuses ont également été développées. Les synthèses en phase vapeur de nanofils et nanotubes de polymères tels que le PPy et le poly(*p*-phénylènevinylène) (PPV) ont été explorées. Par exemple, des nanotubes de PPy ont été élaborés par exposition à des vapeurs de monomère d'une membrane préalablement traitée par un agent oxydant (polymérisation oxydative),<sup>74</sup> ou encore des nanotubes de PPV ont été synthétisés par dépôt CVD.<sup>75-77</sup> Les facteurs de formes élevés rencontrés dans les membranes nanoporeuses constituent une contrainte forte pour nombre de méthodes en phase vapeur. Les méthodes chimiques ont été largement utilisées pour synthétiser de nombreux polymères conjugués, tels que le PPy et la PANi.<sup>27,34,78</sup> Le principe est généralement le même, avec la réaction de polymérisation oxydative du monomère correspondant qui intervient dans les pores sous

l'action d'un agent oxydant tel que le chlorure de fer,  $\text{FeCl}_3$ , chaque pore constituant un nano-réacteur.

### II.3. Les principales méthodes *free template*

**Les méthodes par filage électrique (electrospinning)** - Le mot *electrospinning* provient de la contraction d'*electrostatic* et *spinning* signifiant filage. Historiquement, c'est Formhals<sup>79,80</sup> dans les années 30-40 qui a découvert ce procédé de mise en forme pour l'élaboration de nanofibres de polymère grâce à un champ électrique. Par la suite de nombreux développements ont été réalisés notamment pour la production de nanofibres de divers polymères et de manière plus contrôlée.<sup>81-87</sup> Ce procédé se présente aujourd'hui comme une méthode simple et bon marché pour la fabrication de nanofibres polymériques présentant des longueurs importantes (du centimètre au kilomètre) pour des diamètres allant du micromètre à la dizaine de nanomètres. Le dispositif expérimental est constitué d'une source haute tension, d'un capillaire métallique contenant le polymère en solution et d'un écran collecteur servant de contre-électrode (Figure 1.17a). La solution polymérique est éjectée par l'orifice du capillaire formant alors une gouttelette en présence d'un champ électrique, puis le jet de solution chargée est éjecté du capillaire quand les forces électrostatiques dépassent un certain point seuil. Le débit peut être ajusté à l'aide d'une seringue. Après éjection du capillaire, le fluide polymérique s'étire jusqu'à former une fibre continue pour être finalement récolté sur l'écran collecteur où la décharge a lieu. Ce jet subit alors plusieurs phénomènes compétitifs (répulsions électrostatiques, forces de viscosité, tensions de surface,...) entraînant un enchevêtrement important et de fortes courbures des nanofibres, caractéristiques des nanostructures élaborées par *electrospinning* (Figure 1.17b,c).<sup>88</sup>



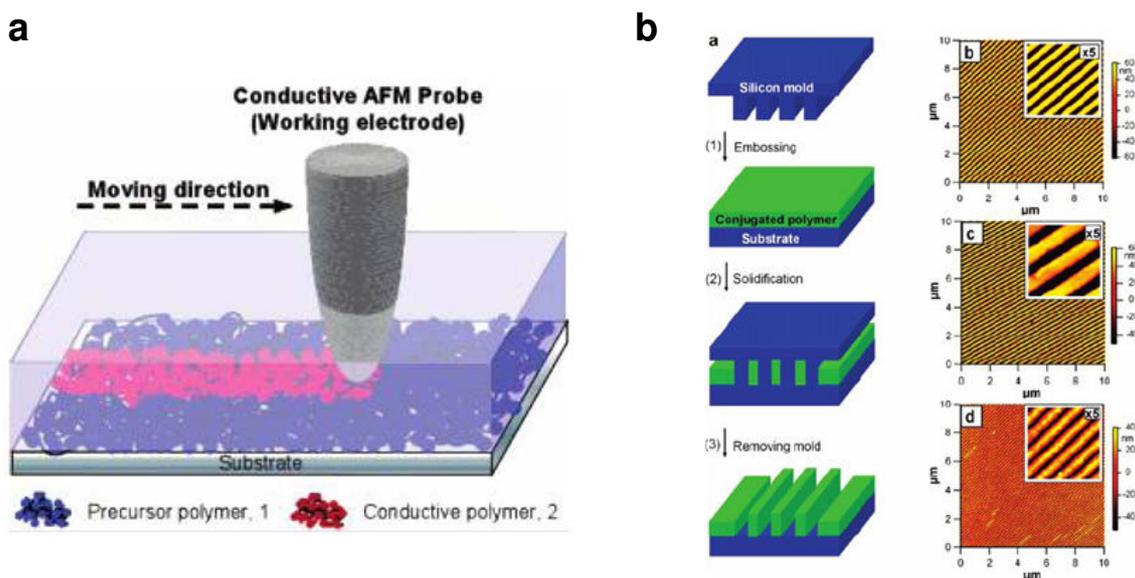
**Figure 1. 17** – (a) Schéma de principe de la technique d'*electrospinning*.<sup>20</sup> Nanofibres élaborées par filage électrique et présentant (b) un enchevêtrement important (échelle : 100  $\mu\text{m}$ )<sup>82</sup> et (c) de fortes courbures (image de fluorescence).<sup>89</sup>

De nombreux paramètres doivent être ajustés spécifiquement selon les matériaux à mettre en forme afin de contrôler les dimensions et la morphologie des micro- ou nanofibres.<sup>90</sup> Par exemple un des premiers systèmes étudiés a été les nanofibres de PANi:PEO (oxyde de polyéthylène-PEO) où des gammes de diamètre de 5-50 nm,<sup>91</sup> 100-500 nm<sup>92,93</sup> et 1-2  $\mu\text{m}$ <sup>82</sup> ont été reportées pour de légers changements expérimentaux. L'assistance d'un polymère inerte assez flexible est fréquemment nécessaire comme matrice pour produire des nanofibres de polymère conjuguée du fait de leurs faible poids moléculaire, de la rigidité de leurs chaînes et de leurs limites de solubilité en général. Ces polymères isolants (PEO, polystyrène (PS), polyvinylpyrrolidone (PVP), polyméthacrylate de méthyle (PMMA)...) empêchent également le pelage des fibres durant le procédé.<sup>92,94-98</sup> Ces nanofibres présentent souvent l'alignement des chaînes de polymère le long de la direction des nanofibres, ce qui peut être bénéfique pour des applications optoélectroniques.<sup>86,99-102</sup> De nombreux travaux relatent la synthèse de nanofibres hybrides à base de polymère et d'un composé inorganique.<sup>103-106</sup> Par l'amélioration ou la modification du dispositif élémentaire<sup>107</sup> (mise en mouvement du collecteur, distribution du champ électrique,...), des nanofibres isolées,<sup>103</sup> des nanofibres alignées suivant une direction préférentielle,<sup>108-110</sup> des tapis fortement poreux de nanofibres,<sup>94,111</sup> des nanostructures coaxiales (*via* deux capillaires concentriques ou par séparation de phase

particulière),<sup>89,97,108</sup> et des nanofils présentant des surfaces poreuses<sup>97,99,108</sup> peuvent être obtenus.

**Les méthodes par nano-lithographie (procédés *top-down*)** - La nano-lithographie est un procédé d'impression permettant de générer de nombreuses copies à partir d'un modèle préétabli. De très nombreuses méthodes de lithographie, à l'échelle nanométrique, ont été développées pour l'élaboration de nanofibres polymériques, telles que la lithographie électronique,<sup>112-115</sup> la lithographie de champ proche (*dip-pen*),<sup>116-119</sup> la lithographie par empreintes ou tampon (*nanoimprint & soft lithography*),<sup>101,102,120-125</sup> et bien d'autres procédés alternatifs.<sup>126-129</sup> Généralement, ces approches génèrent des réseaux 1D de nanofibres à partir d'un film polymérique préalablement déposé sur substrat. Ainsi, les nanofibres élaborées ne sont pas séparées du substrat à la fin du procédé. Ces méthodes de synthèses sont principalement développées pour la nanoélectronique.<sup>130</sup> On peut classer ces différentes méthodes en deux catégories : d'un côté les méthodes par impression en parallèle (lithographie par empreinte ou tampon) et de l'autre les méthodes par écriture en série (lithographie électronique et de champ proche). Ainsi, les méthodes à balayage telles que les lithographies électroniques et de champ proche (par AFM et techniques associées) mettent en jeu des appareillages coûteux avec des temps de balayage lents et pour des tailles de substrat limitées (Figure 1.18a). En contrepartie ces méthodes présentent des résolutions spatiales (< 10 nm) rarement égalées. De nombreux travaux tentent de rendre ces techniques massivement parallèles par l'exploitation de réseaux de milliers de pointes.<sup>131,132</sup> Les lithographies par empreintes ou tampon sont souvent considérées comme les méthodes les plus prometteuses pour la nanostructuration de matériaux. En effet, ces procédés sont très rapides, bon marché et applicables sur des surfaces importantes. Le principe est généralement très similaire à celui de la méthode *melt-assisted hard template* : un film de polymère préalablement déposé sur un substrat est mis en forme à l'aide d'un micro-moule ou tampon, avec l'assistance de la température, de la pression ou de vapeurs de solvants (Figure 1.18b). Les dimensions des réseaux de nanofibres ainsi obtenues sont alors gouvernées par les dimensions du tampon. Des largeurs typiques de nanofibres du micromètre à la centaine de nanomètres ont été reportées. Des orientations moléculaires des chaînes de polymères sous confinement ont été étudiées et des comportements optiques anisotropes sont démontrés.<sup>120-122</sup> Récemment, des nanofibres synthétisées par combinaison des méthodes de filage électrique et de lithographies par empreintes ont permis la réalisation d'une nanostructure photonique constituée d'une nanofibre unique et présentant une morphologie très complexe.<sup>101,102</sup>

---

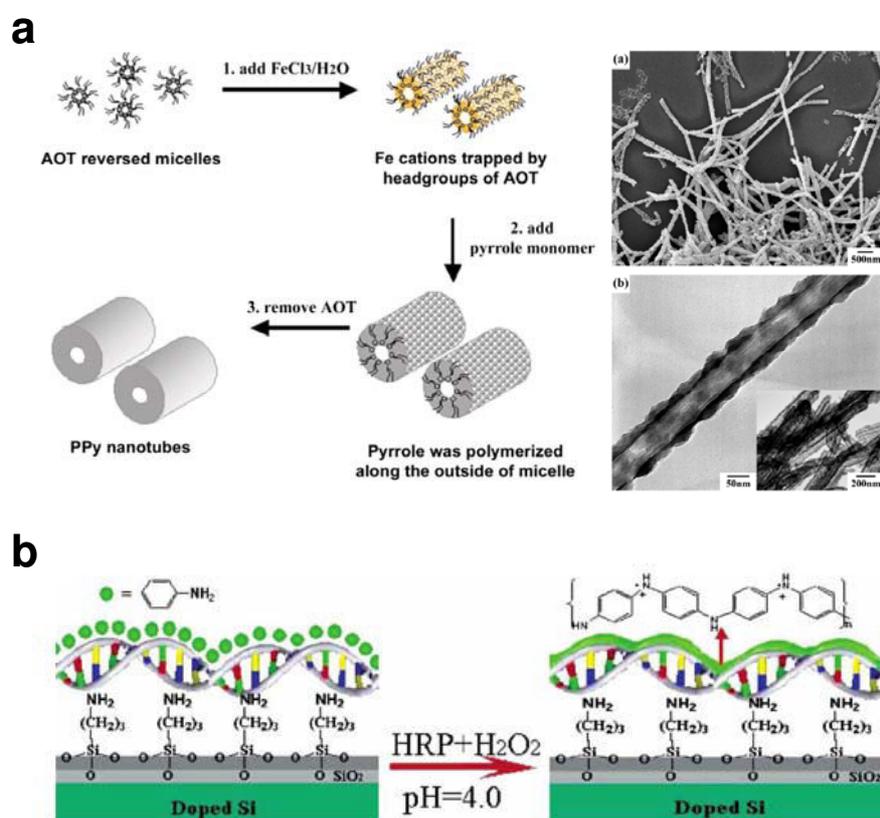


**Figure 1. 18** – (a) Procédé de lithographie de champ proche par oxydation électrochimique à l'aide d'une pointe AFM.<sup>118</sup> (b) Procédures de lithographie par empreinte ou tampon, et image AFM des réseaux de nanofibres de polymères conjugués ainsi obtenus (PFO, PQT et PPy).<sup>122</sup>

**Les méthodes par auto-assemblage en solution** - L'auto-assemblage supramoléculaire résulte de la formation spontanée d'agrégats ou de structures ordonnées via des interactions non covalentes, généralement par empilement  $\pi$ - $\pi$ , entre les composés moléculaires. L'auto-assemblage est souvent considéré comme l'approche *bottom-up* ultime pour la synthèse de nanostructures fonctionnelles. Du fait de l'empilement  $\pi$ - $\pi$ , les chaînes de polymère en solution s'auto-assemblent préférentiellement de façon unidimensionnelle.<sup>133,134</sup> Les travaux sur la croissance de nanofils ou *whiskers* de polymères conjugués se sont principalement focalisés sur les poly(alkylthiophène) (P3AT), du fait de leur cristallinité, pour la réalisation de cellules solaires.<sup>135-145</sup> Les études morphologiques des nanofibres de P3AT ainsi obtenues révèlent une structure cristalline avec des longueurs d'une dizaine de micromètres pour des diamètres inférieurs à 20 nm. De plus, il a été montré que les chaînes carbonées sont orientées perpendiculairement à l'axe de la fibre, formant une structure lamellaire, due à l'empilement  $\pi$ - $\pi$  très efficace entre les cycles thiophène.<sup>144,146-149</sup> D'autres types de polymère présentent la capacité à s'auto-assembler en solution sous forme de nanofibres, tels certains copolymères à blocs,<sup>150-153</sup> des dérivés du PPV,<sup>154,155</sup> du BBL,<sup>156</sup> des polydiacétylènes (PDA),<sup>157</sup> et des pérylènediimides (PDI).<sup>158,159</sup> Des nanofibres de polymères auto-assemblés à l'interface solvant/substrat durant des procédés de dépôt en solution de films minces ont également été reportés.<sup>160-165</sup>

## II.4. Les principales méthodes alternatives

Divers procédés dit *soft template* ont été développés. On peut situer ces méthodes entre les méthodes *hard template* avec l'utilisation d'un moule rigide, nécessitant son élimination par attaque chimique, et les méthodes *free-template* n'utilisant pas de moule. Ces techniques reposent sur un assemblage unidimensionnel de polymère à l'aide de matériaux organiques préalablement auto-assemblés. Le polymère à mettre en forme peut se lier faiblement, par interactions de type van der Waals, au matériau hôte qui transmet alors sa morphologie (Figure 1.19a,b). Ces techniques reposent principalement sur des assemblages à l'aide de copolymères à blocs,<sup>166,167</sup> de surfactants et d'agrégats,<sup>168-171</sup> de cristaux liquides,<sup>172,173</sup> de biomolécules<sup>174-176</sup> et de nanofibres de polymère.<sup>177-179</sup>



**Figure 1. 19** – (a) Schéma de l'élaboration de nanotubes de PPy par confinement de type micelle inverse, et images de microscopie électronique associée.<sup>171</sup> (b) Fabrication de nanofils de PANi immobilisés sur une surface de silicium par un brin d'ADN servant de guide morphologique.<sup>174</sup>

D'autres méthodes alternatives ont également été développées pour la préparation de nanofibres polymériques. Des nanofibres de polythiophène synthétisées par méthodes Langmuir-Blodgett et par croissance épitaxiale présentent des propriétés optiques anisotropes.<sup>180-182</sup> Plusieurs techniques de polymérisation telles que les polymérisations

chimiques oxydatives, électrochimiques, interfaciales et en solution diluée ont permis l'élaboration de nanostructures 1D de PAni.<sup>183-192</sup> Certains auteurs ont reporté la réalisation de nanostructures unidimensionnelles par technique d'écriture directe en solution à l'aide d'une micro-pointe de tungstène. Pour cela, une gouttelette de solution déposée sur l'extrémité de la micro-pointe est balayée sur une surface afin de former une structure 1D.<sup>193,194</sup> L'application d'un fort champ magnétique a également été exploitée pour fabriquer des nanofils de P3HT.<sup>195</sup> Finalement on peut citer le cas rare de nanofibres coaxiales produites par réduction de taille à l'aide de techniques thermiques qui présentent des morphologies uniformes pour des longueurs d'une centaine de mètres.<sup>196,197</sup>

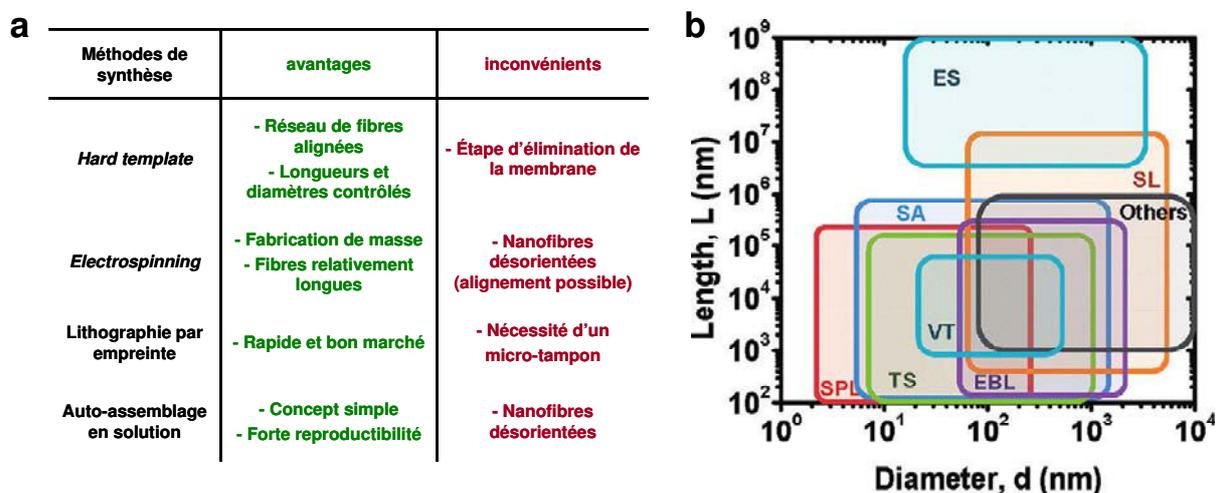
## II.5. Manipulation et assemblage de nano-architectures 1D

Certaines méthodes de synthèse permettent un assemblage direct des nanofibres. Dans le cas des méthodes *hard template*, les membranes rigides utilisées permettent d'obtenir un réseau parallèle de nanofibres. De plus, les membranes AAO, avec des conditions d'oxydation optimisées, présentent une auto-organisation hexagonale des pores,<sup>38,43</sup> organisation transférée aux réseaux de fibres. Divers développements ont montré la possibilité d'intégration de ce type de membranes sur substrat de silicium ou de verre permettant l'élaboration de réseaux de nanofibres directement au cœur des dispositifs.<sup>33,37</sup> Par l'amélioration ou la modification du dispositif élémentaire dans les procédés d'*electrospinning*, une orientation contrôlée et un alignement des fibres peuvent être obtenus.<sup>107,109,110</sup> Les méthodes de nano-lithographie par empreinte ou tampon évoquée précédemment permettent de réaliser des motifs et réseaux de fibres bien contrôlés.<sup>120-122,124,125</sup> Néanmoins, la séparation du substrat du réseau de fibres ainsi élaboré peut être problématique. La croissance de nanofibres synthétisées directement entre deux électrodes par procédés électrochimiques a également été reportée.<sup>198-202</sup> Cependant, dans la plupart des cas, les nanofibres se retrouvent dispersées en solution après l'étape de synthèse. Les études sur nanofibres uniques dépendent alors fortement de la qualité de ces dispersions. De plus, pour intégrer des nanofibres au cœur d'un dispositif (notamment pour les contacter avec des électrodes), ces dernières sont généralement déposées aléatoirement sur le substrat, la forte population de nanostructures doit permettre alors d'optimiser ces chances sur le positionnement adéquat des fibres.

La manipulation post-synthèse des nanofibres polymériques est généralement problématique du fait de leur flexibilité et faible tenue mécanique. Les propriétés mécaniques de nanostructures isolées ont été étudiées, avec notamment des premières mesures du module

élastique.<sup>203-212</sup> L'équipe de Cuenot<sup>205-207</sup> a montré que le diamètre et le facteur de taille (rapport de la longueur sur le diamètre) des fibres sont des paramètres importants à considérer. Par exemple, pour des nanofibres avec un facteur de taille supérieur à 10, la courbure peut être très importante et générer la formation de pelotes (état d'agrégation). Afin d'améliorer la stabilité mécanique des nanostructures, des polymères inertes et assez flexibles tels que l'alcool polyvinylique (PVA), le PMMA, le PEO, etc. sont souvent combinés au matériau actif.<sup>94,96,97</sup> Une autre méthode consiste à combiner au polymère un matériau inorganique présentant généralement une forte rigidité. Dans les stratégies nanocomposites hybrides, les matériaux inorganiques<sup>24,25,213</sup> ou des nanotubes de carbone<sup>66,213,214</sup> apportent un renfort mécanique en plus d'une fonctionnalité additionnelle. Dans les stratégies coaxiales, une nanostructure avec un cœur métallique et une gaine de polymère permet également d'améliorer la stabilité mécanique. Par exemple, des nanofibres avec un cœur métallique magnétique ont de surcroît pu être orientées sous champ magnétique.<sup>67</sup>

## II.6. Comparaison des méthodes de mise en forme



**Figure 1. 20 – (a)** Tableau présentant les principaux avantages et inconvénients des méthodes d'élaboration de nanofibres polymériques. **(b)** Dimensions typiques des nanofibres obtenues par les divers procédés de mise en forme. (EBL : lithographie électronique, ES : *electrospinning*, SA : auto-assemblage en solution, SL : *soft lithography*, SPL : lithographie de champ proche, TS : méthode *hard template*, VT : déposition et transport en phase vapeur – principalement pour la mise en forme de matériaux inorganiques et de petites molécules organiques).<sup>22</sup>

Pour résumer, on retiendra que les nanofibres à base de polymères luminescents sont principalement élaborées par les méthodes *hard template*, de filage électrique, de nano-lithographie par empreinte ou tampon, par auto-assemblage en solution ou par procédés *soft*

*template*. La Figure 1.20a résume les principaux avantages et inconvénients de chaque méthode de synthèse tandis que la Figure 1.20b montre les dimensions typiques (diamètre et longueur) des nanofibres ainsi fabriquées. De plus en plus d'efforts portent sur l'élaboration de nanofibres multi-composant possédant des géométries complexes afin d'atteindre des fonctionnalités multiples au sein d'une nanostructure unique.<sup>67,101,102</sup> La production de réseaux de nanofibres sur de large surface avec des morphologies et des dimensions contrôlées ainsi que la manipulation de nanostructures individualisées demeurent des défis à lever.

### **III. Les nano-architectures 1D à base de polymères $\pi$ -conjugués : plateforme d'études des propriétés photophysiques**

Les nanofibres organiques se présentent comme des blocs fonctionnels prometteurs pour de futurs systèmes optoélectroniques et photoniques du fait de la modulation possible des propriétés photophysiques des matériaux constitutifs. Les propriétés optiques des semi-conducteurs organiques (petites molécules, oligomères et polymères  $\pi$ -conjugués) unidimensionnels dépendent fortement de la nature, de la géométrie, de la dynamique des excitons - qui présentent un rayon de Bohr assez faible (typiquement  $< 1-2$  nm) - et de la délocalisation excitonique au sein des nanostructures moléculaires. Dans le cas de systèmes multi-composants, des phénomènes additionnels sont mis en jeu tels que le transfert d'énergie résonant (RET), la formation d'exciplexe ou le transfert de charge. Ainsi, dans les nanostructures organiques 1D, des modifications des spectres d'absorption et d'émission, du rendement quantique, de la photogénération de charge et de la photoconductivité, ainsi que des phénomènes additionnels comme le guidage d'onde et l'effet laser ont été mis en évidence. Dans ces systèmes, il est important de considérer la méthode de synthèse qui est généralement indissociable des propriétés optiques obtenues. De plus, dans le cas des nanostructures, la réactivité moléculaire aux surfaces (ou aux interfaces pour les systèmes multi-composants) et leurs états d'agrégation (*e.g.* la formation de complexes plus ou moins stables, les effets individuels/collectifs) doivent être contrôlés. Afin de caractériser les propriétés optiques fortement liées à l'arrangement structural dans ces systèmes organiques, les techniques de spectroscopie optique et vibrationnelle avec microsonde et les microscopies de champ proche sont souvent utilisées. La (photo)-stabilité des nanostructures organiques

---

peut être critique dans certains cas du fait de la photodégradation et du photoblanchiment sous irradiation laser.

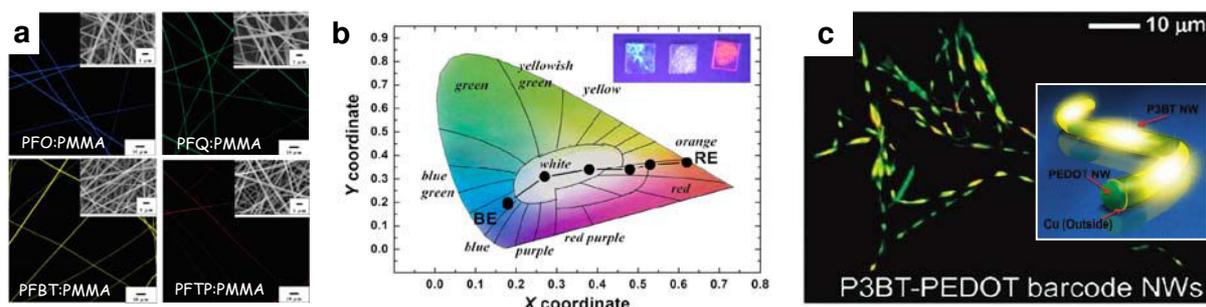
### III.1. Photoluminescence et couleur de nano-architectures 1D

L'émission de photoluminescence (PL) dans les nanofibres polymériques est largement étudiée et exploitée ces dernières années. En effet, les propriétés de photoluminescence de ces nanostructures sont facilement accessibles et sont très sensibles à l'arrangement moléculaire. Plusieurs groupes ont reporté une émission de PL polarisée quand les chaînes de polymère sont orientées au sein des nanofibres, notamment dans le cas de nanofils de F8BT,<sup>101,102,121</sup> de dérivés de polyacétyle (PA)<sup>99</sup> et de polyfluorène (PFO)<sup>69,71,215</sup> obtenus par filage électrique, nanolithographie par empreinte, ou méthode *hard template*. Un alignement des nanofibres peut également engendrer une émission polarisée, ce qui a été montré pour diverses nanostructures synthétisées par filage électrostatique.<sup>108-110</sup>

Les propriétés photophysiques dépendent fortement de la composition et de la morphologie des nanostructures 1D. Les spectres de PL de nanofibres composites à base de dérivés de PFO:PMMA<sup>97,109</sup> et de MEHPPV:PEO<sup>96</sup> obtenues par *electrospinning* sont décalés vers le bleu par rapport aux spectres mesurés sur le mélange en film mince. Ceci est expliqué par un effet de dilution du composé inerte qui est plus marqué dans le cas des nanofibres que pour les films minces. Des nanotubes de PPV, élaborés par technique *hard template*, présentent des propriétés optiques singulières comparées au nanofils de PPV, comme un rendement quantique plus important, des temps de vie de luminescence plus longs et un fort décalage vers le bleu de l'émission en raison des faibles interactions entre les segments conjugués courts où les paires électron-trou photoexcités se retrouvent confinées.<sup>35</sup>

Les études ont essentiellement porté sur des nanofibres composées d'un unique polymère photo-actif (avec éventuellement un polymère inerte), comme illustré sur la Figure 1.21a. Plus récemment, les études explorent des nanostructures combinant plusieurs émetteurs. Le développement des méthodes de synthèses a en effet permis l'élaboration de nanofibres comportant plusieurs polymères conjugués et ainsi conduit à des fonctionnalités nouvelles et originales. Une des grandes motivations de l'élaboration de structures à plusieurs luminophores concerne la modulation et le contrôle de la couleur d'émission incluant la réalisation de nano-source blanche.<sup>94,95,108,216-220</sup> Par exemple, Pisignano et *al.* ont élaboré des nanofibres photoluminescentes émettant dans le blanc, les coordonnées CIE<sub>xy</sub> reportées étant

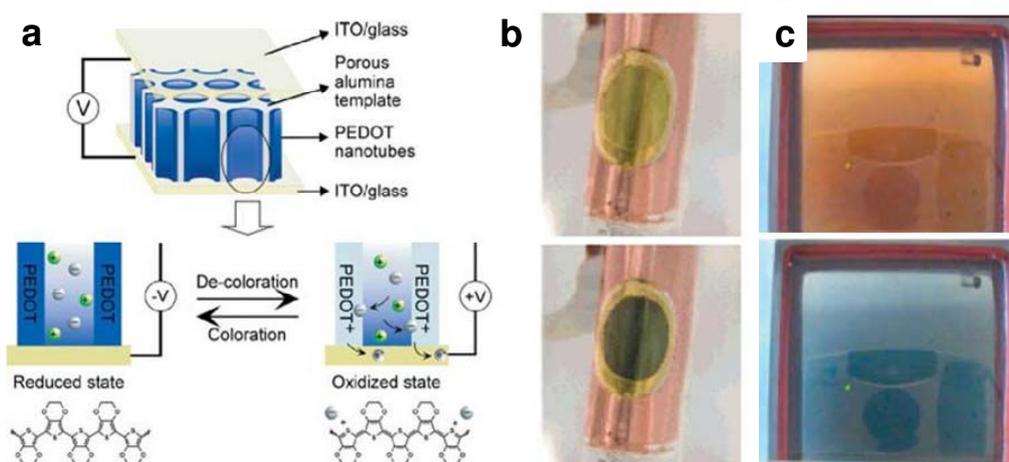
de (0.38 ; 0.34), en combinant deux polymères conjugués émettant respectivement dans le bleu et dans le rouge (Figure 1.21b).<sup>216</sup> Généralement, la modulation et le contrôle de la couleur d'émission sont obtenus en mélangeant différents luminophores en proportion variable, un transfert d'énergie de type dipôle-dipôle (RET) entre les luminophores engendrant alors une modulation du spectre d'émission donc de la couleur émise.<sup>95,216,218,221</sup> Comme pour les nanofibres à un seul émetteur, la morphologie et la composition affectent les transferts d'énergie pour les mélanges binaires de luminophores au sein de nanostructures 1D.<sup>94,95,108,216</sup> Plusieurs équipes ont montré qu'une séparation de phase avec des tailles de domaines relativement faibles, dans le cas de nanofibres élaborées par *electrospinning*, comparé à un film mince obtenu à la tournette, engendrent des transferts d'énergie pouvant être plus ou moins importants.<sup>94,95,108</sup> En contrôlant la position des polymères luminescents à l'échelle nanométrique, il est possible de concevoir des nano-sources émettant différentes couleurs notamment *via* des nanofibres multi-segmentées.<sup>42,222</sup> La Figure 1.21c présente des codes-barres nanométriques à base de nanofibres multi-segmentées combinant des segments de P3BT (émetteur jaune) et de PEDOT (non luminescent), synthétisés par électro-polymérisation au sein d'une membrane d'alumine.<sup>42</sup> Une émission caractérisée par un fort contraste entre les différents segments peut être amplifiée par une fine couche de métal déposée à la surface des fibres.<sup>42</sup> Des systèmes hybrides combinant des luminophores organiques et inorganiques ont également été beaucoup développés pour le contrôle de la couleur d'émission.<sup>221,223,224</sup>



**Figure 1. 21** – (a) Différentes nanofibres composées d'un mélange de polymère conjugué (dérivés du PFO) et de PMMA élaborées par filage électrique et observées par microscopie de fluorescence (échelle : 10  $\mu\text{m}$ ). Un cliché MEB des nanostructures est présenté en encart (échelle : 1  $\mu\text{m}$ ).<sup>97</sup> (b) Coordonnées CIExy de nanofibres à base de deux polymères conjugués notés RE et BE émettant respectivement dans le rouge et le bleu. Pour un rapport des concentrations molaires RE:BE de 1:100, l'émission blanche est atteinte. En encart : photographies sous excitation UV de tapis de nanofibres déposées sur substrat de quartz émettant dans le bleu, le blanc et le rouge.<sup>216</sup> (c) Codes-barres nanométriques composés de segments de P3BT et PEDOT synthétisés par électro-polymérisation au sein d'une membrane d'alumine. Une gaine de cuivre peut être ajoutée pour exacerber la PL.<sup>42</sup>

### III.2. Autres propriétés photophysiques de nano-architectures 1D

**Electrochromisme** – Dans les polymères conjugués, l'électrochromisme - changement de couleur réversible du matériau sous champ électrique – provient de la modulation du gap (par procédé électrochimique) produite par le dopage. Des nanotubes de PEDOT présentent des propriétés d'électrochromisme bien supérieures à celles des films minces correspondants.<sup>37,39,225</sup> Comme illustré sur la Figure 1.22a,b, des réseaux de nanotubes de PEDOT synthétisés par électro-polymérisation au sein de membranes rigides (alumine) ou flexible (polycarbonate) montrent une commutation entre un état quasi-transparent (dopé) et un état bleu foncé (dédopé, *i.e.* réduit). Des temps de commutations électrochromiques rapides, inférieurs à la dizaine de millisecondes ( $> 25$  ms dans le cas de film mince) sont reportés.<sup>39</sup> Ces temps de commutation rapides s'expliquent par la finesse des parois des nanotubes (10-20 nm) générant une diffusion rapide des contre-ions durant la réaction d'oxydoréduction. La longueur micrométrique et la forte densité des nanotubes expliquent quant à eux la forte coloration et le fort contraste observés (Figure 1.22b).<sup>37</sup> Un brevet a ainsi été déposé pour des applications d'*e-paper*.<sup>226</sup> L'électrochromisme de nanofibres à base d'un autre polymère conducteur préparé par *electrospinning* a également été reporté.<sup>227</sup> La commutation électrochromique s'effectue entre une couleur bleue et une couleur orange (Figure 1.22c), dépendant de l'état d'oxydation. Les temps de commutation de 2-3 s sont environ vingt fois plus rapides que dans le cas de films de PEDOT préparé par méthode électrochimique pour des épaisseurs similaires ( $\sim 1$   $\mu\text{m}$ ).



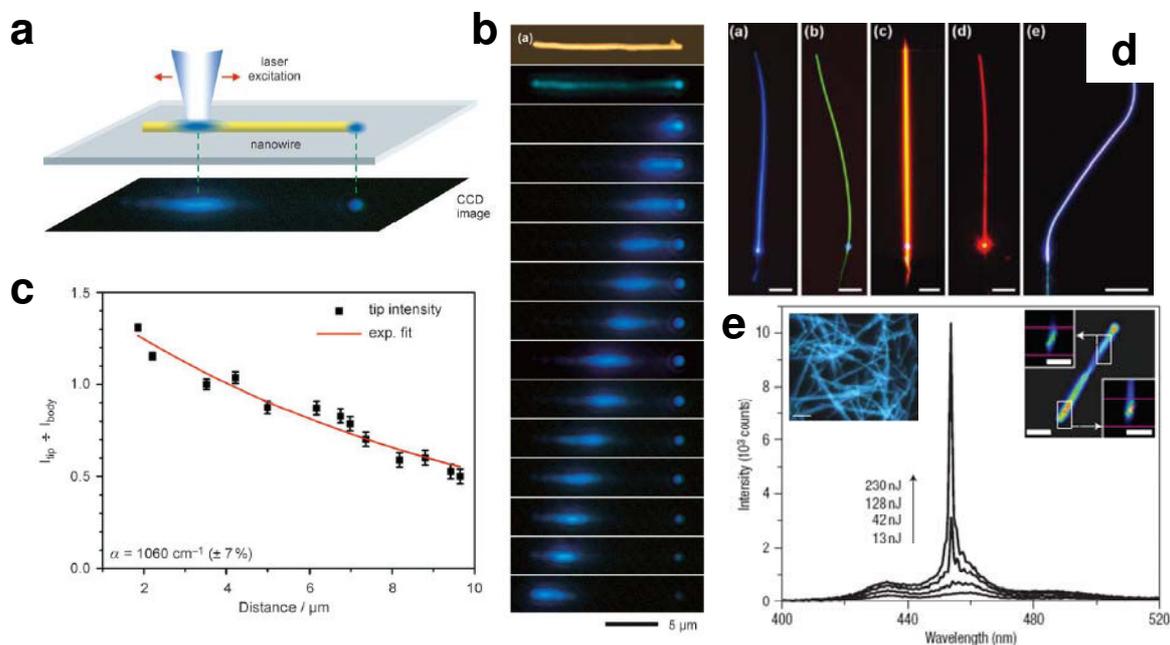
**Figure 1. 22** – (a) Représentation schématique du dispositif électrochromique à base de réseaux de nanotubes de PEDOT.<sup>39</sup> (b) Photographies du dispositif au sein d'une membrane flexible dans son état oxydé (image du haut) et réduit (image du bas).<sup>37</sup> (c) Système électrochromique transparent ( $31 \text{ cm}^2$ ) à base de nanofibres organiques commutant entre 1.1 V (coloration orange) et 0.0 V (coloration bleue). L'image de l'appareil photographique est réfléchi par le dispositif.<sup>227</sup>

**Laser & nanophotonique** – Du fait de leurs facteur de taille appropriés, les nanofibres polymériques sont d'excellents candidats comme guide d'onde dans les dispositifs nanophotoniques<sup>72,73,101,194,228</sup> ainsi que comme micro/nano-cavité pour le développement de laser optiquement pompé.<sup>41,229,230</sup>

La propagation de l'émission de photoluminescence le long des nanofibres de polymères est favorisée grâce à l'indice de réfraction élevé des composés organiques par rapport au milieu environnant (air et substrat). Cependant, pour optimiser le guidage dans ces systèmes, un émetteur présentant un décalage de Stokes important et des nanofibres possédant des surfaces lisses et des extrémités planes sont préférables afin de minimiser respectivement la réabsorption et les diffusions, *i.e.* les pertes de lumière.<sup>72,73</sup> Un guidage de la lumière émise par des nanofils semi-cristallins de PFO, élaborés par méthode *hard template*, a ainsi été démontré (Figure 1.23a-c).<sup>72,73</sup> Pour cela, un nanofil isolé est localement excité, la photoluminescence résultante se propage alors le long de la fibre jusqu'à atteindre une de ses extrémités. Les pertes optiques reportées sont importantes (0.48 dB/ $\mu\text{m}$ ) du fait de la réabsorption, de la diffusion et du couplage entre la fibre et le substrat.<sup>72</sup> Plusieurs guides d'onde optiques à base de nanofibres de divers polymères conjugués obtenus par méthode d'écriture directe en solution ont été étudiés et leur émission induite par excitation lumineuse.<sup>194</sup> Différentes couleurs d'émission sont obtenues et guidées le long des nanostructures, incluant la luminescence blanche, comme illustré sur la Figure 1.23d. On notera que de nombreux développements s'effectuent dans le domaine des dispositifs nanophotoniques intégrés (PICs) à base de micro/nanofibres (MNFs) qui allient des échelles sub-longueur d'onde, une certaine flexibilité, des temps de réponses rapide, et de grandes modulations spectrales.<sup>231,232</sup> Les applications visées sont les communications optiques intégrées, des capteurs optiques ou des dispositifs d'optique non linéaire. Cependant la plus grande partie de ces structures 1D concerne plutôt des microfibres de diamètre de l'ordre de 0.5 à 5  $\mu\text{m}$  à base de polymères inertes (non  $\pi$ -conjugués, ce qui est hors du cadre de cette thèse).

Des effets de microcavités au sein de nanofils isolés de PFO, synthétisés par méthode *hard template*, ont permis la réalisation de lasers optiquement pompés.<sup>41</sup> Les extrémités facettées et la structure semi-cristalline de ces nanofibres engendrent alors une cavité optique cylindrique se comportant comme une cavité Fabry-Pérot. Le spectre d'émission obtenu présente une bande extrêmement étroite quand la fluence de l'excitation dépasse un certain seuil, caractéristique d'un effet laser, comme présenté sur la Figure 1.23e. Une émission laser dans le cas de nanostructures élaborées par filage électrique, à base de colorants au sein d'une

matrice polymérique, a également été reportée.<sup>229</sup> Finalement, on peut citer que des lasers à contre-réaction répartie (*distributed feedback laser* – DFB) réalisés à l'aide de motifs 1D imprimés sur des films minces, à base principalement de PFO et de MEH-PPV, ont été élaborés.<sup>114,233,234</sup>

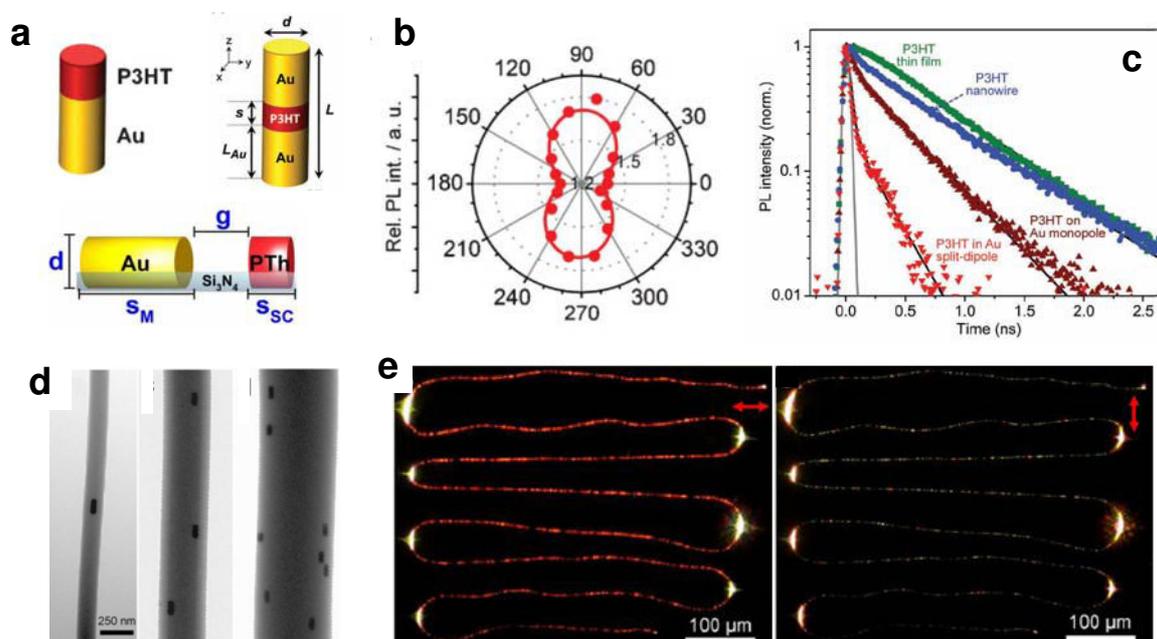


**Figure 1. 23** – (a-c) Guidage de la lumière émise par des nanofils semi-cristallins de PFO, élaborés par méthode *hard template*. (a) Schéma de la méthode de caractérisation. (b) Images AFM (image du haut), de microscopie de fluorescence (deuxième image) et images en couleurs réelles enregistrées lorsque le spot laser est translaté le long de la nanofibre. (c) Intensité de l'émission émanant de l'extrémité de la fibre par rapport à la position excitée.<sup>72</sup> (d) Images de microscopie de photoluminescence (la position du spot laser étant identifiable) de diverses nanofibres émettant dans des gammes de couleurs variées (échelle : 50  $\mu\text{m}$ ).<sup>194</sup> (e) Nanofil isolé de PFO optiquement pompé. Spectre d'émission collecté à l'extrémité d'une nanofibre, l'émission laser apparaissant quand l'énergie de pompe dépasse une certaine valeur seuil. En encart sont présentés une image de microscopie de fluorescence d'un tapis de nanofils de PFO (échelle : 5  $\mu\text{m}$ ) et l'émission d'une fibre isolée pompée à 1.3 nJ (échelle : 2  $\mu\text{m}$ ).<sup>41</sup>

**Photoluminescence et plasmonique** – La résonance des plasmons de surface est exploitée depuis plusieurs années afin d'amplifier les signaux optiques, notamment les signaux Raman (*Surface Enhanced Raman Scattering* - SERS) et les spectres de photoluminescence. Cependant, la compréhension des différentes interactions mise en jeu est difficile puisque l'origine des photons émis n'est généralement pas évidente. En effet, la lumière émise peut provenir à la fois des luminophores et de la résonance des plasmons de surface. Ainsi des concepts récents de plasmophores<sup>235-237</sup> et de plexcitons<sup>238,239</sup> ont été introduits pour considérer les couplages complexes lors de l'émission d'un système métal-luminophores. Les progrès

réalisés dans les synthèses de nanostructures hybrides métal-luminophores permettent des caractérisations fines des interactions et des mécanismes entre processus d'excitation et d'émission.

Dans ce contexte, des nanofibres coaxiales P3MT/Au et Au/P3MT ont été élaborées, par méthodes électrochimiques, pour amplifier les signaux Raman.<sup>62</sup> Ainsi, un rapport d'amplification d'un facteur  $\sim 15$  pour une excitation laser proche de l'énergie des plasmons de surface a été reporté. Un signal de photoluminescence exacerbé est également montré. Des nano-bâtonnets hybrides multi-segmentés ( $\text{\O} \sim 55$  nm) Au-P3HT et Au-P3HT-Au ont été fabriqués par stratégie *hard template* (Figure 1.24a).<sup>60,61</sup> Dans le cas des nano-bâtonnets Au-P3HT, les spectres d'émission, la polarisation par rapport à l'axe du nano-bâtonnet, et les temps de vie d'émission du P3HT au sein de la nanostructure se trouvent modifiés par rapport à des nanofils et des films minces de P3HT non couplés avec de l'or (Figure 1.24b,c).<sup>60</sup> Dans le second cas, pour la structure Au-P3HT-Au, l'amplification de la photoluminescence est spectaculaire, avec un taux d'émission radiatif du P3HT amplifié par un facteur  $\sim 29$ .<sup>61</sup> Dans le cas idéal, la théorie prédit que le taux d'émission radiatif peut être amplifié jusqu'à un facteur  $\sim 550$ .



**Figure 1. 24** – (a) Schéma de différents plasmophores étudiés à base d'or et de P3HT.<sup>60,61,237</sup> (b) Diagramme polaire de l'intensité de PL du P3HT sur monopôle d'or par rapport à l'axe du nano-bâtonnet.<sup>60</sup> (c) Déclin de photoluminescence du P3HT au sein de différentes nanostructures.<sup>60,61</sup> (d) Images TEM de nanofibres de polymères décorées par différentes densités de nano-bâtonnets d'or (le diamètre de fibres est respectivement de 150, 360 et 600 nm). (e) Images en champ sombre des nanofibres en polarisations parallèle (gauche) et perpendiculaire (droite). Les spots lumineux visibles aux courbures de la fibre résultent de lumière diffusée par les nanofibres.<sup>193</sup>

Récemment, l'équipe de C. Mirkin a élaboré, par méthode *template* avec lithographie, un système combinant deux nano-bâtonnets, un d'or et un de P3HT, séparés par un nanogap contrôlé (variant de 0 à 330 nm), comme illustré sur la Figure 1.24a (en bas).<sup>237</sup> En modifiant ainsi la distance entre la nanostructure plasmonique et l'entité fluorescente, une modulation du spectre d'émission du plasmophore a été montrée. Cette architecture se présente alors comme une plateforme permettant de sonder les interactions mises en jeu sur des distances entre 0 et 100 nm. Des nanofibres de polymères décorées par des nano-bâtonnets d'or orientés dans le sens de la fibre ont été réalisées par méthode d'écriture directe en solution.<sup>193</sup> La densité des nano-bâtonnets d'or est mesurée par TEM comme présenté sur la Figure 1.24d. Une forte polarisation le long des nanofibres est observée (Figure 1.24e). Les auteurs démontrent une forte efficacité de l'excitation de la résonance des plasmons de surface avec un rendement de conversion photon-plasmon de 70 % pour un nano-bâtonnet isolé et excité à la longueur d'onde de résonance longitudinale. De plus, un capteur d'humidité a été réalisé avec un temps de réponse de 110 ms pour une puissance optique très faible (500 pW). Ces avancés récentes transposables à de nombreux polymères conjugués et métaux vont permettre l'exploration de mécanismes photophysiques générés par les couplages plasmonique/fluorescence pour de nouvelles générations de dispositifs et d'applications optoélectroniques.

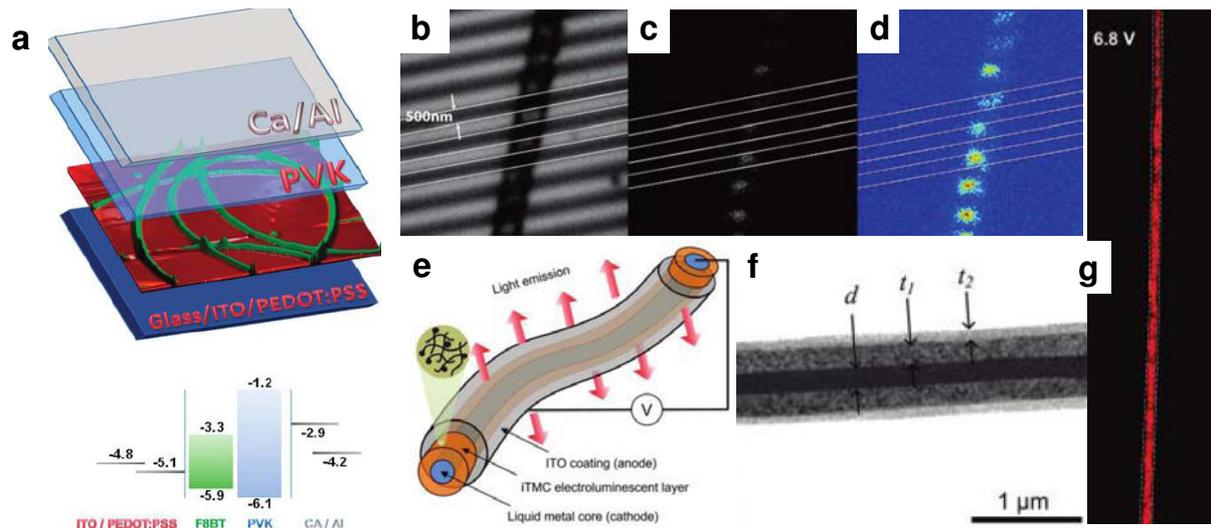
### III.3. Vers la nano-optoélectronique 1D...

Cette partie est dédiée aux dispositifs électroluminescents et de photoconduction à base de nanofibres de polymères. Comme évoqué dans la partie II.5, l'assemblage et la manipulation de nanofibres demeurent très délicats et les contacts électriques nécessaires pour de tels dispositifs sont difficiles à mettre en œuvre. Ainsi, une des barrières majeures est l'inhomogénéité dans l'injection des charges et dans l'émission. Ainsi, il n'existe que peu de publications sur la réalisation et l'étude de l'électroluminescence et de la photoconduction de nanofibres isolées. Une des alternatives proposées par certaines équipes est d'incorporer au cœur de ces dispositifs une couche active constituée d'une matrice contenant des nanofibres ou d'une couche de tapis de nanofibres polymériques.

**Electroluminescence et OLEDs/PLEDs** – Les diodes électroluminescentes organiques/polymérique (OLEDs/PLEDs) basées sur des nanofibres peuvent être envisagées pour la réalisation de sources de lumière aux dimensions nanométriques qui s'avèrent nécessaire pour le développement de dispositifs de microscopie de champ proche sub-

longueur d'onde ou éventuellement comme source de photon unique.<sup>240,241</sup> Un dispositif électroluminescent (EL) à base de nanofibres de F8BT mises en forme par nano-impression présente une PL, mais également une EL, polarisées.<sup>121</sup> Le rapport de polarisation de l'électroluminescence reporté est dans ce cas de  $\sim 11$ . Une nano-OLEDs de 60 nm de diamètre, obtenue par nano-lithographie, et à base de MEH-PPV présente des spectres EL similaires aux spectres PL, et les caractéristiques électriques sont également analogues à celles mesurées sur un film mince de référence.<sup>242</sup> Des dispositifs photoluminescents, électroluminescents et électrochimiluminescents comportant des tapis de nanofils de PFO synthétisés par méthode *hard template* ont été reportés.<sup>68</sup> L'émission engendrée sous excitation optique, électrique ou électrochimique, présente un comportement similaire indiquant qu'une même espèce émissive est mise en jeu dans chacun des cas : elle est attribuée à un exciton singulet dans la phase  $\beta$  du PFO. Dans une autre étude, l'électroluminescence d'un tapis de nanofibres de polymère conjugué élaboré par filage électrique a été reportée (Figure 1.25a).<sup>98</sup> Les nanofibres à base de F8BT:PEO ainsi réalisées offrent une luminance de  $2300 \text{ cd/m}^2$  à 6 V. Un nanofil isolé à base d'un complexe de ruthénium incorporé dans une matrice de PEO, synthétisé par *electrospinning*, a été étudié sous champ électrique.<sup>103</sup> Pour cela, la nanofibre est déposée sur un réseau d'électrodes d'or comme illustré sur la Figure 1.25b-d. Une émission centrée vers 600 nm, à partir d'une aire de  $240 \times 325 \text{ nm}^2$ , a été détectée *via* une caméra CCD sous 3.2 V, et directement à l'œil sous 4 V, démontrant la réalisation d'une nano-source ponctuelle à partir de nanofibres. Plus récemment, une nano-OLED formée d'une unique nanofibre coaxiale composée de trois couches (cathode – couche EL - anode) a été conçue par procédés de filage électrique (Figure 1.25e-g).<sup>104</sup> L'électroluminescence de la fibre peut être détectée par une caméra CCD sous polarisation de 4.2 V, et est observée directement à l'œil à 5.6 V sous atmosphère contrôlée ( $\text{N}_2$ ). Le rendement (EQE) reporté est de 0.277 % correspondant à une luminance de  $23 \text{ cd/m}^2$ . De plus, cette nanostructure coaxiale est auto-supportée, ne nécessitant pas le recourt à un substrat physique.

On peut enfin mentionner que des nanofibres polymériques à base de PEDOT, PPV ou PPy synthétisées par polymérisation électrochimique ou méthode CVD au sein d'une membrane d'alumine ont été utilisées comme nano-pointes émettrices à effet de champs.<sup>58,243</sup> Par exemple, un champ seuil de 3.5-4 V/ $\mu\text{m}$  a été observé pour des nanofibres de PPy.

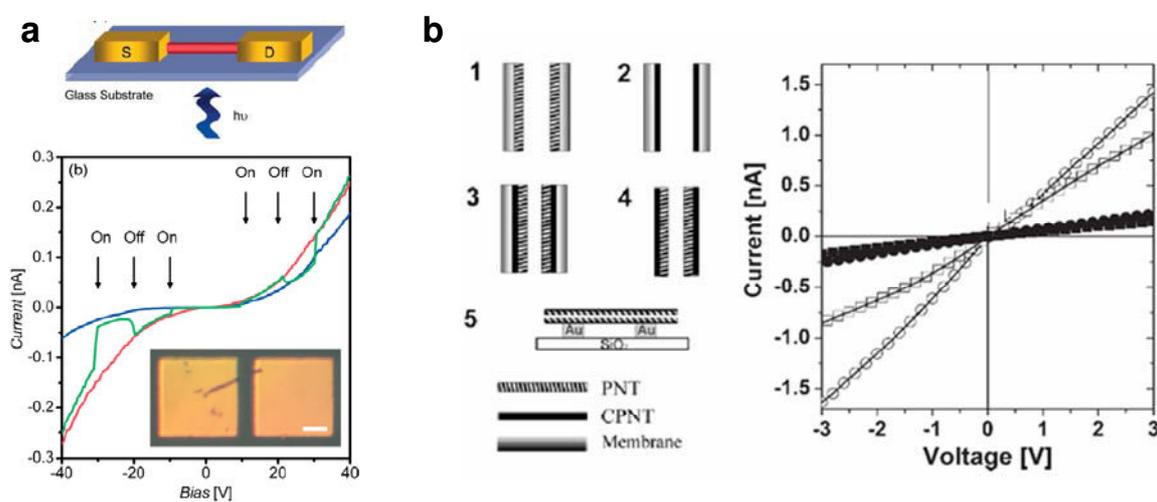


**Figure 1. 25** – (a) Représentation schématique de la structure d’une OLEDs à base d’un tapis de nanofibres F8BT:PEO, et diagramme des niveaux d’énergie correspondant.<sup>98</sup> (b-d) Electroluminescence d’une nanofibre isolée à base de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} (\text{PF}_6^-)_2$  au sein d’une matrice de PEO. (b) Image en champ clair de la fibre croisant le réseau d’électrode d’or (gap de 500 nm entre les électrodes). (c) Emission de la fibre sous 4 V. (d) Image en fausse couleurs de (c).<sup>103</sup> (e-g) Nanofibre coaxiale tri-couche basée sur la même couche active que (b-d) et élaborée par filage électrique. (e, f) Schéma et image MET de la nanostructure coaxiale. (g) Emission à partir d’une fibre isolée sous tension de 6.8 V.<sup>104</sup>

**Photoconductivité & photovoltaïque** – Les nanostructures polymériques destinées à la photoconduction se présentent comme des plateformes idéales pour le développement de photodétecteurs, de phototransistors et de dispositifs photovoltaïques. La photoconductivité d’un matériau survient si la conductivité électrique sous illumination est amplifiée par rapport à la conductivité sans illumination. Ce phénomène permet en outre d’étudier divers mécanismes photoélectriques tels que la photo-génération de charge, la dynamique des porteurs et la nature des contacts électriques. Des études sur la photoconductivité de nanofibres isolées de F8T2 produites par méthode *hard template* ont été reportées.<sup>40</sup> Sous tension de 40 V, des mesures électriques avec et sans illumination continue (excitation à 405 nm pour une densité de puissance de 40 W/cm<sup>2</sup>) ainsi que par une illumination intermittente montrent un caractère réversible du photocourant (Figure 1.26a). Une sensibilité (définie par :  $R_{\text{res}} = I_{\text{ph}} / [\text{flux énergétique}]$ ) de 0.4 mA/W est reportée, sensibilité comparable à celle publiée pour des nanofils de semi-conducteurs inorganiques à base de InP et ZnO. Une autre équipe a mis en évidence les propriétés de photoconduction de nanofils coaxiaux combinant un cœur de PPV et une gaine de carbone obtenue par carbonisation du PPV, comme présenté sur la Figure 1.26b.<sup>244</sup> La photoconduction des nanofibres de PPV seule étant trop faible (non

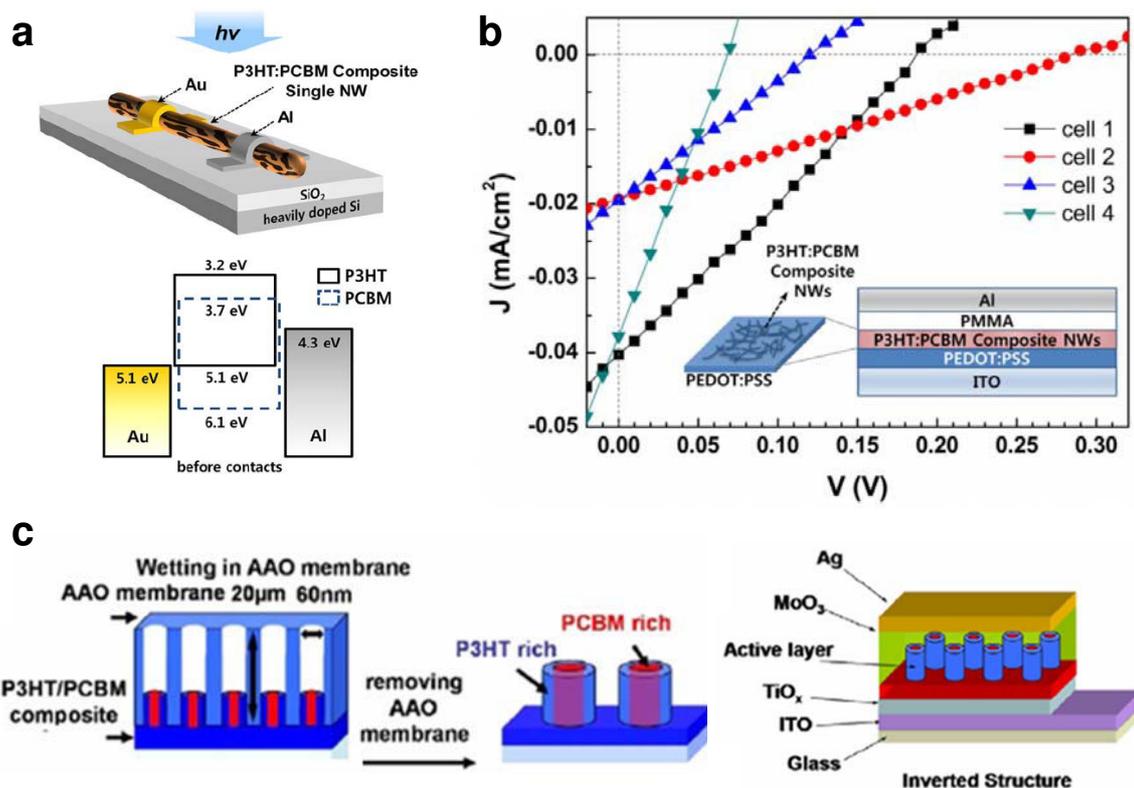
mesurable), la géométrie coaxiale permet de bénéficier de la gaine de carbone afin d'amplifier la séparation des paires excitoniques photogénérées. Ainsi, sous illumination (lampe à xénon), la conduction des nanofibres coaxiales est 6 à 10 fois plus importante que la conduction mesurée dans le noir. Des nanofibres composites P3HT/PCBM isolées obtenues par méthode d'imprégnation présentent également un plus fort photocourant sous illumination (Figure 1.27a).<sup>245</sup>

Les propriétés photovoltaïques d'un tapis de nanofibres composites P3HT/PCBM ont aussi été étudiées et un rendement de conversion (PCE) de 0.14 % a été reporté (Figure 1.27b). Par une méthode de synthèse analogue, des nanofibres composites polymère conjugués/nanotube de carbone ont été élaborées.<sup>66</sup> Il est démontré par des mesures spectroscopiques et des calculs DFT que le nano-confinement produit un alignement des nanotubes de carbone et des chaînes de polymère parallèlement à l'axe des pores. La dissociation des excitons en porteurs de charges au sein des nanotubes de carbone mono-paroi amplifie le photocourant de quatre ordres de grandeurs. Des nanofils hybrides multi-segmentés CdS-PPy, élaborés par synthèse électrochimique au sein de membranes d'alumine et présentant des diamètres de 200-400 nm, montrent également des photocourants exaltés sous illumination, et leurs propriétés photovoltaïques sont caractérisées par un rendement de conversion de 0.018 % (excitation sous une densité de puissance de  $6.05 \text{ mW/cm}^2$ ).<sup>57,59</sup>



**Figure 1. 26 – (a)** (en haut) Illustration schématique d'un dispositif de photoconduction à base d'un nanofils de F8T2. (en bas) Caractéristiques I-V du nanofils sans éclairnement (courbe bleue) et sous illumination à 405 nm (courbe rouge). Le caractère réversible du photocourant est montré par une illumination intermittente (courbe verte). En encart est présentée une photographie du dispositif (échelle : 10  $\mu\text{m}$ ).<sup>40</sup> **(b)** (à gauche) Préparation de la structure coaxiale combinant un cœur de PPV (PNT) et une gaine de PPV carbonisé (CPNT) déposés sur des électrodes d'or. (à droite) Courbes I-V du système coaxial avec éclairnement (courbe blanche) et sans éclairnement (courbe noire).<sup>244</sup>

Le photovoltaïque organique (OPV) à base de polymères conjugués est prometteur au vu des faibles coûts, des larges surfaces et de la légèreté (flexibilité) potentiels des dispositifs. Plusieurs revues récentes recensent l'abondante littérature sur les dispositifs OPVs notamment à base de polymère conjugués.<sup>136,137,246,247</sup> Généralement sous forme de couches minces, cela sort du cadre de ce travail. On retiendra cependant que plusieurs équipes se sont inspirées du système le plus étudié P3HT/PCBM le mettant ainsi sous forme de nanostructures unidimensionnelles. Ces travaux sont basés sur la réalisation de dispositifs à hétérojonction en volume (HJV ou *bulk heterojunction*) bénéficiant ainsi du facteur de forme des nanofibres polymériques qui permet de multiplier les zones inter-faciales et de réduire les pertes par recombinaison des excitons photogénérés. Ainsi, divers travaux relatent l'utilisation de tapis de nanofibres de P3AT, synthétisés par auto-assemblage en solution, combinés avec des dérivés de fullerène pour l'élaboration de cellules solaires (le principe général de ces cellules est schématisé en encart de la Figure 1.27b).<sup>138-145,245,248</sup> Des dispositifs photovoltaïques à base de nanofibres de P3BT ont ainsi permis d'améliorer d'un ordre de grandeur le rendement de conversion photovoltaïque (> 3.5 % PCE) par rapport à un dispositif conventionnel sous forme de film mince.<sup>139,140,145</sup> Dans le cas de l'utilisation de fibres de P3HT, les performances restent comparables à un système conventionnel.<sup>138,141,143</sup> Dans tous les cas, des analyses des nanostructures notamment par microscopies à force atomique (par méthode c-AFM & pc-AFM), montrent une corrélation directe entre l'évolution du réseau de nanofibres et les performances du dispositif.<sup>145,248</sup> D'autres dispositifs similaires à base de motifs 1D imprimés sur film mince ont également été élaborés par méthode lithographique.<sup>123-125</sup> Plus récemment, des travaux reportent des cellules solaires à base de nano-bâtonnets polymériques coaxiaux. La cellule solaire à hétérojonction de volume inversé repose sur une structure cœur-gaine PCBM/P3HT fabriquée à l'aide d'une membrane d'alumine (Figure 1.27c).<sup>249,250</sup> Un rendement de conversion photovoltaïque de 2.0 % est ainsi atteint. Ce dispositif présente des transports de charge et des rendements quantiques internes et externes bien supérieurs au dispositif conventionnel correspondant. De plus, une amélioration des performances peut être obtenue en modifiant le facteur de forme des nano-bâtonnets ainsi qu'en effectuant des recuits. Des dispositifs photovoltaïques organiques à base de fibres macroscopiques multicouches ont récemment été introduits comme une alternative aux cellules solaires planaires.<sup>251-254</sup> Le diamètre externe de ces fibres étant de l'ordre du millimètre, ces travaux ne sont pas développés ici. Néanmoins on notera que dans ces dispositifs les dimensions de certaines couches sont de l'ordre de la dizaine à la centaine de nanomètres.



**Figure 1. 27** – (a) Schéma du nano-système de photoconduction avec électrodes d’or et d’aluminium reposant sur une nanofibre composite P3HT/PCBM. Le diagramme de bande d’énergie du système est également reporté. (b) Courbes I-V de la cellule solaire schématisée en encart et reposant sur un tapis de nanofibres composites P3HT/PCBM.<sup>245</sup> (c) Schéma de la réalisation d’une cellule solaire à hétérojonction de volume inversé composée d’une structure cœur-gaine PCBM/P3HT fabriquée à l’aide d’une membrane d’alumine.<sup>249,250</sup>

## **Conclusion**

Cet état de l'art sur les nanostructures luminescentes, hormis la partie I, a été volontairement restreint aux nanostructures à base de polymère conjugué et à géométrie unidimensionnelle. On aura noté que parmi la quantité importante de travaux résumés ici, la majorité a été effectuée au cours de la dernière décennie. Ceci illustre la percée prometteuse de ces systèmes qui concernent de nombreuses technologies. Un grand nombre de ces travaux portent sur la synthèse de ces nanofibres avec une diversité dans les stratégies de synthèse amenant à des morphologies de plus en plus complexes. Cette diversité peut être un atout pour passer du nano-objet au nano-système, au regard du cahier des charges de l'application visée quand on sait que la structure (supra)moléculaire - à l'origine des propriétés - dépend de la méthode de synthèse. On peut également remarquer que relativement peu d'articles étudient en détails les propriétés, en particulier les effets de petites tailles, mais identifient déjà le potentiel pour telle ou telle application. Cependant, le développement de ces nouveaux matériaux est loin d'être achevé et de nombreux verrous restent à lever pour rendre réalistes les diverses applications envisagées.

---

## Bibliographie

1. Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3rd ed.; Springer: 2006.
2. Valeur, B., *Molecular Fluorescence, Principles and Applications*. 1st ed.; Wiley-VCH: 2002.
3. Moliton, A., *Electronique Et Optoélectronique Organiques*. 1st ed.; Springer: 2011.
4. Cagnac, B.; Pebay-Peyroula, J.-C., *Physique Atomique*. Dunod: 1971.
5. Speiser, S. Photophysics and Mechanisms of Intramolecular Electronic Energy Transfer in Bichromophoric Molecular Systems: Solution and Supersonic Jet Studies. *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 1953-1976.
6. Galanin, M. D. *Sov. Phys. JETP* **1955**, *1*, 317.
7. Forster, T. Transfer Mechanisms of Electronic Excitation. *Discuss. Faraday Soc.* **1959**, *27*, 7-17.
8. Dexter, D. L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. *The Journal of Chemical Physics* **1953**, *21*, 836-850.
9. Lin, S. H. On the Theory of Non-Radiative Transfer of Electronic Excitation. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* **1973**, *335*, 51-66.
10. Lin, S. H. *Mol. Phys.* **1971**, *21*.
11. Lin, S. H.; Xiao, W. Z.; Dietz, W. Generalized Forster-Dexter Theory of Photoinduced Intramolecular Energy Transfer. *Physical Review E* **1993**, *47*, 3698-3706.
12. Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (Ch). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1977**, 578-580.
13. [Http://www.orgworld.de](http://www.orgworld.de).
14. Peierls, R. E., *Quantum Theory of Solids*. Oxford University Press: 1955.
15. Massuyeau, F. Etudes Photophysiques D'un Polymère Conjugué Nanostructuré: Du Film Nanocomposite À La Nanofibre. Université de Nantes, Nantes, **2008**.
16. Sève, R., *Science De La Couleur : Aspects Physiques Et Perceptifs*. Chalagam Edition: 2009.
17. Elias, M.; Lafait, J., *La Couleur: Lumière, Vision Et Matériaux*. Belin: 2006.
18. Kowaliski, P., *Vision Et Mesure De La Couleur*. Masson: 1990.
19. [Http://www.cie.co.at](http://www.cie.co.at).
20. Long, Y.-Z.; Li, M.-M.; Gu, C.; Wan, M.; Duvail, J.-L.; Liu, Z.; Fan, Z. Recent Advances in Synthesis, Physical Properties and Applications of Conducting Polymer Nanotubes and Nanofibers. *Progress in Polymer Science* **2011**, *36*, 1415-1442.
21. Martin, C. R. Template Synthesis of Electronically Conductive Polymer Nanostructures. *Accounts of Chemical Research* **1995**, *28*, 61-68.
22. Kim, F. S.; Ren, G.; Jenekhe, S. A. One-Dimensional Nanostructures of  $\pi$ -Conjugated Molecular Systems: Assembly, Properties, and Applications from Photovoltaics, Sensors, and Nanophotonics to Nanoelectronics. *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 682-732.
23. Law, M.; Goldberger, J.; Yang, P. Semiconductor Nanowires and Nanotubes. *Annual Review of Materials Research* **2004**, *34*, 83-122.
24. Yuan, J.; Muller, A. H. E. One-Dimensional Organic-Inorganic Hybrid Nanomaterials. *Polymer* **2010**, *51*, 4015-4036.
25. Lu, X.; Zhang, W.; Wang, C.; Wen, T.-C.; Wei, Y. One-Dimensional Conducting Polymer Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications. *Progress in Polymer Science* **2011**, *36*, 671-712.
26. Cai, Z.; Martin, C. R. Electronically Conductive Polymer Fibers with Mesoscopic Diameters Show Enhanced Electronic Conductivities. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 4138-4139.
27. Martin, C. R. Nanomaterials: A Membrane-Based Synthetic Approach. *Science* **1994**, *266*, 1961-1966.
28. Nguyen, T.-Q.; Wu, J.; Doan, V.; Schwartz, B. J.; Tolbert, S. H. Control of Energy Transfer in Oriented Conjugated Polymer-Mesoporous Silica Composites. *Science* **2000**, *288*, 652-656.

29. Jang, J.; Lim, B.; Lee, J.; Hyeon, T. Fabrication of a Novel Polypyrrole/Poly(Methyl Methacrylate) Coaxial Nanocable Using Mesoporous Silica as a Nanoreactor. *Chemical Communications* **2001**, 0, 83-84.
30. Wu, C.-G.; Bein, T. Polyaniline Wires in Oxidant-Containing Mesoporous Channel Hosts. *Chemistry of Materials* **1994**, 6, 1109-1112.
31. Wu, C.-G.; Bein, T. Conducting Polyaniline Filaments in a Mesoporous Channel Host. *Science* **1994**, 264, 1757-1759.
32. Ferain, E.; Legras, R. Track-Etch Templates Designed for Micro- and Nanofabrication. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2003**, 208, 115-122.
33. Dauginet-De Pra, L.; Ferain, E.; Legras, R.; Demoustier-Champagne, S. Fabrication of a New Generation of Track-Etched Templates and Their Use for the Synthesis of Metallic and Organic Nanostructures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2002**, 196, 81-88.
34. Demoustier-Champagne, S.; Duchet, J.; Legras, R. Chemical and Electrochemical Synthesis of Polypyrrole Nanotubules. *Synthetic Metals* **1999**, 101, 20-21.
35. Massuyeau, F.; Duvail, J. L.; Athalin, H.; Lorcy, J. M.; Lefrant, S.; Wery, J.; Faulques, E. Elaboration of Conjugated Polymer Nanowires and Nanotubes for Tunable Photoluminescence Properties. *Nanotechnology* **2009**, 20, 155701.
36. Menon, V. P.; Lei, J.; Martin, C. R. Investigation of Molecular and Supermolecular Structure in Template-Synthesized Polypyrrole Tubules and Fibrils. *Chemistry of Materials* **1996**, 8, 2382-2390.
37. Cho, S. I.; Choi, D. H.; Kim, S.-H.; Lee, S. B. Electrochemical Synthesis and Fast Electrochromics of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Nanotubes in Flexible Substrate. *Chemistry of Materials* **2005**, 17, 4564-4566.
38. Masuda, H.; Fukuda, K. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. *Science* **1995**, 268, 1466-1468.
39. Cho, S. I.; Kwon, W. J.; Choi, S. J.; Kim, P.; Park, S. A.; Kim, J.; Son, S. J.; Xiao, R.; Kim, S. H.; Lee, S. B. Nanotube-Based Ultrafast Electrochromic Display. *Advanced Materials* **2005**, 17, 171-175.
40. O'Brien, G. A.; Quinn, A. J.; Tanner, D. A.; Redmond, G. A Single Polymer Nanowire Photodetector. *Advanced Materials* **2006**, 18, 2379-2383.
41. O'Carroll, D.; Lieberwirth, I.; Redmond, G. Microcavity Effects and Optically Pumped Lasing in Single Conjugated Polymer Nanowires. *Nat Nano* **2007**, 2, 180-184.
42. Park, D. H.; Hong, Y. K.; Cho, E. H.; Kim, M. S.; Kim, D.-C.; Bang, J.; Kim, J.; Joo, J. Light-Emitting Color Barcode Nanowires Using Polymers: Nanoscale Optical Characteristics. *ACS Nano* **2010**, 4, 5155-5162.
43. Al-Kaysi, R. O.; Ghaddar, T. H.; Guirado, G. Fabrication of One-Dimensional Organic Nanostructures Using Anodic Aluminum Oxide Templates. *J. Nanomaterials* **2009**, 2009, 1-14.
44. Meng, G.; Jung, Y. J.; Cao, A.; Vajtai, R.; Ajayan, P. M. Controlled Fabrication of Hierarchically Branched Nanopores, Nanotubes, and Nanowires. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2005**, 102, 7074-7078.
45. Steinhart, M.; Wendorff, J. H.; Greiner, A.; Wehrspohn, R. B.; Nielsch, K.; Schilling, J.; Choi, J.; Gosele, U. Polymer Nanotubes by Wetting of Ordered Porous Templates. *Science* **2002**, 296, 1997.
46. Cao, G.; Liu, D. Template-Based Synthesis of Nanorod, Nanowire, and Nanotube Arrays. *Advances in Colloid and Interface Science* **2008**, 136, 45-64.
47. Duvail, J. L.; Demoustier-Champagne, S., Nanofils Et Nanotubes Par Stratégies Template. In *Les Nanosciences : Volume 2 Nanomatériaux Et Nanochimie*, 2ème ed.; 2012 ; Chap. 16.
48. Duvail, J. L.; Garreau, A. Nanofils Et Nanotubes De Polymères : Élaboration Par Stratégie Template, Propriétés, Applications. *Observatoire des Micro et Nanotechnologies - OMNT* **2012**, N°53, 27-35.

49. Piraux, L.; Encinas, A.; Vila, L.; Matéfi-Tempfli, S.; Matéfi-Tempfli, M.; Darques, M.; Elhoussine, F.; Michotte, S. Magnetic and Superconducting Nanowires. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2005**, *5*, 372-389.
  50. Schonenberger, C.; van der Zande, B. M. I.; Fokkink, L. G. J.; Henny, M.; Schmid, C.; Kruger, M.; Bachtold, A.; Huber, R.; Birk, H.; Staufer, U. Template Synthesis of Nanowires in Porous Polycarbonate Membranes: Electrochemistry and Morphology. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 5497-5505.
  51. Mallet, J.; Molinari, M.; Martineau, F.; Delavoie, F.; Fricoteaux, P.; Troyon, M. Growth of Silicon Nanowires of Controlled Diameters by Electrodeposition in Ionic Liquid at Room Temperature. *Nano Letters* **2008**, *8*, 3468-3474.
  52. Xu, D.; Xu, Y.; Chen, D.; Guo, G.; Gui, L.; Tang, Y. Preparation of Cds Single-Crystal Nanowires by Electrochemically Induced Deposition. *Advanced Materials* **2000**, *12*, 520-522.
  53. Jin, C.; Zhang, G.; Qian, T.; Li, X.; Yao, Z. Large-Area Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Nanowire Arrays. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 1430-1432.
  54. Bae, C.; Yoo, H.; Kim, S.; Lee, K.; Kim, J.; Sung, M. M.; Shin, H. Template-Directed Synthesis of Oxide Nanotubes: Fabrication, Characterization, and Applications *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 756-767.
  55. Granström, M.; Inganäs, O. Electrically Conductive Polymer Fibres with Mesoscopic Diameters: 1. Studies of Structure and Electrical Properties. *Polymer* **1995**, *36*, 2867-2872.
  56. Hurst, S. J.; Payne, E. K.; Qin, L.; Mirkin, C. A. Multisegmented One-Dimensional Nanorods Prepared by Hard-Template Synthetic Methods. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 2672-2692.
  57. Guo, Y.; Tang, Q.; Liu, H.; Zhang, Y.; Li, Y.; Hu, W.; Wang, S.; Zhu, D. Light-Controlled Organic/Inorganic P-N Junction Nanowires. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 9198-9199.
  58. Guo, Y.; Liu, H.; Li, Y.; Li, G.; Zhao, Y.; Song, Y.; Li, Y. Controlled Core-Shell Structure for Efficiently Enhancing Field-Emission Properties of Organic-Inorganic Hybrid Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 12669-12673.
  59. Guo, Y.; Zhang, Y.; Liu, H.; Lai, S.-W.; Li, Y.; Li, Y.; Hu, W.; Wang, S.; Che, C.-M.; Zhu, D. Assembled Organic/Inorganic P-N Junction Interface and Photovoltaic Cell on a Single Nanowire. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1*, 327-330.
  60. O'Carroll, D. M.; Hofmann, C. E.; Atwater, H. A. Conjugated Polymer/Metal Nanowire Heterostructure Plasmonic Antennas. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 1223-1227.
  61. O'Carroll, D. M.; Fakonas, J. S.; Callahan, D. M.; Schierhorn, M.; Atwater, H. A. Metal-Polymer-Metal Split-Dipole Nanoantennas. *Advanced Materials* **2012**, *24*, 136-142.
  62. Park, S. H.; Park, D. H.; Hong, Y. K.; Lee, S. H.; Kim, D.-C.; Dhakal, K. P.; Joo, J.; Kim, J. Plasmon-Enhanced Raman Scattering of Coaxial Hybrid Nanowires Made with Light-Emitting Polymer and Gold. *Journal of Raman Spectroscopy* **2012**, *43*, 965-970.
  63. Lorcy, J. M. Étude De Nanofils Coaxiaux De Coeur Nickel Et Gaine PPV Pour La Manipulation Magnétique D'objets Luminescents. Université De Nantes, Nantes, **2009**.
  64. Steinhart, M.; Wendorff, J. H.; Wehrspohn, R. B. Nanotubes À La Carte: Wetting of Porous Templates. *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 1171-1176.
  65. Steinhart, M.; Wehrspohn, R. B.; Gösele, U.; Wendorff, J. H. Nanotubes by Template Wetting: A Modular Assembly System. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 1334-1344.
  66. Massuyeau, F.; Zhao, Y.; Mel, A.; Yaya, A.; Geschier, F.; Gautron, E.; Lefrant, S.; Mevellec, J.; Ewels, C.; Hsu, C.-S.; Faulques, E.; Wéry, J.; Duvail, J. Improved Photoconductive Properties of Composite Nanofibers Based on Aligned Conjugated Polymer and Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Research* **2013**, *6*, 1-10.
  67. Lorcy, J. M.; Massuyeau, F.; Moreau, P.; Chauvet, O.; Faulques, E.; Wery, J.; Duvail, J. L. Coaxial Nickel/Poly(P-Phenylene Vinylene) Nanowires as Luminescent Building Blocks Manipulated Magnetically. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 405601.
  68. O'Carroll, D.; Iacopino, D.; O'Riordan, A.; Lovera, P.; O'Connor, E.; O'Brien, G.; Redmond, G. Poly(9,9-Diethylfluorene) Nanowires with Pronounced Beta-Phase Morphology: Synthesis, Characterization, and Optical Properties. *Advanced Materials* **2008**, *20*, 42-48.
-

69. O'Carroll, D.; Iacopino, D.; Redmond, G. Luminescent Conjugated Polymer Nanowire Y-Junctions with on-Branch Molecular Anisotropy. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 1160-1165.
70. Takahashi, K.; Wang, Y.; Lee, K.; Cao, G. Fabrication and Li<sup>+</sup> - Intercalation Properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> Composite Nanorod Arrays. *Applied Physics A* **2006**, *82*, 27-31.
71. O' Carroll, D.; Irwin, J.; Tanner, D. A.; Redmond, G. Polyfluorene Nanowires with Pronounced Axial Texturing Prepared by Melt-Assisted Template Wetting. *Materials Science and Engineering: B* **2008**, *147*, 298-302.
72. O'Carroll, D.; Lieberwirth, I.; Redmond, G. Melt-Processed Polyfluorene Nanowires as Active Waveguides. *Small* **2007**, *3*, 1178-1183.
73. O'Carroll, D.; Redmond, G. Polyfluorene Nanowire Active Waveguides as Sub-Wavelength Polarized Light Sources. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2008**, *40*, 2468-2473.
74. Jang, J.; Oh, J. H. A Facile Synthesis of Polypyrrole Nanotubes Using a Template-Mediated Vapor Deposition Polymerization and the Conversion to Carbon Nanotubes. *Chem. Commun.* **2004**, 882-883.
75. Kim, K.; Jin, J.-I. Preparation of Ppv Nanotubes and Nanorods and Carbonized Products Derived Therefrom. *Nano Letters* **2001**, *1*, 631-636.
76. Li, W. Z.; Xie, S. S.; Qian, L. X.; Chang, B. H.; Zou, B. S.; Zhou, W. Y.; Zhao, R. A.; Wang, G. Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes. *Science* **1996**, *274*, 1701-1703.
77. Sui, Y. C.; Cui, B. Z.; Guardian, R.; Acosta, D. R.; Martinez, L.; Perez, R. Growth of Carbon Nanotubes and Nanofibres in Porous Anodic Alumina Film. *Carbon* **2002**, *40*, 1011-1016.
78. Xiong, S.; Wang, Q.; Xia, H. Preparation of Polyaniline Nanotubes Array Based on Anodic Aluminum Oxide Template. *Materials Research Bulletin* **2004**, *39*, 1569-1580.
79. Formhals, A. Process and Apparatus for Preparing Artificial Threads. *U.S. Patent* **1934**, *1,975,504*.
80. Formhals, A. Production of Artificial Fibers from Fiber Forming Liquids. *U.S. Patent* **1943**, *2,323,025*
81. Baumgarten, P. K. Electrostatic Spinning of Acrylic Microfibers. *Journal of Colloid and Interface Science* **1971**, *36*, 71-79.
82. Norris, I. D.; Shaker, M. M.; Ko, F. K.; MacDiarmid, A. G. Electrostatic Fabrication of Ultrafine Conducting Fibers: Polyaniline/Polyethylene Oxide Blends. *Synthetic Metals* **2000**, *114*, 109-114.
83. MacDiarmid, A. G. 'Synthetic Metals': A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 2581-2590.
84. Darrell, H. R.; Iksoo, C. Nanometre Diameter Fibres of Polymer, Produced by Electrospinning. *Nanotechnology* **1996**, *7*, 216.
85. Frenot, A.; Chronakis, I. S. Polymer Nanofibers Assembled by Electrospinning. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2003**, *8*, 64-75.
86. Li, D.; Xia, Y. Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel? *Advanced Materials* **2004**, *16*, 1151-1170.
87. Greiner, A.; Wendorff, J. H. Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 5670-5703.
88. Reneker, D. H.; Yarin, A. L.; Fong, H.; Koombhongse, S. Bending Instability of Electrically Charged Liquid Jets of Polymer Solutions in Electrospinning. *Journal of Applied Physics* **2000**, *87*, 4531-4547.
89. Xin, Y.; Huang, Z.; Li, W.; Jiang, Z.; Tong, Y.; Wang, C. Core-Sheath Functional Polymer Nanofibers Prepared by Co-Electrospinning. *European Polymer Journal* **2008**, *44*, 1040-1045.
90. Deitzel, J. M.; Kleinmeyer, J.; Harris, D.; Beck Tan, N. C. The Effect of Processing Variables on the Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles. *Polymer* **2001**, *42*, 261-272.
91. Yangxin, Z.; Marcus, F.; James, H.; Cristian, S.; Johnson, A. T.; Nicholas, J. P.; MacDiarmid, A. G. Fabrication and Electrical Characterization of Polyaniline-Based Nanofibers with Diameter Below 30 Nm. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 3800-3802.
92. MacDiarmid, A. G.; Jones Jr, W. E.; Norris, I. D.; Gao, J.; Johnson Jr, A. T.; Pinto, N. J.; Hone, J.; Han, B.; Ko, F. K.; Okuzaki, H.; Llaguno, M. Electrostatically-Generated Nanofibers of Electronic Polymers. *Synthetic Metals* **2001**, *119*, 27-30.

93. Pinto, N. J.; Johnson, A. T.; MacDiarmid, A. G.; Mueller, C. H.; Theofylaktos, N.; Robinson, D. C.; Miranda, F. A. Electrospun Polyaniline/Polyethylene Oxide Nanofiber Field-Effect Transistor. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 4244-4246.
  94. Li, D.; Babel, A.; Jenekhe, S. A.; Xia, Y. Nanofibers of Conjugated Polymers Prepared by Electrospinning with a Two-Capillary Spinneret. *Advanced Materials* **2004**, *16*, 2062-2066.
  95. Babel, A.; Li, D.; Xia, Y.; Jenekhe, S. A. Electrospun Nanofibers of Blends of Conjugated Polymers: Morphology, Optical Properties, and Field-Effect Transistors. *Macromolecules* **2005**, *38*, 4705-4711.
  96. Zhu, Z.; Zhang, L.; Smith, S.; Fong, H.; Sun, Y.; Gosztola, D. Fluorescence Studies of Electrospun MeH-Ppv/Peo Nanofibers. *Synthetic Metals* **2009**, *159*, 1454-1459.
  97. Kuo, C.-C.; Lin, C.-H.; Chen, W.-C. Morphology and Photophysical Properties of Light-Emitting Electrospun Nanofibers Prepared from Poly(Fluorene) Derivative/PMMA Blends. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6959-6966.
  98. Vohra, V.; Giovanella, U.; Tubino, R.; Murata, H.; Botta, C. Electroluminescence from Conjugated Polymer Electrospun Nanofibers in Solution Processable Organic Light-Emitting Diodes. *ACS Nano* **2011**, *5*, 5572-5578.
  99. Kwak, G.; Fukao, S.; Fujiki, M.; Sakaguchi, T.; Masuda, T. Nanoporous, Honeycomb-Structured Network Fibers Spun from Semiflexible, Ultrahigh Molecular Weight, Disubstituted Aromatic Polyacetylenes: Superhierarchical Structure and Unique Optical Anisotropy. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 5537-5542.
  100. Bianco, A.; Bertarelli, C.; Frisk, S.; Rabolt, J. F.; Gallazzi, M. C.; Zerbi, G. Electrospun Polyalkylthiophene/Polyethyleneoxide Fibers: Optical Characterization. *Synthetic Metals* **2007**, *157*, 276-281.
  101. Di Benedetto, F.; Camposeo, A.; Pagliara, S.; Mele, E.; Persano, L.; Stabile, R.; Cingolani, R.; Pisignano, D. Patterning of Light-Emitting Conjugated Polymer Nanofibers. *Nat Nano* **2008**, *3*, 614-619.
  102. Stefano, P.; Andrea, C.; Elisa, M.; Luana, P.; Roberto, C.; Dario, P. Enhancement of Light Polarization from Electrospun Polymer Fibers by Room Temperature Nanoimprint Lithography. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 215304.
  103. Moran-Mirabal, J. M.; Slinker, J. D.; DeFranco, J. A.; Verbridge, S. S.; Ilic, R.; Flores-Torres, S.; Abruña, H.; Malliaras, G. G.; Craighead, H. G. Electrospun Light-Emitting Nanofibers. *Nano Letters* **2007**, *7*, 458-463.
  104. Yang, H.; Lightner, C. R.; Dong, L. Light-Emitting Coaxial Nanofibers. *ACS Nano* **2012**, *6*, 622-628.
  105. Wang, C.; Yan, E.; Huang, Z.; Zhao, Q.; Xin, Y. Fabrication of Highly Photoluminescent TiO<sub>2</sub>/PPV Hybrid Nanoparticle-Polymer Fibers by Electrospinning. *Macromolecular Rapid Communications* **2007**, *28*, 205-209.
  106. Chen, D.; Wang, R.; Tjiu, W. W.; Liu, T. High Performance Polyimide Composite Films Prepared by Homogeneity Reinforcement of Electrospun Nanofibers. *Composites Science and Technology* **2011**, *71*, 1556-1562.
  107. Huang, Z.-M.; Zhang, Y. Z.; Kotaki, M.; Ramakrishna, S. A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites. *Composites Science and Technology* **2003**, *63*, 2223-2253.
  108. Cheng-Ting, W.; et al. Non-Woven and Aligned Electrospun Multicomponent Luminescent Polymer Nanofibers: Effects of Aggregated Morphology on the Photophysical Properties. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 375604.
  109. Kuo, C.-C.; Wang, C.-T.; Chen, W.-C. Highly-Aligned Electrospun Luminescent Nanofibers Prepared from Polyfluorene/PMMA Blends: Fabrication, Morphology, Photophysical Properties and Sensory Applications. *Macromolecular Materials and Engineering* **2008**, *293*, 999-1008.
  110. Mariano, C.-Q.; Yuya, I.; Heisuke, S.; Hideyuki, M. Highly Polarized Luminescence from Aligned Conjugated Polymer Electrospun Nanofibers. *Applied physics letters* **2008**, *92*, 213305.
  111. Laforgue, A.; Robitaille, L. Production of Conductive PEDOT Nanofibers by the Combination of Electrospinning and Vapor-Phase Polymerization. *Macromolecules* **2010**, *43*, 4194-4200.
-

112. Doi, Y.; Saeki, A.; Koizumi, Y.; Seki, S.; Okamoto, K.; Kozawa, T.; Tagawa, S. Nanopatterning of Polyfluorene Derivative Using Electron-Beam Lithography. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **2005**, *23*, 2051-2055.
113. Persson, S. H. M.; Dyreklev, P.; Inganas, O. Patterning of Poly(3-Octylthiophene) Conducting Polymer Films by Electron Beam Exposure. *Advanced Materials* **1996**, *8*, 405-408.
114. Ripalta, S.; Andrea, C.; Luana, P.; Silvia, T.; Roberto, C.; Dario, P. Organic-Based Distributed Feedback Lasers by Direct Electron-Beam Lithography on Conjugated Polymers. *Applied Physics Letters* **2007**, *91*, 101110.
115. Dong, B.; Zhong, D. Y.; Chi, L. F.; Fuchs, H. Patterning of Conducting Polymers Based on a Random Copolymer Strategy: Toward the Facile Fabrication of Nanosensors Exclusively Based on Polymers. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 2736-2741.
116. Granstrom, M. Micropatterned Luminescent Polymer Films. *Acta Polymerica* **1998**, *49*, 514-517.
117. Maynor, B. W.; Filocamo, S. F.; Grinstaff, M. W.; Liu, J. Direct-Writing of Polymer Nanostructures: Poly(Thiophene) Nanowires on Semiconducting and Insulating Surfaces. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 522-523.
118. Jang, S.-Y.; Marquez, M.; Sotzing, G. A. Rapid Direct Nanowriting of Conductive Polymer Via Electrochemical Oxidative Nanolithography. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 9476-9477.
119. Noy, A.; Miller, A. E.; Klare, J. E.; Weeks, B. L.; Woods, B. W.; DeYoreo, J. J. Fabrication of Luminescent Nanostructures and Polymer Nanowires Using Dip-Pen Nanolithography. *Nano Letters* **2001**, *2*, 109-112.
120. Aryal, M.; Trivedi, K.; Hu, W. Nano-Confinement Induced Chain Alignment in Ordered P3HT Nanostructures Defined by Nanoimprint Lithography. *ACS Nano* **2009**, *3*, 3085-3090.
121. Zheng, Z.; Yim, K.-H.; Saifullah, M. S. M.; Welland, M. E.; Friend, R. H.; Kim, J.-S.; Huck, W. T. S. Uniaxial Alignment of Liquid-Crystalline Conjugated Polymers by Nanoconfinement. *Nano Letters* **2007**, *7*, 987-992.
122. Hu, Z.; Muls, B.; Gence, L.; Serban, D. A.; Hofkens, J.; Melinte, S.; Nysten, B.; Demoustier-Champagne, S.; Jonas, A. M. High-Throughput Fabrication of Organic Nanowire Devices with Preferential Internal Alignment and Improved Performance. *Nano Letters* **2007**, *7*, 3639-3644.
123. Cheyons, D.; et al. Nanoimprinted Semiconducting Polymer Films with 50 nm Features and Their Application to Organic Heterojunction Solar Cells. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 424016.
124. Mukti, A.; Fatih, B.; Kamil, M.; Xiao-Mei, Z.; Jinming, G.; Anvar, Z.; Wenchuang, H. Imprinted Large-Scale High Density Polymer Nanopillars for Organic Solar Cells. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2008**, *26*, 2562-2566.
125. Myung-Su, K.; Jin-Sung, K.; Jae Cheol, C.; Max, S.; Jinsang, K.; Guo, L. J. Flexible Conjugated Polymer Photovoltaic Cells with Controlled Heterojunctions Fabricated Using Nanoimprint Lithography. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 123113.
126. Holdcroft, S. Patterning  $\pi$ -Conjugated Polymers. *Advanced Materials* **2001**, *13*, 1753-1765.
127. Lipomi, D. J.; Chiechi, R. C.; Dickey, M. D.; Whitesides, G. M. Fabrication of Conjugated Polymer Nanowires by Edge Lithography. *Nano Letters* **2008**, *8*, 2100-2105.
128. Lipomi, D. J.; Chiechi, R. C.; Reus, W. F.; Whitesides, G. M. Laterally Ordered Bulk Heterojunction of Conjugated Polymers: Nanoskiving a Jelly Roll. *Advanced Functional Materials* **2008**, *18*, 3469-3477.
129. Gigli, G.; Rinaldi, R.; Turco, C.; Visconti, P.; Cingolani, R.; Cacialli, F. Holographic Nanopatterning of the Organic Semiconductor Poly(P-Phenylene Vinylene). *Applied Physics Letters* **1998**, *73*, 3926-3928.
130. Wang, Y.; Mirkin, C. A.; Park, S.-J. Nanofabrication Beyond Electronics. *ACS Nano* **2009**, *3*, 1049-1056.
131. Ginger, D. S.; Zhang, H.; Mirkin, C. A. The Evolution of Dip-Pen Nanolithography. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 30-45.
132. Haaheim, J.; Nafday, O. A. Dip Pen Nanolithography®: A 'Desktop Nanofab' Approach Using High-Throughput Flexible Nanopatterning. *Scanning* **2008**, *30*, 137-150.

133. Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W. Supramolecular Electronics; Nanowires from Self-Assembled  $\pi$ -Conjugated Systems. *Chemical Communications* **2005**, *0*, 3245-3258.
  134. Leclere, P.; Surin, M.; Brocorens, P.; Cavallini, M.; Biscarini, F.; Lazzaroni, R. Supramolecular Assembly of Conjugated Polymers: From Molecular Engineering to Solid-State Properties. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2006**, *55*, 1-56.
  135. Coakley, K. M.; McGehee, M. D. Conjugated Polymer Photovoltaic Cells. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4533-4542.
  136. Gunes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 1324-1338.
  137. Thompson, B. C.; Fréchet, J. M. J. Polymer–Fullerene Composite Solar Cells. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 58-77.
  138. Berson, S.; Bettignies, R. D.; Bailly, S.; Guillerez, S. Poly(3-Hexylthiophene) Fibers for Photovoltaic Applications. *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 1377-1384.
  139. Xin, H.; Kim, F. S.; Jenekhe, S. A. Highly Efficient Solar Cells Based on Poly(3-Butylthiophene) Nanowires. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 5424-5425.
  140. Xin, H.; Ren, G.; Kim, F. S.; Jenekhe, S. A. Bulk Heterojunction Solar Cells from Poly(3-Butylthiophene)/Fullerene Blends: In Situ Self-Assembly of Nanowires, Morphology, Charge Transport, and Photovoltaic Properties. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 6199-6207.
  141. Bertho, S.; Oosterbaan, W. D.; Vrindts, V.; D'Haen, J.; Cleij, T. J.; Lutsen, L.; Manca, J.; Vanderzande, D. Controlling the Morphology of Nanofiber-P3HT:PCBM Blends for Organic Bulk Heterojunction Solar Cells. *Organic Electronics* **2009**, *10*, 1248-1251.
  142. Wu, P.-T.; Xin, H.; Kim, F. S.; Ren, G.; Jenekhe, S. A. Regioregular Poly(3-Pentylthiophene): Synthesis, Self-Assembly of Nanowires, High-Mobility Field-Effect Transistors, and Efficient Photovoltaic Cells. *Macromolecules* **2009**, *42*, 8817-8826.
  143. Kim, B.-G.; Kim, M.-S.; Kim, J. Ultrasonic-Assisted Nanodimensional Self-Assembly of Poly-3-Hexylthiophene for Organic Photovoltaic Cells. *ACS Nano* **2010**, *4*, 2160-2166.
  144. Salim, T.; Sun, S.; Wong, L. H.; Xi, L.; Foo, Y. L.; Lam, Y. M. The Role of Poly(3-Hexylthiophene) Nanofibers in an All-Polymer Blend with a Polyfluorene Copolymer for Solar Cell Applications. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 9459-9468.
  145. Xin, H.; Reid, O. G.; Ren, G.; Kim, F. S.; Ginger, D. S.; Jenekhe, S. A. Polymer Nanowire/Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells: How Nanostructure Determines Photovoltaic Properties. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1861-1872.
  146. Samitsu, S.; Shimomura, T.; Ito, K. Nanofiber Preparation by Whisker Method Using Solvent-Soluble Conducting Polymers. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 2478-2486.
  147. Samitsu, S.; Shimomura, T.; Heike, S.; Hashizume, T.; Ito, K. Effective Production of Poly(3-Alkylthiophene) Nanofibers by Means of Whisker Method Using Anisole Solvent: Structural, Optical, and Electrical Properties. *Macromolecules* **2008**, *41*, 8000-8010.
  148. Lu; Li; Yang Morphology and Crystalline Transition of Poly(3-Butylthiophene) Associated with Its Polymorphic Modifications. *Macromolecules* **2008**, *41*, 2062-2070.
  149. Liu, J.; Arif, M.; Zou, J.; Khondaker, S. I.; Zhai, L. Controlling Poly(3-Hexylthiophene) Crystal Dimension: Nanowhiskers and Nanoribbons. *Macromolecules* **2009**, *42*, 9390-9393.
  150. Liu, J.; Sheina, E.; Kowalewski, T.; McCullough, R. D. Tuning the Electrical Conductivity and Self-Assembly of Regioregular Polythiophene by Block Copolymerization: Nanowire Morphologies in New Di- and Triblock Copolymers. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 329-332.
  151. Leclere, P.; Hennebicq, E.; Calderone, A.; Brocorens, P.; Grimsdale, A. C.; Mullen, K.; Bredas, J. L.; Lazzaroni, R. Supramolecular Organization in Block Copolymers Containing a Conjugated Segment: A Joint AFM/Molecular Modeling Study. *Progress in Polymer Science* **2003**, *28*, 55-81.
  152. He, M.; Zhao, L.; Wang, J.; Han, W.; Yang, Y.; Qiu, F.; Lin, Z. Self-Assembly of All-Conjugated Poly(3-Alkylthiophene) Diblock Copolymer Nanostructures from Mixed Selective Solvents. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3241-3247.
  153. Wu, P.-T.; Ren, G.; Li, C.; Mezzenga, R.; Jenekhe, S. A. Crystalline Diblock Conjugated Copolymers: Synthesis, Self-Assembly, and Microphase Separation of Poly(3-Butylthiophene)-B-Poly(3-Octylthiophene). *Macromolecules* **2009**, *42*, 2317-2320.
-

154. Liu, H.; Wang, S.; Luo, Y.; Tang, W.; Yu, G.; Li, L.; Chen, C.; Liu, Y.; Xi, F. Synthesis and Properties of Crown Ether Containing Poly(p-Phenylenevinylene). *Journal of Materials Chemistry* **2001**, *11*, 3063-3067.
155. Luo, Y.-H.; Liu, H.-W.; Xi, F.; Li, L.; Jin, X.-G.; Han, C. C.; Chan, C.-M. Supramolecular Assembly of Poly(Phenylene Vinylene) with Crown Ether Substituents to Form Nanoribbons. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 6447-6451.
156. Briseno, A. L.; Mannsfeld, S. C. B.; Shamberger, P. J.; Ohuchi, F. S.; Bao, Z.; Jenekhe, S. A.; Xia, Y. Self-Assembly, Molecular Packing, and Electron Transport in N-Type Polymer Semiconductor Nanobelts. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 4712-4719.
157. Onodera, T.; Oshikiri, T.; Katagi, H.; Kasai, H.; Okada, S.; Oikawa, H.; Terauchi, M.; Tanaka, M.; Nakanishi, H. Nano-Wire Crystals of  $\pi$ -Conjugated Organic Materials. *Journal of Crystal Growth* **2001**, *229*, 586-590.
158. De Witte, P. A. J.; Hernando, J.; Neuteboom, E. E.; van Dijk, E. M. H. P.; Meskers, S. C. J.; Janssen, R. A. J.; van Hulst, N. F.; Nolte, R. J. M.; Garca-Paraja, M. F.; Rowan, A. E. Synthesis and Characterization of Long Perylenediimide Polymer Fibers: From Bulk to the Single-Molecule Level. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 7803-7812.
159. Dabirian, R.; Palermo, V.; Liscio, A.; Schwartz, E.; Otten, M. B. J.; Finlayson, C. E.; Treossi, E.; Friend, R. H.; Calestani, G.; Mullen, K.; Nolte, R. J. M.; Rowan, A. E.; Samori, P. The Relationship between Nanoscale Architecture and Charge Transport in Conjugated Nanocrystals Bridged by Multichromophoric Polymers. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 7055-7063.
160. Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N.; Liu, J.; Frchet, J. M. J.; Toney, M. F. Dependence of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) Film Morphology and Field-Effect Mobility on Molecular Weight. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3312-3319.
161. Zen, A.; Saphiannikova, M.; Neher, D.; Grenzer, J. r.; Grigorian, S.; Pietsch, U.; Asawapirom, U.; Janietz, S.; Scherf, U.; Lieberwirth, I.; Wegner, G. Effect of Molecular Weight on the Structure and Crystallinity of Poly(3-Hexylthiophene). *Macromolecules* **2006**, *39*, 2162-2171.
162. Kim, D. H.; Park, Y. D.; Jang, Y.; Kim, S.; Cho, K. Solvent Vapor-Induced Nanowire Formation in Poly(3-Hexylthiophene) Thin Films. *Macromolecular Rapid Communications* **2005**, *26*, 834-839.
163. Savenije, T. J.; Kroeze, J. E.; Yang, X.; Loos, J. The Formation of Crystalline P3HT Fibrils Upon Annealing of a PCBM:P3HT Bulk Heterojunction. *Thin Solid Films* **2006**, *511-512*, 2-6.
164. Samori, P.; Francke, V.; Mullen, K.; Rabe, J. P. Self-Assembly of a Conjugated Polymer: From Molecular Rods to a Nanoribbon Architecture with Molecular Dimensions. *Chemistry A European Journal* **1999**, *5*, 2312-2317.
165. Dong, H.; Jiang, S.; Jiang, L.; Liu, Y.; Li, H.; Hu, W.; Wang, E.; Yan, S.; Wei, Z.; Xu, W.; Gong, X. Nanowire Crystals of a Rigid Rod Conjugated Polymer. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 17315-17320.
166. Lee, J. I.; Cho, S. H.; Park, S.-M.; Kim, J. K.; Kim, J. K.; Yu, J.-W.; Kim, Y. C.; Russell, T. P. Highly Aligned Ultrahigh Density Arrays of Conducting Polymer Nanorods Using Block Copolymer Templates. *Nano Letters* **2008**, *8*, 2315-2320.
167. Li, X.; Tian, S.; Ping, Y.; Kim, D. H.; Knoll, W. One-Step Route to the Fabrication of Highly Porous Polyaniline Nanofiber Films by Using Ps-b-PVP Diblock Copolymers as Templates. *Langmuir* **2005**, *21*, 9393-9397.
168. Yoon, H.; Chang, M.; Jang, J. Formation of 1d Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Nanomaterials in Reverse Microemulsions and Their Application to Chemical Sensors. *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 431-436.
169. Zhong, W.; Deng, J.; Yang, Y.; Yang, W. Synthesis of Large-Area Three-Dimensional Polyaniline Nanowire Networks Using A "Soft Template". *Macromolecular Rapid Communications* **2005**, *26*, 395-400.
170. Hatano, T.; Takeuchi, M.; Ikeda, A.; Shinkai, S. Nano-Rod Structure of Poly(Ethylenedioxythiophene) and Poly(Pyrrole) as Created by Electrochemical Polymerization Using Anionic Porphyrin Aggregates as Template. *Organic Letters* **2003**, *5*, 1395-1398.

171. Jang, J.; Yoon, H. Facile Fabrication of Polypyrrole Nanotubes Using Reverse Microemulsion Polymerization. *Chemical Communications* **2003**, *0*, 720-721.
  172. Samitsu, S.; Takanishi, Y.; Yamamoto, J. Self-Assembly and One-Dimensional Alignment of a Conducting Polymer Nanofiber in a Nematic Liquid Crystal. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4366-4368.
  173. Goto, H. Electrochemical Polymerization of Pyrrole in Cholesteric Liquid Crystals: Morphology and Optical Properties. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, *45*, 1377-1387.
  174. Ma, Y.; Zhang, J.; Zhang, G.; He, H. Polyaniline Nanowires on Si Surfaces Fabricated with DNA Templates. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 7097-7101.
  175. Bjork, P.; Herland, A.; Scheblykin, I. G.; Inganas, O. Single Molecular Imaging and Spectroscopy of Conjugated Polyelectrolytes Decorated on Stretched Aligned DNA. *Nano Letters* **2005**, *5*, 1948-1953.
  176. Herland, A.; Bjork, P.; Nilsson, K. P. R.; Olsson, J. D. M.; Assberg, P.; Konradsson, P.; Hammarstrom, P.; Inganas, O. Electroactive Luminescent Self-Assembled Bio-Organic Nanowires: Integration of Semiconducting Oligoelectrolytes within Amyloidogenic Proteins. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 1466-1471.
  177. Bognitzki, M.; Hou, H.; Ishaque, M.; Frese, T.; Hellwig, M.; Schwarte, C.; Schaper, A.; Wendorff, J. H.; Greiner, A. Polymer, Metal, and Hybrid Nano- and Mesotubes by Coating Degradable Polymer Template Fibers (Tuft Process). *Advanced Materials* **2000**, *12*, 637-640.
  178. Abidian, M. R.; Kim, D. H.; Martin, D. C. Conducting-Polymer Nanotubes for Controlled Drug Release. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 405-409.
  179. Dong, H.; Prasad, S.; Nyame, V.; Jones, W. E. Sub-Micrometer Conducting Polyaniline Tubes Prepared from Polymer Fiber Templates. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 371-373.
  180. Bjornholm, T.; Greve, D. R.; Reitzel, N.; Hassenkam, T.; Kjaer, K.; Howes, P. B.; Larsen, N. B.; Bogelund, J.; Jayaraman, M.; Ewbank, P. C.; McCullough, R. D. Self-Assembly of Regioregular, Amphiphilic Polythiophenes into Highly Ordered  $\pi$ -Stacked Conjugated Polymer Thin Films and Nanocircuits. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 7643-7644.
  181. Bjornholm, T.; Hassenkam, T.; Greve, D. R.; McCullough, R. D.; Jayaraman, M.; Savoy, S. M.; Jones, C. E.; McDevitt, J. T. Polythiophene Nanowires. *Advanced Materials* **1999**, *11*, 1218-1221.
  182. Brinkmann, M.; Chandezon, F.; Pansu, R. B.; Julien-Rabant, C. Epitaxial Growth of Highly Oriented Fibers of Semiconducting Polymers with a Shish-Kebab-Like Superstructure. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 2759-2766.
  183. Li, D.; Huang, J.; Kaner, R. B. Polyaniline Nanofibers: A Unique Polymer Nanostructure for Versatile Applications. *Accounts of Chemical Research* **2008**, *42*, 135-145.
  184. Ding, H.; Wan, M.; Wei, Y. Controlling the Diameter of Polyaniline Nanofibers by Adjusting the Oxidant Redox Potential. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 465-469.
  185. Virji, S.; Huang, J.; Kaner, R. B.; Weiller, B. H. Polyaniline Nanofiber Gas Sensors: Examination of Response Mechanisms. *Nano Letters* **2004**, *4*, 491-496.
  186. Goel, S.; Gupta, A.; Singh, K. P.; Mehrotra, R.; Kandpal, H. C. Optical Studies of Polyaniline Nanostructures. *Materials Science and Engineering: A* **2007**, *443*, 71-76.
  187. Huang, J.; Virji, S.; Weiller, B. H.; Kaner, R. B. Polyaniline Nanofibers: Facile Synthesis and Chemical Sensors. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *125*, 314-315.
  188. Nuraje, N.; Su, K.; Yang, N.-I.; Matsui, H. Liquid/Liquid Interfacial Polymerization to Grow Single Crystalline Nanoneedles of Various Conducting Polymers. *ACS Nano* **2008**, *2*, 502-506.
  189. Chiou, N. R.; Epstein, A. J. Polyaniline Nanofibers Prepared by Dilute Polymerization. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 1679-1683.
  190. Chiou, N.-R.; Epstein, A. J. A Simple Approach to Control the Growth of Polyaniline Nanofibers. *Proceedings of the International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals* **2005**, *153*, 69-72.
-

191. Wang, J.; Chan, S.; Carlson, R. R.; Luo, Y.; Ge, G.; Ries, R. S.; Heath, J. R.; Tseng, H.-R. Electrochemically Fabricated Polyaniline Nanoframework Electrode Junctions That Function as Resistive Sensors. *Nano Letters* **2004**, *4*, 1693-1697.
  192. Zhang, D.; Wang, Y. Synthesis and Applications of One-Dimensional Nano-Structured Polyaniline: An Overview. *Materials Science and Engineering: B* **2006**, *134*, 9-19.
  193. Wang, P.; Zhang, L.; Xia, Y.; Tong, L.; Xu, X.; Ying, Y. Polymer Nanofibers Embedded with Aligned Gold Nanorods: A New Platform for Plasmonic Studies and Optical Sensing. *Nano Letters* **2012**, *12*, 3145-3150.
  194. Gu, F.; Yu, H.; Wang, P.; Yang, Z.; Tong, L. Light-Emitting Polymer Single Nanofibers Via Waveguiding Excitation. *ACS Nano* **2010**, *4*, 5332-5338.
  195. Yonemura, H.; Yuno, K.; Yamamoto, Y.; Yamada, S.; Fujiwara, Y.; Tanimoto, Y. Orientation of Nanowires Consisting of Poly(3-Hexylthiophene) Using Strong Magnetic Field. *International Symposium on Control of Super-Hierarchical Structures and Innovative Functions of Next-Generation Conjugated Polymers, Oct 21-23 2008, Hyogo, Japan* **2009**, *159*, 955-960.
  196. Khudiyev, T.; Ozgur, E.; Yaman, M.; Bayindir, M. Structural Coloring in Large Scale Core-Shell Nanowires. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4661-4665.
  197. Yaman, M.; Khudiyev, T.; Ozgur, E.; Kanik, M.; Aktas, O.; Ozgur, E. O.; Deniz, H.; Korkut, E.; Bayindir, M. Arrays of Indefinitely Long Uniform Nanowires and Nanotubes. *Nat Mater* **2011**, *10*, 494-501.
  198. Yun, M.; Myung, N. V.; Vasquez, R. P.; Lee, C.; Menke, E.; Penner, R. M. Electrochemically Grown Wires for Individually Addressable Sensor Arrays. *Nano Letters* **2004**, *4*, 419-422.
  199. Ramanathan, K.; Bangar, M. A.; Yun, M.; Chen, W.; Mulchandani, A.; Myung, N. V. Individually Addressable Conducting Polymer Nanowires Array. *Nano Letters* **2004**, *4*, 1237-1239.
  200. Das, A.; Lei, C. H.; Elliott, M.; Macdonald, J. E.; Turner, M. L. Non-Lithographic Fabrication of Pedot Nano-Wires between Fixed Au Electrodes. *Organic Electronics* **2006**, *7*, 181-187.
  201. Prem, S. T.; Deok Jin, Y.; James, P. W.; Jeffrey, A. H.; Joseph, N. B.; Ray, H. B.; Bret, N. F. Directional Growth of Polypyrrole and Polythiophene Wires. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 033104.
  202. Lee, I.; Park, H. I.; Park, S.; Kim, M. J.; Yun, M. Highly Reproducible Single Polyaniline Nanowire Using Electrophoresis Method. *Nano* **2008**, *03*, 75-82.
  203. Tan, E. P. S.; Lim, C. T. Mechanical Characterization of Nanofibers - a Review. *Composites Science and Technology* **2006**, *66*, 1102-1111.
  204. Park, J. G.; Lee, S. H.; Kim, B.; Park, Y. W. Electrical Resistivity of Polypyrrole Nanotube Measured by Conductive Scanning Probe Microscope: The Role of Contact Force. *Applied Physics Letters* **2002**, *81*, 4625-4627.
  205. Cuenot, S.; Demoustier-Champagne, S.; Nysten, B. Elastic Modulus of Polypyrrole Nanotubes. *Physical Review Letters* **2000**, *85*, 1690-1693.
  206. Cuenot, S.; Fretigny, C.; Demoustier-Champagne, S.; Nysten, B. Measurement of Elastic Modulus of Nanotubes by Resonant Contact Atomic Force Microscopy. *Journal of Applied Physics* **2003**, *93*, 5650-5655.
  207. Cuenot, S.; Frétigny, C.; Demoustier-Champagne, S.; Nysten, B. Surface Tension Effect on the Mechanical Properties of Nanomaterials Measured by Atomic Force Microscopy. *Physical Review B* **2004**, *69*, 165410.
  208. Lee, S. W.; Kim, B.; Lee, D. S.; Lee, H. J.; Park, J. G.; Ahn, S. J.; Campbell, E. E. B.; Park, Y. W. Fabrication and Mechanical Properties of Suspended One-Dimensional Polymer Nanostructures: Polypyrrole Nanotube and Helical Polyacetylene Nanofibre. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 992.
  209. Foroughi, J.; Ghorbani, S. R.; Peleckis, G.; Spinks, G. M.; Wallace, G. G.; Wang, X. L.; Dou, S. X. The Mechanical and the Electrical Properties of Conducting Polypyrrole Fibers. *Journal of Applied Physics* **2010**, *107*.
  210. Liang, S.; Ray, P. S. H.; Jun, W.; Lim, C. T. Modeling the Size-Dependent Elastic Properties of Polymeric Nanofibers. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 455706.
-

211. Arinstein, A.; Burman, M.; Gendelman, O.; Zussman, E. Effect of Supramolecular Structure on Polymer Nanofibre Elasticity. *Nat Nano* **2007**, *2*, 59-62.
212. Burman, M.; Arinstein, A.; Zussman, E. Free Flight of an Oscillated String Pendulum as a Tool for the Mechanical Characterization of an Individual Polymer Nanofiber. *Applied Physics Letters* **2008**, *93*.
213. Chronakis, I. S. Novel Nanocomposites and Nanoceramics Based on Polymer Nanofibers Using Electrospinning Process - a Review. *2005 International Forum on the Advances in Materials Processing Technology* **2005**, *167*, 283-293.
214. Ajayan, P. M.; Schadler, L. S.; Giannaris, C.; Rubio, A. Single-Walled Carbon Nanotube-Polymer Composites: Strength and Weakness. *Advanced Materials* **2000**, *12*, 750-753.
215. Deirdre, O. C.; Redmond, G. Highly Anisotropic Luminescence from Poly(9,9-Dioctylfluorene) Nanowires Doped with Orientationally Ordered Beta-Phase Polymer Chains. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6501-6508.
216. Camposeo, A.; Di Benedetto, F.; Cingolani, R.; Pisignano, D. Full Color Control and White Emission from Conjugated Polymer Nanofibers. *Applied Physics Letters* **2009**, *94*, 043109-3.
217. Vohra, V.; Calzaferri, G.; Destri, S.; Pasini, M.; Porzio, W.; Botta, C. Toward White Light Emission through Efficient Two-Step Energy Transfer in Hybrid Nanofibers. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1409-1416.
218. Simbrunner, C.; Hernandez-Sosa, G.; Quochi, F.; Schwabegger, G. n.; Botta, C.; Oehzelt, M.; Salzmann, I.; Djuric, T.; Neuhold, A.; Resel, R.; Saba, M.; Mura, A.; Bongiovanni, G.; Vollmer, A.; Koch, N.; Sitter, H. Color Tuning of Nanofibers by Periodic Organic-Organic Hetero-Epitaxy. *ACS Nano* **2012**, *6*, 4629-4638.
219. Madhugiri, S.; Dalton, A.; Gutierrez, J.; Ferraris, J. P.; Balkus, K. J. Electrospun MEH-PPV/SBa-15 Composite Nanofibers Using a Dual Syringe Method. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 14531-14538.
220. Simbrunner, C.; Quochi, F.; Hernandez-Sosa, G.; Oehzelt, M.; Resel, R.; Hesser, G. n.; Arndt, M.; Saba, M.; Mura, A.; Bongiovanni, G.; Sitter, H. Organic-Organic Heteroepitaxy of Red-, Green-, and Blue-Emitting Nanofibers. *ACS Nano* **2010**, *4*, 6244-6250.
221. Moynihan, S.; Iacopino, D.; O'Carroll, D.; Doyle, H.; Tanner, D. A.; Redmond, G. Emission Colour Tuning in Semiconducting Polymer Nanotubes by Energy Transfer to Organo-Lanthanide Dopants. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 2474-2479.
222. Li, X.; Wang, T.; Zhang, J.; Zhu, D.; Zhang, X.; Ning, Y.; Zhang, H.; Yang, B. Controlled Fabrication of Fluorescent Barcode Nanorods. *ACS Nano* **2010**, *4*, 4350-4360.
223. Sui, X. M.; Shao, C. L.; Liu, Y. C. White-Light Emission of Polyvinyl Alcohol/ZnO Hybrid Nanofibers Prepared by Electrospinning. *Applied Physics Letters* **2005**, *87*, 113115-3.
224. Zhang, H.; Song, H.; Dong, B.; Han, L.; Pan, G.; Bai, X.; Fan, L.; Lu, S.; Zhao, H.; Wang, F. Electrospinning Preparation and Luminescence Properties of Europium Complex/Polymer Composite Fibers. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 9155-9162.
225. Duvail, J. L.; Long, Y.; Rétho, P.; Louarn, G.; Dauginet De Pra, L.; Demoustier-Champagne, S. Enhanced Electroactivity and Electrochromism in PEDOT Nanowires. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2008**, *835*-842.
226. Kim, S.-H.; Kwon, W.-J.; Park, S.-A.; Choi, S.-J.; Hwang, Y.-I.; Lee, S.-B. Electropolymerization Method for Preparing Nano-Tube Type Conducting Polymer Using Porous Template, Method for Preparing Electrochromic Device, and Electrochromic Device Prepared Therefrom. WO 03/089982, 2003.
227. Jang, S. Y.; Seshadri, V.; Khil, M. S.; Kumar, A.; Marquez, M.; Mather, P. T.; Sotzing, G. A. Welded Electrochromic Conductive Polymer Nanofibers by Electrostatic Spinning. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 2177-2180.
228. Han, Y. D.; Kim, J. H.; Lee, J. W.; Lee, H.; Kim, J. H.; Kim, J.; Park, S. Y.; Joo, J. Nanoscale Luminescence and Optical Waveguiding Characteristics of Organic CN-TFMBE Nanowires and Hybrid Coaxial Nanowires. *Synthetic Metals* **2012**, *162*, 1299-1302.
229. Camposeo, A.; Di Benedetto, F.; Stabile, R.; Neves, A. A. R.; Cingolani, R.; Pisignano, D. Laser Emission from Electrospun Polymer Nanofibers. *Small* **2009**, *5*, 562-566.
230. Quochi, F.; Saba, M.; Cordella, F.; Gocalinska, A.; Corpino, R.; Marceddu, M.; Anedda, A.; Andreev, A.; Sitter, H.; Sariciftci, N. S.; Mura, A.; Bongiovanni, G. Temperature Tuning of

- Nonlinear Exciton Processes in Self-Assembled Oligophenyl Nanofibers under Laser Action. *Advanced Materials* **2008**, *20*, 3017-3021.
231. Tong, L.; Sumetsky, M., *Subwavelength and Nanometer Diameter Optical Fibers*. Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K ed.; 2010; p 240.
232. Tong, L.; Zi, F.; Guo, X.; Lou, J. Optical Microfibers and Nanofibers: A Tutorial. *Special Issue: Optical micro/nanofibers: Challenges and Opportunities* **2012**, *285*, 4641-4647.
233. Elisa, M.; Andrea, C.; Ripalta, S.; Pompilio Del, C.; Francesca Di, B.; Luana, P.; Roberto, C.; Dario, P. Polymeric Distributed Feedback Lasers by Room-Temperature Nanoimprint Lithography. *Applied Physics Letters* **2006**, *89*, 131109.
234. Gaal, M.; Gadermaier, C.; Plank, H.; Moderegger, E.; Pogantsch, A.; Leising, G.; List, E. J. W. Imprinted Conjugated Polymer Laser. *Advanced Materials* **2003**, *15*, 1165-1167.
235. Lakowicz, J. R.; Ray, K.; Chowdhury, M.; Szmackinski, H.; Fu, Y.; Zhang, J.; Nowaczyk, K. Plasmon-Controlled Fluorescence: A New Paradigm in Fluorescence Spectroscopy. *Analyst* **2008**, *133*, 1308-1346.
236. Ming, T.; Zhao, L.; Chen, H.; Woo, K. C.; Wang, J.; Lin, H.-Q. Experimental Evidence of Plasmaphores: Plasmon-Directed Polarized Emission from Gold Nanorod-Fluorophore Hybrid Nanostructures. *Nano Letters* **2011**, *11*, 2296-2303.
237. Bourret, G. R.; Ozel, T.; Blaber, M.; Shade, C. M.; Schatz, G. C.; Mirkin, C. A. Long-Range Plasmaphore Rulers. *Nano Letters* **2013**, *13*, 2270-2275.
238. Fofang, N. T.; Park, T.-H.; Neumann, O.; Mirin, N. A.; Nordlander, P.; Halas, N. J. Plexcitonic Nanoparticles: Plasmon-Exciton Coupling in Nanoshell- J-Aggregate Complexes. *Nano Letters* **2008**, *8*, 3481-3487.
239. Fofang, N. T.; Grady, N. K.; Fan, Z.; Govorov, A. O.; Halas, N. J. Plexciton Dynamics: Exciton-Plasmon Coupling in a J-Aggregate-Au Nanoshell Complex Provides a Mechanism for Nonlinearity. *Nano Letters* **2011**, *11*, 1556-1560.
240. Granström, M.; Berggren, M.; Inganäs, O. Micrometer- and Nanometer-Sized Polymeric Light-Emitting Diodes. *Science* **1995**, *267*, 1479-1481.
241. Boroumand, F. A.; Fry, P. W.; Lidzey, D. G. Nanoscale Conjugated-Polymer Light-Emitting Diodes. *Nano Letters* **2004**, *5*, 67-71.
242. Yamamoto, H.; Wilkinson, J.; Long, J. P.; Bussman, K.; Christodoulides, J. A.; Kafafi, Z. H. Nanoscale Organic Light-Emitting Diodes. *Nano Letters* **2005**, *5*, 2485-2488.
243. Joo, J.; Kim, B. H.; Park, D. H.; Kim, H. S.; Seo, D. S.; Shim, J. H.; Lee, S. J.; Ryu, K. S.; Kim, K.; Jin, J. I.; Lee, T. J.; Lee, C. J. Fabrication and Applications of Conducting Polymer Nanotube, Nanowire, Nanohole, and Double Wall Nanotube. *Synthetic Metals* **2005**, *153*, 313-316.
244. Kim, K.; Kim, B.; Joo, S. H.; Park, J. S.; Joo, J.; Jin, J. I. Photoconductivity of Single-Bilayer Nanotubes Consisting of Poly(p-Phenylenevinylene) (PPV) and Carbonized-PPV Layers. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 464-468.
245. Kim, K.; Lee, J. W.; Lee, S. H.; Lee, Y. B.; Cho, E. H.; Noh, H.-S.; Jo, S. G.; Joo, J. Nanoscale Optical and Photoresponsive Electrical Properties of P3HT and PCBM Composite Nanowires. *Organic Electronics* **2011**, *12*, 1695-1700.
246. Blom, P. W. M.; Mihailitchi, V. D.; Koster, L. J. A.; Markov, D. E. Device Physics of Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 1551-1566.
247. Spanggaard, H.; Krebs, F. C. A Brief History of the Development of Organic and Polymeric Photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2004**, *83*, 125-146.
248. Obadijah, G. R.; Hao, X.; Samson, A. J.; David, S. G. Nanostructure Determines the Intensity-Dependence of Open-Circuit Voltage in Plastic Solar Cells. *J. Appl. Phys.* **2010**, *108*, 084320.
249. Wang, H. S.; Lin, L. H.; Chen, S. Y.; Wang, Y. L.; Wei, K. H. Ordered Polythiophene/Fullerene Composite Core-Shell Nanorod Arrays for Solar Cell Applications. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 075201.
250. Wang, H. S.; Chen, S. Y.; Su, M. H.; Wang, Y. L.; Wei, K. H. Inverted Heterojunction Solar Cells Incorporating Fullerene/Polythiophene Composite Core/Shell Nanorod Arrays. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 145203.

- 
251. Lee, M. R.; Eckert, R. D.; Forberich, K.; Dennler, G.; Brabec, C. J.; Gaudiana, R. A. Solar Power Wires Based on Organic Photovoltaic Materials. *Science* **2009**, *324*, 232-235.
  252. Jiwen, L.; Manoj, A. G. N.; David, L. C. Fiber-Based Architectures for Organic Photovoltaics. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 063501.
  253. Brendan, O. C.; Kevin, P. P.; Max, S. Fiber Based Organic Photovoltaic Devices. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 193306.
  254. Yuan, L.; Wei, Z.; Dan, X.; Jiwen, L.; Eric, D. P.; Wanyi, N.; David, L. C. Origins of Performance in Fiber-Based Organic Photovoltaics. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 203503.
-



---

**- CHAPITRE 2 -**

**Études photophysiques d'une famille  
de luminophores : les composés à  
clusters octaédriques de molybdène**

---



## - CHAPITRE 2 -

# Études photophysiques d'une famille de luminophores : les composés à clusters octaédriques de molybdène

<b>Introduction</b> .....	<b>86</b>
<b>I. Les composés à clusters octaédriques d'éléments de transition</b> .....	<b>88</b>
I.1. Les composés à clusters octaédriques à motif $M_6L^i_8L'^a_6$ .....	88
I.2. Structures électroniques .....	89
I.3. Propriétés physiques .....	91
<b>II. Caractérisations vibrationnelles de la sous-famille de clusters bromés</b> .....	<b>94</b>
II.1. Recherche des caractéristiques vibrationnelles de l'entité $Mo_6Br_{14}$ à partir du composé $Cs_2Mo_6Br_{14}$ .....	95
II.2. Etude du $TBA_2Mo_6Br_{14}$ .....	107
II.3. Etude du $TBA_2Mo_6Br_8F_6$ .....	110
II.4. Bilan .....	114
<b>III. Études de la phosphorescence des clusters</b> .....	<b>114</b>
III.1. Photoluminescence et couleur .....	115
III.2. Photoluminescence à basse température et résolue en temps .....	117
III.3. Confrontation des résultats expérimentaux avec les calculs théoriques .....	124
<b>IV. Étude d'un composite hybride à base de <math>Mo_6Br_{14}</math> et de PMMA</b> .....	<b>129</b>
IV.1. Présentation du composite hybride .....	129
IV.2. Propriétés photophysiques du composite hybride en lien avec celles du cluster seul .....	131
<b>Conclusion</b> .....	<b>137</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>138</b>

---

## Introduction

Parmi les composés à clusters d'éléments de transition, les composés octaédriques à motifs  $M_6L_8L'_6$  présentent des propriétés de photoluminescence remarquables. En effet, les propriétés optiques de ces composés sont caractérisées par de large bandes d'absorption (d'excitation) et d'émission, un décalage de Stokes très important (jusqu'à 300 nm), des rendements quantiques élevés et une émission phosphorescente (déclins de photoluminescence longs, peuplement d'états triplets). De nombreux travaux expérimentaux et théoriques ont été publiés sur le sujet, notamment sur les mécanismes électroniques mis en jeu. Si l'accord entre les résultats théoriques et expérimentaux est satisfaisant pour les motifs à clusters de rhénium et de tungstène,<sup>1,2</sup> les travaux publiés sur les motifs à base de molybdène sont souvent incomplets, voire contradictoires. Ce chapitre est ainsi consacré à l'identification et la compréhension des mécanismes responsables des propriétés photophysiques si particulières des composés à clusters à base de molybdène du type :  $Mo_6L_8L'_6$  ( $L, L' = F, Cl, Br, I$ ). Nous présentons en particulier les résultats obtenus sur les composés bromés. Cette étude a été effectuée en étroite collaboration avec les collègues de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, qui ont une expertise reconnue internationalement de ces systèmes. Dans une première partie, les résultats des caractérisations vibrationnelles de la sous-famille de clusters bromés menées au moyen de la diffusion Raman polarisée sur monocristaux sont présentés. L'ensemble des fréquences des modes de vibration de l'entité  $Mo_6Br_{14}$  a été mesuré, pour la première fois, sur monocristaux de  $Cs_2Mo_6Br_{14}$  qui présente une très haute symétrie, et avec une haute résolution spectrale *via* des mesures à basse température. Les attributions ont de plus été confrontées aux valeurs calculées par méthode *ab initio* à l'ISCR. Un excellent accord entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales a été obtenu. Nous avons également pu en déduire l'ensemble des coordonnées normales de vibration. Ce travail sur  $Cs_2Mo_6Br_{14}$  a pu être étendu aux composés  $TBA_2Mo_6Br_{14}$  et  $TBA_2Mo_6Br_8F_6$ .

Par la suite, des études de photoluminescence résolue temporellement nous ont permis de sonder la phosphorescence caractéristique de ces composés. Pour accéder aux propriétés fondamentales de ces clusters, les différentes caractérisations ont été réalisées à basse température et confrontées à des calculs *ab initio* effectués à l'ISCR. Il a ainsi été possible de valider notre hypothèse mettant en jeu plusieurs états émissifs ainsi que l'importance des relaxations géométriques pour les états triplets excités.

Finally, the incorporation of these clusters into a PMMA matrix has been realized for their potential integration as emitters in various devices. Fine characterizations of photophysical properties have thus been carried out on this new hybrid material and compared with the case of clusters previously studied.

The main results obtained during this chapter will now allow us to completely characterize these entities from their vibrational signatures and to have a better understanding of their emissive behaviors, which will be exploited in the following chapters.

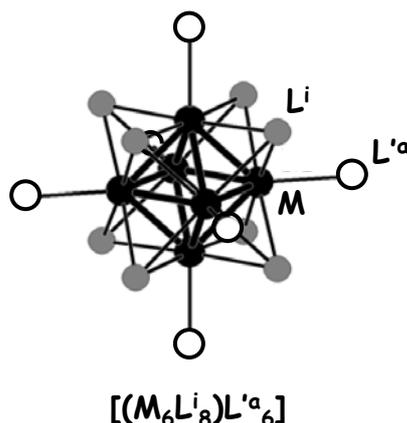
*L'élaboration par chimie du solide et l'étude des propriétés de composés à clusters d'éléments de transition est une thématique forte de la chimie rennaise depuis de nombreuses années. Plus récemment, cette thématique s'est élargie vers l'utilisation de clusters comme briques moléculaires pour l'élaboration de nanomatériaux hybrides. La synthèse et l'étude de propriétés de composés et matériaux à motifs  $Mo_6L_{14}$  ( $L = Cl, Br, I$ ) ont fait l'objet de nombreux travaux de thèse à l'Institut Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) dont ceux de Frédéric Dorson encadrés par Stéphane Cordier et Yann Molard dans l'équipe Chimie du Solide et Matériaux.<sup>3</sup> Au cours des travaux de thèse de Frédéric Dorson, des études préliminaires des propriétés photophysiques des composés à motifs  $Mo_6L_{14}$  ( $L = Cl, Br, I$ ) avaient été effectuées en collaboration avec le groupe de Michel Mortier de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris. Les calculs théoriques visant à comprendre les mécanismes à l'origine de la luminescence dans les composés à motifs  $Mo_6L_{14}$  ( $L = Cl, Br, I$ ) ont été réalisés à Rennes par Karine Costuas et Régis Gautier, membres de l'équipe de Chimie Théorique Inorganique à l'ISCR. Il convient également de préciser que j'ai été aidé par A. Bulou d'une part, par E. Faulques et F. Geschier d'autre part, pour mener à bien l'étude assez exhaustive des caractéristiques vibrationnelles et de photoluminescence résolue en temps, respectivement.*

## I. Les composés à clusters octaédriques d'éléments de transition

Le terme *metal atom cluster* a été introduit en 1964 par F. A. Cotton<sup>4-7</sup> pour définir des agrégats d'atomes métalliques de dimensions finies. Les clusters à base de métaux de transition de la gauche du tableau périodique (Zr, Nb, Ta, Mo, W, Re), sont obtenus par des procédés de chimie du solide à haute température. D'autres clusters, à base de métaux de transition comportant plus d'électrons (éléments situés plus à droite dans le tableau périodique), sont, quant à eux, obtenus par des procédés de chimie organométallique. Quelle que soit la voie de synthèse, les clusters métalliques sont toujours associés à des ligands pour finalement former des motifs dont l'architecture et la symétrie sont gouvernées par la nature et le nombre d'éléments chimiques mis en jeu. La chimie des clusters est très riche et différents types de nucléarité et de géométrie ont été reportés dans la littérature : dimère,<sup>8</sup> trimère,<sup>9</sup> tétraèdre,<sup>10</sup> octaèdre<sup>11</sup> ou des géométries plus complexes.<sup>12</sup> Par la suite, nous nous limiterons aux clusters métalliques à géométrie octaédrique.

### I.1. Les composés à clusters octaédriques à motif $M_6L_8L'^a_6$

La chimie des clusters octaédriques d'éléments de transition est basée sur deux types de motifs : les motifs  $M_6L_8L'_6$  obtenus essentiellement avec le molybdène, le tungstène et le rhénium, et les motifs  $M_6L_{12}L'_6$  obtenus avec le niobium, le tantale ou le zirconium. Par la suite nous allons uniquement présenter les composés à motif  $M_6L_8L'_6$ , utilisés lors de ces travaux. Les ligands associés à la structure métallique sont généralement des halogènes et/ou chalcogènes. Pour faciliter la description des divers motifs à base de clusters, une nomenclature qui tient compte de la position des ligands autour de la structure métallique, a été développée par Schäfer & Schnering en 1964.<sup>13</sup> Ainsi, les ligands coiffant ou pontant les faces ou les arêtes de la structure métallique sont dits *inners* (de l'allemand *innen*, interne) et notés  $L^i$ , tandis que les ligands situés en position terminale sont dits *apicaux* (de l'allemand *ausser*, externe) et notés  $L^a$ . Dans le cas du motif  $[(M_6L^i_8)L^a_6]$ , les huit ligands *inners* ( $L^i$ ) coiffent chacun une face de l'octaèdre métallique, et les six ligands *apicaux* ( $L^a$ ) sont situés en position terminale comme représenté sur la Figure 2.1.



**Figure 2. 1** – Structure des clusters octaédriques d'éléments de transition à motif  $[(M_6L_8)L'^a]_6$ .<sup>3</sup>

Pour les composés à motif  $[(M_6L_8)L'^a]_6$ , les distances  $M-L^i$  sont plus courtes que les distance  $M-L'^a$  en raison, d'une part du caractère plus covalent des liaisons  $M-L^i$ , et d'autre part des répulsions  $L^i/L'^a$ . Ceci entraîne la formation d'un cœur rigide  $M_6L_8$  auquel sont liés les ligands apicaux par des liaisons  $M-L'^a$  au caractère plus ionique. Les ligands apicaux des motifs  $[(M_6L_8)L'^a]_6$  se retrouvent ainsi labiles et peuvent par exemple être échangés en solution. A l'état solide, le motif  $[(M_6L_8)L'^a]_6$  étant chargé doublement négativement, il est stabilisé par des contre-cations. Deux types de contre-cations sont majoritairement utilisés : le césium ( $Cs^+$ ) et le tétrabutylammonium (noté ci-après  $TBA^+$  ou  $(n-Bu)_4N^+$  où Bu représente la chaîne  $-(CH_2)_3-CH_3$ ). Dans les composés  $Cs_2^+[(M_6L_8)L'^a]_6^{2-}$ , les interactions  $Cs^+/L^{\delta-}$  sont plus fortes que les interactions  $TBA^+/L^{\delta-}$  dans  $TBA_2^+[(M_6L_8)L'^a]_6^{2-}$ . Un effet de réseau plus important dans le cas de l'utilisation du césium en tant que contre cations est ainsi attendu. De plus, en fonction du contre-cation associé au motif, la structure cristalline du composé à clusters est modifiée.

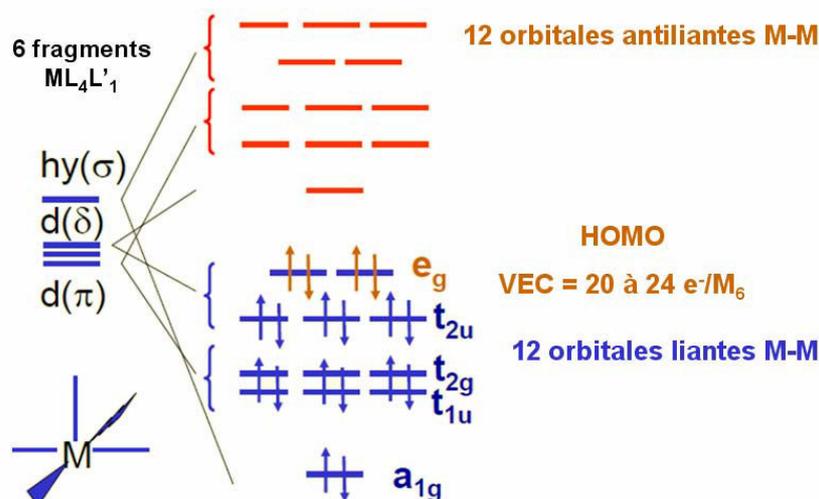
Pour ces composés, la cohésion structurale est assurée par des interactions coulombiennes entre les motifs et les contre-cations, ou par des interactions inter-motifs de type Van der Waals. Par exemple dans le ternaire  $Rb_2Mo_6Br_{14}$ ,<sup>14</sup> la cohésion structurale est assurée par des interactions coulombiennes entre les motifs anioniques  $[(Mo_6Br_8)Br^a]_6^{2-}$  et les cations  $Rb^+$ , tandis que dans le cas du  $Re_6Se_4Cl_{10}$ ,<sup>15</sup> la cohésion est assurée uniquement par des interactions inter-motifs de type Van der Waals.

## I.2. Structures électroniques

**Structures électroniques** – La structure électronique des motifs à cluster octaédrique a fait l'objet de nombreuses études théoriques. Les premiers calculs d'orbitales moléculaires ont été

effectués en 1964 par F. A. Cotton sur les cœurs  $M_6L_8$  et  $M_6L_{12}$  dans lesquels seuls les ligands inner ont été pris en compte.<sup>4</sup> Par la suite, d'autres calculs ont été réalisés en utilisant la méthode de Hückel étendue et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sur des composés  $M_6L_8$  (L = halogène, chalcogène ou carbonyle) afin de déterminer le rôle des électrons *d* au sein des liaisons métal-métal.<sup>16</sup> De plus, T. Hughbanks & R. Hoffman ont démontré l'importance de la prise en compte des ligands apicaux pour des motifs  $Mo_{3n}Q_{3n+2}$  ( $n = 2, 3, 4, \infty$ ; Q = S, Se, Te).<sup>17</sup> Leurs calculs ont ainsi mis en évidence une perturbation des orbitales moléculaires sous l'action des différents ligands. Depuis ces travaux précurseurs, de nombreuses études sur des composés du molybdène,<sup>18</sup> du niobium et du tantale<sup>19</sup> ont été reportés prenant en compte l'intégralité des motifs, *i.e* la structure métallique et l'ensemble des ligands.

Le motif  $[(M_6L_8)L^a]_6$  peut être décrit schématiquement, en considérant une symétrie  $O_h$ , comme six fragments  $ML_4L'_1$  constitués d'un centre métallique, de quatre ligands inner et d'un ligand apical, constituant une pyramide à base carrée. Les orbitales frontières (OF) (*i.e.* les orbitales HOMO et LUMO) de ces fragments consistent en une orbitale hybride de symétrie radiale ( $\sigma$ ) située au dessus d'un bloc  $t_{2g}$  d'orbitales à caractère *d* dominant (deux orbitales dégénérées  $\pi$  et une orbitale  $\delta$ ), comme représenté Figure 2.2. La construction des diagrammes d'orbitales moléculaires (OM) des clusters se fait alors à partir de l'interaction entre les six fragments  $ML_4L'_1$ . La combinaison des six OF  $\sigma$  conduit à la formation d'une OM liante de symétrie  $a_{1g}$  et de cinq OM antiliantes ( $e_g^* + t_{1u}^*$ ) tandis que la combinaison des douze OF  $\pi$  donne six OM liantes ( $t_{1u} + t_{2g}$ ) et six OM antiliantes ( $t_{2u}^* + t_{1g}^*$ ). Le diagramme d'OM résultant est représenté sur la Figure 2.2. La description de la structure électronique des clusters par ces diagrammes d'OM n'est valable que si les interactions entre les motifs sont relativement faibles. Pour des interactions électroniques fortes (formation de ponts inter-motifs), la structure électronique est alors caractérisée par une structure de bande.



**Figure 2. 2** – Diagramme d'orbitales moléculaires du motif  $[(M_6L_8^1)L^a_6]^{2-}$  à partir de l'interaction entre les six fragments  $ML_4L'_1$  (symétrie  $O_h$ ).<sup>3</sup>

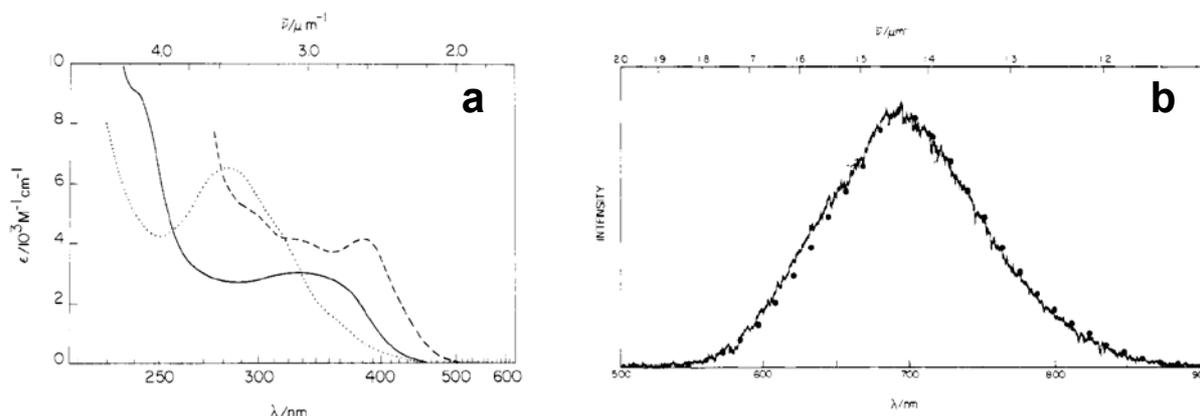
**Metal Valence Electron Concentration - VEC** – Le nombre d'électrons localisés dans les orbitales moléculaires liantes à caractère métal-métal est appelé VEC (*Valence Electron Concentration*). En se basant sur les diagrammes d'orbitales moléculaires, le VEC idéal, correspondant au remplissage de toutes les OM liantes à caractère métal-métal, correspond à 24 électrons pour les motifs  $M_6L_8L'_6$ , le VEC pouvant varier de 20 à 24  $e^-/M_6$ . Cette valeur peut s'obtenir facilement à partir de la formule chimique du composé et en considérant un modèle de liaison ionique. Pour cela, il faut considérer un transfert électronique total du cluster vers les ligands, et des contre-cations vers le cluster. Par exemple, dans le cas du  $Cs_2Mo_6Cl_{14}$ , les atomes de molybdène ( $4d^5 5s^1$ ) apportent 36 électrons, 2 électrons supplémentaires sont transférés sur le cluster par les deux cations césium et 14 électrons sont transférés du cluster vers les ligands. Au final, il reste 24 électrons sur le cluster correspondant ainsi à un VEC de 24.

### I.3. Propriétés physiques

Les propriétés des composés à clusters à motif  $[(M_6L_8^1)L^a_6]^{2-}$  sont intimement liées à la valeur du VEC ainsi qu'aux interactions électroniques inter-motifs. Un bref descriptif des propriétés physiques générales de ces composés est donné ci-dessous.

**Propriétés optiques** - L'absorption optique de l'ensemble des composés à motifs  $M_6L_8L'_6$  est très similaire, présentant de larges bandes d'absorption dans l'ultraviolet avec des épaulements dans le visible (Figure 2.3).<sup>20-22</sup> La position, la largeur, et l'intensité d'absorption

des différents composés dépendent de la valeur du VEC et de la nature des ligands. Ainsi, un VEC de 23 induit généralement une coloration marron/verte tandis qu'un VEC de 24 engendre plutôt une coloration qui varie du jaune clair au rouge profond en fonction de la nature des ligands. Par exemple, les composés  $[(\text{Mo}_6\text{L}_8^{\text{i}})\text{L}_6^{\text{a}}]^{2-}$  ( $\text{L} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) étudiés et exploités dans cette thèse, présentent un VEC de 24, et la poudre varie progressivement du jaune pâle au jaune vif pour finalement apparaître rouge pour les halogènes les plus lourds (Figure 2.4).



**Figure 2. 3** – (a) Spectres d'absorption dans l'acétonitrile à 298 K de :  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$  (trait plein),  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  (tirets) et  $\text{TBA}_2\text{W}_6\text{Cl}_{14}$  (trait pointillé).<sup>21</sup> (b) Spectre d'émission du composé  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$  dans l'acétonitrile à 298 K, sous excitation à 436 nm (émission centrée sur 700 nm).<sup>23</sup>

Les motifs  $\text{M}_6\text{L}_8\text{L}'_6$  présentent de bonnes propriétés de photoluminescence caractérisées par un très large spectre d'émission allant d'environ 500 à 900 nm (*cf.* Figure 2.3).<sup>23</sup> Les travaux reportés dans la littérature ont montré que ces composés peuvent présenter des rendements quantiques et des durées de vie de photoluminescence élevés.<sup>21,24-26</sup> Les rendements quantiques maxima reportés sont typiquement de  $\sim 20\text{-}30\%$ . De plus, ces composés peuvent être considérés comme phosphorescents puisque les temps de vie de PL sont très longs, typiquement de l'ordre de la centaine de microsecondes.



**Figure 2. 4** – Photographies des poudres de composés à clusters octaédriques de molybdène de types  $[(\text{M}_6\text{L}_8^{\text{i}})\text{L}_6^{\text{a}}]^{2-}$  ( $\text{L} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) (photos : ISCR).

Pour résumer, les propriétés optiques des composés à motifs  $M_6L_8L'_6$  sont caractérisées par de larges bandes d'absorption (d'excitation) et d'émission, des rendements quantiques élevés et une émission phosphorescente associée à la mise en jeu d'états triplets. De plus, un phénomène marquant est l'important décalage de Stokes (jusqu'à 300 nm).<sup>27</sup>

Ces caractéristiques ont motivé de nombreux travaux expérimentaux et théoriques pour expliquer l'origine de cette luminescence et en décrire les principaux mécanismes. T. Azumi et son équipe ont tenté de déterminer la structure fine des états triplet ainsi que d'identifier les principaux sous-niveaux émissifs des clusters phosphorescents à base de molybdène en introduisant dans les calculs les termes de spin-orbite.<sup>28-30</sup> Plusieurs auteurs ont montré expérimentalement que l'émission de certains composés à clusters peut se décrire en utilisant plusieurs contributions.<sup>2,24</sup> Ces différents résultats sous-entendent alors que la luminescence provient de plusieurs états émissifs. Plus récemment, H. Honda *et al.* ont effectué des calculs par une méthode semi-empirique pour décrire les spectres d'absorption et d'émission des composés  $[(Mo_6Cl_8)Cl_6]^{2-}$  et  $[(Re_6S_8)Cl_6]^{4-}$ .<sup>31</sup> Ces travaux ont permis de conclure que pour ces composés, les bandes d'absorption et d'émission provenaient de transitions d'états localisés sur le métal ainsi que d'un transfert de charge des ligands vers le métal (absorption) ou du métal vers les ligands (émission).

**Propriétés magnétiques** - Pour des interactions inter-motifs faibles, les composés à clusters sont isolants et les électrons *d* restent localisés sur la structure métallique. Pour un nombre d'électrons de valence pair, le cluster peut être diamagnétique, tous les électrons étant appariés. En revanche, si le VEC est impair, le cluster devient paramagnétique du fait de la présence d'au moins un électron célibataire. Par exemple, les motifs  $[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$  ayant un VEC de 24 dans le ternaire  $PbMo_6Cl_{14}$  sont diamagnétiques<sup>32</sup> tandis que les motifs  $Nb_6F_{15}$  ayant un VEC de 15 sont paramagnétiques.<sup>33</sup> Jusqu'à présent, aucun ordre ni aucune interaction magnétique particulière n'a été mise clairement en évidence dans ces composés.

**Propriétés de transport** - Dans les composés à clusters basés sur des motifs isolés, les faibles interactions inter-motifs ne permettent pas la délocalisation des électrons *d* métalliques, ceux-ci demeurant donc des isolants. Les phénomènes de conduction électronique ne sont possibles que pour des composés à clusters basés sur des motifs condensés puisque l'interconnexion des motifs conduit alors à une structure électronique de bande. Dans le cas d'un remplissage total des bandes à caractère métal-métal liant (pour un VEC de 24 électrons), les composés seront soit isolants, soit semi-conducteurs. En revanche, lorsque le VEC est compris entre 20 et 24

électrons, le remplissage partiel des bandes peut conduire à un comportement métallique. L'un des exemples les plus connus de composés à clusters conducteurs sont les phases de Sergent-Chevrel qui présentent une transition supraconductrice à basse température.<sup>34</sup>

## II. Caractérisations vibrationnelles de la sous-famille de clusters bromés

Comme nous venons de l'évoquer, parmi les composés à clusters d'éléments de transition, les systèmes octaédriques à motifs  $[(M_6L^i_8)L^a_6]$  présentent des propriétés de photoluminescence remarquables. Ces composés se présentent alors comme des luminophores prometteurs pour divers dispositifs optiques, tels les nanofils et nanotubes élaborés dans le présent travail (*cf.* chapitre 3). Le suivi de l'intégration de ces polyèdres dans les nanostructures a été fait *via* leurs signatures vibrationnelles. Pour déterminer celles-ci, nous avons entrepris des études de composés de référence à l'état cristallisé, permettant ainsi des identifications précises jamais complètes jusqu'alors. Nous proposons ici les caractérisations vibrationnelles de composés bromés à motifs  $(Mo_6Br^i_8)L^a_6$  ( $L = Br$  ou  $F$ ). Ces composés bromés ont été stabilisés dans un premier temps par les ions césium puis dans un second temps par le tétrabutylammonium. Trois types de clusters ont été étudiés :

- $Cs_2Mo_6Br_{14}$  qui présente l'avantage d'avoir un groupe d'espace de très haute symétrie et ainsi d'identifier avec précision les modes de vibration à l'aide de mesures Raman polarisées ;
- $TBA_2Mo_6Br_{14}$ , composé utilisé pour la réalisation de composites au sein de matrices de PMMA (travaux présentés dans la dernière partie de ce chapitre et exploité au chapitre 3), qui permet en outre d'évaluer l'influence des contre-cations ;
- $TBA_2Mo_6Br_8F_6$ , composé utilisé lors de l'élaboration des nano-architectures 1D (*cf.* chapitre 3) qui permet d'évaluer l'influence des ligands apicaux très labiles.

Toutes les mesures expérimentales ont été menées à basse température afin de bénéficier d'une haute résolution spectrale. Il convient de préciser que j'ai été aidé par A. Bulou pour les caractérisations vibrationnelles et que les prédictions des modes de vibration ont été déterminées par A. Bulou. Ces mesures ont également été comparées aux résultats des calculs *ab initio* effectués à l'ISCR.

## II.1. Recherche des caractéristiques vibrationnelles de l'entité $\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ à partir du composé $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$

**Structure du composé  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  et prédiction des modes de vibration** – Le composé  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  cristallise dans le groupe d'espace  $P\bar{3}1c \equiv D_{3d}$  (système trigonal). Les cristaux synthétisés à l'ISCR sont ordonnés, comme dans le cas du  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_{14}$  (cf. tableau en annexe 2 et référence<sup>35</sup>). Le dénombrement des modes est fait dans ce cadre. D'après les coordonnées des positions atomiques on peut prédire que les modes de vibrations de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  (voir le tableau complet en annexe 2 et référence<sup>36</sup>) se classent suivant les représentations irréductibles du groupe ponctuel  $D_{3d}$  selon :

$$\Gamma^{vib} = 10A_{1g} \oplus 11A_{1u} \oplus 11A_{2g} \oplus 11A_{2u} \oplus 21E_g \oplus 22E_u$$

Parmi les modes optiques, les modes actifs en Raman sont :  $10A_{1g} \oplus 21E_g$ . On s'attend donc à observer 31 raies Raman.

Les tenseurs Raman  $[A_{1g}]$  et  $[E_g(i)]$  associés aux modes  $A_{1g}$  et  $E_g$  en symétrie  $D_{3d}$  sont les suivants (la forme des tenseurs est obtenue d'après<sup>37</sup>) :

$$[A_{1g}] = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix} ; \quad [E_g(1)] = \begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix} ; \quad [E_g(2)] = \begin{bmatrix} 0 & -c & -d \\ -c & 0 & 0 \\ -d & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

On peut donc prévoir les intensités  $I_{id}$  (à un facteur multiplicatif près) suivant les orientations des polarisations des radiations incidente (i) et diffusée (d) par rapport aux axes cristallographiques Z, parallèle à l'axe c, et X et Y, perpendiculaires à celui-ci :

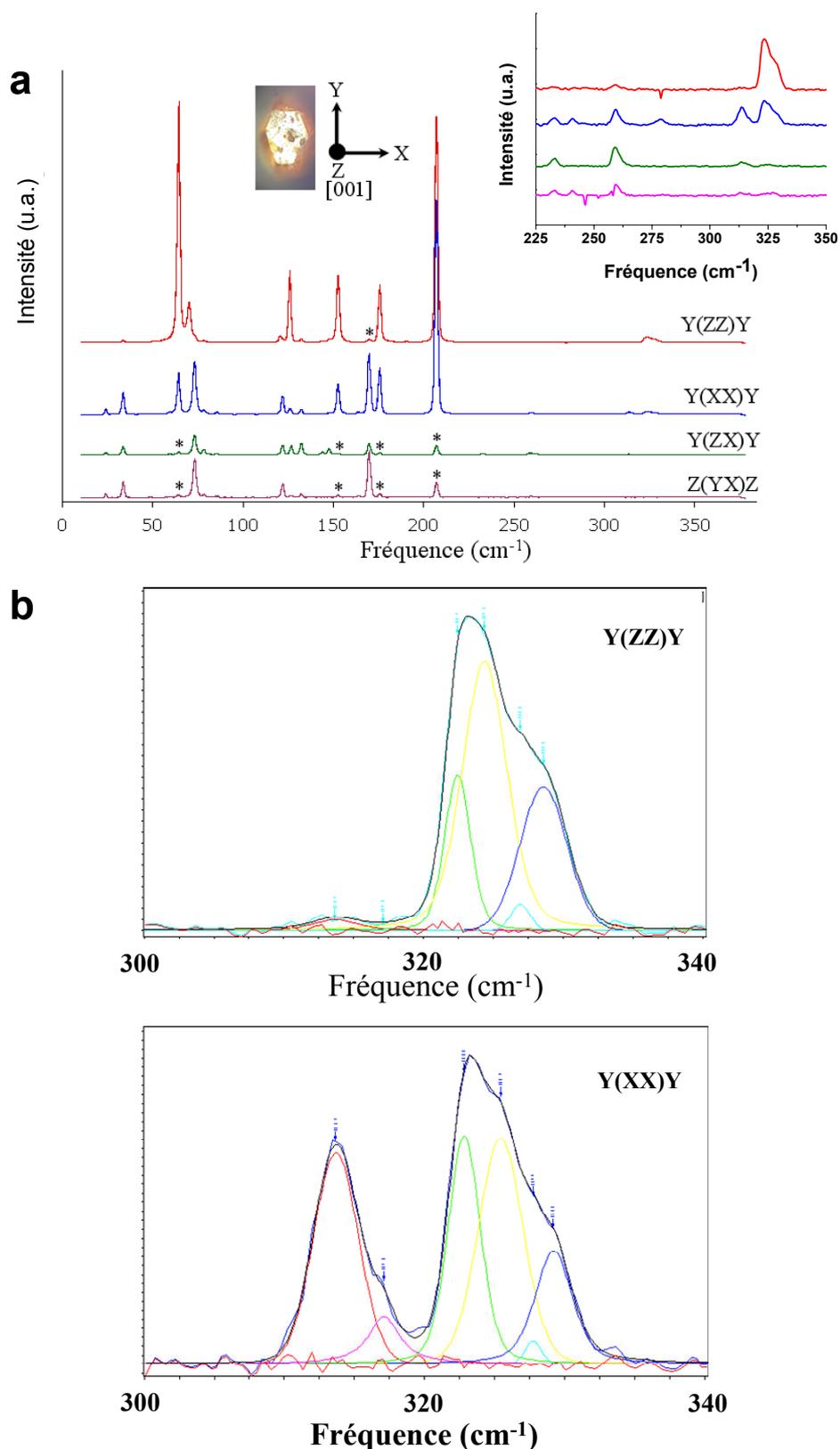
	$A_{1g}$	$E_g$
$I_{ZZ}$	$b^2$	0
$I_{ZX}$	0	$d^2$
$I_{XX}$	$a^2$	$c^2$
$I_{YX}$	0	$c^2$

On peut donc caractériser sans ambiguïté les différents modes :

- les modes  $A_{1g}$  sont visibles en ZZ et XX seulement ;
- les modes  $E_g$  :
  - ne sont pas visibles en ZZ,
  - sont visibles en XX et YX avec la même intensité,
  - sont visibles en ZX.

**Résultats expérimentaux** – Les mesures expérimentales sur monocristaux de  $Cs_2Mo_6Br_{14}$  ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Raman (T64000 Horiba-Jobin-Yvon), équipé d'un microscope, en géométrie triple monochromateur soustractif avec un réseau de 1800 traits/mm (résolution spectrale de  $0.7\text{ cm}^{-1}$ ). Une excitation à 647 nm obtenue par un laser à argon-krypton ionisés a été choisie (avec une puissance limitée à 2 mW pour éviter des dommages à l'échantillon). Cette longueur d'onde située en dehors des bandes d'absorption permet en effet de limiter les contributions de photoluminescence. Ces mesures ont été menées à basse température (80 K, avec une plateforme Linkam FDSC 196) afin de bénéficier d'une haute résolution spectrale du fait de la réduction des largeurs de raies associée à la diminution de l'anharmonicité. On peut signaler que les spectres Raman collectés à basse température présentent des signaux de luminescence fortement réduits (dont l'origine est démontrée au paragraphe III.2). Pour les analyses polarisées, le monocristal est orienté par rapport à ses faces naturelles, la direction [001] avec la symétrie d'ordre 3 étant aisément identifiable comme on peut le voir en encart de la Figure 2.5. La direction [001] est désignée par Z, et les axes X et Y, mutuellement orthogonaux sont dans le plan (001), l'un d'eux étant choisi perpendiculairement à une face naturelle.

---



**Figure 2. 5** – (a) Orientation du microcristal de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  et spectres Raman collectés sous différentes géométries: Y(XX)Y, Y(ZZ)Y, Y(ZX)Y et Z(YX)Z (les intensités dans les géométries Z(YX)Z ont été normalisées par rapport à celles des spectres en Z(XX)Z – non reporté ici - de même que en Y(XX)Y). En encart : détails des signaux de faibles intensités dans la gamme 225-350  $\text{cm}^{-1}$ . Les différents astérisques représentent les contaminations attribuées à des « fuites de polarisations ». (b) Profils des spectres à plus hautes fréquences.

Les spectres sont présentés Figure 2.5. Les principales caractéristiques des différentes raies Raman (fréquences, attributions, largeurs à mi-hauteur, intensités normalisées) sont données dans le tableau Figure 2.6. Les spectres fortement polarisés permettent d'attribuer sans ambiguïté les principales raies, les contaminations par les raies intenses n'excédant jamais 7 % pour X(\*\*)X et 13 % pour Z(\*\*)Z. On observe bien les dix modes  $A_{1g}$  attendus. On notera que plusieurs de ces raies apparaissent asymétriques et présentent une forme analogue quelle que soit la géométrie (Figure 2.5b). Ces raies peuvent être décrites comme des doublets ( $63.5/64.5 \text{ cm}^{-1}$ ;  $125.5/126.0 \text{ cm}^{-1}$ ;  $313.7/317.1 \text{ cm}^{-1}$ ), voire un quadruplet ( $322.4/324.4/326.9/328.5 \text{ cm}^{-1}$ ) non résolu, ce qui sera discuté plus loin en lien avec les calculs *ab initio*. Pour les modes  $E_g$ , 19 raies résolues, plus une superposée à une raie  $A_{1g}$  (à  $126.7 \text{ cm}^{-1}$ ), sont observées sur les 21 raies attendues. Les spectres mesurés sont ainsi en accord avec la structure, et les faibles largeurs de raies observées valident l'hypothèse d'une structure ordonnée.

L'activité de diffusion Raman  $S_i$  est déterminée à partir des intensités Raman intégrées  $I_i$  pour des modes de fréquence  $\nu_i$  suivant la relation<sup>38</sup> :

$$I_i \propto (\nu_0 - \nu_i)^4 \cdot \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right)} \cdot S_i \cdot \frac{1}{\nu_i}$$

avec  $\nu_0$  fréquence de la radiation excitatrice, T température absolue, et h et k respectivement les constantes de Planck et de Boltzmann. Les coefficients  $S_i$  sont déduits à partir des intensités expérimentales dans les différentes géométries, et leurs valeurs moyennes  $\langle \alpha_{ii} \rangle^2$  sont données dans le tableau Figure 2.6. Les spectres correspondant ainsi normalisés sont présentés Figure 2.8a,b pour comparaison avec les résultats des calculs *ab initio*.

Cs <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> Br <sub>14</sub> - $P\bar{3}1c \equiv D_{3d}$												Mo <sub>6</sub> Br <sub>14</sub> - O <sub>h</sub>		
Ass.	ν <sub>i</sub> (cm <sup>-1</sup> )	Δν <sub>i</sub> (cm <sup>-1</sup> )	Intensités Raman intégrées I <sub>i</sub> (%)				Raman relatif S <sub>i</sub> (%)					Ass.	ν <sub>i</sub> (cm <sup>-1</sup> ) / S <sub>i</sub> calculé	
			Y(XX)Y	Y(ZX)Y	Y(ZZ)Y	Z(YX)Z	Y(XX)Y	Y(ZX)Y	Y(ZZ)Y	Z(YX)Z	<α <sub>ii</sub> > <sup>2</sup>			
E <sub>g</sub>	24.2	1.3	1.51	0.70	0.11	1.12	0.06	0.03	0.00	0.05	0.04	externe	-----	
E <sub>g</sub> <sup>†</sup>	27.6	1.2	0.05	0.00	0.02	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00				
E <sub>g</sub>	33.8	1.5	8.66	3.51	0.70	6.17	0.63	0.26	0.05	0.45				
E <sub>g</sub>	48.8	2.6	0.67	0.12	0.19	0.37	0.09	0.02	0.03	0.05				
E <sub>g</sub>	59.4	2.0	1.47	0.46	0.00	0.58	0.27	0.09	0.00	0.11				
A <sub>1g</sub>	63.5	1.3	4.03	0.18	12.41	0.14	0.83	0.04	2.56	0.03	10.75	T <sub>2g</sub> <sup>O<sub>h</sub></sup> (1) + externe (libration)	55 / 19  -----	
	64.5	1.6	14.90	1.28	96.65	1.19	3.15	0.27	20.40	0.25				
A <sub>1g</sub>	70.2	2.4	0.74	0.71	23.82	0.67	0.18	0.17	5.72	0.16	2.11			
E <sub>g</sub>	73.2	2.2	30.22	11.30	0.89	21.17	7.74	2.89	0.23	5.42	5.46			
E <sub>g</sub>	78.4	1.9	2.07	2.96	0.24	1.42	0.59	0.84	0.07	0.40	0.43			
E <sub>g</sub>	85.6	1.7	0.89	0.71	0.15	0.56	0.29	0.23	0.05	0.18	0.22	T <sub>1g</sub> <sup>O<sub>h</sub></sup> (1)	81 / 0	
A <sub>1g</sub>	120.5	1.6	0.48	0.31	1.88	0.23	0.25	0.16	0.97	0.12	0.51			
E <sub>g</sub>	121.6	1.0	3.07	1.85	0.53	2.27	1.60	0.97	0.28	1.19	1.21	E <sub>g</sub> <sup>O<sub>h</sub></sup> (1)	120 / 32	
E <sub>g</sub>	122.3	1.0	3.69	1.96	0.53	2.90	1.94	1.03	0.28	1.53	1.45			
A <sub>1g</sub>	125.2	1.0	0.41	0.23	8.09	0.08	0.22	0.12	4.39	0.04	4.67	T <sub>2g</sub> <sup>O<sub>h</sub></sup> (2)	127 / 3	
	126.0	1.0	1.11	0.27	13.47	0.26	0.61	0.15	7.37	0.14				
E <sub>g</sub>	126.7	1.5	0.87	3.27	3.30	0.61	0.48	1.80	1.82	0.34	0.97			
E <sub>g</sub>	132.2	1.9	1.86	5.13	1.01	1.53	1.08	2.99	0.59	0.89	0.96			
E <sub>g</sub>	144.1	1.7	0.04	1.10	0.09	0.08	0.03	0.72	0.06	0.05	0.04	E <sub>g</sub> <sup>O<sub>h</sub></sup> (2)	128 / 1	
E <sub>g</sub>	147.6	1.7	0.22	2.66	0.96	0.22	0.15	1.78	0.64	0.15	0.33			
A <sub>1g</sub>	152.6	1.8	14.50	0.56	31.09	1.06	10.10	0.39	21.66	0.74	14.46	A <sub>1g</sub> <sup>O<sub>h</sub></sup> (1)	154 / 52	
E <sub>g</sub>	163.9	2.0	0.76	0.00	0.00	0.58	0.58	0.00	0.00	0.44	0.40	T <sub>2g</sub> <sup>O<sub>h</sub></sup> (3)	173 / 15	
E <sub>g</sub>	169.7	1.9	27.37	5.06	0.78	20.35	21.68	4.01	0.62	16.12	15.29			
A <sub>1g</sub>	175.6	1.9	19.98	0.76	23.91	1.66	16.48	0.62	19.73	1.37	18.32			
A <sub>1g</sub>	207.1	2.0	93.78	4.27	100.00	6.31	93.78	4.27	100.00	6.31	100.00	A <sub>1g</sub> <sup>O<sub>h</sub></sup> (2)	214 / 100	
E <sub>g</sub>	232.8	3.5	0.51	0.53	0.11	0.30	0.58	0.60	0.13	0.34	0.45	E <sub>g</sub> <sup>O<sub>h</sub></sup> (3)	257 / 3	
E <sub>g</sub>	240.9	2.8	0.38	0.02	0.01	0.21	0.45	0.03	0.01	0.25	0.32			
E <sub>g</sub>	259.0	2.9	0.99	0.86	0.23	0.49	1.27	1.11	0.29	0.63	0.98	T <sub>1g</sub> <sup>O<sub>h</sub></sup> (2)	230 / 0	
E <sub>g</sub>	261.7	3.4	0.26	0.75	0.02	0.23	0.34	0.97	0.03	0.30	0.25			
A <sub>1g</sub>	278.6	4.4	0.50	0.00	0.00	0.02	0.69	0.00	0.00	0.03	0.48			
A <sub>1g</sub>	313.7	3.5	1.61	0.39	0.17	0.26	2.57	0.61	0.27	0.42	1.88	T <sub>2g</sub> <sup>O<sub>h</sub></sup> (4)	331 / 1	
	E <sub>g</sub> <sup>†</sup>	317.1	2.9	0.16	0.03	0.00	0.26	0.05	0.00	0.08	0.18			
A <sub>1g</sub> E <sub>g</sub> <sup>†</sup>	322.4	2.2	0.49	0.00	1.30	0.03	0.80	0.00	2.13	0.06	8.11	A <sub>1g</sub> <sup>O<sub>h</sub></sup> (3)	349 / 29	
	324.4	3.8	1.94	0.14	3.93	0.18	3.21	0.24	6.48	0.30				
	E <sub>g</sub> <sup>†</sup>	326.9	1.6	0.09	0.01	0.15	0.07	0.16	0.02	0.25				0.11
	E <sub>g</sub> <sup>†</sup>	328.5	3.9	0.85	0.01	1.96	0.10	1.42	0.02	3.27				0.16

**Figure 2. 6** – Caractéristiques des modes Raman actifs expérimentaux du Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub> mesurés à 80 K pour les quatre géométries différentes, Y(XX)Y, Y(ZX)Y, Y(ZZ)Y et Z(YX)Z : attributions des raies (Ass.) dans le groupe d'espace  $P\bar{3}1c \equiv D_{3d}^2$ , nombres d'ondes (ν<sub>i</sub>), largeurs de raies (Δν<sub>i</sub>), intensités brutes intégrées pour les différentes géométries I<sub>i</sub> (%) par rapport à la raie la plus intense (raie A<sub>1g</sub> à 207.1 cm<sup>-1</sup>/composante ZZ), activité de diffusion Raman S<sub>i</sub> (%) par rapport au mode le plus intense, valeurs moyennes (<α<sub>ii</sub>><sup>2</sup>), et corrélation avec les modes normaux internes du polyèdre Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub> (Ass : attributions ; ν<sub>i</sub> / S<sub>i</sub> : valeurs calculées de la fréquence et de l'activité Raman en % de la raie la plus intense), † : contributions additionnelles suspectées.

**Modes normaux de vibration de l'entité Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>** – Les modes de vibrations du cristal de Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub> sont vraisemblablement pour la plupart très voisins des modes de vibration internes du cluster Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub> car le champ cristallin (dû aux ions Cs<sup>+</sup> voisins et aux interactions entre clusters) a généralement un effet relativement plus faible que les liaisons internes au cluster. En conséquences, on peut s'attendre à ce que les modes de vibration du cluster dans le cristal présentent les caractéristiques des modes de vibrations des clusters libres, lesquels en raison de leur symétrie plus élevée (O<sub>h</sub>) présentent des caractéristiques plus spécifiques (notamment des dégénérescences plus élevées). Ces modes de clusters libres sont ceux décrits par Bublitz et Preetz<sup>39</sup> qui avaient ignoré l'effet du champ cristallin dans les études expérimentales menées sur TBA<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>. On peut donc s'attendre à ce que ces caractéristiques se retrouvent dans les modes de vibration de Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>. La corrélation est possible car  $D_{3d}^2$  est sous-groupe de O<sub>h</sub>. Les modes normaux du Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub> peuvent être considérés comme provenant des modes internes du polyèdre Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub> et des modes de réseau (translation des Cs, translation et libration du Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>). Pour l'entité Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub> libre, le dénombrement en symétrie O<sub>h</sub> conduit pour les modes de vibration à :

$$3A_{1g}^{O_h} \oplus 3E_g^{O_h} \oplus 2T_{1g}^{O_h} \oplus 4T_{2g}^{O_h} \oplus A_{2u}^{O_h} \oplus E_u^{O_h} \oplus 5T_{1u}^{O_h} \oplus 3T_{2u}^{O_h}$$

où l'exposant O<sub>h</sub> permet la distinction avec les représentations irréductibles du cristal dans la symétrie ponctuelle  $D_{3d}^2$ . On retrouve bien 54 degrés de liberté de vibration.

Le diagramme de corrélation entre les modes du cluster Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub> en symétrie O<sub>h</sub> et les modes auxquels ils conduisent dans Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub> de symétrie  $D_{3d}^2$  où le cluster occupe un site de symétrie  $\bar{3} \equiv S_6$  est donné dans le tableau Figure 2.7.

Il y a donc 21 modes de vibration dont 10 modes actifs en Raman :

- 3 de dégénérescence 1 : A<sub>1g</sub>
- 3 de dégénérescence 2 : E<sub>g</sub>
- 4 de dégénérescence 3 : T<sub>2g</sub>

		Mo <sub>6</sub> Br <sub>14</sub> libre	Symétrie de site	Cristal Cs <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> Br <sub>14</sub>	
		O <sub>h</sub>	$\bar{3} \equiv S_6$	$P\bar{3}1c \equiv D_{3d}$	
Modes internes Mo <sub>6</sub> Br <sub>14</sub>	A <sub>1g</sub> (3)	—————	A <sub>g</sub>	A <sub>1g</sub> (3) A <sub>2g</sub> (3)	
	E <sub>g</sub> (3)	—————	E <sub>g</sub>	E <sub>g</sub> (3) E <sub>g</sub> (3)	
	T <sub>1g</sub> (2)	< />	A <sub>g</sub> E <sub>g</sub>	A <sub>1g</sub> (2) A <sub>2g</sub> (2) E <sub>g</sub> (2) E <sub>g</sub> (2)	
	T <sub>2g</sub> (4)	< />	A <sub>g</sub> E <sub>g</sub>	A <sub>1g</sub> (4) A <sub>2g</sub> (4) E <sub>g</sub> (4) E <sub>g</sub> (4)	
	A <sub>2u</sub>	—————	A <sub>u</sub>	A <sub>1u</sub> (1) A <sub>2u</sub> (1)	
	E <sub>u</sub>	—————	E <sub>u</sub>	E <sub>u</sub> (1) E <sub>u</sub> (1)	
	T <sub>1u</sub> (5)	< />	A <sub>u</sub> E <sub>u</sub>	A <sub>1u</sub> (5) A <sub>2u</sub> (5) E <sub>u</sub> (5) E <sub>u</sub> (5)	
	T <sub>2u</sub> (3)	< />	A <sub>u</sub> E <sub>u</sub>	A <sub>1u</sub> (3) A <sub>2u</sub> (3) E <sub>u</sub> (3) E <sub>u</sub> (3)	
	Modes du réseau	Mo <sub>6</sub> Br <sub>14</sub>	Librations	A <sub>g</sub>	A <sub>1g</sub> (1) A <sub>2g</sub> (1) E <sub>g</sub> (1) E <sub>g</sub> (1)
				Translations	A <sub>u</sub> E <sub>u</sub>
Cs <sub>2</sub>		Translations	A <sub>u</sub> E <sub>u</sub>	A <sub>1u</sub> (1) A <sub>2u</sub> (1) E <sub>u</sub> (1) E <sub>u</sub> (1)	
Cs <sub>1</sub>		Translations	A <sub>2</sub> E	A <sub>2g</sub> (1) A <sub>2u</sub> (1) E <sub>g</sub> (1) E <sub>u</sub> (1)	
		D <sub>3</sub>	$P\bar{3}1c \equiv D_{3d}$		
		Symétrie de site	Cristal Cs <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> Br <sub>14</sub>		

**Figure 2. 7** – Corrélation entre les modes normaux du cristal Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub> et les modes normaux du polyèdre libre Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>, ainsi que les modes externes. Les modes actifs en Raman sont représentés en rouge.

Il apparaît que, pour ce qui concerne les modes actifs en Raman :

- Chaque mode  $A_{1g}^{O_h}$  du cluster conduit à une seule raie de symétrie  $A_{1g}$  du cristal ;
- Chaque mode  $E_g^{O_h}$  du cluster donne lieu à deux raies de symétrie  $E_g$  ;
- Chaque mode  $T_{2g}^{O_h}$  du cluster libre donne lieu à :
  - une raie de symétrie  $A_{1g}$
  - deux raies de symétrie  $E_g$
- Les modes  $T_{1g}^{O_h}$ , inactifs en Raman dans le cluster libre, deviennent actifs sous l'effet de la brisure de symétrie dans le cristal.

On peut aussi estimer les intensités relatives des différentes raies du cristal provenant du cluster à partir de la corrélation avec les tenseurs de polarisabilités Raman du cluster supposé libre. Ceci donne la relation entre les intensités des différentes raies provenant d'un mode commun du cluster dans les différentes géométries. On s'attend notamment à ce que les modes  $A_{1g}^{O_h}$  présentent des intensités comparables dans le cristal en polarisation XX et ZZ.

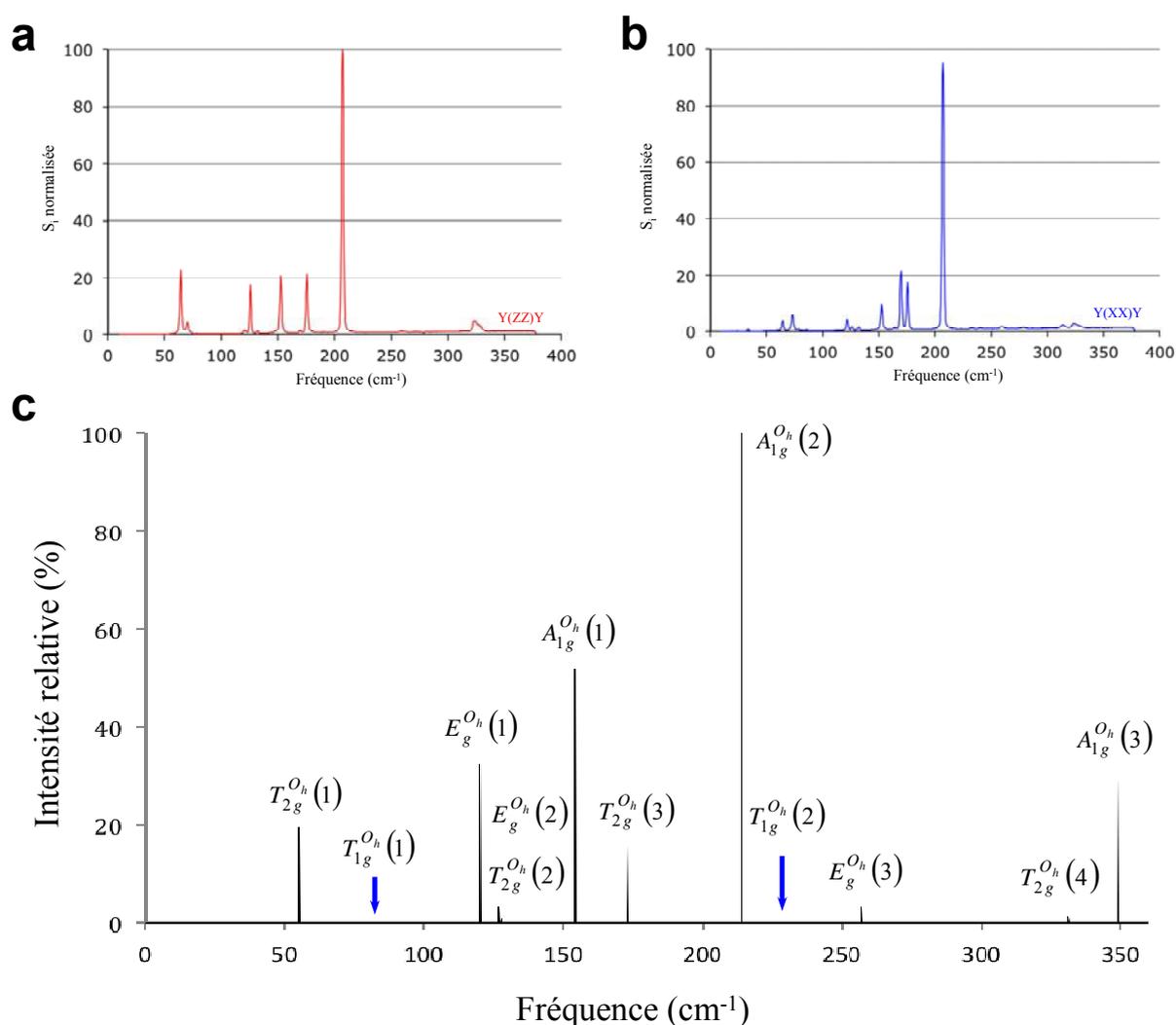
**Comparaison aux résultats de calculs** – Pour établir l'attribution des modes, nous nous sommes aussi appuyés sur les résultats de modélisations :

- d'une part des calculs phénoménologiques publiés par Bublitz and Preetz<sup>39</sup> ;
- d'autre part des calculs *ab initio* à l'issue de l'optimisation de la structure électronique effectuées à l'ISCR à partir de la géométrie obtenue par diffraction des rayons X. Ces calculs sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT de l'anglais *Density Functional Theory*). Le logiciel utilisé par K. Costuas et R. Gautier est Gaussian09 avec la fonctionnelle PBE0 et une base atomique de type double-zeta avec les électrons de coeur traités par des pseudo-potentiels (LANL2DZ). Une fonction de polarisation a été ajoutée pour chaque type d'atomes.

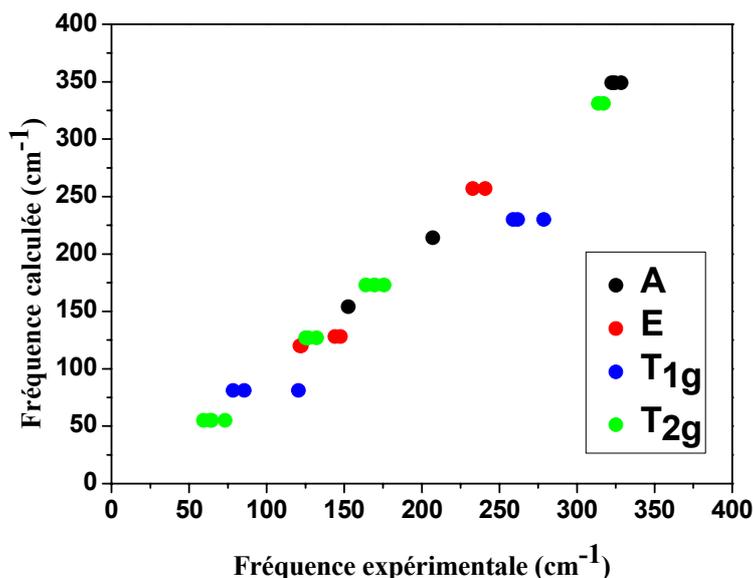
Les fréquences et les intensités Raman calculées pour l'entité  $\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  sont présentées dans le tableau Figure 2.6. La Figure 2.9 montre la comparaison entre les fréquences mesurées sur  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  et les fréquences calculées sur l'entité  $\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ , l'accord entre ces valeurs étant excellent.

Le spectre théorique est présenté Figure 2.8c où il peut être comparé aux spectres expérimentaux corrigés de la diffusion et des effets de température (Figure 2.8a,b). Les intensités Raman calculées sont en assez bon accord avec les valeurs mesurées. Les modes normaux calculés peuvent ainsi être considérés comme crédibles. Ils sont présentés sur la Figure 2.10.

Il est à noter que les calculs sont effectués sur le cluster isolé mais avec sa géométrie dans le solide. Cette géométrie s'écarte légèrement de la symétrie  $O_h$ . L'équipe de Chimie Théorique Inorganique de Rennes a pu montrer que cet écart n'était pas uniquement lié à l'environnement cristallin mais à des couplages spin-orbites non négligeables intrinsèques au cluster isolé.



**Figure 2. 8** – Spectres Raman expérimentaux de  $Cs_2Mo_6Br_{14}$  corrigés de la diffusion et des effets thermiques, et normalisés à 100 par rapport à la raie la plus intense pour les géométries (a) Y(ZZ)Y et (b) Y(XX)Y. (c) Spectre Raman théorique d'après les résultats des calculs *ab initio*.



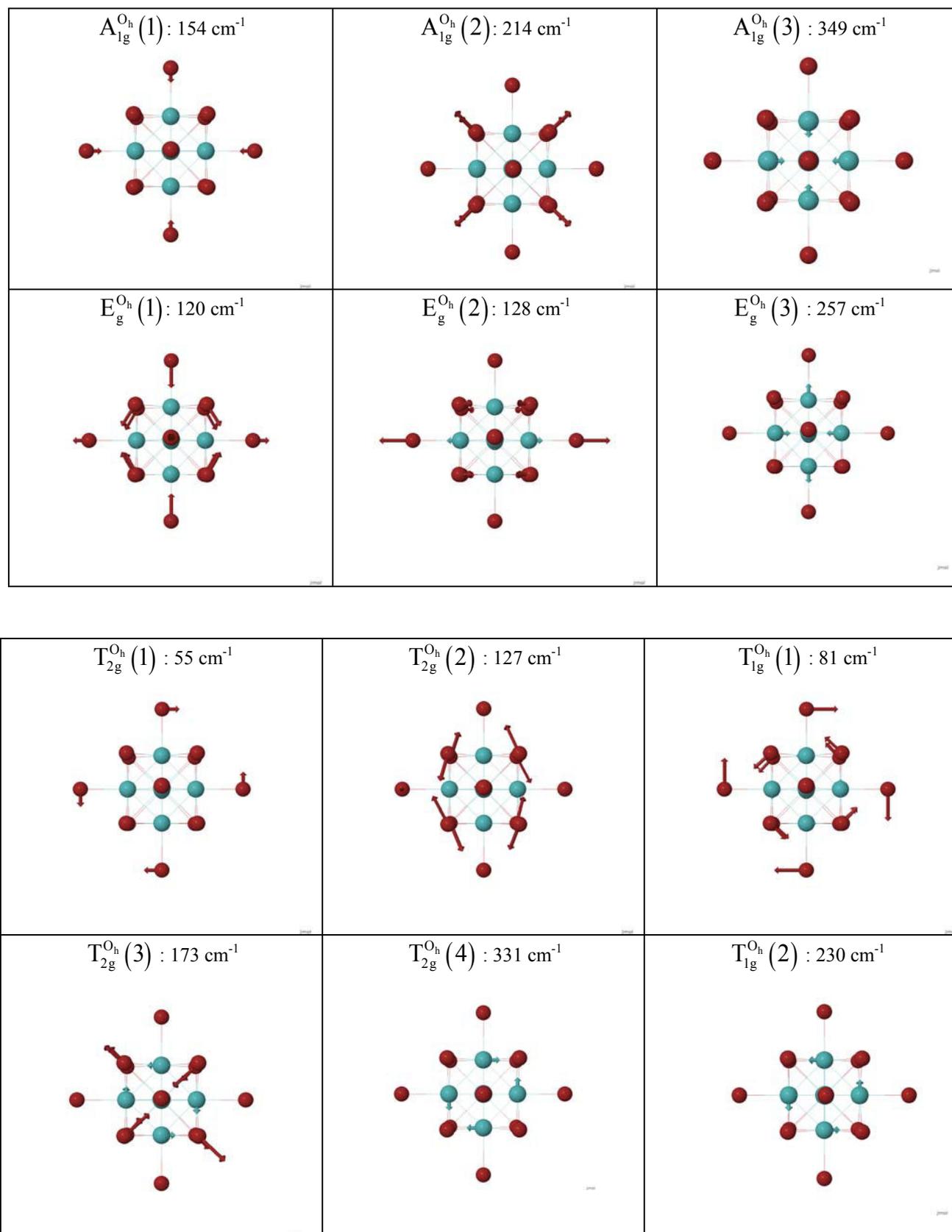
**Figure 2. 9** – Comparaison entre les fréquences de vibrations de  $\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  mesurées par diffusion Raman sur  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  et obtenues par calculs *ab initio* sur l'entité libre  $\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ .

**Discussion** - Le spectre expérimental est dominé par une raie  $A_{1g}$  très intense située à 207.1  $\text{cm}^{-1}$ . Ceci est en bon accord avec les calculs où la raie la plus intense de symétrie  $A_{1g}^{O_h}$  est attendue à 214  $\text{cm}^{-1}$ . Ce mode correspond aux vibrations d'élongation du cube  $\text{Br}_8$  (Figure 2.10). Un des modes  $A_{1g}^{O_h}$  prédit correspond au mode de vibration de plus haute fréquence calculé à 349  $\text{cm}^{-1}$ . Ceci est bien retrouvé dans les résultats expérimentaux où la raie de plus haute fréquence se situe dans la gamme 322.4-328.5  $\text{cm}^{-1}$  de symétrie  $A_{1g}$ . On notera ici le caractère fortement asymétrique de cette raie expérimentale. Cette caractéristique a déjà été reportée pour le composé  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  par Bublitz et Preetz<sup>39</sup> à partir d'études expérimentales et de calculs avec modèle phénoménologique des effets isotopiques dus au molybdène : ces auteurs ont en effet montré que de tels profils asymétriques s'expliquent par le grand nombre d'isotopes du molybdène naturels (du  $^{92}\text{Mo}$  au  $^{100}\text{Mo}$ , cf. annexe 2). Ainsi, le mode calculé à 349  $\text{cm}^{-1}$  qui ne met en jeu que la respiration de l'octaèdre  $\text{Mo}_6$  (Figure 2.10) se trouve particulièrement affecté. La variation relative de masse du molybdène, de l'ordre de 8%, peut induire des variations de fréquence de l'ordre de 4%, soit plus de 10  $\text{cm}^{-1}$  pour des fréquences de l'ordre de 300  $\text{cm}^{-1}$  qui ne mettent en jeu que cet atome. Notons également que l'intensité moyenne de cette raie mesurée pour le cristal est environ 8% de la raie la plus intense tandis qu'une intensité relative de 29% est prévue par les calculs pour un cluster libre. Un effet isotopique peut expliquer le caractère asymétrique de plusieurs autres bandes Raman,

la composition isotopique du brome ( $^{79}\text{Br}$ ,  $^{81}\text{Br}$ ) pouvant également (dans une moindre mesure) être invoquée.

Le dernier mode  $A_{1g}^{O_h}$  du cluster est calculé à  $154\text{ cm}^{-1}$  avec une intensité relative de 52%. Il correspond probablement au mode  $A_{1g}$  à  $152.6\text{ cm}^{-1}$  dans le cristal avec une intensité relative de 14%. Les modes à plus basse fréquence chevauchent les modes externes (de réseau). Par conséquent, ces modes sont probablement couplés et ne peuvent être rigoureusement discernés. Cependant, les raies situées à  $120.5\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ),  $85.6$  et  $78.4\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) ont des intensités proches, et leurs valeurs relatives correspondent approximativement à celles attendues dans le cas d'un mode de vibration du cluster triplement dégénéré. Du fait de leurs faibles intensités, on peut les attribuer au mode  $T_{1g}^{O_h}$ , mode inactif en Raman lorsque le cluster est libre. Les raies intenses observées à  $63.5\text{-}64.5\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ),  $70.2\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ) et  $73.2\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) résultent probablement du mode  $T_{2g}^{O_h}$  attendu assez intenses, et des modes de libration du cluster. Finalement, les trois raies  $E_g$  situées à des fréquences plus faibles peuvent être attribuées à trois modes externes (translation et libration).

---

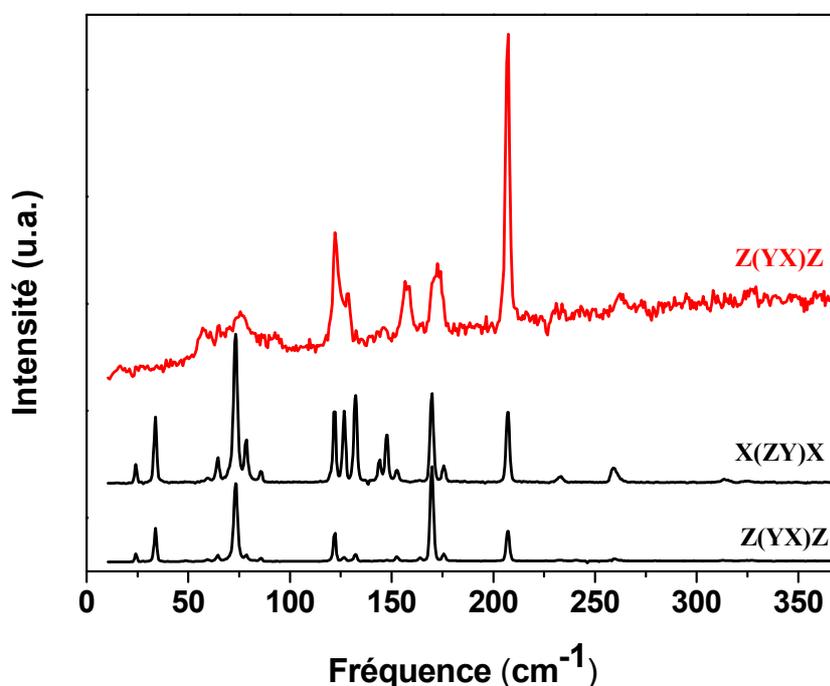


**Figure 2. 10** – Coordonnées des modes normaux de vibration de  $\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  actifs en Raman dans  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  (les atomes de molybdène et de brome sont respectivement symbolisés en bleu et rouge).

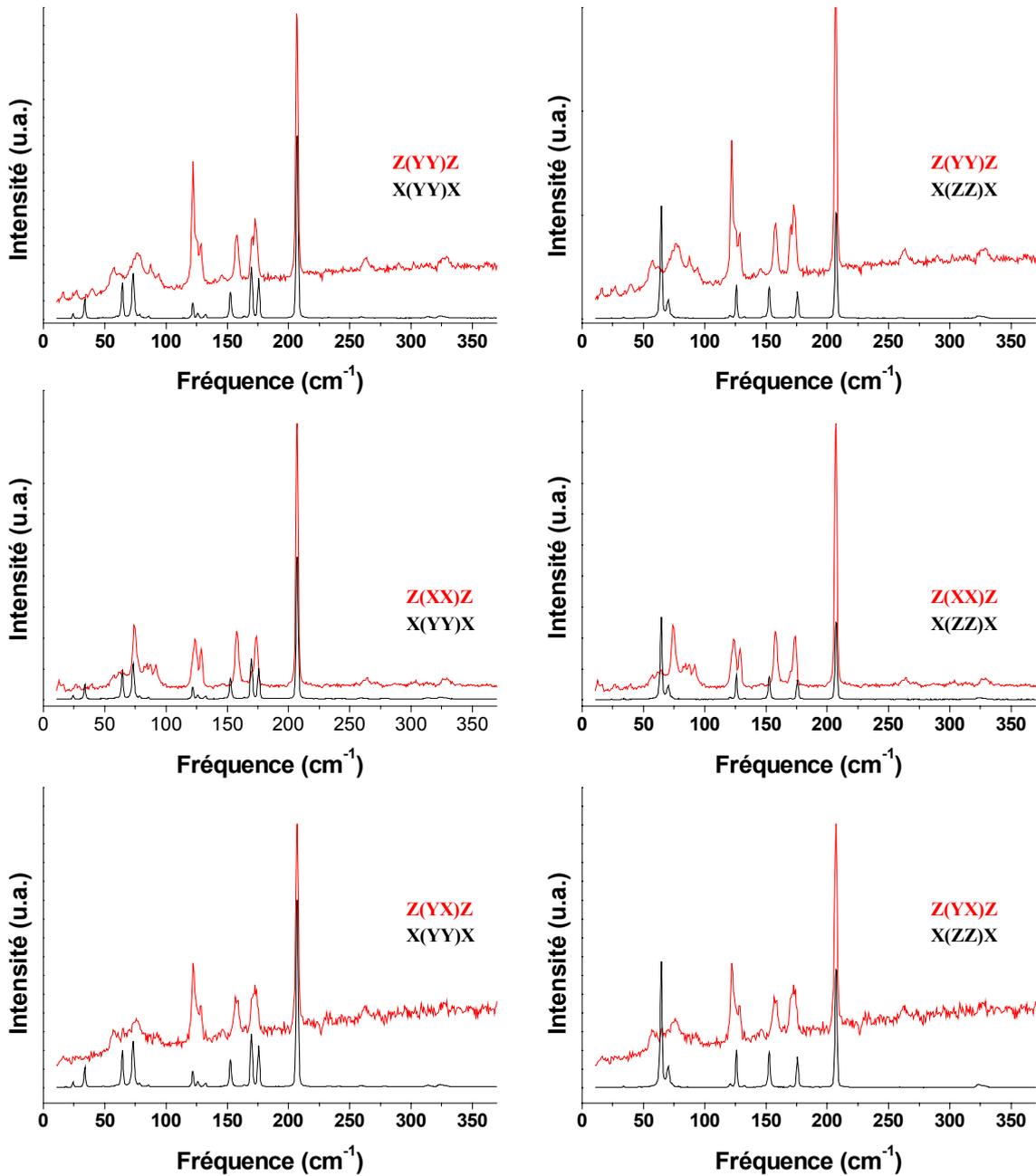
## II.2. Etude du $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$

Les composites à base de clusters intégrés dans une matrice de PMMA analysés dans la dernière partie de ce chapitre ont été élaborés à partir du composé  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ . Ce composé cristallise dans le groupe monoclinique  $P2_1/m$ . Aucune analyse de symétrie des modes n'a été effectuée dans ce cas au regard de cette symétrie pour laquelle il n'y a aucune dégénérescence et du fait qu'il y a 126 atomes par maille ce qui conduit à prédire 378 modes, dont environ la moitié actifs en Raman. Toutefois, il est raisonnable de proposer d'identifier les modes caractéristiques de l'entité  $\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  sur la base de l'étude menée sur  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  dans l'hypothèse de faibles interactions entre les parties organiques et inorganiques.

Les spectres Raman du  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  ont été enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales que le composé  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  et sont représentés Figures 2.11 et 2.12. Les spectres Raman du  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  collectés sous différentes géométries sont comparés aux spectres du  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ . Les spectres du  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  présentés sur les Figures 2.11 et 2.12 correspondent aux spectres bruts et un facteur multiplicatif a été introduit pour les spectres du composé  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  pour améliorer la lisibilité.



**Figure 2. 11** – Spectre Raman collecté à 80 K sous géométrie croisée du composé  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  (en rouge) comparé aux spectres mesurés sur le  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  (en noir).



**Figure 2. 12** – Spectres Raman collectés à 80 K sous différentes géométries du composé  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  (en rouge) comparés aux spectres obtenus sur le  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  (en noir).

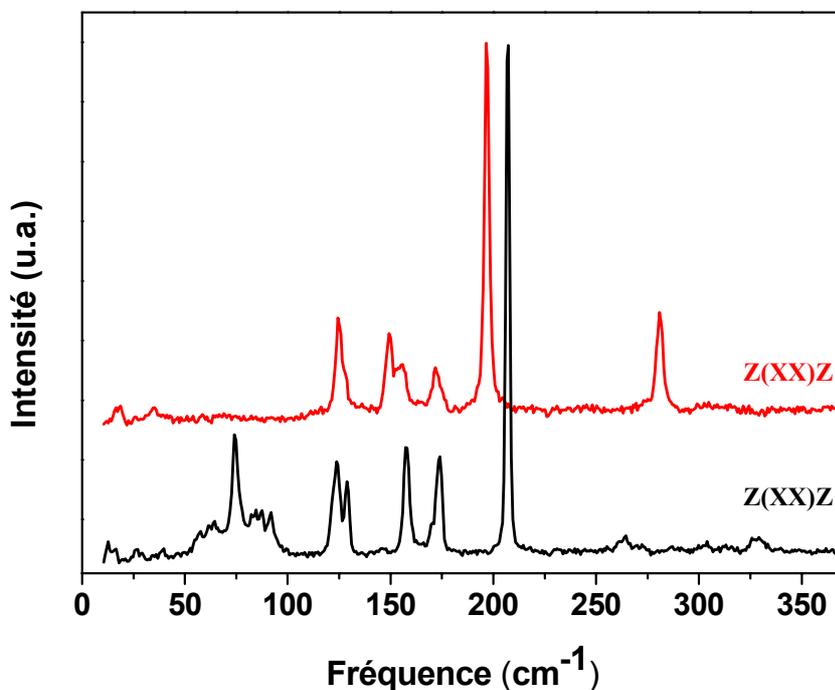
Comparés aux spectres du composé au césium, les spectres de  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  présentent un signal de luminescence beaucoup plus important, et ils sont plus bruités. Néanmoins, les spectres ressemblent en grande partie à ceux obtenus sur le  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ . Il est ainsi possible d'identifier comme suit, par analogie, les raies issues de l'entité  $\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ .

- La raie la plus intense située à  $207,3 \text{ cm}^{-1}$  ( $207,1 \text{ cm}^{-1}$  pour le  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ ) doit être attribuée au mode  $A_{1g}^{O_h}(2)$  ;
- La raie  $A_{1g}^{O_h}(1)$  calculée à  $154 \text{ cm}^{-1}$  et observée à  $152,6 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas du  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ , peut être sans ambiguïté identifiée à la raie à  $157,3 \text{ cm}^{-1}$  dans le  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  ; cette attribution s'appuie aussi sur le fait que cette raie est simple (*i.e.* pas de structure en multiplets) et ne présente pas d'asymétrie ; on remarque également un déplacement en fréquence (par rapport au composé  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ ) beaucoup plus important que la raie  $A_{1g}^{O_h}(2)$  ce qui peut s'expliquer par le fait qu'elle correspond aux vibrations des  $\text{Br}^a$  (Figure 2.10) qui sont naturellement plus sensibles à l'environnement que celles des  $\text{Br}^i$  ; pour la même raison elle présente une plus grande largeur du fait d'un environnement vraisemblablement moins ordonné que dans  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  ;
- Le massif mal résolu centré sur  $170$  et  $173 \text{ cm}^{-1}$  peut être identifié au doublet issu de  $T_{2g}^{O_h}(3)$  ; le fait que ce massif ne soit pas résolu est attribuable à l'élargissement de raie déjà mentionné, et à la levée de dégénérescence induite par l'abaissement de symétrie par rapport au cas du  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  (levée de dégénérescence additionnelle des modes  $E_g$  issus de  $T_{2g}^{O_h}$ ) ;
- La raie centrée sur  $74 \text{ cm}^{-1}$  est attribuable à  $T_{2g}^{O_h}(1)$ , raie élargie en raison de la brisure de symétrie qui lève la dégénérescence (la levée de dégénérescence conduisant dans  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  à un doublet  $A_{1g}/E_g$  à  $64/73 \text{ cm}^{-1}$ ) ;
- Le triplet situé à  $122/125/128 \text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  est identifiable aux modes issus de  $E_g^{O_h}(1) + T_{2g}^{O_h}(2)$  (vraisemblablement composé de 9 raies) ;
- Le composé  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  présente deux massifs vers  $263$  et  $327 \text{ cm}^{-1}$  comme le composé  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  attribuables, comme dans celui-ci, à  $E_g^{O_h}(3)/T_{1g}^{O_h}(2)$  et  $A_{1g}^{O_h}(3)$ .
- Les autres raies ne peuvent pas être attribuées avec certitude.

En conclusion, il ressort que la raie intense  $A_{1g}^{O_h}(2)$  à  $207.1/207.3 \text{ cm}^{-1}$  constitue une signature de l'entité  $\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  dans des environnements aussi différents que  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  et  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ . La raie issue de  $A_{1g}^{O_h}(1)$  peut, quant à elle, servir à sonder les interactions avec l'environnement.

### II.3. Etude du $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$

La caractérisation des spectres vibrationnels du  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$ , également utilisé comme luminophore dans les géométries coaxiales (chapitre 3) est ici effectuée en comparant les spectres Raman de  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$  à ceux de  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  dans les mêmes conditions d'enregistrement (Figure 2.13).



**Figure 2. 13** – Spectre Raman collecté à 80 K dans la géométrie Z(XX)Z du composé  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$  (en rouge) comparé aux spectres obtenus sur le  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  (en noir).

Les spectres présentent des similitudes avec ceux obtenus sur le  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  et le  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ . Il est ainsi possible d'identifier comme suit, par analogie, certaines des raies observées.

- La raie la plus intense à  $196.5 \text{ cm}^{-1}$  est attribuable au mode  $A_{1g}^{O_h}$  calculé à  $214 \text{ cm}^{-1}$  pour l'entité  $\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  et observé vers  $207 \text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  et  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ ,

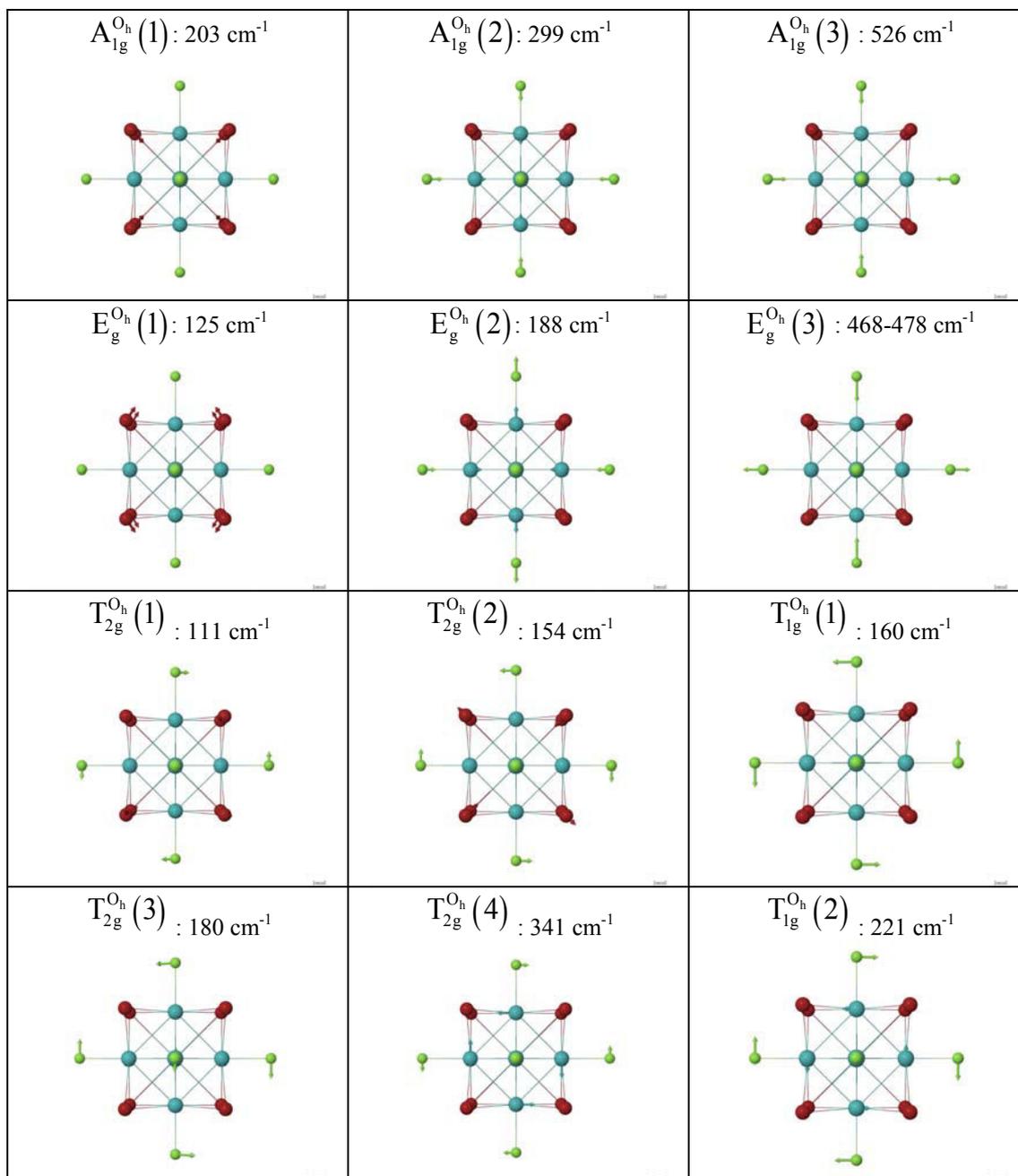
mode correspondant aux vibrations de respiration du cube  $\text{Br}_8^i$  existant dans  $\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  comme dans  $\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$  ;

- La raie à profil symétrique à  $280.7 \text{ cm}^{-1}$  est attribuable au mode  $A_{1g}^{O_h}$  d'élongation des halogènes apicaux (F), calculé à  $154 \text{ cm}^{-1}$  pour l'entité  $\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  et observé à  $152.6 \text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ . En effet, du seul fait des variations de masse ( $m_{\text{Br}}/m_{\text{F}} \sim 4$ ) on peut estimer que dans le composé au fluor ce mode pourrait avoir une fréquence voisine de  $300 \text{ cm}^{-1}$ , c'est-à-dire de l'ordre de grandeur de la valeur trouvée ci-dessus ;
- Les bandes centrées sur  $150$  et  $172 \text{ cm}^{-1}$  sont assez proches des valeurs observées sur  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  correspondant aux modes  $T_{2g}^{O_h}(2)$  et  $T_{2g}^{O_h}(3)$ .

Les résultats sont aussi en accord avec les valeurs obtenues par calculs *ab initio* reportés Figure 2.14. La Figure 2.15 reporte les coordonnées normales de vibrations correspondantes.

Valeurs expérimentales		Valeurs calculées		
$\nu_i$ (cm <sup>-1</sup> )	$I_i$ (%)	Ass.	$\nu_i$ (cm <sup>-1</sup> )	$I_i$ (%)
		T <sub>2g</sub> <sup>O<sub>h</sub></sup> (1)	111	0
124.8 128.2	23 3	E <sub>g</sub> <sup>O<sub>h</sub></sup> (1)	125	22
149.3 153.1 155.8	20 3 21	T <sub>2g</sub> <sup>O<sub>h</sub></sup> (2)	154	26
		T <sub>1g</sub> <sup>O<sub>h</sub></sup> (1)	160	0
172.3	16	T <sub>2g</sub> <sup>O<sub>h</sub></sup> (3)	180	9
		E <sub>g</sub> <sup>O<sub>h</sub></sup> (2)	188	13
196.5	100	A <sub>1g</sub> <sup>O<sub>h</sub></sup> (1)	203	100
		T <sub>1g</sub> <sup>O<sub>h</sub></sup> (2)	221	0
280.7	38	A <sub>1g</sub> <sup>O<sub>h</sub></sup> (2)	299	68
		T <sub>2g</sub> <sup>O<sub>h</sub></sup> (4)	341	0
		E <sub>g</sub> <sup>O<sub>h</sub></sup> (3)	468-478	31
		A <sub>1g</sub> <sup>O<sub>h</sub></sup> (3)	526	2

**Figure 2. 14** – Fréquences ( $\nu_i$ ) expérimentales des modes de vibration de l'entité Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sub>6</sub> mesurées par diffusion Raman dans TBA<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sub>6</sub> et calculées à l'ISCR.  $I_i$  : intensités des raies en % par rapport à la plus intense ; Ass : attribution.



**Figure 2. 15** - Coordonnées des modes normaux de vibration de l'entité  $\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$  actifs en Raman et fréquences calculées à l'ISCR (les atomes de molybdène, de brome et de fluor sont respectivement symbolisés en bleu, rouge et vert).

## II.4. Bilan

Pour la première fois, nous avons pu mesurer expérimentalement l'ensemble des fréquences des modes de vibration de l'entité  $\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  par l'analyse en Raman polarisé de monocristaux de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  en mettant à profit leur très haute symétrie et avec une haute résolution spectrale obtenue par des mesures à basse température. Les attributions ont de plus été confrontées à des valeurs calculées sur des structures électroniques optimisées, et l'accord entre ces valeurs calculées et les valeurs expérimentales est très bon. Nous avons également pu en déduire l'ensemble des coordonnées normales de vibration permettant ainsi d'évaluer l'incidence de l'environnement. Ce travail sur  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  a pu être étendu aux composés  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  et  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$ , composés également exploités dans cette thèse. Ces résultats nous permettent maintenant de caractériser complètement ces entités d'après leurs signatures vibrationnelles.

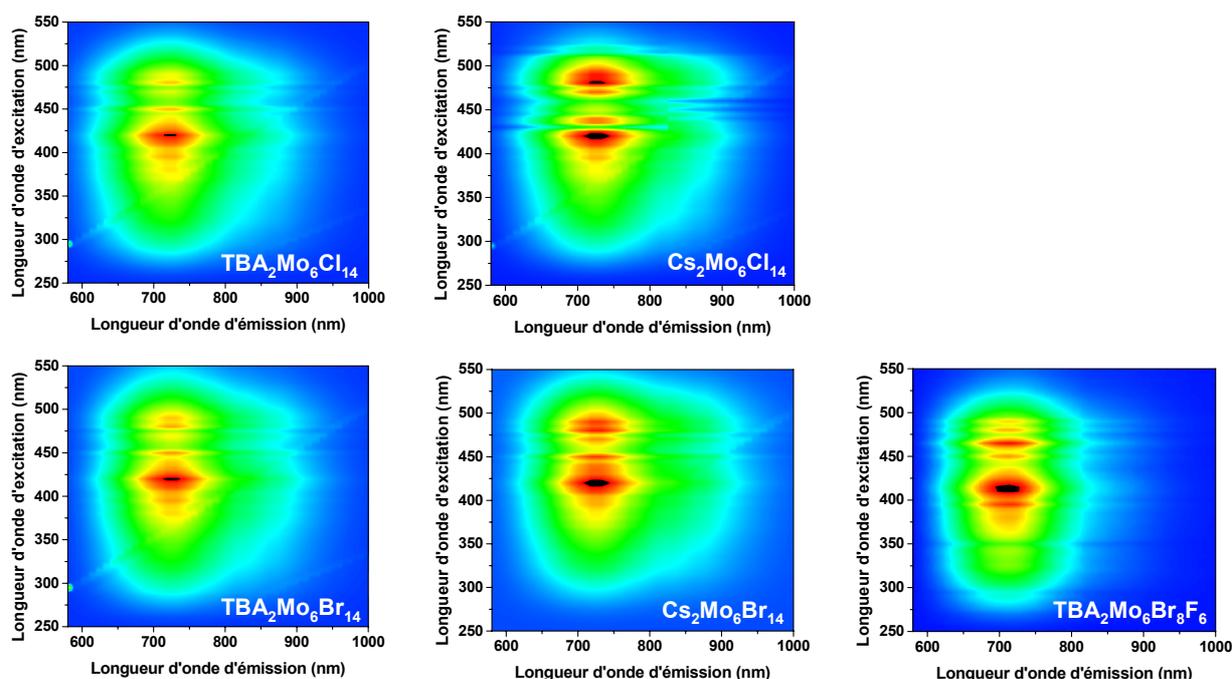
## III. Études de la phosphorescence des clusters

La famille de clusters octaédriques de molybdène de type  $\text{M}_6\text{L}_8\text{L}'_6$  ( $\text{L}, \text{L}' = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) se présente comme une famille de luminophores prometteuse. En effet, les propriétés optiques reportées de ces composés sont caractérisées par de large bandes d'absorption (d'excitation) et d'émission, un décalage de Stokes très important (jusqu'à 300 nm), des rendements quantiques élevés et une émission phosphorescente (déclins de photoluminescence longs, peuplement d'états triplets). De nombreux travaux expérimentaux et théoriques ont été publiés sur le sujet, notamment sur les mécanismes électroniques mis en jeu. Cependant, la description de ces systèmes est souvent incomplète et les mécanismes de désexcitation ne sont pas pleinement décrits. Ici, nous proposons un mécanisme de désexcitation basé sur la présence d'une relaxation géométrique des états excités et la mise en jeu de plusieurs états émissifs. Ce modèle repose sur deux études présentées dans cette partie : (i) des caractérisations fines de la phosphorescence de ces composés via des mesures de photoluminescence résolue en temps et à basse température et (ii) la confrontation des mesures avec des calculs *ab initio* (TD-DFT) sur les propriétés photophysiques effectués à Rennes.

---

### III.1. Photoluminescence et couleur

Afin de caractériser les propriétés photophysiques générales de plusieurs composés à clusters octaédriques de molybdène, des cartographies d'excitation de photoluminescence (excitation *versus* émission, obtenues à l'aide d'un spectrophotomètre Jobin-Yvon Fluorolog 3) ont été mesurées et sont présentées Figure 2.16. Ces cartographies sont obtenues sur les composés à clusters sous forme de poudre et à température ambiante. Ces cartographies permettent de visualiser en même temps la plage d'excitation et d'émission. On remarque que des cartographies analogues sont obtenues pour tous les composés, caractérisées par des bandes d'excitation et d'émission très larges. L'excitation maximale est centrée entre 400 - 450 nm tandis que l'émission maximale se situe entre 700 - 750 nm. Le fort décalage de Stokes ( $\sim 300$  nm) est ainsi clairement mis en évidence. On retrouve bien les principales caractéristiques photophysiques de cette famille de luminophores comme reporté dans la littérature.

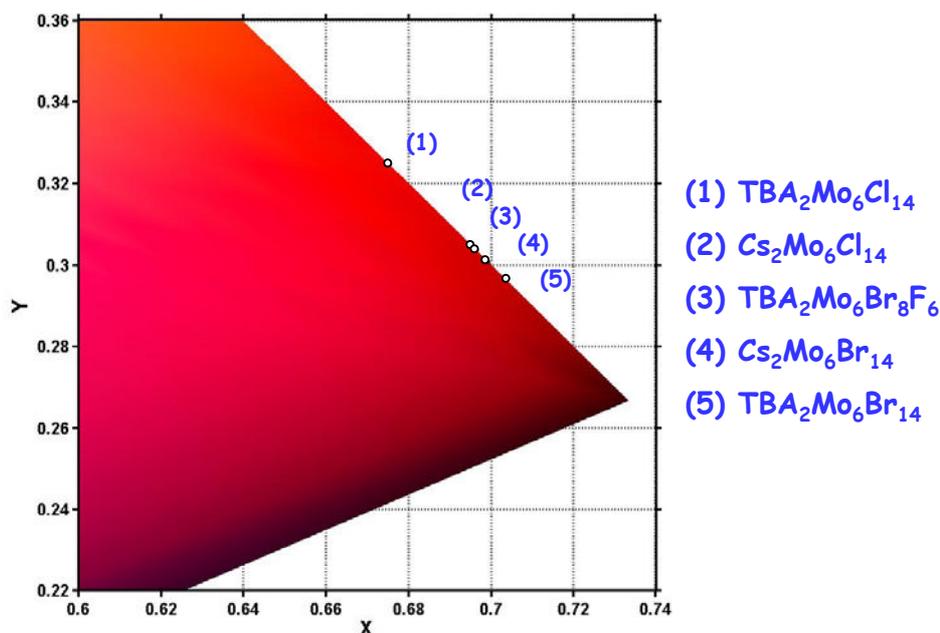


**Figure 2. 16** – Cartographies d'excitations de photoluminescence des composés  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$ ,  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$ ,  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ ,  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  et  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$ . Ces cartographies sont obtenues sur les différents composés sous forme de poudre.

Un émetteur rouge est considéré comme un émetteur dit rouge profond si sa coordonnée  $x$  dans le système CIE $xy$  est au moins égale à 0.67.<sup>40</sup> De nombreuses équipes sont impliquées dans le contrôle d'une émission qui puisse couvrir toute la gamme du visible, du bleu profond<sup>41</sup> au rouge profond.<sup>40</sup> Les meilleurs colorants rouge profond utilisés dans des

applications optoélectroniques sont généralement basés sur les complexes Ir (III) phosphorescents. Cependant une modification légère de leur sphère de coordination induit généralement des changements drastiques de leur couleur d'émission, ce qui exclut leur intégration directe dans une matrice polymérique (si l'on veut préserver les propriétés d'émission intrinsèque aux complexes), nécessaire pour certaines applications. Par exemple, les colorant rouge-proche IR sont très intéressants dans le domaine biologique, pour le marquage cellulaire car l'absorption par les parties organiques y est la plus faible. L'intégration des parties inorganiques au sein de matrices organiques est alors indispensable.<sup>42,43</sup>

Dans notre cas, les coordonnées CIE<sub>xy</sub> des différents composés, ont été déterminées (pour  $\lambda_{exc} = 400$  nm, cf. spectres à température ambiante (RT) Figure 2.19) et sont respectivement de (0.675 ;0.324), (0.696 ;0.304), (0.704 ;0.296), (0.699 ;0.301) et (0.697 ;0.303), pour  $TBA_2Mo_6Cl_{14}$ ,  $Cs_2Mo_6Cl_{14}$ ,  $TBA_2Mo_6Br_{14}$ ,  $Cs_2Mo_6Br_{14}$  et  $TBA_2Mo_6Br_8F_6$ . Ces coordonnées sont reportées dans le diagramme de chromaticité Figure 2.17. On remarque que la coordonnée  $x$  pour tous les composés est supérieure à 0.67, ces composés peuvent ainsi être considérés comme des émetteurs rouge profond. Nous montrerons également leur intégration au sein d'une matrice polymérique, et, ce, en conservant les propriétés photophysiques intrinsèques des clusters, dans la partie IV.

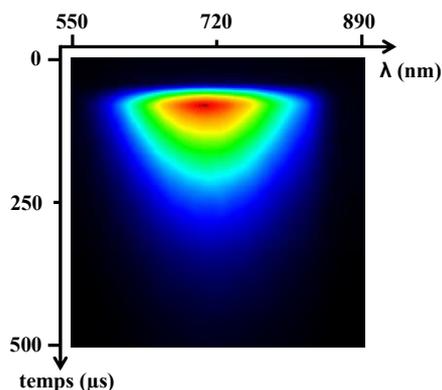


**Figure 2. 17** – Diagramme de chromaticité où sont reportées les différentes coordonnées CIE<sub>xy</sub> des composés  $TBA_2Mo_6Cl_{14}$ ,  $Cs_2Mo_6Cl_{14}$ ,  $TBA_2Mo_6Br_{14}$ ,  $Cs_2Mo_6Br_{14}$  et  $TBA_2Mo_6Br_8F_6$ . Les spectres de PL, obtenus à température ambiante, associés sont présentés sur la Figure 2.19.

### III.2. Photoluminescence à basse température et résolue en temps

L'étude de la cinétique des états excités est d'un très grand intérêt pour comprendre les phénomènes photophysiques et photochimiques mis en jeu. En effet, les temps de vie déduits de ces expériences sont essentiels car ils déterminent les durées disponibles aux espèces photoinduites pour interagir avec d'autres espèces ou pour diffuser dans le milieu. De plus, les profils temporels donnent des informations sur la nature des espèces, leur migration, ... Comme nous venons de le voir, les spectres de PL des différents composés à clusters octaédriques de molybdène sont caractérisés par de très larges bandes d'émission. Pour sonder les états émissifs, il convient alors de s'affranchir du bruit thermique afin de mieux résoudre ces larges bandes. Il est ainsi apparu approprié d'effectuer des caractérisations de photoluminescence résolue en temps et à basse température afin de sonder la phosphorescence (temps de déclin longs, peuplement d'états triplets) des composés à clusters octaédriques de molybdène.

**Montage expérimental** – Le dispositif expérimental de mesure de photoluminescence résolue en temps utilisé pour ces études est présenté en annexe 3. Succinctement, l'excitation consiste en un faisceau laser primaire de longueur d'onde  $\lambda = 800$  nm obtenu par un système Hurricane X (Spectra-Physics). Les impulsions obtenues ont une durée de 100 fs, avec une cadence de 1 kHz. Le faisceau passe ensuite par un générateur de seconde et troisième harmonique qui permet de doubler et de tripler la fréquence du laser initial et d'obtenir deux longueurs d'ondes supplémentaires d'excitation :  $\lambda/2 = 400$  nm,  $\lambda/3 = 267$  nm. La puissance du laser est contrôlée à l'aide de filtres de densité afin de minimiser la dégradation des échantillons. Le signal de luminescence est résolu spectralement par un spectromètre Oriol MS260i (réseau de 600 traits/mm). Après résolution spectrale, le signal est résolu temporellement en utilisant une caméra à balayage de fente (*streak camera*) (Hamamatsu C7700), couplée à une caméra CCD (ORCAII) qui permet d'acquérir numériquement les images en trois dimensions (temps, longueur d'onde, et intensité) comme illustré Figure 2.18.



**Figure 2. 18** – Image 3D (temps, longueur d'onde, et intensité en fausses couleurs) typique de photoluminescence résolue en temps obtenue sur la caméra CCD située derrière la caméra à balayage de fente (échantillon : poudre  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$  à température ambiante).

Sur l'image 3D, la longueur d'onde est donnée en abscisse, le temps de déclin en ordonnée et l'intensité en fausses couleurs. Par suite, les courbes spectrales et temporelles sont obtenues en intégrant le signal sur une région - dite région d'intérêt (ROI) – de l'image. Cette région peut être la totalité de l'image. Par exemple, une ROI verticale permettra de visualiser un déclin de luminescence pour une gamme spectrale spécifique tandis qu'une ROI horizontale permettra de visualiser un spectre de PL pour un temps spécifique.

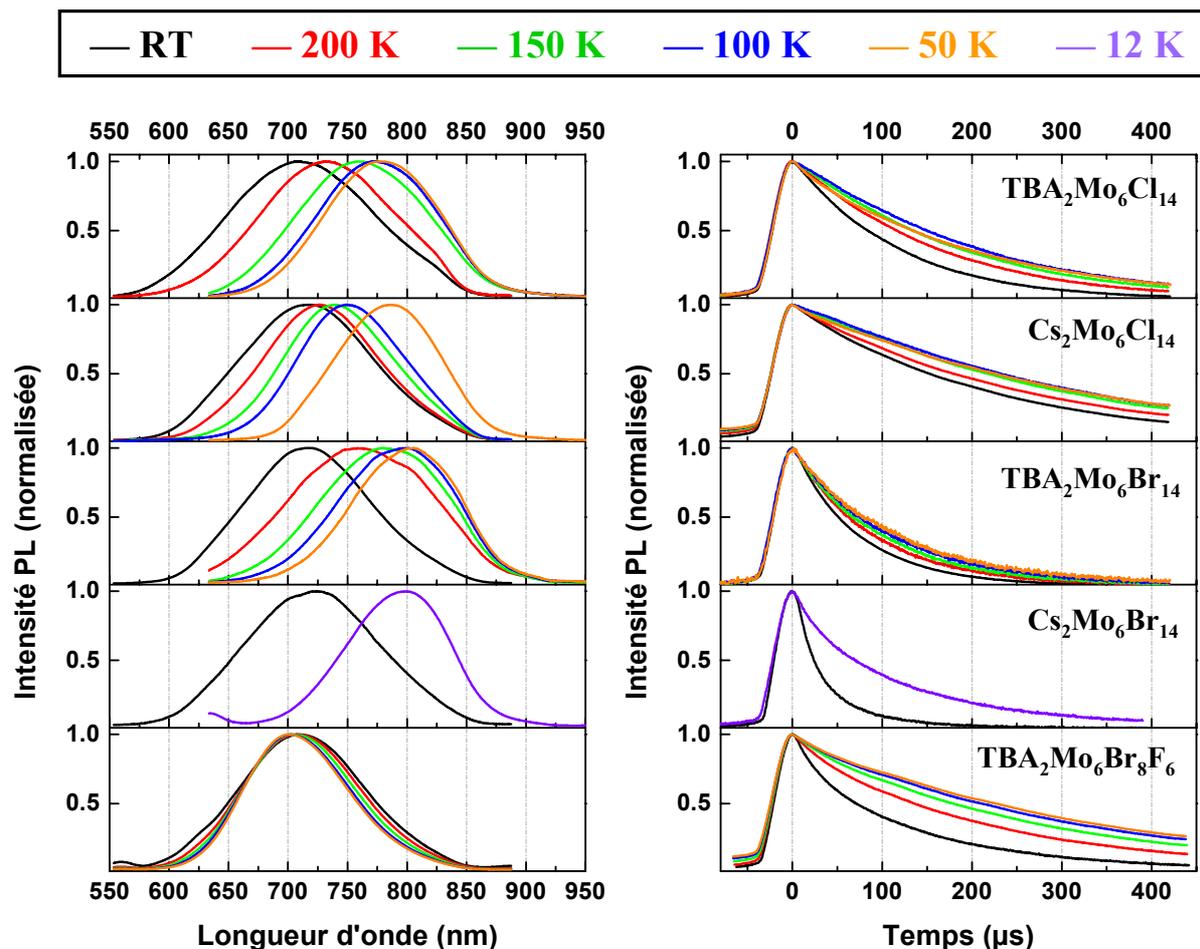
On notera que ce montage ne dispose pas de microscope optique (la taille du spot laser est estimée à environ  $\sim 500 \mu\text{m}$ ), les analyses étant faites sur des échantillons macroscopiques. Finalement, pour les caractérisations à basse température, l'échantillon est placé dans un cryostat (TBT) à doigt froid sous flux continu d'hélium (12K-300K) et sous vide secondaire  $\sim 10^{-6}$  Torr.

**Mesures de photoluminescence résolues en temps à basse température** – Les propriétés de luminescence de certains composés à clusters octaédriques de molybdène ont été caractérisées au moyen du dispositif de PL résolue en temps, préalablement décrit, à basse température. Pour cela, ces différentes poudres ont été déposées sur une lame de quartz, cette dernière étant ensuite introduite dans le cryostat. Ces études ont été menées sous excitation à 400 nm (3.10 eV) et la puissance laser incidente a été fixée à 0.5 ou 4 mW selon l'intensité du signal collecté. Des tests ont été effectués pour vérifier l'absence de dégradation de l'échantillon sous faisceau. La Figure 2.19 présente les spectres de photoluminescence et les déclinés associés obtenus pour cinq composés à clusters octaédriques de molybdène :  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$ ,  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$ ,  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ ,  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  et  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$ . Ces courbes spectrales et temporelles sont obtenues en intégrant le signal sur la totalité de l'image 3D, et cela pour cinq

températures différentes : température ambiante (notée RT), 200, 150, 100 et 50 K. On remarquera que dans le cas du composé  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ , seulement deux températures (RT et 12 K) ont pu être exploitées.

Avant de commencer des analyses plus approfondies, la Figure 2.19 permet d'avoir une vision générale des propriétés des différents composés et d'en sortir les principales tendances. Tout d'abord, on observe une influence de la nature du ligand et du contre-cation sur les mesures. En effet, un décalage « vers le rouge » (vers les basses énergies) des spectres d'émission est observé pour des halogènes plus lourds (*i.e.* du chlore au brome) ainsi que pour le césium par rapport au TBA. Un effet immédiat de la baisse de la température est un fort décalage vers le rouge des spectres d'émission, hormis dans le cas de  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$ , ainsi qu'un allongement des temps de vie de luminescence. Ceci explique en particulier pourquoi, lors des études Raman, il n'y avait plus de luminescence lors de l'étude de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  à 80 K, et pourquoi la luminescence ne diminue pas autant dans le cas de  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$  à basse température. Deux phénomènes remarquables sont également à noter en fonction de la température. D'une part, les spectres d'émission du composé  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$  semblent peu sensibles à la température contrairement aux autres composés, mais les déclins associés sont notablement affectés. D'autre part, les largeurs des bandes d'émission sont modérément affectées par la baisse de température pour les divers clusters. Ces comportements en fonction de la température sont analysés ci-dessous.

---



**Figure 2. 19** – Spectres de photoluminescence (à gauche) et déclin de PL associés (à droite) en fonction de la température de divers composés à clusters octaédriques de molybdène, soit de haut en bas :  $TBA_2Mo_6Cl_{14}$ ,  $Cs_2Mo_6Cl_{14}$ ,  $TBA_2Mo_6Br_{14}$ ,  $Cs_2Mo_6Br_{14}$  et  $TBA_2Mo_6Br_8F_6$ . L'excitation est faite à 400 nm et la puissance laser est fixée à 0.5 mW pour les trois premiers composés et à 4 mW pour les deux derniers composés.

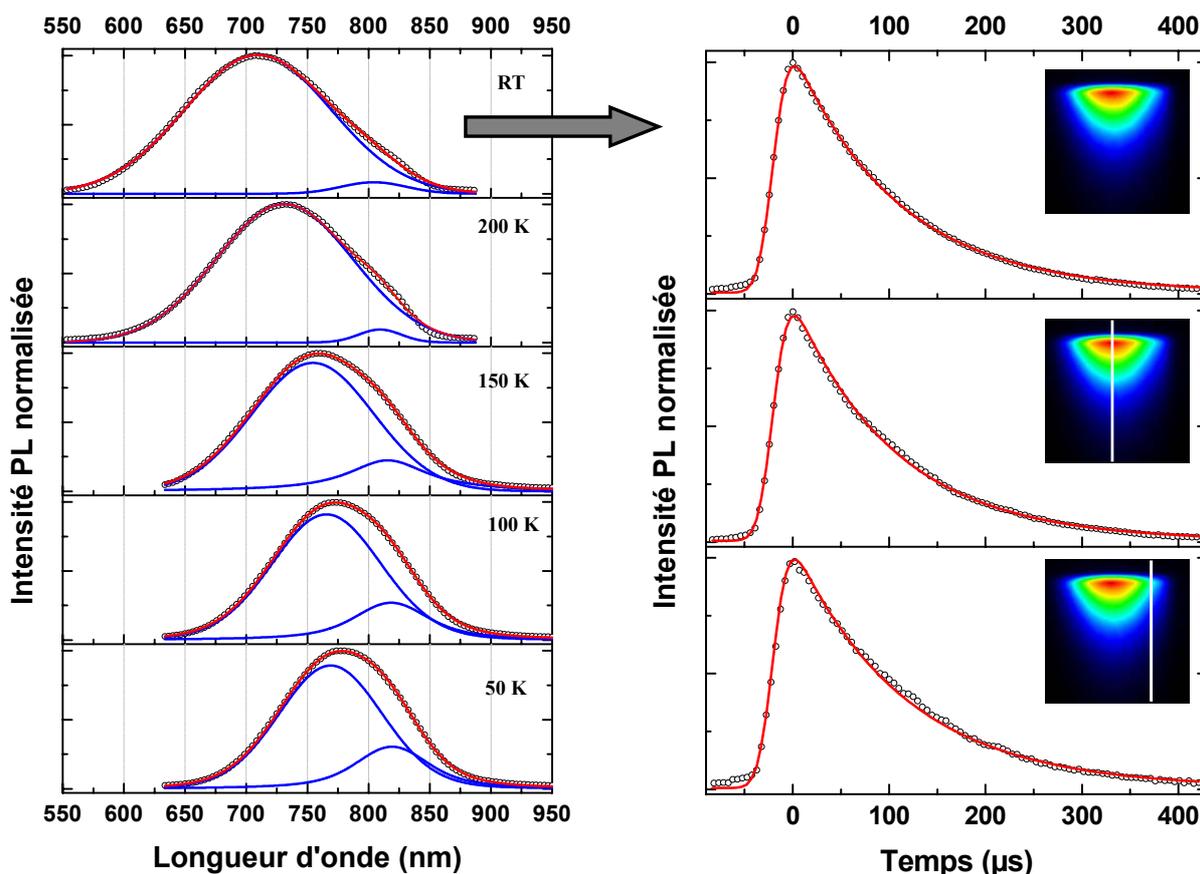
### Principe d'analyse : décomposition des spectres d'émission et ajustement des déclin de luminescence du $TBA_2Mo_6Cl_{14}$

Pour analyser plus finement les différentes courbes spectrales et temporelles obtenues préalablement, on se propose de décomposer les spectres d'émission et d'ajuster les déclin de luminescence. Pour expliciter la méthode utilisée, le composé  $TBA_2Mo_6Cl_{14}$  sert de système modèle. Les principaux résultats sur l'ensemble des composés sont résumés dans la sous-partie suivante.

La première étape consiste à décomposer les spectres d'émission par des profils (ou composantes) de Voigt. Ce profil composé de fonctions gaussiennes et lorentziennes permet de prendre en compte deux mécanismes entraînant l'élargissement des bandes de luminescence que sont l'élargissement Doppler et l'élargissement naturel découlant du principe d'incertitude. Un descriptif plus détaillé de ce profil est donné en annexe 4. Les

spectres de PL mesurés ont tous été décomposés par un, deux et trois profils de Voigt afin de tester la solidité des ajustements. Par la suite, et en lien avec les calculs *ab initio* effectués par méthode TD-DFT à l'ISCR, seules les décompositions à deux composantes sont présentées. En pratique, le spectre obtenu à plus basse température (50 K) est traité le premier car l'affinement, et donc la distinction des bandes, y est la plus marquée. Les décompositions ainsi obtenues pour le composé  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$  sont présentées Figure 2.20 où les spectres expérimentaux (cercles noirs), les deux composantes de Voigt (en bleu) et le cumul de ces composantes (en rouge) sont représentés. La qualité de ces décompositions est évaluée par le facteur de qualité  $R^2$  et le résidu.

La seconde étape consiste à ajuster les déclin de PL par une fonction mono-exponentielle convoluée à l'impulsion laser. Un descriptif détaillé du principe d'ajustement des déclin de luminescence par des fonctions exponentielles est donné en annexe 4. A partir des spectres d'émission préalablement décomposés, trois déclin de luminescence sont obtenus par température : un déclin correspondant à l'ensemble du spectre et deux déclin relatifs aux deux profils de Voigt préalablement déterminés, et ce afin de mettre en évidence d'éventuelles différences de déclin entre chaque composante. En pratique, les courbes temporelles sont obtenues en intégrant le signal sur la totalité de l'image puis sur deux régions spectrales d'intérêt (ROI de largeur  $\sim 4$  nm) centrées sur les positions des deux profils de Voigt préalablement déterminés. Les trois déclin ainsi obtenus dans le cas du composé  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$  à température ambiante sont représentés sur la Figure 2.20. De plus, en encart, sont reportées les images 3D avec les différentes régions d'intérêt. La même démarche est employée pour les quatre autres températures.



**Figure 2. 20** – A gauche, spectres de photoluminescence expérimentaux (cercles noirs) du composé  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$  en fonction de la température. Ces spectres sont décomposés à l'aide de profils de Voigt (en bleu) et leurs cumuls sont reportés en rouge (se superposent aux cercles noirs). A droite, déclin de luminescence obtenus pour  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$  à température ambiante, intégrés sur toute l'image 3D (en haut) et sur deux régions spectrales d'intérêt correspondant au centre de chaque profil de Voigt préalablement déterminé (soit ici centrés sur 709 et 804 nm, pour des largeurs de  $\sim 4$  nm). Ces régions d'intérêt sont représentées en encart.

**Principaux résultats sur les composés à clusters octaédriques de molybdène** – Les courbes expérimentales présentées Figure 2.19 ont été analysées selon la méthode décrite précédemment. On notera que les courbes spectrale et temporelle du  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$  ont été mesurées mais n'ont pu être analysées faute de temps et donc ne sont pas reportées dans ce manuscrit. Les principales valeurs déduites de la décomposition des spectres d'émission et de l'ajustement des déclin de luminescence sont reportées en annexe 5 et sur la Figure 2.21 pour le composé  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ , à savoir : les maxima d'émission du spectre expérimental et des deux composantes de Voigt (resp. Max. Exp., Max. 1 et Max.2), les largeurs à mi-hauteur pour chaque composante de Voigt (FWHM1 et FWHM 2), et les temps de vie associés au spectre expérimental et à chacune des composantes préalablement déterminées (resp.  $\tau$ ,  $\tau_1$  et  $\tau_2$ ). Les

facteurs de qualité  $R^2$  pour chaque simulation sont également reportés. Ils sont excellents ( $> 0.999$ ) pour l'ajustement des spectres et très bon pour l'ajustement des déclin ( $> 0.992$  et même  $> 0.997$  pour la plupart).



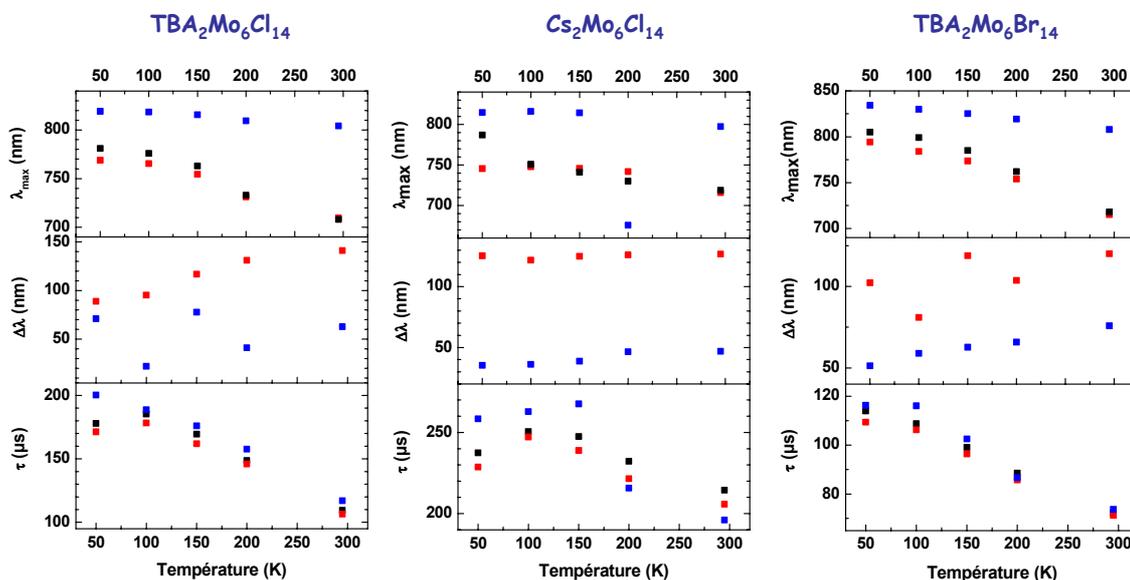
T (K)	RT	12
Max. Exp. (nm)	722	801
Max. 1 (nm)	723.4	775.3
Max. 2 (nm)	809.8	816.4
FWHM 1 (nm)	136.1	102.8
FWHM 2 (nm)	45.8	55.9
$R^2$	0.999	0.999
$\tau$ ( $\mu\text{s}$ )	41.2	103.7
$R^2$	0.987	0.995
$\tau_1$ ( $\mu\text{s}$ )	38.8	101.8
$R^2$	0.99	0.997
$\tau_2$ ( $\mu\text{s}$ )	42.9	102.5
$R^2$	0.977	0.992

**Figure 2. 21** – Tableaux regroupant les principales valeurs obtenues à partir des décompositions et des ajustements des courbes spectrales et temporelles pour le composé  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ . Pour les autres composés les valeurs sont reportées en annexe 5.

Les différentes valeurs présentées dans les tableaux en annexe 5 sont reportées Figure 2.22 à l'exception des valeurs du  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  obtenues pour seulement deux températures (RT et 12K, *cf.* Figure 2.21). On retrouve les tendances générales présentées auparavant. Les tendances plus fines sont résumées comme suit :

- La longueur d'onde du maximum d'intensité de chaque composante (Max.1 et Max.2) est décalée vers les grandes longueurs d'onde avec un effet plus prononcé pour la première composante ;
- Pour le comportement des largeurs à mi-hauteur de chaque composante, il n'y a pas de tendance bien établie, du fait notamment d'une certaine dispersion. Elles ont soit tendance à diminuer, soit elles demeurent assez constante.
- En ce qui concerne les temps de vie, une nette augmentation est observée avec la baisse de température. On remarque également, que ces temps de vie demeurent très proches qu'il s'agisse du temps caractéristique du déclin global ou de chaque composante.

Ces valeurs sont confrontées ci-dessous aux valeurs déduites des calculs *ab initio* effectués à Rennes. Ceci va nous permettre d'appréhender les mécanismes photophysiques fondamentaux impliqués ici.



**Figure 2. 22** – Longueur d'onde maximum ( $\lambda_{max}$ ) et largeur à mi-hauteur ( $\Delta\lambda$ ) pour chaque composante de Voigt (composante 1 et 2 respectivement en rouge et en bleu) et temps de vie de luminescence associé à chaque composante ( $\tau$ ). En noir sont reportées les longueurs d'onde maximum pour les spectres expérimentaux (équivalent à une seule composante) et les temps de vie associés.

### III.3. Confrontation des résultats expérimentaux avec les calculs théoriques

**Optimisation de la géométrie et diagramme d'orbitales moléculaires** – Les calculs théoriques sur les entités  $Mo_6Cl_{14}$ ,  $Mo_6Br_{14}$  et  $Mo_6I_{14}$  ont été réalisés à Rennes par Karine Costuas et Régis Gautier, membres de l'équipe de chimie théorique inorganique à l'ISCR. Les principaux résultats sont exposés ici en lien avec les mesures photophysiques.

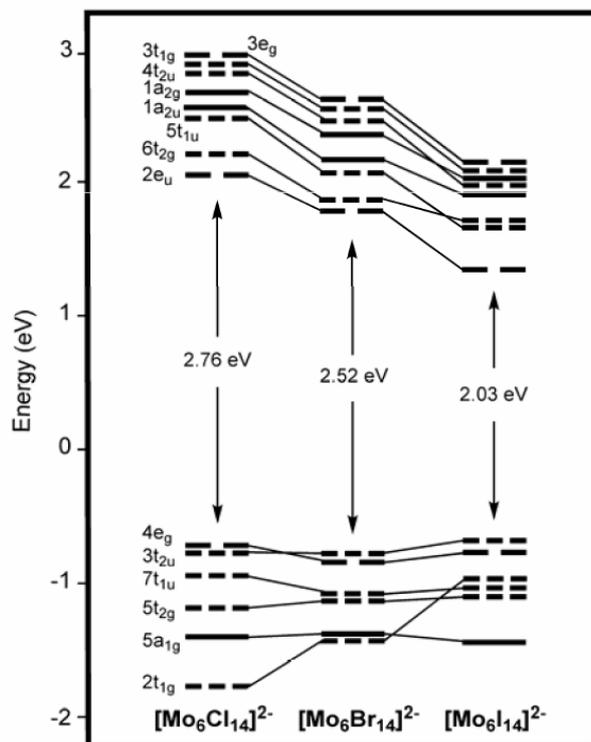
Pour l'optimisation de la géométrie, les contre-cations ne sont en général pas pris en compte dans les calculs, on ne considère ainsi que l'entité  $Mo_6X_{14}$  ( $X = Cl, Br$  ou  $I$ ). L'arrangement  $(Mo_6X_8)X_6^a$  peut être idéalisé, en première approximation, dans le groupe de symétrie ponctuelle  $O_h$ . Ainsi, depuis les travaux de Saito *et al* en 1985,<sup>29</sup> plusieurs théories sont reportées dans la littérature où la structure  $O_h$  est déterminée comme étant la plus stable.<sup>2,18,31,44,45</sup> Cependant si la symétrie était effectivement  $O_h$ , les transitions entre 300-500 nm seraient interdites, or nous avons montré qu'il était possible d'exciter ces composés à basse énergie (gamme 300-500 nm). Les calculs *ab initio* effectués à Rennes ont permis de mettre en évidence que la symétrie des clusters isolés n'était pas  $O_h$  mais qu'ils étaient

légèrement distordus. Cet effet est dû à des couplages spin-orbites qui engendrent un abaissement de symétrie et une stabilisation du système de 0.01 eV pour Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub> par exemple. Les distances inter-atomique (Mo-Mo, Mo-X<sup>i</sup> et Mo-X<sup>a</sup>) expérimentales (obtenues par diffraction des rayons X sur monocristal de Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>X<sub>14</sub>) et optimisées aboutissant à la symétrie O<sub>h</sub> ou C<sub>1</sub> sont reportées dans le tableau Figure 2.23. On observe clairement que quelle que soit la symétrie les valeurs demeurent très proches, les différences entre les distances inter-atomique (les énergies) étant inférieures à 0.02 Å (0.02 eV).

Mo <sub>6</sub> X <sub>14</sub>		Distance DRX (Å)		Calcul O <sub>h</sub> (Å)	Calcul C <sub>1</sub> (Å)	
		moyenne	amplitude		moyenne	amplitude
X = Cl	Mo-Mo	2,605	0,011	2,613	2,616	0,004
	Mo-X <sup>i</sup>	2,475	0,028	2,520	2,530	0,008
	Mo-X <sup>a</sup>	2,437	0,021	2,476	2,481	0,001
X = Br	Mo-Mo	2,635	0,022	2,640	2,636	0,014
	Mo-X <sup>i</sup>	2,601	0,036	2,651	2,669	0,015
	Mo-X <sup>a</sup>	2,600	/	2,655	2,661	0,013
X = I	Mo-Mo	2,679	0,024	2,679	2,673	0,019
	Mo-X <sup>i</sup>	2,779	0,042	2,818	2,833	0,019
	Mo-X <sup>a</sup>	2,852	/	2,917	2,926	0,030

**Figure 2. 23** – Distances inter-atomique (moyenne et amplitude en Å) Mo-Mo, Mo-X<sup>i</sup> et Mo-X<sup>a</sup> issues des structures cristallographiques déterminées par diffraction de rayons X (DRX) des composés Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>X<sub>14</sub> (X = Cl, Br, I) et des optimisations de géométrie.<sup>3</sup>

Les diagrammes d'orbitales moléculaires (OM) des clusters Mo<sub>6</sub>X<sub>14</sub> (X = Cl, Br, I) de symétrie O<sub>h</sub> sont représentés Figure 2.24. Que le cluster optimisé présente une symétrie O<sub>h</sub> ou C<sub>1</sub>, l'écart HOMO/LUMO varie peu quel que soit l'halogène considéré, les diagrammes d'OM étant très similaires selon ces deux symétries. De très faibles levées de dégénérescence sont observées pour la symétrie C<sub>1</sub> (le diagramme d'OM de symétrie C<sub>1</sub> n'étant pas reporté ici). La structure électronique de ces clusters est donc légèrement modifiée par rapport à celle présentée en début de chapitre.

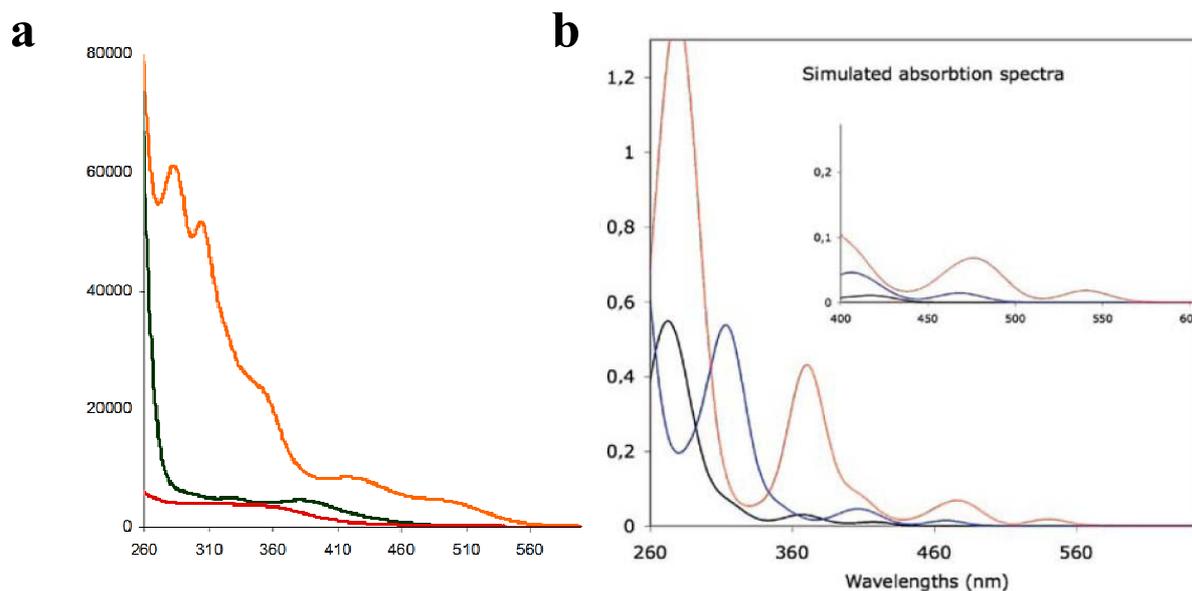


**Figure 2. 24** – Diagramme D'OM des espèces  $\text{Mo}_6\text{X}_{14}$  de symétrie  $\text{O}_h$ .<sup>3</sup>

**Modélisation des propriétés optiques** – On peut considérer au premier ordre que les propriétés optiques (absorption et luminescence) des composés à clusters sont intrinsèques à l'entité  $\text{Mo}_6\text{X}_{14}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). En effet des études effectuées à Rennes sur ces composés en solution ont montré des propriétés de luminescence proches quelque soit l'environnement du cluster.<sup>3</sup>

Les spectres d'absorption ont été simulés en DFT dépendante du temps (TD-DFT) et comparés aux spectres expérimentaux mesurés en solution sur les composés associés au TBA (travaux effectués lors de la thèse de F. Dorson<sup>3</sup>). En solution, ces systèmes ne présentent pas de paire d'ions et les entités  $[\text{Mo}_6\text{L}_{14}]$  ( $\text{L} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) sont solvatées indépendamment. La Figure 2.25 présente les spectres d'absorption mesurés en solution dans l'acétonitrile à 298 K de  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$ ,  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  et  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{I}_{14}$  ainsi que les spectres simulés, à partir des calculs TD-DFT pour les entités  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$ ,  $\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  et  $\text{Mo}_6\text{I}_{14}$ . L'énergie minimum d'absorption calculée est de 2,79 eV (445 nm), 2,44 eV (509 nm) et 1,97 eV (630 nm) respectivement pour  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{X} = \text{Br}$  et  $\text{X} = \text{I}$ . Ce résultat est en très bon accord avec les spectres expérimentaux. L'abaissement de symétrie permet d'engendrer une vingtaine d'excitations de faibles probabilités dans le domaine de 300-500 nm, qui cumulées aboutissent aux spectres présentés sur la Figure 2.25. Il est à noter que la légère déviation des

clusters à la symétrie  $O_h$  est la cause de ces absorptions électroniques, qui sinon seraient interdites dans la gamme 300-500 nm.

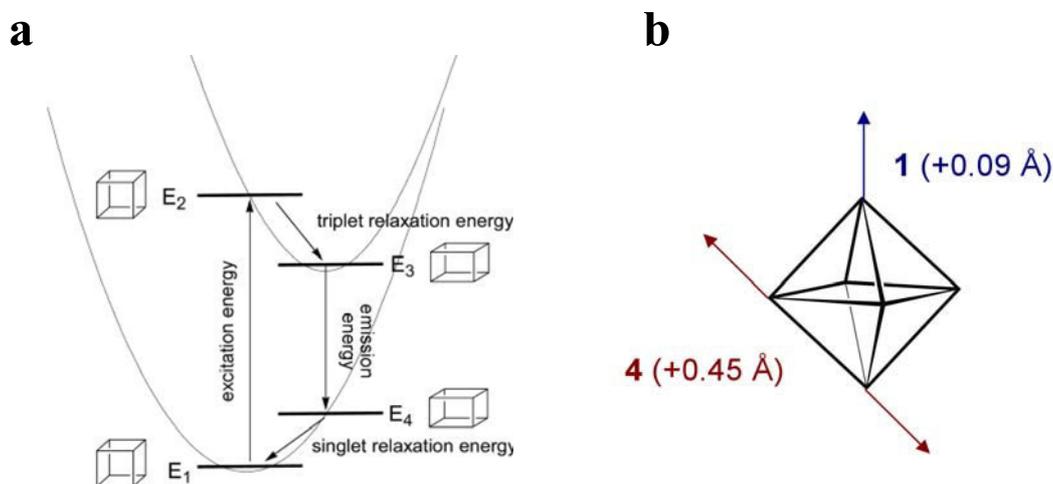


**Figure 2. 25** – Spectres d'absorption mesurés en solution dans l'acétonitrile à 298 K de  $TBA_2Mo_6Cl_{14}$  (en rouge),  $TBA_2Mo_6Br_{14}$  (en vert) et  $TBA_2Mo_6I_{14}$  (en orange) (a) et simulés à partir des calculs TD-DFT (b) pour les entités  $Mo_6Cl_{14}$  (en noir),  $Mo_6Br_{14}$  (en bleu) et  $Mo_6I_{14}$  (en rouge).<sup>3</sup>

Pour l'émission, seul le cas du composé  $Mo_6Br_{14}$  sera discuté. L'équipe de chimie théorique inorganique de l'ISCR a pu montrer qu'à l'état triplet les relaxations géométriques (comme schématisées Figure 2.26a) étaient importantes. Pour l'entité  $Mo_6Br_{14}$ , une quarantaine d'états triplets est calculée, états plus stables que les premiers états singulets (entre 2,39 et 2,57 eV). Les relaxations géométriques effectuées ont permis d'isoler quatre états triplets de géométries différentes présentant un allongement d'un des sommets (+0,09 Å), l'élongation d'une distance Mo-Mo (+0,45 Å) (cf. Figure 2.26b), et pour les deux autres, des modifications de la connectivité de la cage complète (non représentées ici). Il est communément admis que les relaxations géométriques s'établissent sur des temps de l'ordre de quelques picosecondes, ce qui permet de penser que les états émissifs ont des géométries différentes de l'état fondamental. Les calculs spin-orbite TD-DFT donnent en outre les énergies d'émission, à partir de ces géométries triplets optimisées, de 1,34, 1,66, 1,73, 1,99 eV avec les temps de vie les plus courts associés de respectivement 739, 291, 523, 677  $\mu s$ . Ces valeurs sont cohérentes avec les valeurs expérimentales (cf. partie III.2) comme présenté Figure 2.27.

Bien qu'il ne soit pas possible d'aller plus loin dans l'interprétation des données théoriques, il apparaît que ces résultats permettent de valider l'hypothèse de plusieurs états excités émissifs

et donc l'affinement à plusieurs composantes des spectres obtenus en temps résolu. Toutefois, la forme des spectres de PL n'est pas discriminante du point de vue de l'analyse puisqu'un accord très satisfaisant est obtenu dès deux composantes. Un ajustement avec les nombreuses composantes déduites de la simulation TD-DFT n'apporterait aucune information supplémentaire, d'autant plus que deux composantes séparées de quelques nanomètres peuvent avoir des temps de vie très différents d'après les calculs. Pour cette même raison, les calculs montrant un nombre important d'états photoexcités se rapprochant d'un continuum, il n'est pas possible d'attribuer les deux temps de vie estimés pour chaque déclin expérimental de PL à deux espèces ou états des clusters.



**Figure 2. 26** – (a) Transitions électroniques mettant en jeu une relaxation géométrique.<sup>44</sup> (b) Représentation de deux géométries des états triplets excités, présentant un allongement d'un des sommets (+0,09 Å) ou l'élongation d'une distance Mo-Mo (+0,45 Å).

		$E_{em}$ (eV)		$\tau$ ( $\mu$ s)	
<b>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub></b>	1	<b>1.66</b>		<b>291</b>	
	2	<b>1.73</b>		<b>523</b>	
	3	<b>1.99</b>		<b>677</b>	
	4	<b>1.34</b>		<b>739</b>	
<b>TBA<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub></b> <b>(50 K)</b>	50 K	<b>1.56</b> (794 nm)	<b>1.49</b> (834 nm)	<b>109.3</b>	<b>116.3</b>
<b>Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub></b> <b>(12 K)</b>	12 K	<b>1.60</b> (775 nm)	<b>1.52</b> (816 nm)	<b>101.8</b>	<b>102.5</b>

**Figure 2. 27** – Energies d'émission calculées à partir de quatre géométries triplets optimisées avec les temps de vie les plus courts associés. Les valeurs mesurées sur TBA<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub> (à 50 K) et sur Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub> (à 12 K) sont également reportées, pour les deux composantes (report de la Figure 2.21).

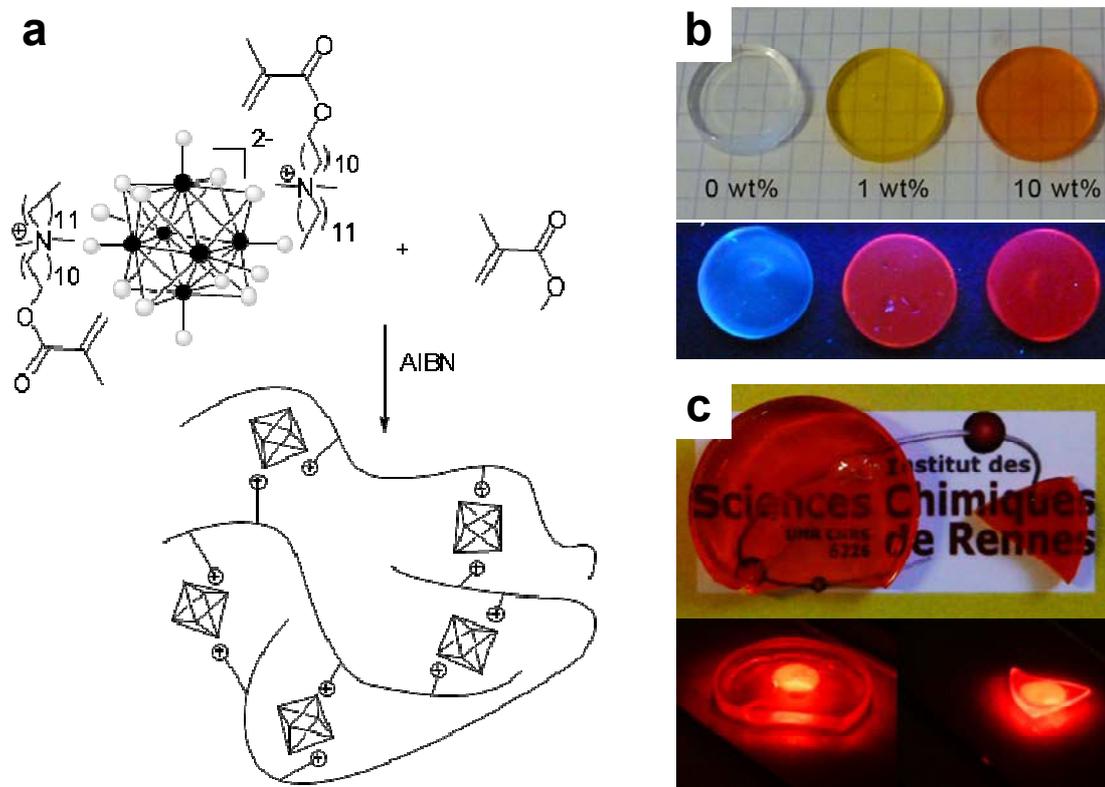
## IV. Étude d'un composite hybride à base de $\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ et de PMMA

L'élaboration d'un composite hybride à base de composé à cluster octaédrique de molybdène intégré au sein d'une matrice de PMMA a été réalisée à Rennes. Ce nouveau système peut être mis en œuvre simplement par des procédés en solution car il est compatible avec des caractéristiques du PMMA. Il s'agit donc d'un matériau très intéressant pour son intégration potentielle comme émetteur dans divers dispositifs optiques. Mon travail a principalement porté sur les caractérisations fines des propriétés photophysiques de ce nouveau matériau hybride. Ces propriétés ont été comparées au cas de composés à clusters seuls, préalablement caractérisés.

### IV.1. Présentation du composite hybride

L'élaboration du composite hybride à base de clusters  $\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  et de PMMA est schématisée sur la Figure 2.28a. Succinctement, le contre-cation associé au cluster est fonctionnalisé par métathèse cationique du sel de césium avec un cation diméthylammonium portant deux longues chaînes alkyles dont une est terminée par une fonction méthacrylate. Le composite hybride est alors obtenu par polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle (MMA) initié par l'azobisisobutyronitrile (AIBN) (Figure 2.28a). Plusieurs composites ont ainsi été synthétisés contenant 1, 10, 20 et 50 % en masse de clusters et notés respectivement PM1, PM10, PM20 et PM50. Un échantillon référence de PMMA pur a également été préparé (noté PM0). Il est important de souligner que tous les échantillons hybrides sont bien homogènes grâce au caractère dianionique du cluster qui limite la réticulation. L'influence de la concentration de clusters sur la stabilité thermique du composite hybride a été étudiée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par analyse thermogravimétrique (TGA) en comparant les températures de dégradation de tous les échantillons sous atmosphère inerte ( $\text{N}_2$ ). Les principales valeurs obtenues sont présentées Figure 2.29. Les principales réactions correspondant à la température de transition vitreuse et à la perte de poids maximale (température de décomposition) se situent respectivement à  $107^\circ\text{C}$  et à  $370^\circ\text{C}$  pour le PMMA pur, qui sont en bon accord avec les valeurs reportées.<sup>46</sup> L'introduction du cluster inorganique ne modifie pas de manière significative (quelques degrés) la température de décomposition, ni la température de transition vitreuse du matériau organique hôte. Ceci est attribué à la nature électrostatique de l'interaction entre les parties organique et inorganique présentant alors une faible capacité de réticulation. Par conséquent, une teneur très élevée de clusters inorganiques

(jusqu'à 50% en masse) peut être introduite dans la matrice polymérique sans en altérer sa plasticité.



**Figure 2. 28** – (a) Schéma de la synthèse du composite hybride. Les cercles noirs et gris représentent respectivement les atomes de molybdène et de brome. Photographies des composites hybrides pastillés sous lumière blanche et UV : (b) PM0, PM1, PM10 ( $\lambda_{\text{exc}} = 365$  nm) et (c) PM20, PM50 ( $\lambda_{\text{exc}} = 350\text{-}380$  nm). (Photos ISCR)

La Figure 2.28b,c présente les photographies des composite hybrides pastillés sous lumière blanche et sous irradiation UV. Ces composites se présentent comme des matériaux optiquement transparents, même après 18 mois de vieillissement, ce qui indique l'absence de ségrégation macroscopique du composé inorganique au sein de la matrice polymérique. On notera que des nanofils à base de composite PM10 solubilisé dans l'acétone ont été élaborés et caractérisés par microscopie électronique en transmission - MET (*cf.* chapitre 3). Les clichés MET confirment l'absence de ségrégation à l'échelle nanométrique, les clusters étant répartis de manière homogène au sein de la matrice inorganique. Cela contraste avec la ségrégation observée sur certains clichés MET, et validée par les analyse EDX, lorsque les clusters sont directement intégrés dans le PMMA par simple solubilisation des deux constituants (chapitre 3).

Ces observations suggèrent fortement que l'utilisation des interactions électrostatiques entre les parties inorganique et organique est (i) souhaitable pour empêcher la ségrégation de phase

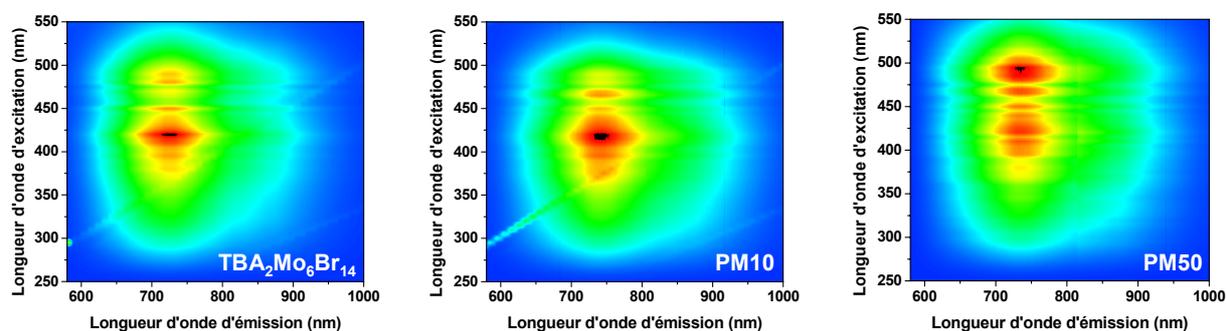
et (ii) la meilleure option comparée à la stratégie covalente pour concevoir des nanocomposites hybrides contenant des clusters de métaux de transition à forte concentration.<sup>47</sup>

Échantillons	Cluster (wt. %)	T <sub>d</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)
PM0	–	370	107
PM1	1	362	106
PM10	10	365	119
PM20	20	372	96
PM50	50	375	117

**Figure 2. 29** – Composition et données thermiques des composites hybrides synthétisés. T<sub>d</sub>: température de décomposition; T<sub>g</sub>: température de transition vitreuse. (Données ISCR)

## IV.2. Propriétés photophysiques du composite hybride en lien avec celles du cluster seul

Les études de photoluminescence stationnaire et résolue en temps ont été menées directement sur les composites hybrides et comparées au composé TBA<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub> préalablement caractérisé (partie III), afin d'évaluer si les propriétés de luminescence intrinsèque au cluster ont été modifiées par son incorporation au sein de la matrice organique. La Figure 2.30 présente les cartographies d'excitations de photoluminescence (obtenues à l'aide d'un spectrophotomètre Jobin-Yvon Fluorolog 3) mesurées à température ambiante du composé TBA<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub> et des composites hybrides PM10 et PM50.



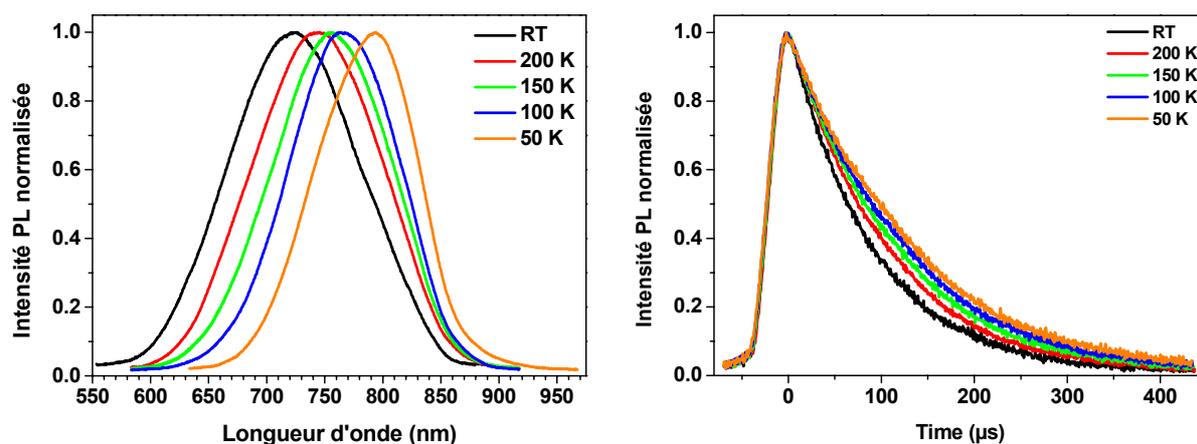
**Figure 2. 30** – Cartographies d'excitation de photoluminescence du composés TBA<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub> et des composites hybrides PM10 et PM50.

Les trois échantillons présentent des cartographies d'excitations de photoluminescence très similaires. Quelle que soit la longueur d'onde d'excitation située dans la bande d'absorption

du cluster, un large spectre d'émission est obtenu pour les trois échantillons. Dans chaque cas, l'émission la plus intense est obtenue pour une excitation située entre 400 - 450 nm.

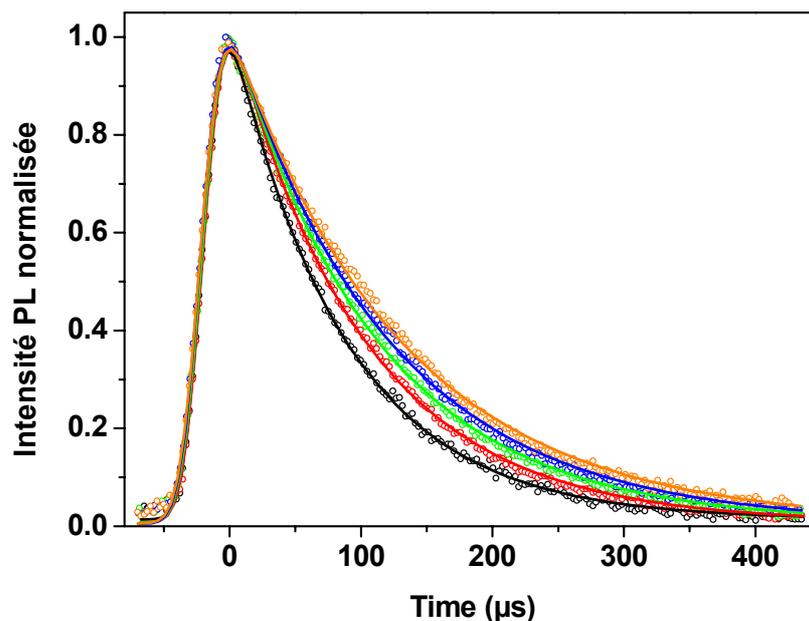
Des mesures de rendement quantique de photoluminescence ( $\lambda_{\text{exc}} = 425 \text{ nm}$ ) ont été réalisées sur ces trois échantillons à température ambiante et en utilisant une sphère intégratrice selon la méthode de de Mello.<sup>48</sup> Les valeurs déterminées sont respectivement de 22%, 25% et 21 % pour le  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ , le PM10 et le PM50. Ces valeurs sont comparables à celle reportées dans la littérature.<sup>21,24,26</sup> Ces différents résultats suggèrent fortement que l'introduction du cluster au sein de la matrice de PMMA ne modifie pas ses propriétés intrinsèques de luminescence.

Afin de caractériser plus finement la phosphorescence de ces composés, des analyses de photoluminescence résolue en temps à diverses températures ont été menées. Le dispositif expérimental est celui décrit en annexe 3. La Figure 2.31 présente les spectres de photoluminescence et les déclinés associés en fonction de cinq températures (RT, 200 K, 150 K, 100 K et 50 K), sous excitation de 400 nm, pour le composite hybride PM10.



**Figure 2. 31** – Spectres de photoluminescence (à gauche) et déclinés de PL associés (à droite) en fonction de la température du composite hybride PM10. Les différents déclinés de PL sont obtenus en intégrant le signal sur la totalité de l'image 3D. L'excitation est prise à 400 nm et la puissance laser est fixée à 0.5 mW.

La décomposition des spectres d'émission et l'ajustement des déclinés associés est ici moins rigoureuse que celle présentée dans la partie III.2 mais permet la comparaison des paramètres cinétiques du PM10 avec le composé  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ . En effet, les courbes spectrales ne sont pas décomposées, l'ajustement des courbes temporelles étant réalisé en intégrant le signal sur la totalité de l'image 3D à l'aide d'une fonction monoexponentielle convoluée à l'impulsion laser (annexe 4). La Figure 2.32 présente les déclinés de PL ajustés dans ces conditions, les facteurs de qualité  $R^2$  étant supérieurs à 0.998.



**Figure 2. 32** – Déclins de luminescence obtenus pour le PM10 intégrés sur toute l'image 3D à température ambiante (en noir), 200 K (en rouge), 150 K (en vert), 100 K (en bleu) et 50 K (en orange). Les courbes expérimentales sont représentées avec les cercles colorés tandis que les ajustements sont reportés en trait plein.

Le tableau présenté Figure 2.33 résume les paramètres cinétiques obtenus à partir des ajustements présentés ci-dessus pour le PM10 et comparés aux valeurs obtenues pour le composé  $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  (report des valeurs de la Figure 2.21 partie III.2). On retrouve le même comportement dans le composite hybride par rapport à la poudre de clusters, à savoir un décalage vers le rouge de l'émission et un allongement de la durée de vie des espèces émissives engendrés par l'abaissement de la température. Quelle que soit la température, la durée de vie de PL du cluster est environ 20 % plus longue quand il est incorporé dans la matrice polymérique que sous forme de poudre. Une interprétation est proposée : les clusters sous forme de poudre sont plus sensibles aux transferts d'énergie non radiatifs vers des sites de pièges (défauts, dimères, association de clusters...) tandis que les clusters au sein du polymère se retrouvent dilués dans un environnement homogène, *i.e.* assez éloignés les uns des autres pour éviter d'éventuelles interactions.

Nous pouvons affirmer à partir de ces mesures que les propriétés intrinsèques des clusters sont conservées après leur intégration dans la matrice de polymère.

T (K)	TBA <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> Br <sub>14</sub>		PM10	
	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\tau$ ( $\mu$ s)	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\tau$ ( $\mu$ s)
<b>RT</b>	718	72.1	724	89.8
<b>200</b>	762	88.5	744	105.9
<b>150</b>	785	99.0	756	117.4
<b>100</b>	799	108.7	765	129.3
<b>50</b>	805	113.9	793	139.5

**Figure 2. 33** – Paramètres cinétiques obtenus aux différentes températures pour le PM10 comparé à la poudre de TBA<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>.

La préservation de la couleur rouge profond de la photoluminescence du cluster au sein du composite hybride a été étudiée par la détermination des coordonnées CIE<sub>xy</sub>. Les coordonnées (x ;y) ont été déterminées (pour  $\lambda_{\text{exc}} = 425$  nm) pour les composites PM10 et PM50 et comparées aux valeurs obtenues pour la poudre de TBA<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub> à température ambiante (Figure 2.34). Les valeurs obtenues permettent de conclure que (i) la luminescence dans le rouge profond du cluster inorganique est conservée dans la matrice polymérique et que (ii) la concentration de clusters dans la matrice de PMMA a très peu d'influence sur la couleur émise.

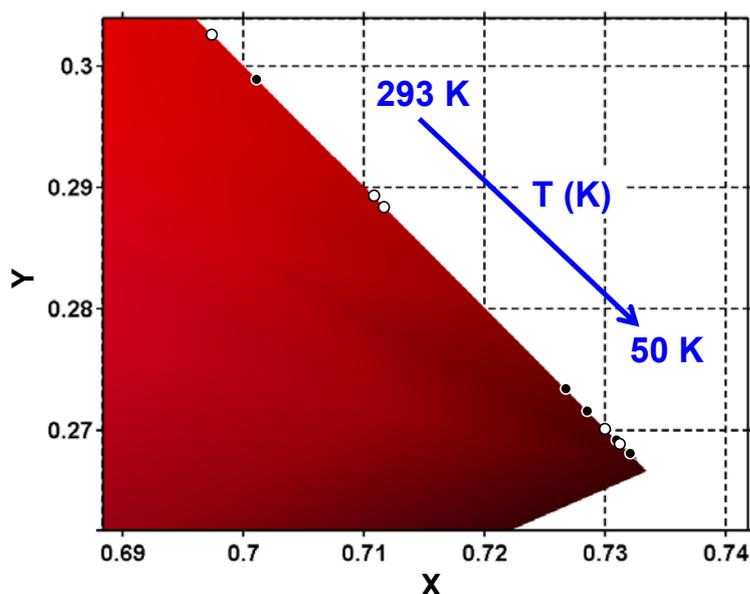
T (K)	TBA <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> Br <sub>14</sub>		PM10		PM50	
	x	y	x	y	x	y
RT	0,688	0,312	0,682	0,312	0,688	0,302

**Figure 2. 34** – Coordonnées CIE<sub>xy</sub> du composé TBA<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>, du PM10 et du PM50 à température ambiante et sous excitation à 425 nm.

Comme nous l'avons déjà évoqué, une diminution de la température induit un décalage vers le rouge du spectre de photoluminescence, et par conséquent un décalage de la couleur d'émission. Pour illustrer cela, les spectres reportés Figure 2.31 ( $\lambda_{\text{exc}} = 400$  nm) ont été convertis en coordonnées CIE<sub>xy</sub> et les valeurs sont reportées dans le tableau Figure 2.35 ainsi que sur le diagramme de chromaticité Figure 2.36. Un fort décalage de 70 nm vers le proche IR de la couleur émise est ainsi observé.

T (K)	TBA <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> Br <sub>14</sub>		PM10	
	x	y	X	y
RT	0,701	0,299	0,697	0,303
200	0,727	0,273	0,711	0,289
150	0,729	0,271	0,712	0,288
100	0,731	0,269	0,730	0,270
50	0,732	0,267	0,731	0,269

**Figure 2. 35** – Coordonnées CIE<sub>xy</sub> du composé TBA<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub> et du PM10 à différentes températures et sous excitation à 400 nm.



**Figure 2. 36** – Diagramme de chromaticité comportant les coordonnées CIE<sub>xy</sub> présentées dans le tableau Figure 2.35 pour le composé TBA<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub> (cercles noirs) et le PM10 (cercles blancs).

Pour résumer, nous avons décrit une stratégie simple pour obtenir des composites hybrides à base de clusters et de PMMA. Au sein du composite, les clusters conservent leurs luminescence intrinsèque dans le rouge profond tandis que la matrice polymérique garde sa plasticité, le tout grâce au caractère dianionique des clusters fonctionnalisés (faible réticulation). L'exploitation de l'interaction entre les parties organique et inorganique permet d'intégrer de manière homogène un taux remarquablement élevé de clusters dans la matrice polymérique (jusqu'à 50 % en masse) tout en conservant la solubilité du système dans les nombreux solvants du PMMA. De plus cette matrice reste stable après plusieurs mois de vieillissement. La couleur de la phosphorescence dans le rouge profond, caractéristique des clusters octaédriques de molybdène, se retrouve au sein du composite et se décale vers le

proche IR à basse température. Une caractéristique importante de ce matériau est que la couleur émise par les clusters n'est pas sensible à la longueur d'onde d'excitation, une excitation située n'importe où dans la bande d'absorption provoquant l'observation de cette couleur. Ce matériau présente des perspectives prometteuses pour la conception de nouvelles sources lumineuses, nécessitant une émission dans le rouge profond, comme dans le domaine biomédical.

## Conclusion

Ce chapitre a permis de caractériser précisément une famille de luminophores à base de clusters octaédriques de molybdène de type  $[(M_6L^i_8)L'^a_6]$  ( $L, L' = F, Cl, Br, I$ ). Les propriétés d'émission de ces composés sont très excitantes et de nombreuses études expérimentales et théoriques ont déjà été reportées sur la photoluminescence de ces composés. Cependant, la description des mécanismes photophysiques mis en jeu demeurait incomplète. Dans ce contexte, nous avons procédé à une caractérisation approfondie de la structure et du comportement de PL de ces composés, en particulier sur la sous-famille de clusters bromés. En effet, pour la première fois nous avons pu mesurer expérimentalement l'ensemble des fréquences des modes de vibration de l'entité  $Mo_6Br_{14}$  par l'étude de spectroscopie Raman polarisée sur monocristaux de  $Cs_2Mo_6Br_{14}$ . Ce travail sur  $Cs_2Mo_6Br_{14}$  a pu être étendu aux composés  $TBA_2Mo_6Br_{14}$  et  $TBA_2Mo_6Br_8F_6$ . Ces résultats nous permettent maintenant de caractériser complètement ces entités d'après leurs signatures vibrationnelles (ce qui sera exploité dans le chapitre 3). Le comportement de phosphorescence de ces composés a été étudié de manière approfondie par photoluminescence résolue en temps et en fonction de la température. La confrontation de ces résultats avec les calculs *ab initio* effectués à Rennes ont permis de proposer un mécanisme de désexcitation mettant en jeu une relaxation géométrique des états triplets excités ainsi que l'implication de plusieurs états émissifs. Finalement, nous avons montré que l'intégration de ces clusters au sein d'une matrice organique ne modifie pas leurs propriétés intrinsèques. L'exploitation de l'interaction entre les parties organique et inorganique a permis d'intégrer un taux très élevé de clusters dans la matrice polymérique (jusqu'à 50 % en masse). La mise en forme par procédé en solution de ces clusters présente des perspectives prometteuses pour diverses applications nécessitant une émission dans le rouge profond. Cette mise en forme a été exploitée au cours de cette thèse pour élaborer des nanofils, comme exposé au chapitre 3. A l'avenir, il conviendra de finaliser les analyses vibrationnelles et photophysiques sur l'ensemble de cette famille de composé, notamment sur les sous-familles chlorées et iodées, afin de valider et d'étendre les conclusions obtenues sur la sous-famille bromée.

---

## Bibliographie

1. Kitamura, N.; Ueda, Y.; Ishizaka, S.; Yamada, K.; Aniya, M.; Sasaki, Y. Temperature Dependent Emission of Hexarhenium(III) Clusters  $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{X}_6]^{4-}$  (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, and I<sup>-</sup>): Analysis by Four Excited Triplet-State Sublevels. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 6308-6313.
2. Gray, T. G.; Rudzinski, C. M.; Meyer, E. E.; Holm, R. H.; Nocera, D. G. Spectroscopic and Photophysical Properties of Hexanuclear Rhenium(III) Chalcogenide Clusters. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 4755-4770.
3. Dorson, F. Nanomatériaux Hybrides Luminescents À Base De Clusters D'éléments De Transition. Université De Rennes 1, Rennes, **2010**.
4. Cotton, F. A.; Haas, T. E. A Molecular Orbital Treatment of the Bonding in Certain Metal Atom Clusters. *Inorganic Chemistry* **1964**, *3*, 10-17.
5. Cotton, F. A. Metal Atom Clusters in Oxide Systems. *Inorganic Chemistry* **1964**, *3*, 1217-1220.
6. Bertrand, J. A.; Cotton, F. A.; Dollase, W. A. The Crystal Structure of Cesium Dodecachlorotrirhenate-(III), a Compound with a New Type of Metal Atom Cluster. *Inorganic Chemistry* **1963**, *2*, 1166-1171.
7. Cotton, F. A.; Mague, J. T. The Crystal and Molecular Structure of Tris (Phenyldiethylphosphine) Nonachlorotrirhenium (III). *Inorganic Chemistry* **1964**, *3*, 1094-1098.
8. Stranger, R.; Dubicki, L.; Krausz, E. Magneto-Optical Investigation of the Exchange-Coupled Dimer  $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Br}_9$ . *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 4218-4226.
9. Cotton, F. A.; Poli, R. Thermal Decarbonylation of Molybdenum(II) Carbonyl-Iodide Complexes. Molecular and Electronic Structures of the Mixed-Valence Trinuclear Clusters  $\text{Mo}_3\text{H}_7\text{L}_3$  (L = Tetrahydrofuran, Acetonitrile, Benzointrile) and Molecular Structures of  $\text{Mo}_3^+(\text{EtCn})_3$  and  $\text{Mo}_2^+(\text{PhCn})_4$ . *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 830-841.
10. Mironov, Y. V.; Virovets, A. V.; Artemkina, S. B.; Fedorov, V. E. An Unexpected Layered Structure in Inorganic Cyanide Clusters:  $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-OH})_4][\text{Re}_4(\mu_3\text{-Te})_4(\text{Cn})_{12}]$ . *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 2507-2509.
11. Ebihara, M.; Toriumi, K.; Saito, K. Syntheses and Properties of Monochalcogenide-Substituted Hexamolybdenum Halide Clusters. *Inorganic Chemistry* **1988**, *27*, 13-18.
12. Simon, A. Metal Clusters inside Out. *Philosophical Transactions of the Royal Society A* **2010**, *368*, 1285-1299.
13. Schafer, H.; Schnering, H. G. Metall-Metall-Bindungen Bei Niederen Halogeniden, Oxyden Und Oxydhalogeniden Schwerer Åbergangsmetalle Thermochemische Und Strukturelle Prinzipien. *Angewandte Chemie* **1964**, *76*, 833-849.
14. Kirakci, K.; Cordier, S.; Hernandez, O.; Roisnel, T.; Paul, F.; Perrin, C. Solid State Synthesis, Structures and Redox Properties of the New  $[\text{Mo}_6\text{Br}_7^i\text{Te}^i\text{Br}_6^a]^{3-}$  and  $[\text{Mo}_6\text{Br}_7^i\text{Se}^i\text{Br}_6^a]^{3-}$  Octahedral Cluster Units: Crystallochemistry of the  $\text{Rb}^{2+}\text{XMo}_6\text{Br}_8^i\text{-X}_y^i\text{Br}_6^a$  Series (X=0.5 for Y=Te; 0.25<X<0.7 for Y=Se) and  $\text{Rb}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ . *Journal of Solid State Chemistry* **2005**, *178*, 3117-3129.
15. Leduc, L.; Perrin, A.; Sergent, M.; Le Traon, F.; Pilet, J. C.; Le Traon, A. Rhenium Octahedral Clusters: Characterization of  $\text{Re}_6\text{Se}_4\text{Cl}_{10}$  and the Parent Compound  $\text{Re}_6\text{Br}_{10}$ . *Materials Letters* **1985**, *3*, 209-215.
16. Wooley, R. G. Bonding in Transition-Metal Cluster Compounds. 1. The  $\text{M}_6(\mu_3\text{-X})_8$  Cluster. *Inorganic Chemistry* **1985**, *24*, 3519-3525.
17. Hughbanks, T.; Hoffmann, R. Molybdenum Chalcogenides: Clusters, Chains, and Extended Solids. The Approach to Bonding in Three Dimensions. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 1150-1162.
18. Robinson, L. M.; Bain, R. L.; Shriver, D. F.; Ellis, D. E. Effect of Coordination Environment on the Electronic Structure and Properties of  $\text{Mo}_6$ -Based Systems: A Density Functional Treatment. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5588-5596.

19. Ogliaro, F.; Cordier, S.; Halet, J.-F.; Perrin, C.; Saillard, J.-Y.; Sergent, M. Detailed Structural and Theoretical Studies of the Bonding in Edge-Bridged Halide and Oxyhalide Octahedral Niobium and Tantalum Clusters. *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 6199-6207.
20. Maverick, A. W.; Gray, H. B. Luminescence and Redox Photochemistry of the Molybdenum(II) Cluster  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$ . *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 1298-1300.
21. Maverick, A. W.; Najdzionek, J. S.; MacKenzie, D.; Nocera, D. G.; Gray, H. B. Spectroscopic, Electrochemical, and Photochemical Properties of Molybdenum(II) and Tungsten(II) Halide Clusters. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 1878-1882.
22. Ebihara, M.; Isobe, K.; Sasaki, Y.; Saito, K. Synthesis, Structure, and Properties of Oxidized Hexamolybdenum Clusters  $[(\text{Mo}_6\text{X}_7\text{Y})\text{X}'_6]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{X}' = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$ ). *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 1644-1649.
23. Nocera, D. G.; Gray, H. B. Electrochemical Reduction of Molybdenum(II) and Tungsten(II) Halide Cluster Ions. Electrogenerated Chemiluminescence of Tetradecachlorohexamolybdate(2-) Ion. *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 824-825.
24. Szczepura, L.; Edwards, J.; Cedeño, D. Luminescent Properties of Hexanuclear Molybdenum(II) Chloride Clusters Containing Thiolate Ligands. *Journal of Cluster Science* **2009**, *20*, 105-112.
25. Zietlow, T. C.; Nocera, D. G.; Gray, H. B. Photophysics and Electrochemistry of Hexanuclear Tungsten Halide Clusters. *Inorganic Chemistry* **1986**, *25*, 1351-1353.
26. Sokolov, M. N.; Mihailov, M. A.; Peresykina, E. V.; Brylev, K. A.; Kitamura, N.; Fedin, V. P. Highly Luminescent Complexes  $[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{N}-\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ). *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 6375-6377.
27. Adamenko, O. A.; Loukova, G. V.; Smirnov, V. A. Luminescence of Salts and Copolymers Containing the  $(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{Cl}_8)^{4+}$  Cluster. *Russian Chemical Bulletin* **2002**, *51*, 994-997.
28. Azumi, T.; Saito, Y. Electronic Structures of the Lower Triplet Sublevels of Hexanuclear Molybdenum(II) Chloride Cluster. *The Journal of Physical Chemistry* **1988**, *92*, 1715-1721.
29. Saito, Y.; Tanaka, H. K.; Sasaki, Y.; Azumi, T. Temperature Dependence of the Luminescence Lifetime of Hexanuclear Molybdenum(II) Chloride Cluster. Identification of Lower Excited Triplet Sublevels. *The Journal of Physical Chemistry* **1985**, *89*, 4413-4415.
30. Miki, H.; Ikeyama, T.; Sasaki, Y.; Azumi, T. Phosphorescence from the Triplet Spin Sublevels of a Hexanuclear Molybdenum(II) Chloride Cluster Ion,  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ : Relative Radiative Rate Constants for Emitting Sublevels. *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96*, 3236-3239.
31. Honda, H.; Noro, T.; Tanaka, K.; Miyoshi, E. Theoretical Study on Electronic Excitation Spectra of Mo and Re Cluster Complexes:  $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6]^{2-}$  and  $[(\text{Re}_6\text{S}_8)\text{Cl}_6]^{4+}$ . *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *114*, 10791-10797.
32. Potel, M.; Perrin, C.; Perrin, A.; Sergent, M. New Families of Ternary Molybdenum (II) Chlorides with Octahedral  $\text{Mo}_6$  Clusters. *Materials Research Bulletin* **1986**, *21*, 1239-1245.
33. Knoll, R.; Sokolovski, J.; BenHaim, Y.; Shames, A. I.; Goren, S. D.; Shaked, H.; Thépot, J. Y.; Perrin, C.; Cordier, S. Magnetic Resonance and Structural Study of the Cluster Fluoride  $\text{Nb}_6\text{F}_{15}$ . *Physica B: Condensed Matter* **2006**, *381*, 47-52.
34. Chevrel, R.; Sergent, M., Chemistry and Structure of Ternary Molybdenum Chalcogenides. In *Superconductivity in Ternary Compounds I*, Fischer, O.; Maple, M. B., Eds. Springer Berlin Heidelberg: 1982; Vol. 32, pp 25-86.
35. Kirakci, K.; Cordier, S.; Perrin, C. Synthesis and Characterization of  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{X}_{14}$  ( $\text{X} = \text{Br}$  or  $\text{I}$ ) Hexamolybdenum Cluster Halides: Efficient  $\text{Mo}_6$  Cluster Precursors for Solution Chemistry Syntheses. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2005**, *631*, 411-416.
36. Rousseau, D. L.; Bauman, R. P.; Porto, S. P. S. Normal Mode Determination in Crystals. *Journal of Raman Spectroscopy* **1981**, *10*, 253-290.
37. Poulet, H.; Mathieu, J. P., *Vibration Spectra and Symmetry of Crystals*. Gordon & Breach: 1976.
38. Brüesch, P., *Phonons : Theory and Experiments II*. 1986; Vol. 65.

39. Bublitz, D.; Preetz, W. Schwingungsspektren Und Normalkoordinatenanalysen Der  $^{92}\text{Mo}$ -,  $^{100}\text{Mo}$ -,  $^{35}\text{Cl}$ - Und  $^{37}\text{Cl}$ -Isotopomeren Der Clusteranionen  $[(\text{Mo}_6\text{X}_8^i)\text{Y}_6^a]^{2-}$ ;  $\text{X}^i = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{Y}^a = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1996**, *622*, 1107-1117.
  40. Fan, C.-H.; Sun, P.; Su, T.-H.; Cheng, C.-H. Host and Dopant Materials for Idealized Deep-Red Organic Electrophosphorescence Devices. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 2981-2985.
  41. Yang, C.-H.; Mauro, M.; Polo, F.; Watanabe, S.; Muenster, I.; Fröhlich, R.; De Cola, L. Deep-Blue-Emitting Heteroleptic Iridium(III) Complexes Suited for Highly Efficient Phosphorescent Oleds. *Chemistry of Materials* **2012**, *24*, 3684-3695.
  42. Grasset, F.; Dorson, F.; Cordier, S.; Molard, Y.; Perrin, C.; Marie, A. M.; Sasaki, T.; Haneda, H.; Bando, Y.; Mortier, M. Water-in-Oil Microemulsion Preparation and Characterization of  $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]@\text{SiO}_2$  Phosphor Nanoparticles Based on Transition Metal Clusters ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ , and  $\text{I}$ ). *Advanced Materials* **2008**, *20*, 143-148.
  43. Grasset, F.; Dorson, F.; Molard, Y.; Cordier, S.; Demange, V.; Perrin, C.; Marchi-Artzner, V.; Haneda, H. One-Pot Synthesis and Characterizations of Bi-Functional Phosphor-Magnetic  $@\text{SiO}_2$  Nanoparticles: Controlled and Structured Association of  $\text{Mo}_6$  Cluster Units and  $[\text{Gamma}]\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Nanocrystals. *Chemical Communications* **2008**, *0*, 4729-4731.
  44. Gray, T. G.; Rudzinski, C. M.; Meyer, E. E.; Nocera, D. G. Excited-State Distortion of Rhenium(III) Sulfide and Selenide Clusters. *The Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108*, 3238-3243.
  45. Ramirez-Tagle, R.; Arratia-Pérez, R. Electronic Structure and Molecular Properties of the  $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}_6]^{2-}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ;  $\text{L} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  Clusters. *Chemical Physics Letters* **2008**, *460*, 438-441.
  46. Molard, Y.; Dorson, F.; Brylev, K. A.; Shestopalov, M. A.; Le Gal, Y.; Cordier, S.; Mironov, Y. V.; Kitamura, N.; Perrin, C. Red-Nir Luminescent Hybrid Poly(Methyl Methacrylate) Containing Covalently Linked Octahedral Rhenium Metallic Clusters. *Chemistry : A European Journal* **2010**, *16*, 5613-5619.
  47. Molard, Y.; Labbe, C.; Cardin, J.; Cordier, S. Sensitization of  $\text{Er}^{3+}$  Infrared Photoluminescence Embedded in a Hybrid Organic-Inorganic Copolymer Containing Octahedral Molybdenum Clusters. *Advanced Functional Materials* **2013**, DOI : 10.1002/adfm.201300417.
  48. de Mello, J. C.; Wittmann, H. F.; Friend, R. H. An Improved Experimental Determination of External Photoluminescence Quantum Efficiency. *Advanced Materials* **1997**, *9*, 230-232.
-

---

**- CHAPITRE 3 -**

**Nano-architecture 1D coaxiale à base de  
PPV et de clusters  
(*n*-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sub>6</sub>] pour le contrôle de  
la couleur d'émission**

---



## - CHAPITRE 3 -

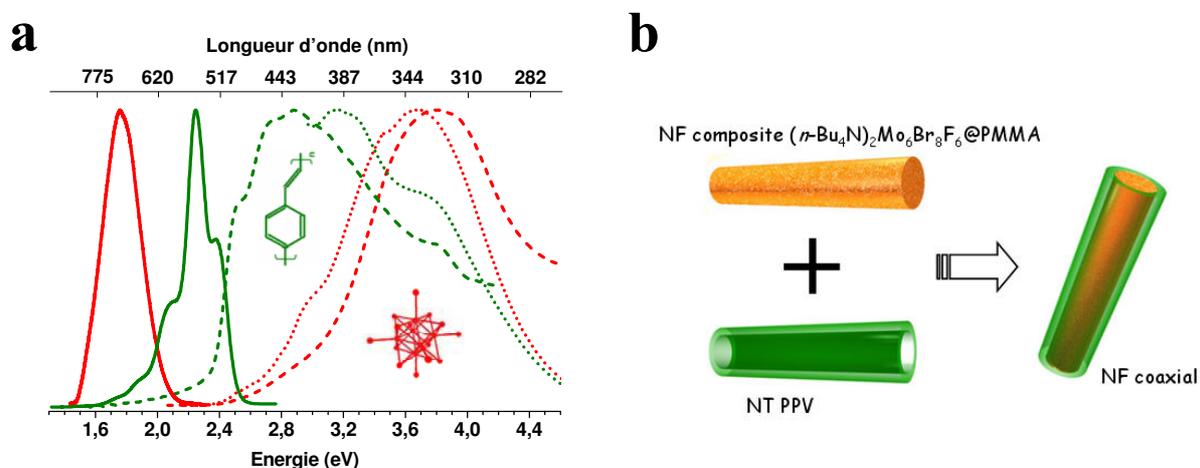
# Nano-architecture 1D coaxiale à base de PPV et de clusters (n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sub>6</sub>] pour le contrôle de la couleur d'émission

<b>Introduction - Une nano-architecture modèle</b> .....	<b>144</b>
<b>I. Elaborations et caractérisations morphologiques des nanofils</b> .....	<b>145</b>
I.1. Elaborations des nanofils par méthode d'imprégnation.....	146
I.2. Caractérisations morphologiques et chimiques des nanofils. ....	150
I.3. Discussion sur l'homogénéité des nanofils.....	154
<b>II. Détermination de la proportion des luminophores par techniques spectroscopiques</b> .....	<b>157</b>
II.1. Mesures micro-Raman & proportion des luminophores .....	158
II.2. Etude par micro-PL et corrélation des résultats.....	161
<b>III. Investigation de la couleur des nanofibres</b> .....	<b>164</b>
III.1. Couleur des réseaux de nanofils et rôle de la longueur d'onde d'excitation.....	164
III.2. Observation de la couleur des nanofils isolés par microscopie en fluorescence...	168
<b>IV. Etude des couplages excitoniques dans les nanofils bi-luminophores</b> .....	<b>171</b>
IV.1. Couplages excitoniques : considérations physiques et morphologiques .....	172
IV.2. Spectres de photoluminescence des nanofils : décomposition et modèle phénoménologique .....	173
IV.3. Mesure du déclin de photoluminescence de nanofils isolés .....	177
<b>Conclusion</b> .....	<b>179</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>181</b>

---

## Introduction - Une nano-architecture modèle

Comme nous l'avons évoqué dans le premier chapitre, dans les systèmes multi-luminophores le contrôle de la couleur est généralement obtenu par un mélange, dans des proportions optimales, de plusieurs émetteurs présentant des gammes d'émission différentes. Cependant, ces stratégies génèrent le plus souvent des phénomènes complexes de transfert de charges et d'énergies, rendant délicat le choix des proportions pour obtenir une couleur donnée. Afin de limiter ces phénomènes nous proposons un concept basé sur la séparation spectrale et spatiale des luminophores. Ceci revient à sélectionner deux types d'émetteurs compatibles du point de vue de leurs propriétés photophysiques et de leur mise en œuvre. Ainsi, notre choix de luminophore s'est porté sur un polymère conjugué, le poly(para-phénylène-vinylène) - PPV - et un composé de la famille des clusters octaédriques de molybdène, le  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]$ , luminophores disposés dans une structure coaxiale. En effet, les clusters octaédriques présentent des propriétés photophysiques optimales par rapport à celles du PPV, et le PPV, par son insolubilité après conversion d'un précurseur, permet l'élaboration de nano-architecture complexe.



**Figure 3. 1** – (a) Spectres d'absorption (tirets), d'excitation (pointillés,  $\lambda_{\text{em}} = 710$  et  $500$  nm pour le cluster et le PPV respectivement) et d'émission (traits pleins,  $\lambda_{\text{exc}} = 400$  nm) du cluster  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]$  (en rouge) et du PPV (en vert). Ces spectres sont mesurés sur films minces obtenus par *spin-coating*. Les structures chimiques des deux composés sont reportées en encart. (b) Schéma illustrant la combinaison d'un nanofil composite et d'un nanotube de PPV afin d'obtenir une nano-architecture 1D coaxiale.

**Séparation spectrale** - La Figure 3.1a présente les spectres d'absorption, d'excitation et d'émission de films minces déposés par *spin-coating* sur substrat de quartz, de PPV ( $0.5$  mg/mL de précurseur en solution méthanolique, puis conversion à  $300$  °C pendant  $3$  h à  $10^{-6}$

Torr, 1500 tr/min, 30s) et de clusters (n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sub>6</sub>] (4 % massique (noté par la suite %m.) dans l'acétone, 1500 tr/min, 30s) obtenus à température ambiante et sous air. Les spectres d'absorption UV-Vis ainsi que les spectres d'excitation et d'émission sont enregistrés respectivement à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer équipé d'une sphère intégratrice et d'un spectrophotomètre Jobin-Yvon Fluorolog 3 équipé d'une caméra CCD.

Le cluster (n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sub>6</sub>] présente des bandes d'absorption et d'excitation dont le maximum est situé vers 3.6-3.8 eV, bandes qui s'étendent dans le visible, et une émission dont le maximum est proche de 1.7 eV, caractéristique des composés de la famille des clusters octaédriques de molybdène (cf. chapitre 2). Le PPV quant à lui absorbe dans le visible, vers 2.8-3.1 eV, et son émission plus structurée est maximum vers 2.2 eV. Les propriétés photophysiques propres au PPV ainsi que l'effet de la nanostructuration ont été précédemment étudiés par F. Massuyeau<sup>1</sup> et J-M. Lorcy<sup>2</sup> au laboratoire et ne seront pas systématiquement discutés dans ces travaux. Du fait du déplacement de Stokes très important (~ 2 eV) dans le cas des clusters octaédriques de molybdène, nous n'observons quasiment aucun chevauchement entre les bandes d'absorption et d'émission du PPV et du cluster. Ainsi, les photons émis par le PPV ne peuvent être efficacement absorbés par le cluster.

**Séparation spatiale** - Outre la séparation spectrale, une séparation spatiale entre les émetteurs est également nécessaire pour limiter les phénomènes de couplage inter-luminophores. En effet comme nous l'avons évoqué au chapitre 1, les mécanismes de transfert interviennent pour des distances typiques inférieures à 10 nm. Pour notre système modèle, cette séparation spatiale est double : d'une part, en dispersant les clusters dans une matrice optiquement inerte de polyméthacrylate de méthyle – PMMA - formant un composite hybride (n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sub>6</sub>]@PMMA, et d'autre part, en élaborant par méthode *hard template* des nanofils coaxiaux à cœur composite et à gaine de PPV, comme illustrés sur la Figure 3.1b.

## **I. Elaborations et caractérisations morphologiques des nanofils**

Cette partie est dédiée à la description de la méthode d'élaboration des nanofils coaxiaux ainsi qu'à leurs caractérisations morphologiques et chimiques. Pour cela nous allons tout d'abord introduire les différents matériaux utilisés ainsi que la stratégie de mise en forme employée. Par la suite, les discussions s'articuleront autour des études morphologiques par MEB, AFM, MET, et les études chimiques par MET-EDX.

---

## I.1. Élaborations des nanofils par méthode d'imprégnation

Comme nous l'avons évoqué lors du premier chapitre, la méthode *hard template* par stratégie d'imprégnation (*wetting template*) est une méthode de synthèse en solution utilisant un moule rigide. Ainsi cette première partie va s'articuler selon trois points principaux à savoir, le descriptif de la préparation des solutions, la présentation des membranes d'alumine utilisées, et enfin le protocole de nanostructuration mis en place.

**Préparation des solutions** - Les synthèses de PPV obtenues à l'issue de la polymérisation du monomère entraînent un composé peu malléable et difficile à mettre en œuvre (insoluble).<sup>3</sup> Cette difficulté de mise en forme a été levée en 1985 par Wessling et Zimmerman,<sup>4-6</sup> qui ont élaboré un précurseur soluble du PPV. Ce dernier est alors obtenu par conversion thermique du précurseur.<sup>7,8</sup> Le précurseur utilisé dans ces travaux est préparé à l'IMN par F. Lary selon le protocole de Wessling et Zimmerman. Il possède une masse volumique de départ d'environ 5 mg/ml dans le méthanol, valeur pouvant varier de quelques pourcents entre deux synthèses. Cette valeur est obtenue par mesure de la perte de masse du précurseur avant et après évaporation totale de 2 ml de méthanol. Comme évoqué dans la partie introductive, l'élaboration de nanotubes de PPV est souhaitée. Nous nous sommes appuyés sur les travaux déjà effectués par F. Massuyeau<sup>1</sup> et J.M. Lorcy.<sup>2</sup> D'après ces travaux, les nanotubes de PPV se forment préférentiellement par méthode d'imprégnation (méthode *solvent-assisted*) au sein de membranes d'alumine.

Le composé  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]$  ( $M_w$  : 1813 g.mol<sup>-1</sup>) a été choisi parmi les composés de la famille des clusters octaédriques de molybdène. Sa synthèse est effectuée à l'Institut des Sciences Chimique de Rennes par S. Cordier et Y. Molard (cf. chapitre 2).<sup>9</sup> Ce composé est soluble dans la plupart des solvants organiques comme le PMMA ( $M_w$  : 120 000 g.mol<sup>-1</sup>, Sigma-Aldrich) choisi comme matrice hôte. En effet le PMMA présente une gamme de transparence dans le visible. De plus, des nanofils de PMMA ont déjà été réalisés par plusieurs équipes et son aptitude à renforcer mécaniquement les nanostructures a été démontrée.<sup>10-12</sup> On notera tout de même que le PMMA présente une fluorescence centrée vers 400-450 nm mais qui demeure très faible par rapport à la photoluminescence de nos luminophores.<sup>13</sup> Elle pourra ainsi être négligée par la suite. L'acétone (de qualité spectroscopique, Carlo Erba) solubilisant à la fois le cluster et le PMMA, et étant compatible avec l'utilisation des membranes d'alumine, a été choisie comme solvant pour le composite. Il

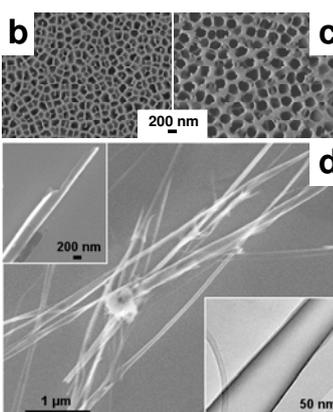
---

convient de préciser que les clusters fonctionnalisés avec du PMMA par Yann Molard, et qui présentent l'avantage d'une excellente dispersion jusqu'à 50% en masse dans le PMMA (voir chapitre 2), n'ont été disponibles qu'une fois notre étude presque achevée. Aussi, l'essentiel des résultats présentés ici concerne le mélange clusters-PMMA et non les clusters fonctionnalisés avec PMMA (notés PM10 et PM50). Des nanofils utilisant le PM10 solubilisé directement dans l'acétone ont également été réalisés et sont présentés en fin de cette partie. Pour le choix de la concentration, nous avons déterminé la limite supérieure de concentration dans l'acétone de chaque composé. Cette limite est due d'une part à une viscosité trop élevée pour permettre l'imprégnation du PMMA dans les membranes et d'autre part à une ségrégation de phase pour le cluster. Pour cela nous avons fait varier le pourcentage massique (noté %m.) du PMMA (de 1 à 50 %m.) et du cluster (de 1 à 10 %m.) dans l'acétone. Les limites supérieures estimées sont alors de 20 %m. et 5-6 %m. pour le PMMA et le cluster respectivement. Pour notre système, la concentration en clusters devra tendre vers cette limite pour maximiser les signaux optiques émanant des nanostructures. Une fois ces compromis faits, les concentrations choisies sont de 10 %m. en PMMA et 4 %m. en cluster. Une photographie de la solution ainsi préparée est présentée Figure 3.4. Par la suite le composite sera noté  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]@\text{PMMA}$ .

**Les membranes nanoporeuses d'alumine** - Les nanotubes de PPV se forment préférentiellement dans les membranes d'alumine,<sup>1,2</sup> c'est ce type de nano-réacteur qui a été choisi. De plus, les membranes d'alumine présentent une très bonne tenue en température (jusqu'à 800°C), propriété nécessaire lors de l'étape de conversion thermique du précurseur du PPV. Les membranes polymériques (notamment de polycarbonate) ont été écartées du fait de leurs affinités chimiques trop proches de celles du PMMA, une attaque chimique de la membrane entraînant de fait l'altération de ce dernier. Dans ces travaux nous avons ainsi utilisés des membranes nanoporeuses d'alumine commercialisées par la société Whatman® (sous le nom *anopore inorganic membranes – anodisc 13*).<sup>14</sup> Ces membranes sont élaborées par oxydation anodique d'une couche d'aluminium, d'où leurs appellation membrane AAO. Elles se présentent sous la forme de petits disques blanchâtres, rigides et très cassants de 13 mm de diamètre et de 60 µm d'épaisseur environ. Le diamètre des pores d'après le fabricant est de 200 nm pour une densité d'environ 10<sup>9</sup>-10<sup>10</sup> pores/cm<sup>2</sup>. L'élimination de la membrane s'opère par attaque chimique à l'aide d'acides ou de bases forts. Les principales caractéristiques des membranes utilisées sont reportées Figure 3.2a.

---

a	Caractéristiques	Membrane Whatman® anodisc 13
	Epaisseur	~ 60 µm
	Diamètre des pores	~ 200 nm
	Densité de pores	~ 10 <sup>9</sup> -10 <sup>10</sup> pores/cm <sup>2</sup>
	Tenue en température	~ 800 °C
	Attaque chimique	Acides et bases concentrés
	Milieux liquides compatibles	eau, solvants organiques, acides et bases faibles,...

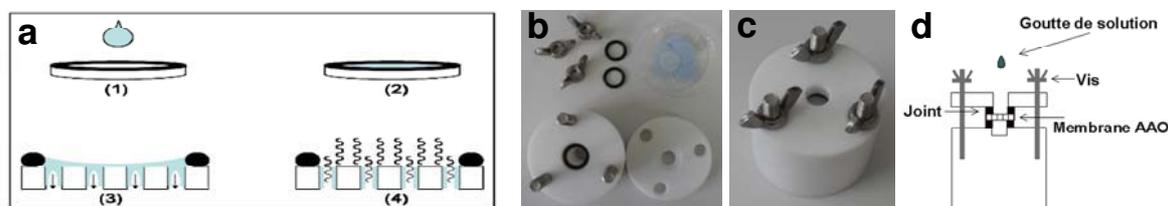


**Figure 3. 2** – (a) Principales caractéristiques des membranes d'alumine Whatman®.<sup>14</sup> (b, c) Image MEB des deux faces, asymétriques, d'une membrane AAO commerciale de pores nominal 200 nm. (d) Cliché MEB de nanostructures d'alumine pouvant se former lors de l'attaque chimique. Un cliché à plus fort grossissement ainsi qu'une image MET sont présentés en encart.

Les surfaces de ces membranes présentent un caractère asymétrique avec une face présentant une oxydation anodique incomplète (pores non cylindriques de ~ 150 nm diamètre) et une face suroxydée (pores cylindriques de ~ 250 nm diamètre) comme montré Figure 3.2b,c. Comme le PMMA, les membranes AAO présentent une faible fluorescence vers 450 nm, également négligeable par rapport au signal émis par les luminophores.<sup>15,16</sup> Un inconvénient majeur à l'utilisation des membranes AAO est leur prédisposition à former des nanostructures 1D lors de l'étape de gravure chimique. Ce phénomène est cependant bien décrit dans la littérature.<sup>17-19</sup> Cette nanostructuration est particulièrement importante lors d'attaques avec des acides et bases faiblement concentrés et des temps d'attaque courts. La morphologie des nanostructures d'alumine est reconnaissable par la formation de 'nanotubes' tubulaires, très rigide, et présentant des diamètres variables (typiquement de 20 à 200 nm) le long de la fibre. La figure 3.2d présente des nanostructures d'alumine obtenues lors de certaines préparations. Pour éviter la formation de ces structures parasites, des acides et bases forts concentrés et des temps d'attaque longs seront préférés. De plus des analyses chimiques par EDX permettent de valider la composition de nos nanostructures.

**Mise en forme par méthode d'imprégnation assistée par solvant** - Le protocole mis en place a été optimisé lors des travaux de F. Massuyeau et J.M. Lorcy et est schématisé sur la Figure 3.3a. Succinctement, une goutte du matériau en solution est déposée directement sur une membrane d'alumine. Le caractère mouillant du solvant avec la membrane permet la pénétration de la solution au sein des nanopores. Le matériau à mettre en forme se dépose alors sur les parois des pores tandis que le solvant s'évapore progressivement. La phase

d'évaporation du solvant est typiquement prise à 12 heures. Le dispositif expérimental est constitué d'une cellule en PTFE et de joints sphériques permettant d'éviter l'étalement de la solution puis le mouillage par les bords de la membrane (Figure 3.3b-d).

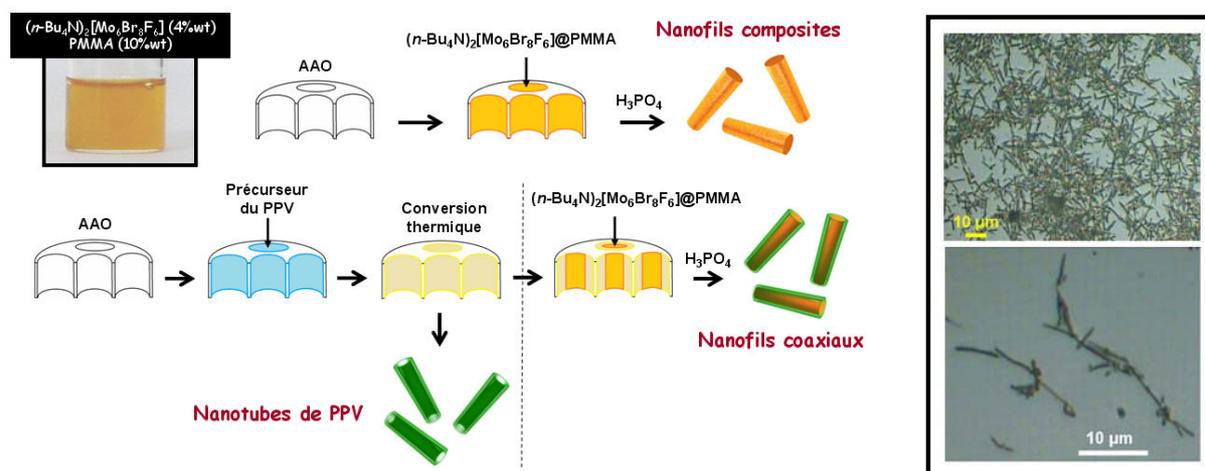


**Figure 3. 3** – (a) Principe de la méthode d'imprégnation avec mouillage et évaporation du solvant. Photographie de la cellule en PTFE avec les joints et membranes démontés (b) et montage final avec membrane installée (c). (d) Schéma en coupe de la cellule.

La synthèse générale des différents nanofils est présentée Figure 3.4. Pour l'élaboration des nanofils composites  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]@\text{PMMA}$ , 200  $\mu\text{L}$  de la solution préalablement préparée à 10 %m. en PMMA et 4 %m. en clusters dans l'acétone, est déposée sur la membrane d'alumine. Les nanotubes de PPV sont préparés par un dépôt sur la membrane AAO de 200  $\mu\text{L}$  de la solution de précurseur de PPV à 0.5 mg/ml de méthanol. Après évaporation du méthanol, les nanostructures de précurseurs de PPV sont converties thermiquement à 300°C sous pompage dynamique en vide secondaire ( $\sim 10^{-6}$  Torr) pendant 4 h afin d'obtenir le PPV. Enfin les nanofils coaxiaux sont obtenus par une stratégie de double imprégnation, combinant deux étapes semblables aux deux précédemment décrites. La gaine de PPV est synthétisée dans une première étape puis les nanostructures tubulaires sont remplies par la solution composite dans une seconde étape. Du fait de l'insolubilité du PPV après conversion du précurseur, la seconde imprégnation n'altère pas (et ne re-dissout pas) les nanostructures tubulaires préalablement synthétisées. Par la suite la structure coaxiale cœur-gaine sera notée  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]@\text{PMMA} - \text{PPV}$ .

Après la phase d'évaporation du solvant, la membrane d'alumine contenant les nanostructures est éliminée par attaque chimique, soit à la soude (1.5 M), soit à l'acide phosphorique (25 %m.) concentrés. L'acide phosphorique a très vite été préféré à la soude qui peut laisser des résidus sous forme de petits cristaux au sein des nanostructures. Un temps d'attaque conséquent d'environ 12 heures est opéré. Enfin, les résidus obtenus sont rincés dans de l'eau ultra pure (typiquement pendant 1 h) puis les nanofils sont libérés et dispersés en solution aqueuse ou méthanolique par sonication (bain à ultrason : Fisher Scientific FB 15052,  $\sim 10\text{s}$ , 140 W). Cette étape de sonication est assez critique, engendrant le raccourcissement des nanostructures. Pour les différentes analyses présentées par la suite sur nanofils isolés, une

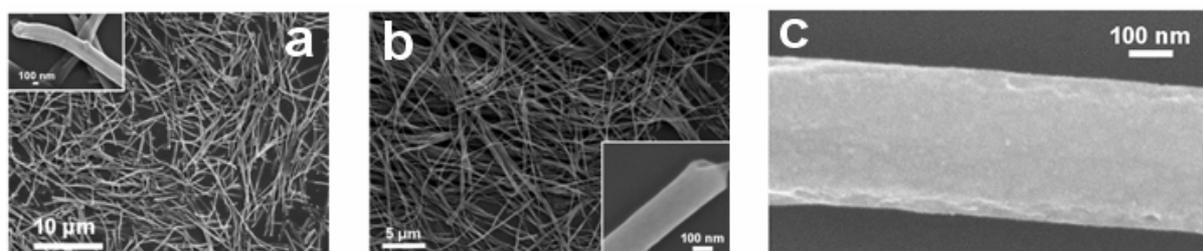
goutte de la dispersion des nanofils est déposée sur substrat comme illustré sur les photographies Figure 3.4. Les nanostructures étant directement observables via un microscope optique, cette visualisation permet de valider les synthèses avant d'entamer des études plus approfondies.



**Figure 3. 4** – Schéma de synthèse générale présentant les différentes étapes nécessaires pour l'élaboration des nanofils composites  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]@\text{PMMA}$ , des nanotubes de PPV et des nanofils coaxiaux  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]@\text{PMMA} - \text{PPV}$ . En encart est présentée une photographie de la solution composite préparée. A droite sont montrées deux photographies de nanofils coaxiaux directement observés au microscope optique.

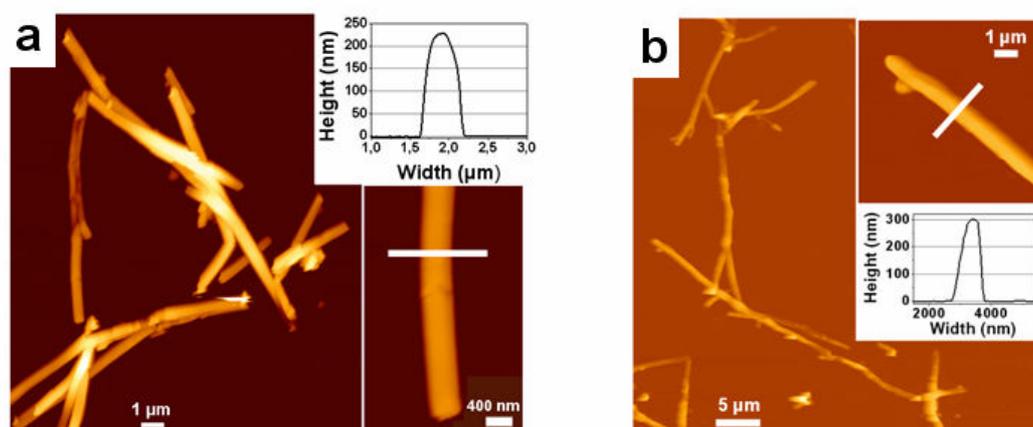
## I.2. Caractérisations morphologiques et chimiques des nanofils.

**Microscopie électronique à balayage (MEB)** - Suite à la dissolution de la membrane d'alumine, les différentes nanostructures dispersées en solution sont déposées sur substrat de silicium (typiquement une goutte de 10 µL) formant ainsi un tapis de nanofils, comme révélés par les images MEB Figure 3.5a,b. Pour ces études, un microscope JEOL, JSM-7600F opérant à 5 kV a été utilisé, et les nanostructures ont été métallisées avec du platine (~ 1-2 nm). Une morphologie analogue est observée pour les nanofils composites et coaxiaux. Une forte densité de nanofils est obtenue pour des diamètres moyens de l'ordre de ~ 200-250 nm et des longueurs variant de plusieurs centaines de nanomètres à quelques dizaines de microns. L'épaisseur des membranes AAO étant de 60 µm, la faible longueur des nanofibres est due à l'étape de sonication qui brise les différentes nanostructures. Les images MEB à fort grandissement révèlent une surface plutôt propre et peu rugueuse. Des analyses chimiques par MEB-EDX ont été réalisées (non montrées) et ont simplement permis de valider la présence des clusters (détection du molybdène et du brome) au sein des nanostructures.



**Figure 3. 5** – Clichés MEB de tapis de nanofils composites **(a)** et coaxiaux **(b)**. Dans les deux cas, en encart sont présentés des grandissements de nanofils isolés. **(c)** Image MEB à très fort grandissement d'un nanofil coaxial isolé.

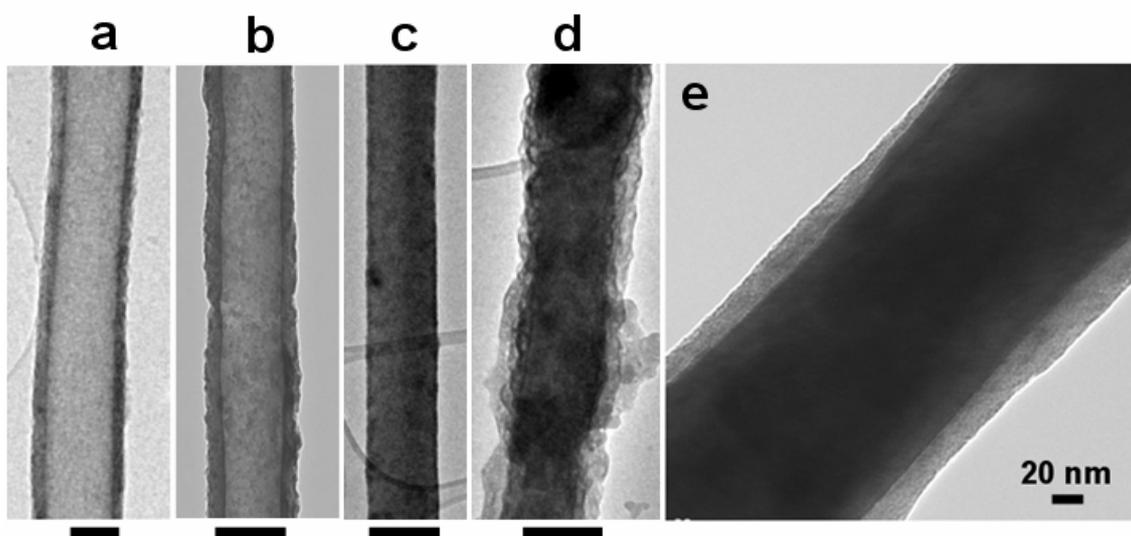
**Microscopie à force atomique (AFM)** - Les études par AFM ont été menées, avec l'aide de P. Bertoncini, afin de compléter les analyses par MEB (Figure 3.6). Pour ces études, un AFM (Nanowizard II, JPK instruments) en mode contact intermittent sous air avec des pointes de silicium (PPP-NCHR, Nanosensors) a été utilisé. L'étude statistique des profils de hauteur a révélé une distribution des diamètres centrée vers 250 nm : on notera que les analyses par microscopie électronique ( $\sim 200\text{-}250$  nm) tendent à légèrement sous-estimer ces diamètres, du fait de la possible contraction du polymère sous faisceau électronique. Cette distribution des diamètres des nanofibres est attribuée à l'inhomogénéité des diamètres des nanopores au sein des membranes d'alumine utilisées.



**Figure 3. 6** – Images AFM de réseau de nanofils composites **(a)** et coaxiaux **(b)**. Dans chaque cas, l'encart présente un nanofil isolé ainsi qu'une mesure topographique à l'endroit indiqué.

Ces deux techniques (MEB & AFM) ne permettent pas de distinguer les nanofils des nanotubes. De plus elles ne permettent pas d'observer la structure cœur-gaine attendue. En effet, des morphologies similaires sont observables pour les nanofibres composites et coaxiales. Pour révéler les morphologies propres aux différentes nanostructures, des études par microscopie électronique à transmission ont été menées.

**Microscopie électronique à transmission (MET)** – Les analyses MET ont été réalisées à l'aide d'un microscope Hitachi H9000 NAR et d'un microscope Hitachi HF 2000 opérant à 300 kV. Certaines études ont été effectuées à l'aide d'un porte échantillon cryogénique refroidi à 100 K afin de limiter la détérioration des nanostructures sous le faisceau électronique. Pour ces études, une goutte de solution contenant les nanofils est déposée sur une grille MET cuivrée couverte d'une couche poreuse de carbone. Le succès de la dispersion des nanostructures a permis l'observation de nanofils individuels comme illustré sur la Figure 3.7.

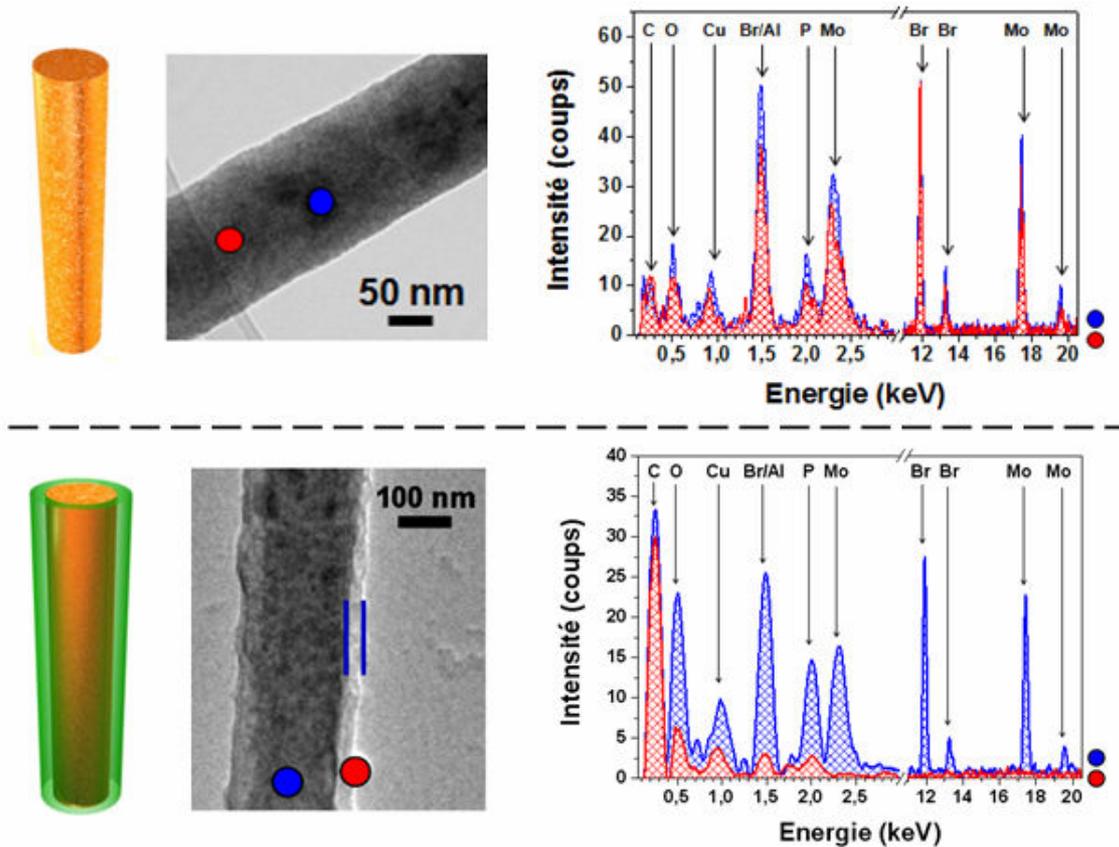


**Figure 3. 7** – Clichés MET de nanofibres isolées (échelle 200 nm) : **(a, b)** nanotubes de PPV, **(c)** nanofils composite, **(d, e)** nanofils coaxiaux. Les clichés **(b, e)** sont obtenus par cryo-MET à 100 K.

Les structures tubulaires de PPV sont nettement mises en évidence sur les Figures 3.7a,b par rapport à la Figure 3.7c montrant un nanofil composite. Enfin les deux derniers clichés (Figure 3.7d,e) montrent des fibres coaxiales. Cette distinction cœur-gaine est rendue possible par le contraste généré par les atomes lourds ( $Z = 42$ ) de molybdène au sein du cœur composite par rapport à la gaine carbonée. Des analyses statistiques des clichés MET révèlent des diamètres externes de 200-250 nm (en bon accord avec les études MEB et AFM) et des épaisseurs de gaine variant de 10 à 20 nm.

**Analyses chimiques par MET-EDX** - Pour valider la composition des nanostructures obtenues, des analyses chimiques par MET-EDX (*Energy-Dispersive X-ray spectroscopy*) ont été menées en complément des analyses morphologiques, les microscopes étant équipés d'un détecteur Si-Li Noran Kevex pour la spectroscopie EDX. La partie supérieure de la Figure 3.8. présente deux spectres EDX et le cliché MET associé mesurés sur un nanofil composite

$(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]@\text{PMMA}$ . La position et l'aire sondées (équivalente au diamètre du faisceau électronique  $\sim 10$  nm) sont représentées par les cercles colorés. L'attribution chimique des principales bandes est également reportée.<sup>20</sup>



**Figure 3. 8** – Analyses chimiques par MET-EDX de nanofils composites (partie supérieure) et coaxiaux (partie inférieure). Dans chaque cas, un schéma de la nano-architecture, une image MET et les spectres EDX mesurés aux différents endroits indiqués (les cercles colorés représentent approximativement l'aire sondée) sont présentés. Pour chaque spectre, un temps d'acquisition de 60s a été choisi.

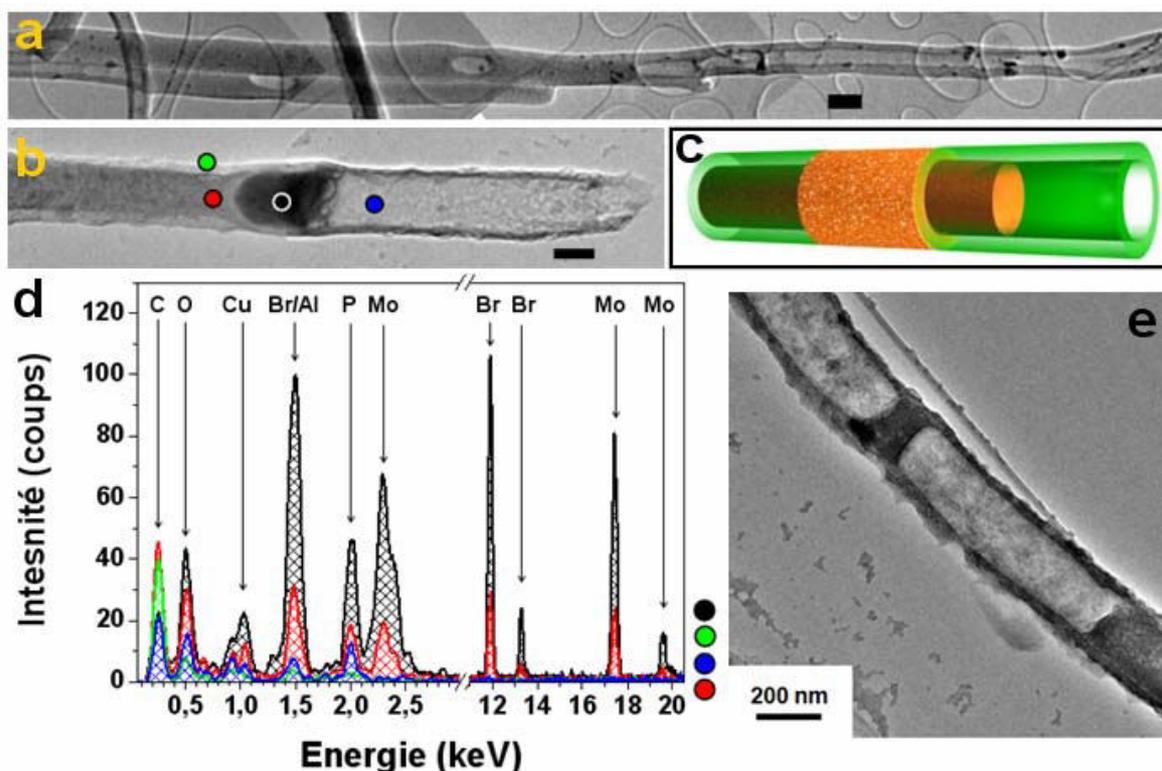
Sur ces spectres, on observe clairement les raies principales ( $K_\alpha$ ,  $K_\beta$  et L) du molybdène situées à 17.4, 19.6 et 2.30 eV, et celles du brome centrées sur 11.9, 13.3 et 1.5 eV. La raie située à 1.5 eV ne peut être attribuée sans ambiguïté du fait de la proximité entre les raies K du brome et de l'aluminium, qui peut résulter de résidus potentiels de la membrane d'alumine après attaque chimique. On notera également la présence des raies L du cuivre vers 0.9 eV provenant de la grille MET utilisée, et des raies K du phosphore vers 2 eV résultant de l'attaque chimique par  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Enfin, aux faibles énergies on retrouve les raies K du carbone (0.3 eV) et de l'oxygène (0.5 eV) dont la provenance résulte des polymères organiques utilisés. Cette étude valide bien la structure composite élaborée. Deux spectres ont été mesurés le long du nanofil composite et révèlent la présence de zones plus ou moins riches en

clusters, comme pressentie dans le cliché MET au regard de l'existence de zones plus sombres. Cette observation sera discutée en détails dans la partie suivante. La partie inférieure de la Figure 3.8 est dédiée à l'analyse des nanofils coaxiaux. L'étude est identique à la précédente où le cœur (en bleu) et la gaine (en rouge) de la nanostructure visible sur le cliché MET sont sondés. D'après les spectres EDX présentés on peut sans ambiguïté valider le succès de l'élaboration de la morphologie coaxiale. En effet, le spectre mesuré au niveau du cœur est semblable à ceux obtenus sur nanofils composites tandis que celui enregistré sur la gaine est caractéristique d'un matériau essentiellement carboné. L'étude par micro-spectroscopie Raman présentée par la suite confirme qu'il s'agit de PPV. Des études de diffraction électronique (SAED – *Selective Area Electron Diffraction*) non présentées ont été menées sur ce type de fibre et n'ont pas révélé de cristallisation des matériaux utilisés.

### **I.3. Discussion sur l'homogénéité des nanofils.**

Des clichés MET de nanofils composites et coaxiaux révélant des morphologies plus complexes sont reportés Figure 3.9. La Figure 3.9a présente un nanofil composite isolé relativement long (supérieur à 10  $\mu\text{m}$ ) révélant des segments pleins et tubulaires. Des agglomérats de clusters (taches noires) sont également mis en évidence. De telles observations sont également visibles pour des nanofils coaxiaux (Figure 3.9b,e). Des mesures d'analyse chimique par MET-EDX réalisées sur le nanofil présenté Figure 3.9b révèlent que certaines fibres sont composées de portions coaxiales à cœur composite et à gaine de PPV (points rouge et vert), de portion riche en cluster (point noir) avec une gaine fine et discontinue, et enfin des portions tubulaires de PPV (point bleu). Cette morphologie complexe est schématisée Figure 3.9c.

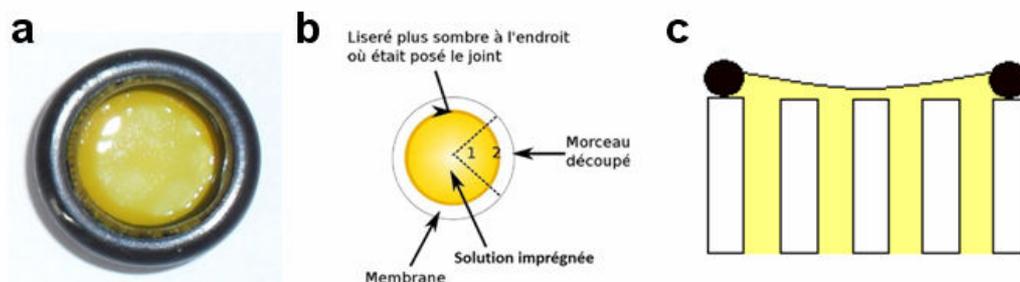
---



**Figure 3. 9** – (a) Cliché MET d'un nanofil composite présentant des segments pleins et creux ainsi que des agglomérats de cluster (échelle 200 nm). (b, c) Cliché MET (échelle 200 nm) et schéma d'un nanofil coaxial comportant un segment coaxial, un segment composite riche en cluster (avec ou sans fine gaine de PPV) et un segment tubulaire de PPV comme révélé par l'analyse MET-EDX reportée en (d). Les cercles colorés représentent la position et l'aire sondée. (e) Autre cliché MET présentant une nanofibre multi-segmentée.

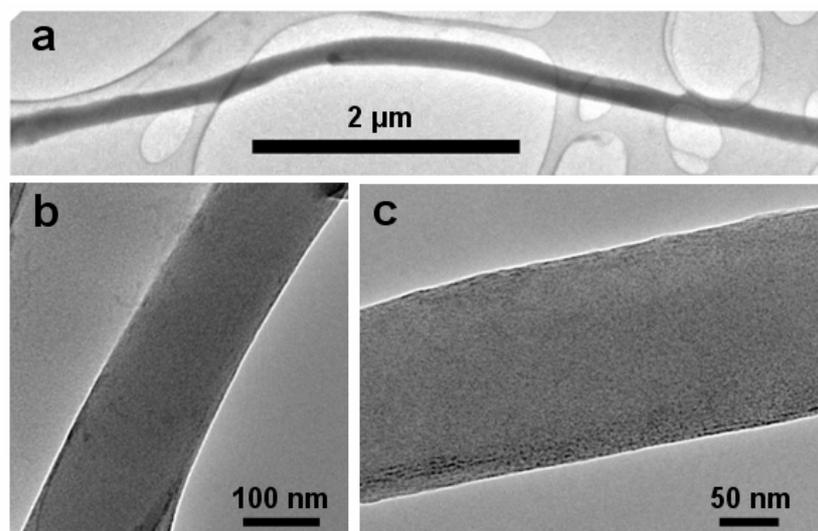
Ces morphologies complexes trouvent leurs origines lors de la mise en forme des nanostructures au sein des membranes d'alumine. En effet, après l'étape d'imprégnation, on remarque que le mouillage de la membrane n'est pas homogène sur la surface (Figure 3.10). Ce phénomène engendré par la géométrie de la membrane (fortement lié à l'utilisation des joints) est bien connu et a été étudié précédemment dans les travaux de F. Massuyeau.<sup>1</sup> Succinctement, le volume de la solution est plus important au niveau des bords de la membrane (région proche des joints) qu'au milieu de cette dernière par un effet de ménisque mais aussi provoqué par la dynamique de séchage. Cela a pour effet de favoriser la formation des structures tubulaires aux parois fines au centre de la membrane, et de structures pleines ou tubulaires à paroi épaisse à la périphérie. Au-delà de cette tendance induite par le réservoir de liquide en surface, chaque pore peut être considéré comme un moule indépendant des voisins du point de vue de la nanofluidique. Le mouillage de la paroi, l'approvisionnement en solution et en matière susceptible de se déposer, sont autant de mécanismes qui peuvent affecter localement le dépôt de matière. Il n'est donc pas surprenant de trouver des nanofibres à morphologie plus complexe. Par ailleurs, une fois la membrane dissoute, les fibres ne sont

plus supportées par cette dernière. Ainsi, après dépôt sur un substrat, la faible tenue mécanique des fibres polymériques peut altérer considérablement leurs morphologies (déchirure, aplatissement dans le cas de tubes aux parois très fines,...).



**Figure 3. 10** – (a) Photographie d'une membrane d'alumine avec le joint laissé en place imprégnée par la solution composite. Schéma vu de dessus (b) et en coupe (c) d'une membrane AAO juste après imprégnation.

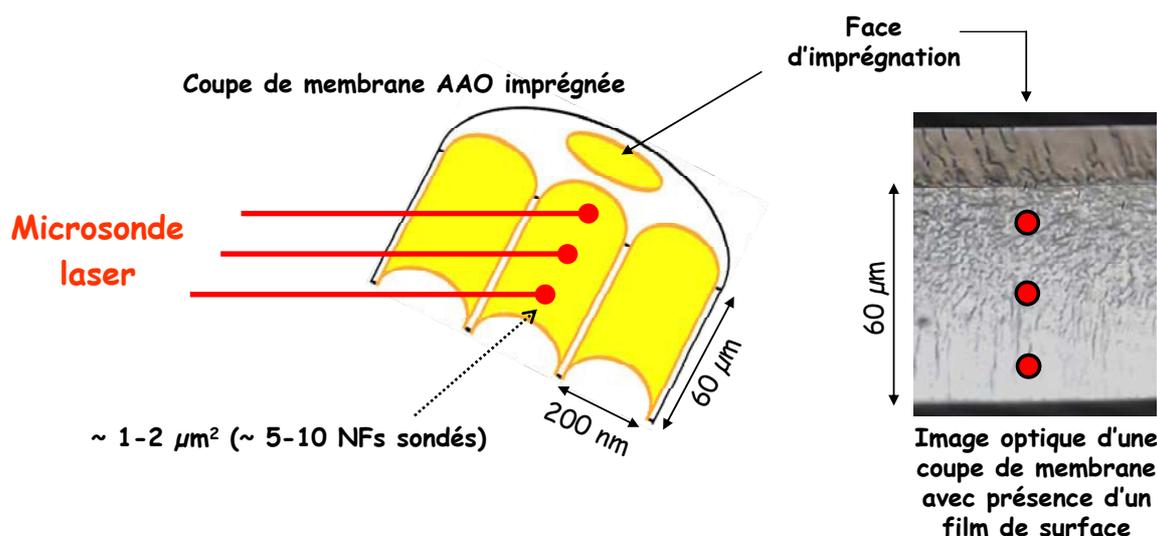
Un autre phénomène à considérer lors de la synthèse est l'agglomération des clusters engendrée par la forte concentration de la solution composite imprégnée dans la membrane. En effet, les images MET révèlent très clairement une répartition non homogène des clusters à travers le contraste de zones claires et sombres sur les différents clichés, ce qui est corroboré par les analyses MET-EDX réalisées. La taille de ces agglomérats peut atteindre les dimensions de la fibre. Grâce aux travaux réalisés à Rennes par S. Cordier et Y. Molard, nous avons pu nous affranchir de cette agglomération. En effet, le système composite PM10 (10 %m. en cluster dans la matrice de PMMA, cf. chapitre 2) solubilisé dans l'acétone a été mis en forme, et les clichés MET obtenus sont présentés Figure 3.11. Sur ces images, des nanostructures homogènes sont clairement observées avec absence d'agglomérats de clusters, et ce pour un composite très riche en cluster (10 %m.) par rapport au cas du mélange clusters-PMMA (à 4 %m. en clusters). Il convient de préciser ici que les études présentées par la suite ont été effectuées sur le mélange clusters-PMMA et non sur les clusters fonctionnalisés (ces derniers n'ayant été disponibles qu'une fois ces études presque achevées).



**Figure 3. 11** – (a-c) Images MET de nanofils composites isolés obtenus à partir d'une solution de PM10.

## II. Détermination de la proportion des luminophores par techniques spectroscopiques

Cette seconde partie est dédiée aux études des nanofils par micro-spectrométrie, à savoir par micro-Raman et micro-photoluminescence (micro-PL). Ces études ont été effectuées afin d'évaluer la proportion de chaque luminophore au sein des nanostructures. Pour cela, l'analyse des réseaux de nanofils au sein de la membrane d'alumine a été préférée à l'étude de nanofils isolés pour mettre en évidence les tendances et s'affranchir de structures inhomogènes non représentatives. De plus, il est ainsi possible d'identifier la face d'imprégnation, et donc un « haut » et un « bas » des nanofils. Le principe de ces mesures est schématisé sur la Figure 3.12. Une membrane imprégnée est clivée pour laisser apparaître le réseau de nanofils, ce clivage étant particulièrement facilité par le caractère très cassant de ce type de membrane. Un faisceau laser est alors focalisé (objectif x50) en différents endroits le long de la tranche révélée de la membrane, c'est-à-dire le long de la longueur totale des fibres ( $\sim 60 \mu\text{m}$ ). L'aire sondée est estimée à environ  $1\text{-}2 \mu\text{m}^2$ , ce qui correspond à une dizaine de nanofils sondés si l'on considère une profondeur sondée inférieure au micromètre.

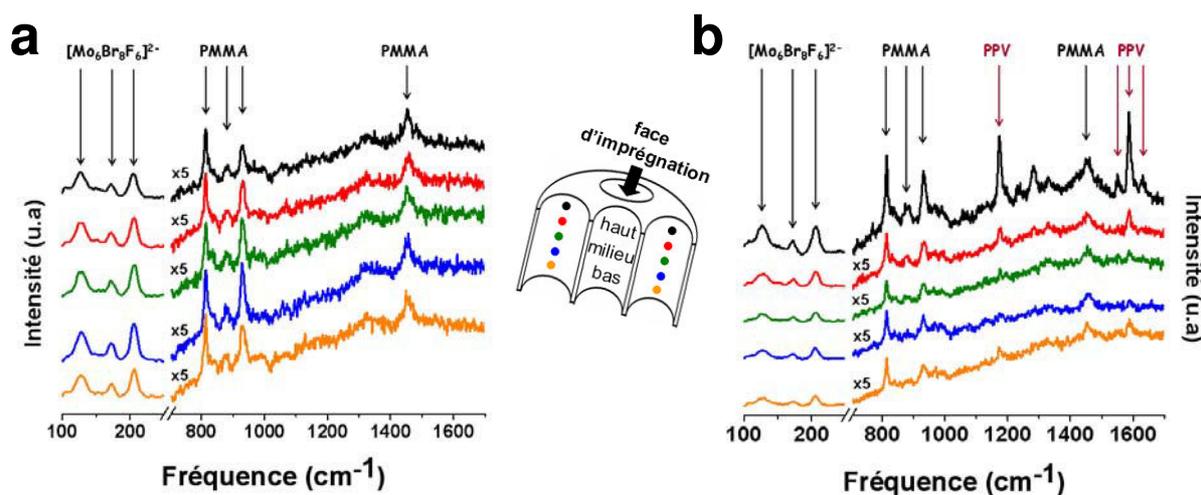


**Figure 3. 12** – Schéma de principe des mesures spectroscopiques (micro-Raman & micro-PL) avec microsonde laser sur une tranche de membrane supportant les réseaux de nanofils.

On peut ainsi réaliser une pseudo-cartographie de la tranche, qui permet notamment de s'affranchir du signal émanant des films formés à la surface potentiellement présents. Ces films de surfaces peuvent être présents sur les deux faces de la membrane et sont dus à la méthode de mise en forme. En effet lors du dépôt de la goutte de solution sur la membrane, tout le volume ne pénètre pas au sein de cette dernière et engendre alors un film sur sa face supérieure (cf. Figures 3.12). Le surplus de solution, après traversée de la totalité de la longueur des nanopores peut également se déposer sur la face inférieure de la membrane.

## II.1. Mesures micro-Raman & proportion des luminophores

**Mesures micro-Raman** - Des cartographies micro-Raman le long de tranches de membranes supportant les nanostructures composites et coaxiales ont été réalisées. En effet, la spectroscopie Raman, sensible à la structure moléculaire, est une des rares méthodes permettant de caractériser chaque polymère, c'est-à-dire ici de distinguer le PMMA du PPV. Pour cela, dix spectres Raman ont été enregistrés (espacés de 6 µm le long des 60 µm des nanofils). Pour des questions de lisibilité, la Figure 3.13 présente seulement 5 des 10 spectres mesurés, et dans certain cas une portion du spectre a été amplifiée par un facteur cinq. Un schéma présentant les positions sondées le long de la tranche ainsi que l'attribution des différentes bandes Raman sont reportés.

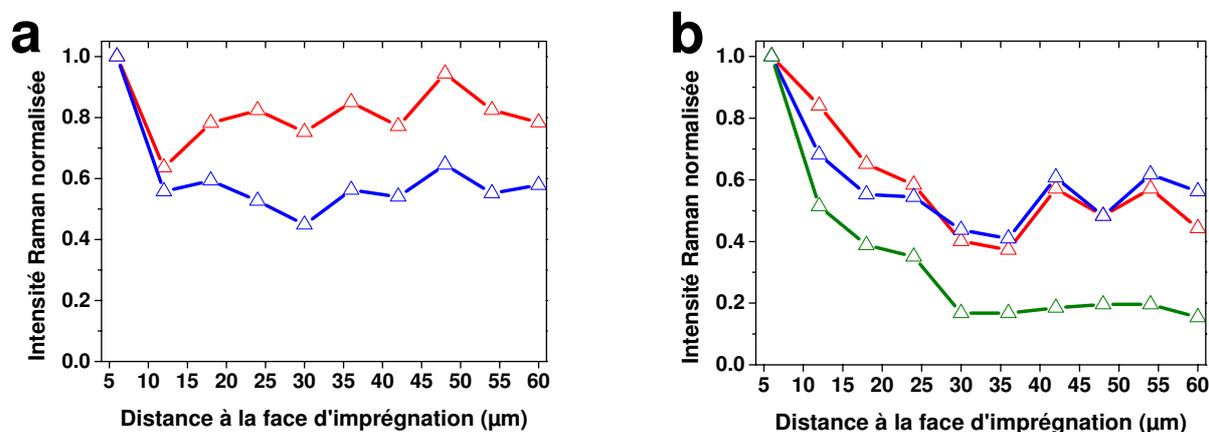


**Figure 3. 13** – Spectres micro-Raman des réseaux de nanofils composites  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]@\text{PMMA}$  **(a)** et coaxiaux cœur-gaine  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]@\text{PMMA-PPV}$  **(b)** pour cinq positions de la sonde laser ( $\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$ ) le long des pores, comme illustré sur le schéma central. L'attribution des bandes Raman caractéristiques est également reportée.

Ces mesures ont été réalisées à température ambiante et sous air à l'aide d'un spectromètre Raman équipé d'un microscope et d'une platine motorisée (Renishaw inVia). L'excitation est obtenue par une diode laser (HPNIR) à 785 nm. Cette longueur d'onde d'excitation, dans le rouge profond, permet de limiter les contributions de photoluminescence du PPV et des clusters qui pourraient masquer l'effet Raman. Enfin, la puissance laser et les temps d'acquisition (5 mW, 90 s) sont minimisés afin de limiter la dégradation possible des composés organiques sous faisceau laser focalisé.

La Figure 3.13a présente les spectres obtenus le long de la tranche d'une membrane AAO imprégnée par la solution composite. Les trois principales bandes Raman ( $\sim 127, 172$  et  $206 \text{ cm}^{-1}$ ) situées aux basses fréquences sont attribuées au cluster octaédrique de molybdène (voir chapitre 2 et références<sup>21-23</sup>). Toutes les autres bandes visibles, à  $\sim 814, 882, 930$  et  $1453 \text{ cm}^{-1}$ , sont quant à elles dues à la matrice polymérique de PMMA.<sup>24-26</sup> Dans le cas de la Figure 3.13b reportant les spectres Raman des nanofils coaxiaux, les bandes caractéristiques du cluster et du PMMA sont toujours présentes. De plus, de nouvelles bandes apparaissent aux fréquences de  $1174, 1550, 1588$  et  $1631 \text{ cm}^{-1}$  correspondant aux modes d'élongation et de torsion des chaînes carbonées dans la structure moléculaire du PPV.<sup>1,27</sup> La présence des bandes Raman caractéristiques des clusters, du PMMA et du PPV, corrélée aux analyses MET-EDX, confirme l'élaboration des nanofils composites et coaxiaux.

**Proportion des luminophores** - La variation d'intensité des différentes bandes Raman le long de la direction balayée est une signature directe de la quantité de matière déposée au sein des nanopores. Cet effet a été exploité pour évaluer la variation de chaque matériau le long des 60  $\mu\text{m}$  de nanofils. En effet, comme nous l'avons déjà évoqué, les conditions de synthèse affectent directement les quantités de matière déposées au sein des pores. L'évolution qualitative des proportions de chaque matériau nanostructuré a alors été déterminée à partir des intensités Raman pour les 10 spectres enregistrés le long de la tranche. Sur la Figure 3.14 sont reportées les intensités Raman normalisées en fonction de la position le long des nanofils composites (a) et coaxiaux (b). Pour cela une bande Raman - la plus intense - caractéristique de chaque composé a été sélectionnée, à savoir les bandes à 814, 206 et 1588  $\text{cm}^{-1}$  pour le PMMA, le cluster et le PPV respectivement.



**Figure 3. 14** – Intensité micro-Raman normalisée pour les bandes du PMMA (814  $\text{cm}^{-1}$ , bleu), du  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]$  (206  $\text{cm}^{-1}$ , rouge) et du PPV (1588  $\text{cm}^{-1}$ , vert) en fonction de la position le long de la tranche de la membrane dans le cas composite (a) et coaxial (b) (d'après la Figure 3.13).

Dans les deux cas, après une décroissance forte des signaux Raman du cluster et du PMMA, depuis la face d'imprégnation, l'intensité Raman normalisée se stabilise au minimum autour de 0.5-0.6. De plus, l'évolution de l'intensité Raman du cluster, depuis la face imprégnée jusqu'à l'autre face de la membrane, est comparable à celle du PMMA.

Dans le cas des nanofils coaxiaux, après une forte baisse de l'intensité Raman comparable à celle observée pour le cluster et le PMMA, l'intensité Raman du PPV continue à diminuer pour finalement atteindre une valeur normalisée inférieure à 0.2 sur la face opposée à la face d'imprégnation. Une telle décroissance d'intensité peut directement être attribuée à une quantité de matière déposée moindre. En effet, pour les synthèses par imprégnation et notamment par stratégie *wetting template*, il est bien connu que la quantité de polymère en solution déposée au sein des pores décroît en fonction de sa profondeur depuis la face

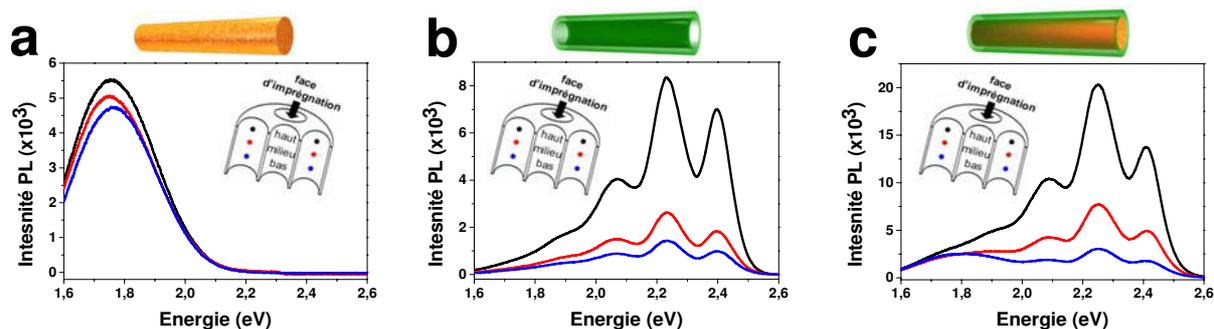
d'imprégnation jusqu'à l'autre face. De ces observations, nous pouvons en déduire que la gaine de PPV s'affine le long des nanopores. De plus, si on corrèle ces résultats avec les analyses TEM, où des épaisseurs de gaine variant de 10 à 20 nm ont été observées, on peut alors estimer que la gaine de PPV d'épaisseur 20 nm proche de la face d'imprégnation s'affine jusqu'à une épaisseur de 10 nm proche de l'autre face.

Dans les systèmes donneur-accepteur, la proportion des luminophores mis en jeu est un des paramètres prépondérant gouvernant la couleur émise.<sup>28,29</sup> On propose ici une estimation du rapport volumique entre le PPV et le composite (n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sub>6</sub>]@PMMA présents respectivement dans la gaine et dans le cœur. Considérons un nanofil coaxial de diamètre 200 nm avec une épaisseur de gaine pouvant varier de 20 à 10 nm le long de la fibre. Alors, une estimation du rapport volumique correspondant entre le PPV et le composite (n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sub>6</sub>]@PMMA présents respectivement dans la gaine et dans le cœur, varie entre 1:2 (pour une épaisseur de gaine de 20 nm) et 1:5 (pour une épaisseur de gaine de 10 nm) le long du nanofil. On en déduit une évolution du rapport volumique, entre émetteur vert et émetteur rouge au sein du PMMA, soit PPV:(n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sub>6</sub>]@PMMA, similaires dans le cas de notre système coaxial.

## **II.2. Etude par micro-PL et corrélation des résultats**

Les émissions des différents nanofils synthétisés ont été étudiées par photoluminescence stationnaire selon un mode opératoire similaire à celui employé pour les mesures micro-Raman. Les mesures micro-PL ont ainsi été réalisées à température ambiante et sous air à l'aide d'un spectromètre Raman, en configuration PL (simple monochromateur avec un réseau de 600 traits/mm), équipé d'un microscope (Jobin-Yvon T64000). Une excitation à 457.9 nm (2.71 eV) obtenue par un laser à argon ionisé a été choisie. En effet, cette longueur d'onde permet d'exciter et mesurer l'émission des deux luminophores, même si elle est en limite d'absorption des clusters (Figure 3.1). Une longueur d'onde dans le proche UV pourrait paraître comme un meilleur compromis, mais elle provoquerait une photo-dégradation très rapide du PPV, comme cela est démontré dans la partie III.2 de ce chapitre. Dans le cas de systèmes à plusieurs luminophores, la longueur d'onde d'excitation devient un paramètre particulièrement important qui peut favoriser l'émission d'un émetteur plutôt qu'un autre selon sa position par rapport aux bandes d'absorption. Cet effet de la longueur d'onde d'excitation est discuté dans la partie III.1.

---

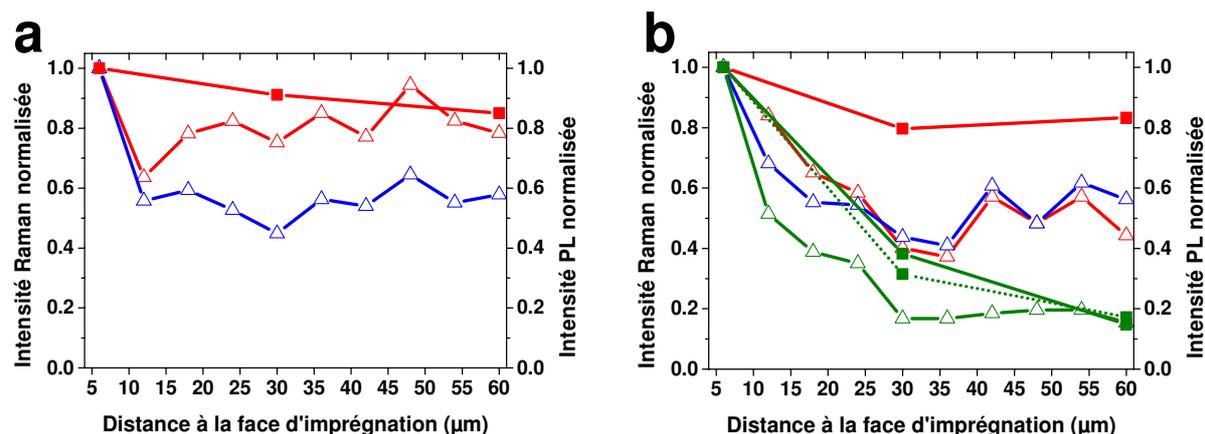


**Figure 3. 15** – Spectres de micro-PL des réseaux de nanofils composites (a), des nanotubes de PPV (b) et des nanofils coaxiaux (c) pour trois positions (haut-milieu-bas) du faisceau laser ( $\lambda_{\text{exc}} = 457.9 \text{ nm}$ , objectif x50) le long des pores comme illustré par le code couleur sur les schémas. Les couples puissance laser et temps d'acquisition respectifs sont de (0.01 mW, 15s), (1 mW, 1s) et (0.01 mW, 10s).

La Figure 3.15 présente les spectres d'émission des réseaux de nanofils composites (a), de nanotubes de PPV (b) et de nanofils coaxiaux (c) au sein de la membrane d'alumine. Un schéma présentant les positions sondées le long de la tranche est reporté en encart. Cet équipement ne disposant pas d'une platine motorisée, seulement trois spectres ont été enregistrés le long des nanopores. Ces trois positions sondées seront par la suite notées haut, milieu et bas. Les spectres PL des nanofils composites sont caractéristiques de l'émission des clusters  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]$ , avec une large bande centrée vers 1.77 eV (cf. chapitre 2 et références<sup>30,31</sup>). De même, une fluorescence typique du polymère conjugué est détectée pour les nanotubes de PPV. En effet, des spectres de PL possédant une structure vibronique avec quatre bandes d'émission situées à 1.88, 2.07, 2.24 et 2.40 eV sont obtenus, avec des positions et des intensités comparables aux résultats reportés dans la littérature.<sup>1,32,33</sup> Enfin, dans le cas des nanofils coaxiaux  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]@\text{PMMA} - \text{PPV}$ , des spectres d'émission très larges sont obtenus, composés de la bande caractéristique du cluster et des quatre bandes caractéristiques du PPV.

A partir des Figures 3.15b et 3.15c, il est clair que le signal de luminescence du PPV est fortement réduit le long de la membrane AAO alors que l'intensité d'émission des clusters n'est que faiblement affectée (Figure 3.15a,c). Pour corréler ces résultats à ceux obtenus par mesures micro-Raman, les intensités de la bande PL du cluster (1.77 eV) et d'une des bandes du PPV (2.24 eV) ont été combinées à la Figure 3.14 et sont présentées sur la Figure 3.16. Une assez bonne corrélation, entre l'évolution spatiale de l'intensité des signaux de photoluminescence, et Raman, des clusters et du PPV, apparaît alors. Sur la Figure 3.16b, l'intensité de PL pour les nanotubes de PPV seul est également reportée. On constate que son évolution le long des nanopores est analogue au cas coaxial. De même, les signaux des

clusters mesurés sur nanofils composites et coaxiaux sont comparables. Ainsi, dans le cas d'un système à un ou deux luminophores, des évolutions comparables de l'intensité de PL sont obtenues selon la position le long des nanofils. Il s'agit d'une preuve de la bonne reproductibilité de nos synthèses, en particulier dans le contrôle de l'épaisseur de la gaine de PPV d'une part, de la répartition des clusters dans la matrice PMMA d'autre part. Ce résultat très important sera discuté et exploité dans la quatrième partie de ce chapitre où une analyse plus détaillée sera présentée avec la décomposition des différents spectres d'émission.



**Figure 3. 16** – Intensité micro-Raman (axe de gauche, triangle) et de micro-PL (axe de droite, carré) normalisées des bandes du PMMA ( $814\text{ cm}^{-1}$ , bleu), du  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]$  ( $206\text{ cm}^{-1}$  et  $1.77\text{ eV}$ , rouge) et du PPV ( $1588\text{ cm}^{-1}$  et  $2.24\text{ eV}$ , vert) en fonction de la position le long de la tranche de la membrane dans le cas composite (a) et coaxial (b) (d'après les Figures 3.13 et 3.15). Dans la figure (b), l'intensité de micro-PL le long des pores pour les nanotubes de PPV seuls a été ajoutée (pointillé vert).

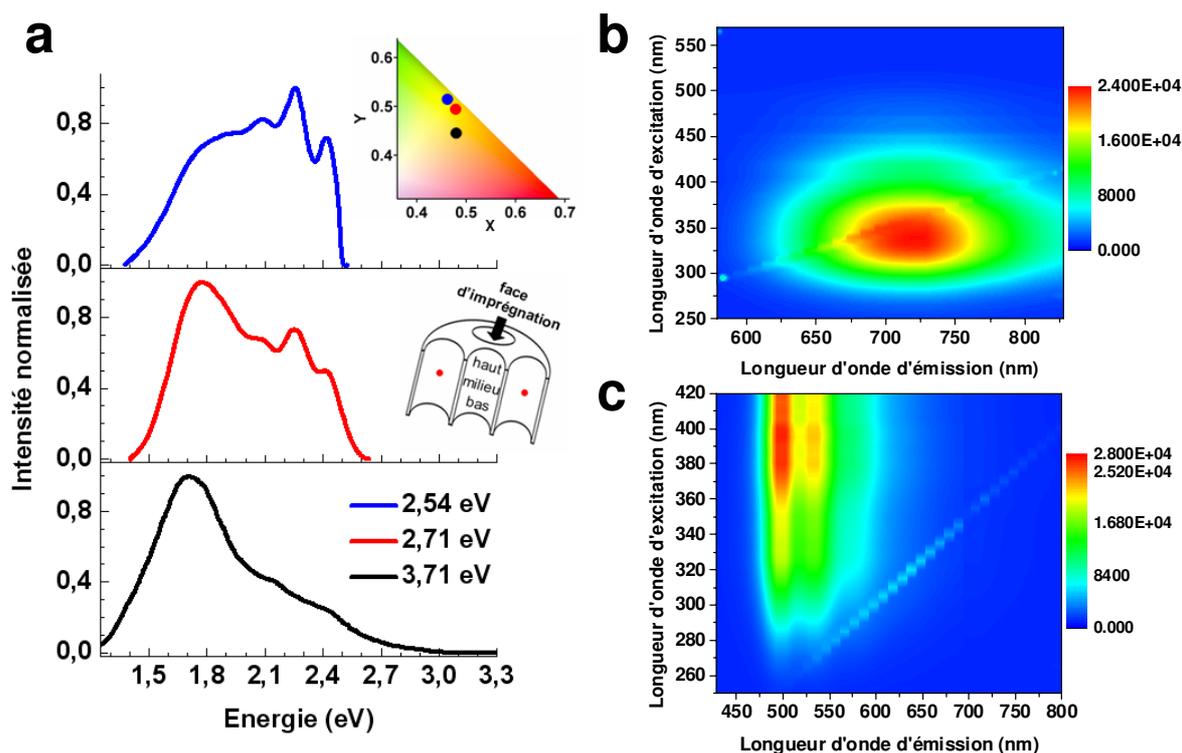
Pour résumer, nous avons montré dans cette partie que les nanofibres composites  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]@\text{PMMA}$  présentent une morphologie et une composition assez homogènes d'un bout à l'autre de la fibre, homogénéité que l'on retrouve au niveau du cœur pour la structure coaxiale. *A contrario*, la gaine de PPV s'affine le long des nanofils depuis la face imprégnée (épaisseur de gaine  $\sim 20\text{ nm}$ ) jusqu'à la face opposé à l'imprégnation (épaisseur de gaine  $\sim 10\text{ nm}$ ). Le rapport volumique entre le composite  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]@\text{PMMA}$  et le PPV présent respectivement dans la gaine et dans le cœur est évalué à 1:2 pour la position haut et à 1:5 pour la position bas. Cela se répercute sur l'évolution de l'intensité d'émission de chaque type de luminophore et doit donc se répercuter sur la couleur du signal émis. C'est ce que nous présentons ci-dessous.

### **III. Investigation de la couleur des nanofibres**

Dans cette partie, nous mettons en relation les propriétés des nanostructures synthétisées et la couleur d'émission. Comme nous allons le voir, les différentes morphologies des nanofils isolés observées par microscopie électronique ainsi que la variation de la proportion (volumique) entre émetteur vert et émetteur rouge le long des nanofils vont contribuer à une modulation de la couleur d'émission. De plus, les effets de la longueur d'onde d'excitation, des rendements quantiques et de la photostabilité des luminophores seront également discutés.

#### **III.1. Couleur des réseaux de nanofils et rôle de la longueur d'onde d'excitation**

**Rôle de l'excitation** - L'effet de la longueur d'onde d'excitation sur l'émission collectée a été préalablement déterminé. En effet, comme nous l'avons rapidement évoqué, dans le cas de système à plusieurs luminophores, la longueur d'onde d'excitation devient un paramètre particulièrement important qui peut favoriser l'émission d'un émetteur plutôt qu'un autre selon sa position par rapport aux bandes d'absorption. Sachant que les clusters et le PPV possèdent des spectres d'absorption différents, centrés respectivement sur 3.6-3.8 et 2.8-3.1 eV (Figure 3.1), l'excitation monochromatique peut favoriser le pompage optique résonant d'un des deux luminophores. Pour illustrer cela, nous avons excité un réseau de nanofibres coaxiales au sein de la membrane AAO avec différentes longueurs d'ondes comme présenté sur la Figure 3.17a.



**Figure 3. 17** – (a) Spectres de photoluminescence (normalisés au maximum d'intensité) du réseau de nanofils coaxiaux au sein de la membrane AAO pour différentes excitations : 2.54 eV (488 nm), 2.71 eV (457.9 nm) et 3.71 eV (334 nm). Pour chaque spectre, les coordonnées CIE<sub>xy</sub> ont été reportées sur le diagramme de chromaticité en encart. Pour chaque excitation, l'aire et la position sondées sur une coupe de la membrane AAO sont identiques, comme schématisé en insert. Cartographies d'excitation de photoluminescence (temps d'acquisition de 1s) (b) du composite  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]@\text{PMMA}$  et (c) du PPV. Ces cartographies sont obtenues sur film mince (les paramètres de *spin-coating* sont reportés en partie introductive).

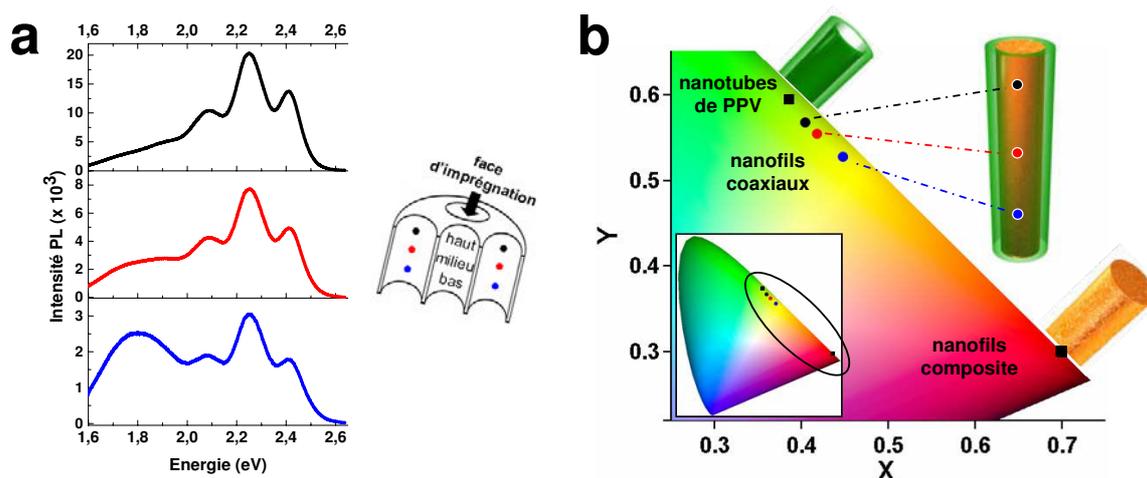
Les différentes excitations monochromatiques sont obtenues à l'aide d'un laser à argon ionisé à 3.71 eV (334 nm), 2.71 eV (457.9 nm) et 2.54 eV (488 nm), et les mesures sont réalisées à l'aide de deux spectromètres équipés d'un microscope : Jobin-Yvon T64000 (dans le visible) et Horiba Jobin-Yvon iHR 320 (pour l'excitation à 3.71 eV). Pour chaque excitation, l'aire sondée correspond à la position « milieu » des nanofils, et cette aire est gardée identique pour les trois excitations. Les spectres ainsi obtenus sont présentés sur la Figure 3.17a. Il est clair que la contribution spectrale de la gaine de PPV croît progressivement par rapport à la contribution du cœur composite à mesure que la longueur d'onde d'excitation devient moins énergétique. Une telle variation peut facilement être anticipée à partir des spectres d'absorption, d'excitation et d'émission de chacun des deux luminophores (Figure 3.1). Si l'on raisonne sur les cartographies d'excitations de photoluminescence (excitation *versus* émission, obtenues à l'aide d'un spectrophotomètre Jobin-Yvon Fluorolog 3) présentées Figure 3.17b et 3.17c, une excitation située dans l'UV (vers ~ 320-360 nm) sera résonante

pour le cluster tandis qu'une excitation dans le bleu-proche visible (vers ~ 370-420 nm) sera résonante pour le PPV. Ce phénomène entraîne alors une modification du spectre de photoluminescence et par conséquent une modification de la couleur émise. On ne peut exclure à ce niveau de l'étude la présence de transfert de charge ou d'énergie entre les deux types de luminophores. Ce point est abordé précisément dans la partie IV.

L'encart de la Figure 3.17a présente le diagramme de chromaticité où les coordonnées CIE<sub>xy</sub> obtenues pour les trois excitations à partir des spectres PL sont reportées. Les couples de coordonnées CIE<sub>xy</sub> déterminées sont : (0.48 ; 0.44), (0.47 ; 0.49) et (0.46 ; 0.52) respectivement pour les excitations à 3.71, 2.71 et 2.54 eV. L'évolution spectrale observée se traduit en termes de couleurs par une couleur émise qui se décale du jaune-orangé vers le jaune-vert lorsque l'énergie d'excitation décroît. Finalement, on observe que les différentes coordonnées CIE<sub>xy</sub> ne se retrouvent pas alignées sur le diagramme de chromaticité en fonction de l'énergie d'excitation qui, de fait, définit la gamme spectrale émise (plus l'énergie d'excitation sera faible et plus la gamme spectrale émise sera atténuée aux hautes énergies, ce qui altérera légèrement les coordonnées CIE<sub>xy</sub> déterminées).

**Couleur des réseaux de nanofils** - A la suite de la discussion de l'effet de la longueur d'onde sur la couleur émise par le système bi-luminophore, nous allons nous attarder sur la couleur émise le long d'un réseau de nanofils coaxiaux, et ce pour une excitation dans le domaine visible, à savoir 2.71 eV (457.9 nm). Les coordonnées CIE<sub>xy</sub> correspondant à la couleur émise le long des nanofils coaxiaux au sein de la membrane d'alumine ont été déterminées à partir des spectres de photoluminescence présentés Figure 3.15 et discutés au cours de la partie II.2. Les couples de coordonnées CIE<sub>xy</sub> déterminées pour chacun des trois spectres de PL enregistrés le long des nanofils coaxiaux, et reportés Figure 3.18a, sont respectivement pour les positions haut, milieu et bas de (0.41 ; 0.57), (0.42 ; 0.55) et (0.45 ; 0.53). Ces trois points colorimétriques sont reportés dans le diagramme de chromaticité Figure 3.18b. Les coordonnées CIE<sub>xy</sub> des nanofils composites (n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sub>6</sub>]@PMMA (0.70 ; 0.30) et des nanotubes de PPV (0.38 ; 0.60) sont également reportées dans ce diagramme.

---



**Figure 3. 18 – (a)** Spectres de micro-PL des réseaux de nanofils coaxiaux pour trois positions (haut-milieu-bas) du faisceau laser ( $\lambda_{\text{exc}} = 457.9 \text{ nm}$ ) le long des pores comme illustré sur le schéma (report de la Figure 3.15c). **(b)** Diagramme de chromaticité où les coordonnées CIE $xy$  des nanotubes de PPV, des nanofils composites et des nanofils coaxiaux pour trois positions le long des pores ont été reportées.

Comme nous l'avions anticipé à partir des analyses Raman et de PL dans la partie II, les études de micro-PL montrent clairement la baisse des contributions émanant du PPV quand on s'éloigne de la partie « haut » des nanofils. L'affinement de la gaine de PPV le long des nanofils entraîne alors une profonde modification des spectres d'émission (Figure 3.18a) et par conséquent de la couleur émise. La couleur émise par une nanofil coaxial est progressivement décalée du jaune-vert (proche de la face d'imprégnation) vers le jaune-orangé (proche de l'autre face) à mesure que la proportion (volumique) entre émetteur vert et émetteur rouge se décale de 1:2 à 1:5. Ceci est cohérent avec la diminution de la quantité de PPV (émettant dans le vert) décalant la couleur émise vers la couleur d'émission caractéristique des clusters (rouge-proche IR). On remarquera que la perception de la couleur d'émission des nanofils coaxiaux se situe près de celle émise par le PPV. Ceci s'explique par trois mécanismes différents. Tout d'abord, la longueur d'onde d'excitation, 2.71 eV (457.9 nm), se trouve résonante pour le PPV exaltant ainsi son émission. De plus, lors de la détermination des coordonnées CIE $xy$ , les composantes dans le vert sont renforcées (composante colorimétrique y par rapport aux composantes x et z, cf. chapitre 1) pour tenir compte de la sensibilité moyenne de l'œil humain qui est plus réceptif au vert. Enfin, le dernier paramètre très important ici est le rendement quantique de chacun des luminophores. En effet ce dernier rend compte du rendement d'émission vis-à-vis de l'excitation. On peut considérer que les rendements quantiques du cluster et des nanotubes de PPV sont respectivement d'environ 25 % (cf. chapitre 2 et références<sup>31,34,35</sup>) et 40 % (les valeurs reportées dans la littérature sont de  $\sim 20\text{-}30\%$  pour un film mince<sup>36,37</sup> et de  $\sim 30\text{-}40\%$  pour

des nanofibres)<sup>1,38,39</sup> ce qui contribue à une émission dominée par le PPV par rapport aux clusters.

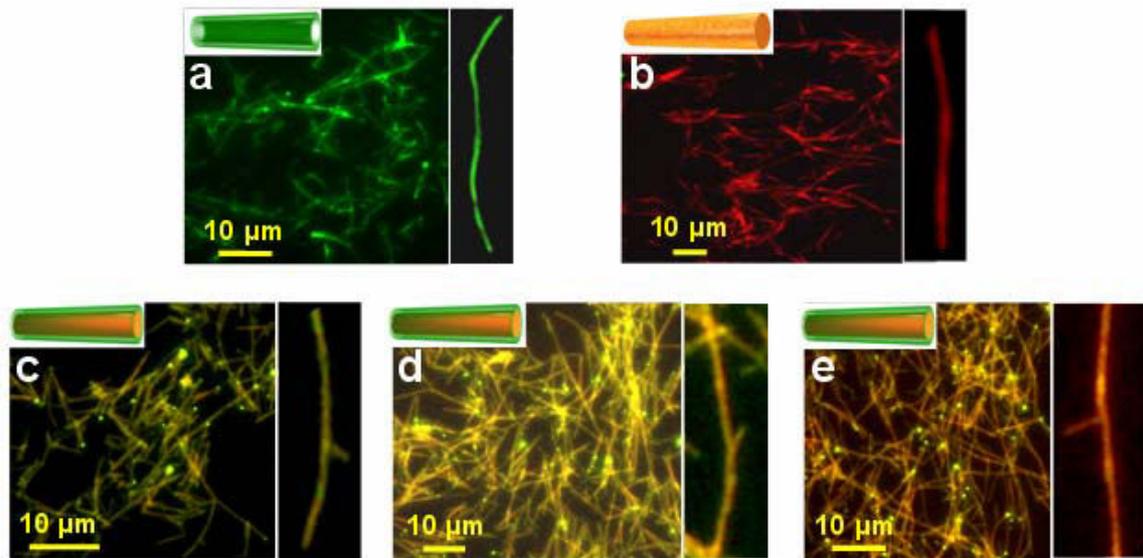
En résumé, nous avons montré que la couleur d'émission de la nano-architecture coaxiale élaborée est caractérisée par un décalage progressif de couleur le long de la fibre, phénomène corrélé à l'affinement de la gaine de PPV. Ainsi l'émission parcourt progressivement une palette de couleur entre le vert et le rouge caractéristiques des deux luminophores sélectionnés. Par la suite, la couleur émise par les nanofils isolés est observée directement au moyen de la microscopie de fluorescence. Les comportements observés sont corrélés avec les études morphologiques précédentes.

### **III.2. Observation de la couleur des nanofils isolés par microscopie en fluorescence**

**Microscopie en fluorescence (en épi-fluorescence)** - Après dissolution de la membrane d'alumine, les différentes nanostructures dispersées en solution sont déposées (typiquement une goutte de 10 µL) sur substrat de verre (lame de verre assez fine, 0.13-0.16 mm d'épaisseur) formant ainsi un tapis de nanofils comme on peut le voir sur la Figure 3.19. Ces clichés sont obtenus via un microscope à épi-fluorescence (Eclipse Ti, Nikon) équipé d'un objectif x60, d'une camera CCD, d'une excitation (lampe Hg, 130 W) et d'un cube filtrant offrant une gamme d'excitation de 330 à 380 nm et permettant de collecter l'émission au-delà de 420 nm (miroir dichroïque à 400 nm). Ce cube filtrant est très bien adapté pour notre système bi-luminophore permettant à la fois l'excitation du cluster et du PPV ainsi que leurs émissions respectives (Figure 3.1). Un tel dispositif permet à la fois d'enregistrer une image optique classique (comme celles reportées Figure 3.4) ainsi qu'une image de fluorescence sous excitation UV tel qu'exposé sur la Figure 3.19. En lien avec les études de micro-PL et les analyses colorimétriques précédemment présentées, on observe clairement sur la Figure 3.19 l'émission verte et rouge des nanotubes de PPV (a) et des nanofils composites (n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sub>6</sub>]@PMMA (b). Dans le cas de la nano-architecture coaxiale, une palette de couleur d'émission est obtenue allant du jaune-vert (c) au jaune-orangé (e) en passant par un jaune très vif (d). Ces observations sont cohérentes avec les analyses MET (Figure 3.7 et 3.8) et les études spectroscopiques où un affinement de la gaine de PPV a été démontré (de 10 à 20 nm) entraînant un décalage de la couleur d'émission du vert vers le rouge le long des nanofils. Ainsi, après élimination de la membrane, plusieurs types de segments de nanofils sont observés : selon leurs origines au sein des nanopores, ils proviennent soit des positions dites

---

haut, milieu ou bas, ce qui pourrait alors correspondre respectivement aux clichés (c), (d) et (e).

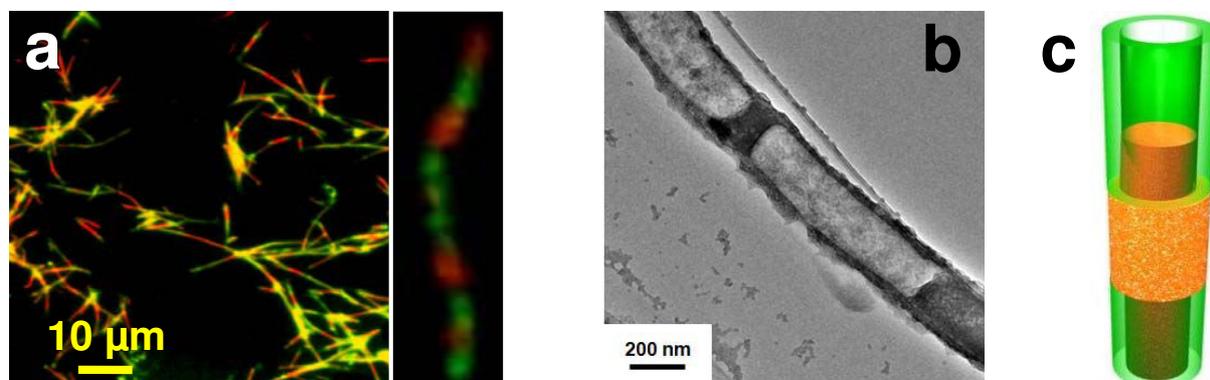


**Figure 3. 19** – Images de microscopie de fluorescence ( $\lambda_{\text{exc}} = 330\text{-}380\text{ nm}$  ;  $\lambda_{\text{em}} > 420\text{ nm}$ ) d'un tapis de nanotubes de PPV (a), de nanofils composites  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]@\text{PMMA}$  (b) et de nanofils coaxiaux (c-e). Un agrandissement d'une nanofibre isolée est systématiquement présenté en insert ainsi qu'un schéma de la nano-architecture.

De plus, des nanofils présentant des émissions plus complexes ont été parfois observés comme illustré sur la Figure 3.20a. Nous pouvons y discerner des nanofils multi-segmentés avec des segments rouges, verts et jaunes. Un agrandissement d'un nanofil segmenté est également présenté où huit segments sont clairement discernables (quatre segments rouges et quatre segments verts), et certains segments pouvant être discontinus. Ces différentes observations peuvent s'expliquer au vu des analyses MET-EDX et des discussions associées présentées partie I.3. Par exemple, la Figure 3.20b (préalablement introduite Figure 3.9) a été reportée ici et illustre une portion de nanofibre qui peut correspondre au type de fibre observé sur l'agrandissement Figure 3.20a. En effet, nous avons déjà montré qu'elles peuvent être composées de segments coaxiaux, filaires et tubulaires. De plus, certaines fibres présentent une gaine de PPV qui s'affine tellement qu'elle peut devenir discontinue. Ainsi nous pouvons observer que certaines nanofibres coaxiales sont composées de trois structures distinctes. Tout d'abord, une structure de type cœur-gaine qui émet alors dans le jaune. Ensuite, une morphologie tubulaire ou filaire de PPV (où la solution composite n'aurait pas pénétré) ou encore une gaine épaisse de PPV favorisant l'émission verte observés. Enfin, l'émission rouge peut s'expliquer par une gaine extrêmement fine voire discontinue. Ces différentes morphologies peuvent alors très bien être présentes au sein d'une même nanofibre, comme

---

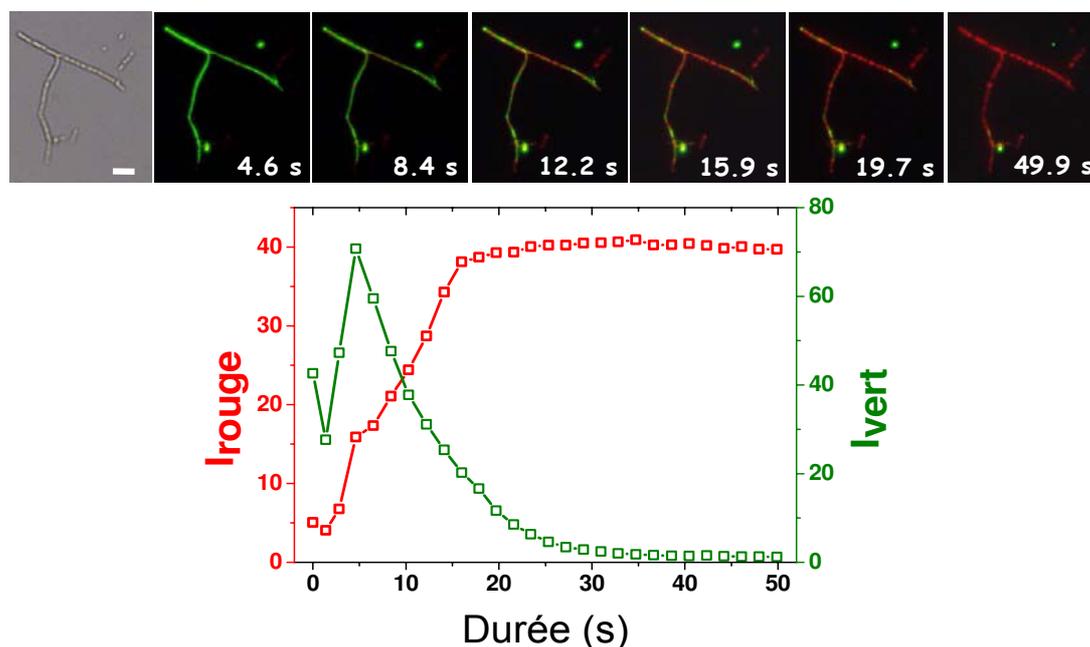
schématisé sur la Figure 3.20c, engendrant alors plusieurs couleurs d'émission avec des segments rouges, verts et jaunes se succédant. Cet enchainement de couleurs à l'échelle nanométrique est assez remarquable. Si la longueur et l'enchainement des segments étaient contrôlés, ces systèmes seraient des candidats comme code-barres nanométriques.<sup>40</sup>



**Figure 3. 20** – (a) Images de microscopie de fluorescence ( $\lambda_{\text{exc}} = 330\text{-}380\text{ nm}$  ;  $\lambda_{\text{em}} > 420\text{ nm}$ ) d'un tapis de nanofibres coaxiales  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]@\text{PMMA} - \text{PPV}$  mettant en évidence une nanostructure multi-segmentée. Un agrandissement d'une nanofibre isolée est présenté en insert. (b) Cliché MET et (c) schéma d'une nano-architecture segmentée.

**Photodégradation de la gaine de PPV sous UV** - La photostabilité d'un émetteur est un paramètre critique lors des expériences de photoluminescence. Elle est généralement caractérisée par le rendement quantique de photoblanchiment défini par le rapport du nombre de molécules photoblanchies par le nombre de photons absorbés sur un intervalle de temps considéré. Dans le cas des colorants traditionnels, ce rendement est de l'ordre de  $\sim 10^{-4}\text{-}10^{-6}$ , et décroît fortement pour des intensités d'excitation faible.<sup>41</sup> Le photoblanchiment des polymères conjugués est plus compliqué à cause des interactions complexes mettant en jeu un grand nombre d'espèces telles que les excitons, les polarons, l'oxygène moléculaire ainsi que les différents sites potentiels d'extinction de fluorescence.<sup>42,43</sup> Ici, ce phénomène ne sera pas analysé en détail mais simplement décrit et discuté. Ainsi, la Figure 3.21 présente une image optique classique puis plusieurs clichés de fluorescence après différents temps d'irradiation UV ( $\lambda_{\text{exc}} = 330\text{-}380\text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{em}} > 420\text{ nm}$ ) d'un nanofil coaxial isolé, clichés extraits d'une séquence vidéo. Il est clair que l'émission de la gaine de PPV est très rapidement éteinte (après environ une dizaine de secondes) révélant alors le cœur composite. La Figure 3.21 reporte l'intensité de luminescence enregistrée dans les canaux rouge et vert en fonction du temps d'irradiation. L'excitation UV est déclenchée à  $t = 0$ , puis, suite à une phase transitoire, l'intensité du PPV décroît exponentiellement tandis que celle du cluster se stabilise, le cluster inorganique présentant une très bonne photostabilité par rapport au polymère organique dans

cet intervalle de temps. On peut souligner que lors de la majorité des enregistrements, une intensité d'excitation raisonnablement importante et des temps d'acquisitions faibles ( $< 5$  s) ont été choisis afin d'optimiser la qualité des clichés (l'extinction de fluorescence du PPV étant en grande partie irréversible). Cette très forte évolution de la couleur au cours du temps sous excitation UV est évidemment critique si l'on veut évoquer la couleur d'émission. Sous excitation dans le domaine visible pour laquelle l'essentiel de ce chapitre est consacré, la photodégradation observée par des séries de mesure préalables, est beaucoup plus faible dans les conditions expérimentales utilisées.



**Figure 3. 21** – Clichés de microscopie optique (objectif x60) puis d'émission de nanofils coaxiaux isolés, à l'air et à température ambiante, enregistrés à différents temps d'irradiation UV ( $\lambda_{\text{exc}} = 330\text{-}380$  nm;  $\lambda_{\text{em}} > 420$  nm) (échelle : 5  $\mu\text{m}$ ). Le graphique reporte les intensités des signaux des canaux rouges (provenant des clusters) et verts (provenant du PPV) en fonction du temps d'irradiation.

#### IV. Etude des couplages excitoniques dans les nanofils bi-luminophores

Dans cette dernière partie, nous allons montrer que les phénomènes complexes causés par les transferts de charge et d'énergie entre les différents luminophores ne sont pas des mécanismes significativement impliqués dans l'émission par la nano-architecture coaxiale  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]@\text{PMMA} - \text{PPV}$ .

#### IV.1. Couplages excitoniques : considérations physiques et morphologiques

Comme nous l'avons précédemment évoqué, la séparation spectrale et spatiale des deux luminophores sélectionnés au sein de la nano-architecture coaxiale a été motivée comme moyen de limiter les phénomènes de réabsorption, de transfert de charges et d'énergie. Si ces différents mécanismes se produisaient, ils entraîneraient des modifications spectrales du système bi-luminophores par rapport aux cas des systèmes à un seul émetteur, ainsi que des changements profonds des temps de vie des états excités. De plus, pour des systèmes à transfert excitonique, une décroissance de l'intensité d'émission du donneur et une croissance de l'intensité d'émission de l'accepteur seraient observés. Ainsi, dans notre cas, ces transferts de type donneur-accepteur engendreraient une diminution de l'intensité émise dans le vert, et une émission rouge dominante serait alors observée. Cependant, si on considère les nanofibres coaxiales à gaine continue de PPV, une émission dominée par le jaune est observée (Figure 3.19). Ainsi les couleurs émises par les fibres bi-luminophores semblent résulter du simple mélange additif des couleurs respectives du PPV et des clusters. Cette impression est confirmée par une analyse des spectres à l'aide d'un modèle phénoménologique dans le paragraphe IV.2.

Pour comprendre le comportement photophysique observé, il est nécessaire de discuter des principaux types d'interaction excitonique pouvant intervenir dans notre système.

- **Transfert de charges.** Concernant un éventuel transfert de charge de la gaine de PPV vers les clusters, il doit nécessairement se faire à travers la matrice isolante de PMMA, donc par mécanisme de saut (*hopping*) très peu favorable. Il est raisonnable d'écarter ce mécanisme.
  - **Transfert d'énergie « Dexter ».** Les transferts d'énergie de type Dexter peuvent être écartés comme chemin de désexcitation des excitons du PPV dans le cas de notre système coaxial. En effet, ce mécanisme est un processus à courte portée, typiquement pour des distances donneur-accepteur de l'ordre du nm. Ainsi, si on considère que ce transfert a effectivement lieu, il n'affectera que l'interface entre le cœur et la gaine, soit la fraction très faible de clusters présent dans cette zone de 1 nm à l'interface.
  - **Transfert d'énergie « Förster ».** La proportion de clusters situés dans un rayon où le couplage dipôle-dipôle est susceptible de se produire peut être estimée. En effet, le rendement de transfert résonant d'énergie est inversement proportionnel à la puissance sixième de la distance entre le donneur et l'accepteur.<sup>44</sup> Des études
-

antérieures sur des composites combinant des quanta dots et des polymères conjugués suggèrent des interactions dipôle-dipôle résonantes non-radiatives pour expliquer le rendement de transfert de l'excitation du polymère vers la partie inorganique.<sup>45,46</sup> Des rayons de Förster de 5 à 7 nm, qui correspondent à des distances entre le donneur et l'accepteur où 50 % de l'excitation a été transférée, ont été déterminés. Dans notre cas, nous choisissons la valeur maximale de 7 nm pour le rayon de Förster pour la suite. A partir des études morphologiques, des diamètres externes moyens de 220 nm pour une gaine de 20 nm ont été déterminés. On considère une distribution homogène des clusters dans la matrice PMMA constituant le cœur d'un nanofil coaxial. Alors, la proportion de clusters susceptibles d'interagir avec les excitons du PPV par transfert d'énergie résonant dans une zone de 7 nm juxtaposant l'interface PPV-composite est égale à 15% par rapport à la quantité totale de cluster. Ceci ne représente qu'une petite fraction des clusters. Par conséquent, dans les nanofils coaxiaux, il n'est pas attendu de forte modification de la photoluminescence dans le rouge émanant des clusters. Inversement, ces 15% de clusters inclus dans la matrice PMMA peuvent potentiellement constituer un canal de désexcitation ou transfert pour les excitons du PPV, et donc provoquer une modification et/ou une extinction de son émission. Le non-recouvrement du spectre d'émission du PPV et du spectre d'absorption des clusters ne permet pas en principe de phénomène de transfert résonant. Mais il convient de le vérifier expérimentalement. Pour cela, l'étude des déclin de photoluminescence dans les nanofils mono- et bi-luminophores a été effectuée et est présentée dans le paragraphe IV.3.

## **IV.2. Spectres de photoluminescence des nanofils : décomposition et modèle phénoménologique**

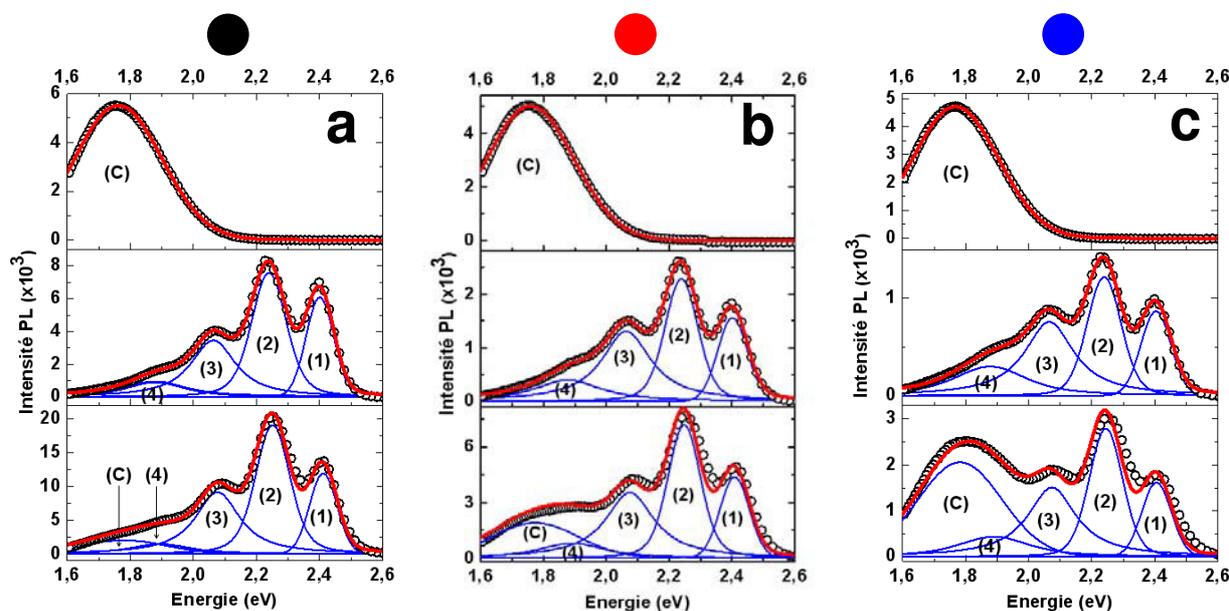
En considérant que l'absence de couplage entre les luminophores n'engendre aucune modification spectrale dans le cas du système bi-luminophores par rapport aux cas des systèmes à un seul émetteur, un modèle simple est appliqué. Il est ainsi proposé que le spectre de photoluminescence des nanofils coaxiaux résulte de la simple somme des spectres du PPV et du cluster pondérés par seulement deux paramètres  $P_{PPV}$  et  $P_{Cluster}$  liés à la proportion de chaque luminophore :

$$[\text{spectre coaxial}] = P_{PPV} \cdot [\text{spectre PPV}] + P_{Cluster} \cdot [\text{spectre cluster}]$$

---

Pour appliquer ce modèle, les différents spectres de photoluminescence (Figure 3.15) des réseaux de nanofils enregistrés le long des nanopores ont été décomposés par des profils de Voigt. Un descriptif plus détaillé de ce profil est donné dans le chapitre 2 et en annexe 4.

Dans un premier temps, les spectres de PL expérimentaux des systèmes à un seul émetteur ont été décomposés, et ce pour les trois positions (haut, milieu et bas) le long de la tranche d'une membrane imprégnée pour chaque type de luminophore. Ainsi, les spectres de photoluminescence des nanofils composites ont été décomposés par un profil de Voigt (noté (c)) tandis que les spectres enregistrés pour les nanotubes de PPV sont décomposés par 4 profils de Voigt (notés (1), (2), (3) et (4)) correspondant aux quatre bandes généralement identifiées pour le PPV.<sup>1,33</sup> Pour la décomposition, les différents paramètres sont laissés libres, seule la position des bandes étant imposée. Les courbes correspondantes sont reportées sur la Figure 3.22 (spectres du haut et du milieu) et les facteurs de qualité,  $R^2$ , pour chaque décomposition (courbe rouge) sont supérieurs à 0.998. Pour chaque composante de Voigt, la position, la largeur à mi-hauteur et l'aire sous la courbe normalisée sont reportés entre parenthèses dans les différents tableaux Figure 3.23 et 3.24.



**Figure 3. 22** – Spectres d'émission expérimentaux (cercle noir), des nanofils composites (spectres du haut), des nanotubes de PPV (spectres du milieu) et des nanofils coaxiaux (spectres du bas), enregistrés en position haut (a), milieu (b) et bas (c) le long des pores de la membrane d'alumine (report de la Figure 3.15). Ces spectres sont décomposés à l'aide de profils de Voigt (en bleu, notés (1), (2), (3), (4) et (c)) et leurs cumuls sont reportés en rouge.

Dans un second temps, pour chaque position le long de la membrane imprégnée, les spectres PL expérimentaux des nanofils coaxiaux ont été décomposés par les cinq profils de Voigt

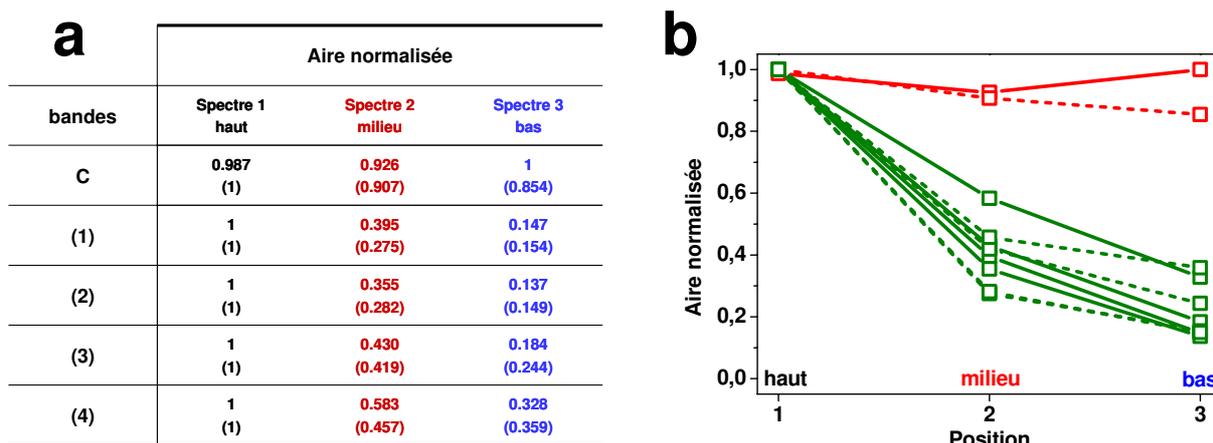
préalablement déterminés pour chacun des systèmes à un luminophore et pour des positions au sein des nanopores équivalentes. Ainsi, pour chaque profil de Voigt, la position et la largeur des bandes sont fixées aux valeurs déterminées dans les cas des nanofils mono-luminophores, l'amplitude (qui correspond à la proportion de chaque matériau) étant alors le seul paramètre laissé libre. Finalement, les différents paramètres sont relaxés légèrement afin d'améliorer l'ajustement des décompositions. Les courbes obtenues sont présentées Figure 3.22 (spectres du bas). Pour chaque profil de Voigt, la position, la largeur à mi-hauteur et l'aire sous la courbe normalisée sont reportés dans les différents tableaux Figures 3.23 et 3.24. La Figure 3.22 montre que de très bons ajustements sont obtenus pour chaque position le long de la membrane. Les facteurs de qualité,  $R^2$ , sont respectivement de 0.995, 0.985 et 0.984 pour les positions haut, milieu et bas.

<b>a</b>				<b>b</b>			
Position (eV)				Largeur à mi-hauteur (eV)			
bandes	Spectre 1 haut	Spectre 2 milieu	Spectre 3 bas	bandes	Spectre 1 haut	Spectre 2 milieu	Spectre 3 bas
C	1.779 (1.761)	1.776 (1.759)	1.786 (1.768)	C	0.325 (0.339)	0.326 (0.383)	0.320 (0.320)
(1)	2.418 (2.401)	2.420 (2.402)	2.421 (2.404)	(1)	0.103 (0.103)	0.111 (0.111)	0.112 (0.112)
(2)	2.260 (2.240)	2.257 (2.239)	2.257 (2.240)	(2)	0.131 (0.131)	0.124 (0.1247)	0.128 (0.128)
(3)	2.080 (2.063)	2.081 (2.064)	2.083 (2.066)	(3)	0.171 (0.171)	0.189 (0.189)	0.190 (0.190)
(4)	1.897 (1.879)	1.895 (1.878)	1.896 (1.878)	(4)	0.230 (0.230)	0.251 (0.251)	0.274 (0.274)

**Figure 3. 23** – Position (**a**) et largeur à mi-hauteur (**b**) des bandes de PL des nanofils coaxiaux au sein de la membrane d'alumine pour les cinq profils de Voigt. Les valeurs obtenues pour les nanofils composites et les nanotubes de PPV sont reportées entre parenthèses.

Pour valider notre modèle, les différents paramètres de décomposition obtenus dans le cas du système bi-luminophores sont comparés à ceux obtenus dans les cas des nanofils à un seul émetteur. Ils sont reportés dans les tableaux Figures 3.23 et 3.24. Les positions et les largeurs à mi-hauteur de chaque composante sont extrêmement proches (< 2% près), dans le cas des nanofils à un seul émetteur comparé au système coaxial, et ce pour les positions « milieu » et « bas ». Pour la position « haut », un écart un peu plus important est obtenu pour la courbe reproduisant la bande d'émission C des clusters. Ceci peut s'expliquer par la plus faible intensité de cette bande C par rapport à la quatrième bande du spectre du PPV. Ces résultats permettent de valider notre modèle phénoménologique. Ainsi, la présence des deux luminophores au sein de la nano-architecture coaxiale ne conduit à aucune modification spectrale significative par rapport aux systèmes à un seul émetteur.

Cette analyse est confortée par un raisonnement analogue sur les aires calculées par intégration du profil spectral pour chaque bande (sensiblement équivalent à l'intensité) et dont les valeurs sont reportées sur la Figure 3.24. En effet, pour chaque position (haut, milieu et bas), les aires sous les différents profils de Voigt dans le cas du PPV et du cluster sont similaires pour les systèmes à un ou deux luminophores. La Figure 3.24b présente les aires des quatre composantes du PPV et l'aire sous la composante du cluster pour les trois positions au sein des nanopores, et ce pour les systèmes à un ou deux luminophores. Les clusters et le PPV montrent ainsi deux décroissances distinctes comme celles observées par les études micro-Raman (cf. partie II.1), ce que l'on attribue à l'évolution de la quantité de matière déposée au sein des nanopores. Ces comportements trouvent leurs origines lors de la synthèse confinée, dépendant de la nature et des propriétés des matériaux mis en forme (viscosité, mouillabilité,...) et des paramètres expérimentaux (volume, concentration, type de membrane utilisée).



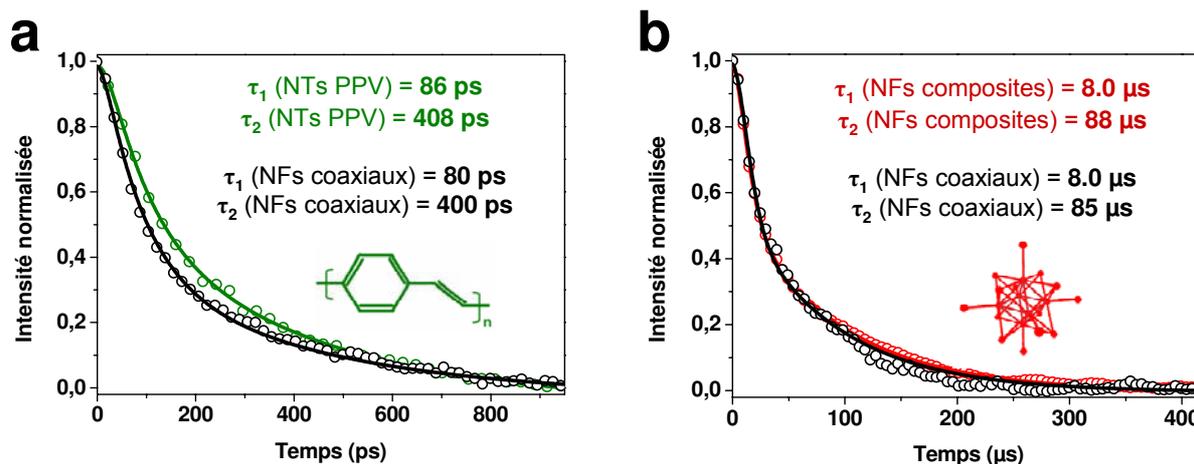
**Figure 3. 24** – (a) Aires normalisées des bandes de PL des nanofils coaxiaux au sein de la membrane d'alumine pour les cinq composantes ajustées par des profils de Voigt. Les valeurs obtenues pour les nanofils composites et les nanotubes de PPV sont reportées entre parenthèses. (b) Aires normalisées en fonction de la position le long des pores pour les nanofils coaxiaux (trait plein) et les nanofils composites et nanotubes de PPV (tirets). Les valeurs pour le cœur composite et la gaine de PPV sont respectivement en rouge et en vert.

Pour résumer, nous avons décomposé les spectres de PL émis par les nanofils coaxiaux le long des nanopores à partir des profils de Voigt obtenus dans le cas des nanofils composites et des nanotubes de PPV. Aucune modification spectrale n'a été mise en évidence au regard des positions et des largeurs à mi-hauteur de chacun des profils, qui sont très proches dans le cas du système bi-luminophores comparé au cas des systèmes à un seul émetteur. Enfin, l'évolution des aires en fonction de la position pour chaque bande de chaque type de luminophore, fait apparaître deux comportements propres à chaque luminophore. Ces

comportements sont identiques à ceux de l'intensité des pics Raman caractéristiques mesurés, ce qui établit le lien entre intensité de PL et proportion de chaque luminophore le long des nanofils. Il est donc raisonnable de conclure que pour notre système coaxial, le modèle simple proposé, dépendant uniquement de deux paramètres  $P_{PPV}$  et  $P_{Cluster}$  liés à la proportion de chaque luminophores, est bien vérifié. Ceci constitue une preuve assez solide pour établir l'absence de transfert de charges et d'énergie entre les deux types de luminophores dans nos structures coaxiales. Cette conclusion est confortée par l'étude de l'évolution temporelle de la PL présentée ci-dessous.

### **IV.3. Mesure du déclin de photoluminescence de nanofils isolés**

La dynamique des transferts d'énergie a été analysée en résolvant temporellement les émission du PPV et du cluster (n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sub>6</sub>]. La comparaison directe entre les déclins de photoluminescence d'un type de luminophore dans les nanofils et en présence d'un autre émetteur au sein de la structure coaxiale doit permettre de mettre en évidence les transferts éventuels entre le PPV et le cluster. Pour cela, les études de photoluminescence transitoire ont été menées sous excitation à 400 nm (3.10 eV) à l'aide d'un système laser Spectra-Physics Hurricane X (82 fs, 1 kHz). La puissance laser incidente est limitée à 0.5 mW afin de minimiser la photodégradation. L'émission résolue temporellement est collectée par une caméra à balayage de fente (Hamamatsu C7700) couplée à un spectromètre. Pour ces études, les différentes nanostructures dispersées en solution sont déposées sur substrat de quartz. On notera que cet appareillage ne comporte pas de microscope, le faisceau laser (diamètre ~ 500 μm) irradiant alors un tapis plus ou moins concentré de nanofils. Les déclins de photoluminescence obtenus ainsi que les temps caractéristiques sont présentés Figure 3.25.

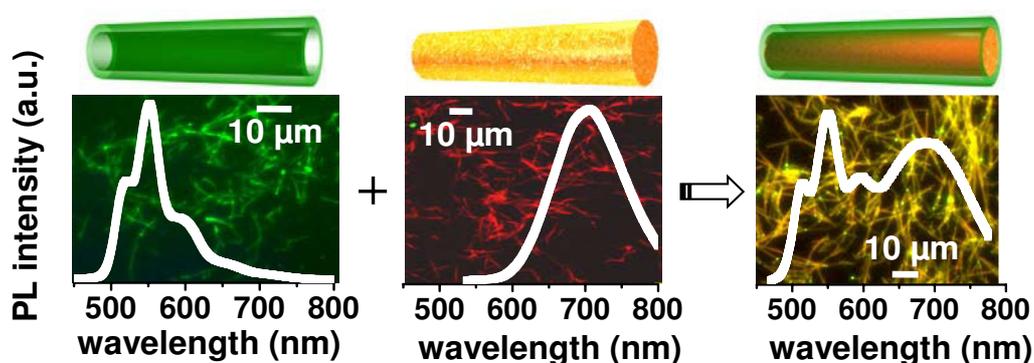


**Figure 3. 25** – Déclins de photoluminescence **(a)** des nanotubes de PPV (en vert) et des nanofils coaxiaux (en noir) pour une zone spectrale allant de 510 à 570 nm et **(b)** des nanofils composites et coaxiaux pour une zone spectrale allant de 670 à 730 nm. Dans chacun des cas, les points expérimentaux sont reportés avec les cercles, les ajustements correspondants sont indiqués en traits pleins, et les temps de déclin calculés sont en encart.

Sur la Figure 3.25a sont reportés les déclins de PL du PPV nanostructuré sous forme de nanotubes et au sein de la structure coaxiale, tandis que sur la Figure 3.25b sont exposés les déclins relatifs aux clusters au sein des nanofils composites et coaxiaux. Afin de déterminer le déclin propre à chaque type de luminophore, l'intensité reportée est obtenue par intégration du signal de photoluminescence sur une plage de 60 nm centrée sur le maximum d'émission, à savoir 540 et 700 nm pour les zones spectrales du PPV et du cluster respectivement. De même, le signal est intégré sur des plages temporelles de 1 ns et de 500  $\mu\text{s}$  pour le PPV et le cluster. Une fois enregistrés, ces déclins sont ajustés par deux fonctions exponentielles non couplées convoluées à l'impulsion laser (cf. descriptif au chapitre 2) et les facteurs de qualité  $R^2$ , sont supérieurs à 0.996. Les temps de déclin ainsi déterminés sont reportés sur la Figure 3.25. Les temps caractéristiques  $\tau_1$  et  $\tau_2$  sont de  $\sim 80$  et 400 ps et de  $\sim 8$  et 85  $\mu\text{s}$  pour le PPV et le cluster respectivement. Ces valeurs, similaires à celle obtenues par d'autres équipes,<sup>1,2,47</sup> sont très proches, qu'il s'agisse de nanofils mono- ou bi-luminophores. Il s'agit d'une preuve directe que les transferts de charges et d'énergies entre le  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]$  et le PPV peuvent être négligés au sein des nanofils coaxiaux.

## Conclusion

Des nanofils comportant deux luminophores au sein d'une nano-architecture coaxiale ont été élaborés afin de contrôler la couleur émise par la nano-source hybride. Les deux luminophores,  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]$  et PPV, mis en jeu ont été sélectionnés d'après leurs propriétés photophysiques. Ainsi, l'absence de chevauchement entre leurs bandes d'absorption et d'émission a permis la séparation spectrale nécessaire. De plus, une séparation spatiale est obtenue via une géométrie coaxiale conceptualisée, ces deux séparations permettant de limiter les différents transferts entre les deux émetteurs. Une méthode *template* par stratégie de double imprégnation a été développée pour mettre en forme l'architecture coaxiale composée d'une gaine de PPV et d'un cœur composite  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]@\text{PMMA}$ . Des études micro-spectroscopiques systématiques le long des nanofils coaxiaux révèlent que les spectres de PL résultants peuvent être simplement décrits par une combinaison additive des spectres de chacun des luminophores mis en forme, pondérés par leurs proportions relatives. Ce résultat est parfaitement corrélé aux études morphologiques par MET, et par les analyses micro-Raman mettant en évidence la relation entre nanostructure et propriétés. Les analyses de photoluminescence résolue en temps sont venues confirmer que les couplages entre luminophores sont négligeables au sein des nanofils coaxiaux. Cette présente étude montre qu'il est alors possible d'anticiper la couleur émise par les nanofils coaxiaux en interpolant les coordonnées colorimétriques de chacun des luminophores. En effet, un simple mélange additif des couleurs émises par chacun des luminophores est obtenu dans le cas du système coaxial, un assemblage de nanofibres émettant dans le vert et le rouge engendrant alors une émission à dominante jaune, comme illustré sur la Figure 3.26.



**Figure 3. 26** – Illustration de l'assemblage d'un nanotube de PPV émettant dans le vert et d'un nanofil composite  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]@\text{PMMA}$  caractérisé par une émission rouge formant une nano-architecture coaxiale. La structure ainsi assemblée présente une couleur d'émission jaune, résultant du simple mélange additif des couleurs émises par chacun des luminophores.

De plus, la morphologie coaxiale peut permettre d'obtenir des nano-sources multi-colorées. En effet, des architectures multi-segmentées plus complexes présentant des portions émettant dans le rouge, le vert et le jaune ont été élaborées.

Cette conception originale semble prometteuse pour produire des nano-sources hybrides par des procédés en solution. La grande versatilité du contrôle de la couleur obtenue pour notre système permet de répondre aux véritables défis actuels et est au cœur des développements des marqueurs, des détecteurs, des lasers ainsi que des dispositifs d'éclairage. Notre système se présente comme une architecture modèle, véritable plateforme vouée à la compréhension des différents mécanismes complexes mettant en jeu plusieurs luminophores. C'est ainsi que dans le quatrième chapitre, cette plateforme sera utilisée pour la compréhension des mécanismes de transfert de type donneur-accepteur pour un autre couple de luminophores. La stratégie coaxiale sera alors mise à l'épreuve afin de contrôler, voire limiter, le transfert d'énergie résonant entre donneur et accepteur.

---

## Bibliographie

1. Massuyeau, F. Etudes Photophysiques D'un Polymère Conjugué Nanostructuré: Du Film Nanocomposite À La Nanofibre. Université de Nantes, Nantes, **2008**.
  2. Lorcy, J. M. Étude De Nanofils Coaxiaux De Coeur Nickel Et Gaine PPV Pour La Manipulation Magnétique D'objets Luminescents. Université De Nantes, Nantes, **2009**.
  3. McDonald, R. N.; Campbell, T. W. The Wittig Reaction as a Polymerization Method. *Journal of the American Chemical Society* **1960**, *82*, 4669-4671.
  4. Wessling, R. A.; Zimmerman, R. G. Polyxylylidenes and Method of Preparation. *U.S. Patent* **1970**, 3(532) :643.
  5. Wessling, R. A. The Polymerization of Xylylene Bisdialkyl Sulfonium Salts. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia* **1985**, *72*, 55-66.
  6. Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B. Electroluminescent Conjugated Polymers-Seeing Polymers in a New Light. *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 402-428.
  7. Herold, M.; Gmeiner, J.; Schwoerer, M. The Thermal Conversion of the Tetrahydrothiophene-Precursor Polymer to Poly(p-Phenylene Vinylene). *Polymers for Advanced Technologies* **1999**, *10*, 251-258.
  8. Cho, B. R. Precursor Polymers to Poly(p-Phenylene Vinylene) and Its Heteroaromatic Derivatives. Polymerization Mechanism. *Progress in Polymer Science* **2002**, *27*, 307-355.
  9. Dybtsev, D.; Serre, C.; Schmitz, B.; Panella, B.; Hirscher, M.; Latroche, M.; Llewellyn, P. L.; Cordier, S.; Molard, Y.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Férey, G. Influence of  $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]^{2-}$  Cluster Unit Inclusion within the Mesoporous Solid Mil-101 on Hydrogen Storage Performance. *Langmuir* **2010**, *26*, 11283-11290.
  10. Steinhart, M.; Wendorff, J. H.; Greiner, A.; Wehrspohn, R. B.; Nielsch, K.; Schilling, J.; Choi, J.; Gosele, U. Polymer Nanotubes by Wetting of Ordered Porous Templates. *Science* **2002**, *296*, 1997.
  11. Dougherty, S.; Liang, J. Fabrication of Segmented Nanofibers by Template Wetting of Multilayered Alternating Polymer Thin Films. *Journal of Nanoparticle Research* **2009**, *11*, 743-747.
  12. Dougherty, S.; Liang, J. Core-Shell Polymer Nanorods by a Two-Step Template Wetting Process. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 295301.
  13. Basak, D.; Karan, S.; Mallik, B. Size Selective Photoluminescence in Poly(Methyl Methacrylate) Thin Solid Films with Dispersed Silver Nanoparticles Synthesized by a Novel Method. *Chemical Physics Letters* **2006**, *420*, 115-119.
  14. [Http://www.Whatman.com/prodanoporeinorganicmembranes.aspx](http://www.Whatman.com/prodanoporeinorganicmembranes.aspx).
  15. Gopal Khan, G.; Singh, A. K.; Mandal, K. Structure Dependent Photoluminescence of Nanoporous Amorphous Anodic Aluminium Oxide Membranes: Role of F<sup>+</sup> Center Defects. *Journal of Luminescence* **2013**, *134*, 772-777.
  16. Li, Z.; Huang, K. Optical Properties of Alumina Membranes Prepared by Anodic Oxidation Process. *Journal of Luminescence* **2007**, *127*, 435-440.
  17. Xiao, Z. L.; Han, C. Y.; Welp, U.; Wang, H. H.; Kwok, W. K.; Willing, G. A.; Hiller, J. M.; Cook, R. E.; Miller, D. J.; Crabtree, G. W. Fabrication of Alumina Nanotubes and Nanowires by Etching Porous Alumina Membranes. *Nano Letters* **2002**, *2*, 1293-1297.
  18. Kim, J.; Choi, Y. C.; Chang, K. S.; Bu, S. D. Direct Observation of Alumina Nanowire Formation from Porous Anodic Alumina Membrane Via the Droplet Etching Method. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 355.
  19. Yuan, Z.; Huang, H.; Fan, S. Regular Alumina Nanopillar Arrays. *Advanced Materials* **2002**, *14*, 303-306.
  20. Bearden, J. A. X-Ray Wavelengths. *Reviews of Modern Physics* **1967**, *39*, 78-124.
  21. Bublitz, D.; Preetz, W. Schwingungsspektren Und Normalkoordinatenanalysen Der  $^{92}\text{Mo}^-$ ,  $^{100}\text{Mo}^-$ ,  $^{35}\text{Cl}^-$  Und  $^{37}\text{Cl}^-$  Isotopomen Der Clusteranionen  $[(\text{Mo}_6\text{X}_8^i)\text{Y}_6^a]^{2-}$ ; X<sup>i</sup> = Cl, Br; Y<sup>a</sup> = F, Cl, Br, I. *Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie* **1996**, *622*, 1107-1117.
-

22. Ramirez-Tagle, R.; Arratia-Pérez, R. Electronic Structure and Molecular Properties of the [Mo<sub>6</sub>X<sub>8</sub>L<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>; X = Cl, Br, I; L = F, Cl, Br, I Clusters. *Chemical Physics Letters* **2008**, *460*, 438-441.
23. Schoonover, J. R.; Zietlow, T. C.; Clark, D. L.; Heppert, J. A.; Chisholm, M. H.; Gray, H. B.; Sattelberger, A. P.; Woodruff, W. H. Resonance Raman Spectra of [M<sub>6</sub>X<sub>8</sub>Y<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> Cluster Complexes (M = Mo, W; X, Y = Cl, Br, I). *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 6606-6613.
24. Willis, H. A.; Zichy, V. J. I.; Hendra, P. J. The Laser-Raman and Infra-Red Spectra of Poly(Methyl Methacrylate). *Polymer* **1969**, *10*, 737-746.
25. Xu, X.; Ming, H.; Zhang, Q.; Zhang, Y. Properties of Raman Spectra and Laser-Induced Birefringence in Polymethyl Methacrylate Optical Fibres. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* **2002**, *4*, 237.
26. Thomas, K. J.; Sheeba, M.; Nampoori, V. P. N.; Vallabhan, C. P. G.; Radhakrishnan, P. Raman Spectra of Polymethyl Methacrylate Optical Fibres Excited by a 532 nm Diode Pumped Solid State Laser. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* **2008**, *10*, 055303.
27. Mulazzi, E.; Perego, R.; Aarab, H.; Mihut, L.; Lefrant, S.; Faulques, E.; Wéry, J. Photoconductivity and Optical Properties in Composites of Poly(Paraphenylene Vinylene) and Single-Walled Carbon Nanotubes. *Physical Review B* **2004**, *70*, 155206.
28. Camposeo, A.; Di Benedetto, F.; Cingolani, R.; Pisignano, D. Full Color Control and White Emission from Conjugated Polymer Nanofibers. *Applied Physics Letters* **2009**, *94*, 043109-3.
29. Zhao, Y. S.; Fu, H. B.; Hu, F. Q.; Peng, A. D.; Yang, W. S.; Yao, J. N. Tunable Emission from Binary Organic One-Dimensional Nanomaterials: An Alternative Approach to White-Light Emission. *Advanced Materials* **2008**, *20*, 79-83.
30. Maverick, A. W.; Gray, H. B. Luminescence and Redox Photochemistry of the Molybdenum(II) Cluster Mo<sub>6</sub>Cl<sub>14</sub>. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 1298-1300.
31. Sokolov, M. N.; Mihailov, M. A.; Peresyphkina, E. V.; Brylev, K. A.; Kitamura, N.; Fedin, V. P. Highly Luminescent Complexes [Mo<sub>6</sub>X<sub>8</sub>(N-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>COO)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> (X = Br, I). *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 6375-6377.
32. Yu, J.; Hayashi, M.; Lin, S. H.; Liang, K. K.; Hsu, J. H.; Fann, W. S.; Chao, C.-I.; Chuang, K.-R.; Chen, S.-A. Temperature Effect on the Electronic Spectra of Poly(p-Phenylenevinylene). *Synthetic Metals* **1996**, *82*, 159-166.
33. Mulazzi, E.; Ripamonti, A.; Wery, J.; Dulieu, B.; Lefrant, S. Theoretical and Experimental Investigation of Absorption and Raman Spectra of Poly(Paraphenylene Vinylene). *Physical Review B* **1999**, *60*, 16519-16525.
34. Maverick, A. W.; Najdzionek, J. S.; MacKenzie, D.; Nocera, D. G.; Gray, H. B. Spectroscopic, Electrochemical, and Photochemical Properties of Molybdenum(II) and Tungsten(II) Halide Clusters. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 1878-1882.
35. Szczepura, L.; Edwards, J.; Cedeño, D. Luminescent Properties of Hexanuclear Molybdenum(II) Chloride Clusters Containing Thiolate Ligands. *Journal of Cluster Science* **2009**, *20*, 105-112.
36. Ho, P. K. H.; Kim, J.-S.; Tessler, N.; Friend, R. H. Photoluminescence of Poly(p-Phenylenevinylene) - Silica Nanocomposites: Evidence for Dual Emission by Franck-Condon Analysis. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *115*, 2709-2720.
37. Greenham, N. C.; Samuel, I. D. W.; Hayes, G. R.; Phillips, R. T.; Kessener, Y. A. R. R.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B.; Friend, R. H. Measurement of Absolute Photoluminescence Quantum Efficiencies in Conjugated Polymers. *Chemical Physics Letters* **1995**, *241*, 89-96.
38. Massuyeau, F.; Duvail, J. L.; Athalin, H.; Lorcy, J. M.; Lefrant, S.; Wery, J.; Faulques, E. Elaboration of Conjugated Polymer Nanowires and Nanotubes for Tunable Photoluminescence Properties. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 155701.
39. List, E. J. W.; Markart, P.; Graupner, W.; Leising, G.; Partee, J.; Shinar, J.; Smith, R.; Gin, D. Optically Detected Magnetic Resonance Studies of Nanostructured Ppv-Composites. *Optical Materials* **1999**, *12*, 369-372.
40. Park, D. H.; Hong, Y. K.; Cho, E. H.; Kim, M. S.; Kim, D.-C.; Bang, J.; Kim, J.; Joo, J. Light-Emitting Color Barcode Nanowires Using Polymers: Nanoscale Optical Characteristics. *ACS Nano* **2010**, *4*, 5155-5162.

41. Eggeling, C.; Widengren, J.; Rigler, R.; Seidel, C. A. M. Photobleaching of Fluorescent Dyes under Conditions Used for Single-Molecule Detection: Evidence of Two-Step Photolysis. *Analytical Chemistry* **1998**, *70*, 2651-2659.
  42. Wu, C.; Bull, B.; Szymanski, C.; Christensen, K.; McNeill, J. Multicolor Conjugated Polymer Dots for Biological Fluorescence Imaging. *ACS Nano* **2008**, *2*, 2415-2423.
  43. Wu, C.; Zheng, Y.; Szymanski, C.; McNeill, J. Energy Transfer in a Nanoscale Multichromophoric System: Fluorescent Dye-Doped Conjugated Polymer Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 1772-1781.
  44. Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Third ed.; Springer: 2006.
  45. Anni, M.; Manna, L.; Cingolani, R.; Valerini, D.; Creti, A.; Lomascolo, M. Forster Energy Transfer from Blue-Emitting Polymers to Colloidal CdSe/ZnS Core Shell Quantum Dots. *Applied Physics Letters* **2004**, *85*, 4169-4171.
  46. Kaufmann, S.; Stoferle, T.; Moll, N.; Mahrt, R. F.; Scherf, U.; Tsami, A.; Talapin, D. V.; Murray, C. B. Resonant Energy Transfer within a Colloidal Nanocrystal Polymer Host System. *Applied Physics Letters* **2007**, *90*, 071108-071108-3.
  47. Dorson, F. Nanomatériaux Hybrides Luminescents À Base De Clusters D'éléments De Transition. Université De Rennes 1, Rennes, **2010**.
-



---

**- CHAPITRE 4 -**

**Étude des interactions excitoniques au  
sein de nanofibres à base de polymères  
conjugués PFO et F8T2**

---



## - CHAPITRE 4 -

# Étude des interactions excitoniques au sein de nanofibres à base de polymères conjugués PFO et F8T2

<b>Introduction .....</b>	<b>188</b>
<b>I. Elaboration et caractérisations morphologiques des nanofibres.....</b>	<b>190</b>
I.1. Élaboration des nanofibres par méthode d'imprégnation .....	190
I.2. Caractérisations morphologiques et chimiques des nanofils .....	192
<b>II. Caractérisations spectroscopiques de réseaux de nanofils .....</b>	<b>196</b>
II.1. Mesures micro-Raman.....	197
II.2. Mesures micro-PL .....	200
<b>III. Investigation de la couleur des nanofibres.....</b>	<b>207</b>
<b>IV. Etude du transfert excitonique dans les nanofils bi-luminophores .....</b>	<b>210</b>
IV.1. Mesures de photoluminescence résolue en temps.....	210
IV.2. Estimation du rendement de transfert à partir des temps de vie de luminescence	217
<b>V. Elaborations et études de nanofils coaxiaux .....</b>	<b>219</b>
V.1. Élaboration et caractérisations morphologiques et chimiques des nanofibres .....	219
V.2. Caractérisations micro-spectroscopiques .....	222
V.3. Etude du transfert excitonique au sein des nanofils coaxiaux.....	228
<b>Conclusion.....</b>	<b>232</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>233</b>

---

## Introduction

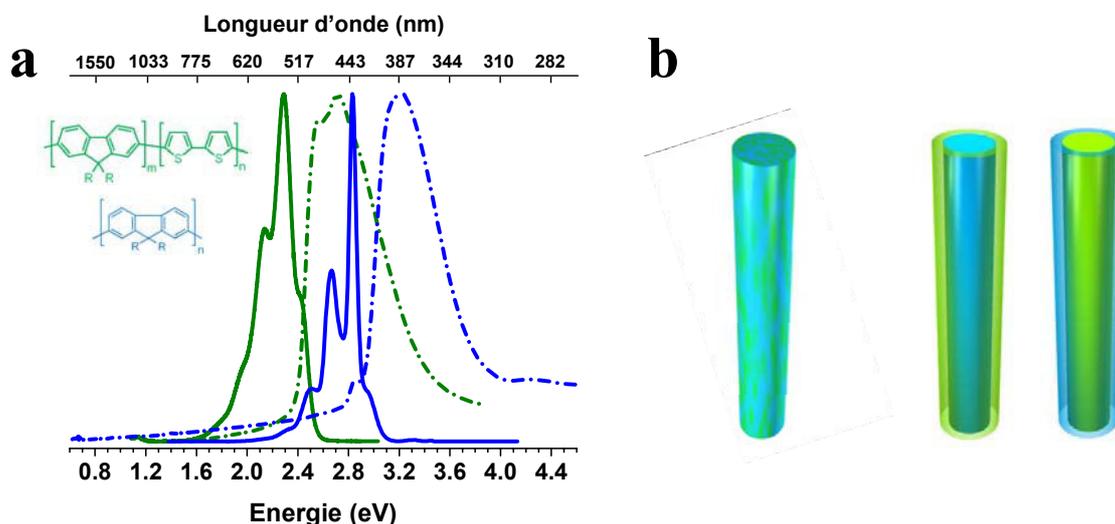
Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, la nano-architecture coaxiale élaborée se présente comme une plateforme très bien adaptée pour la compréhension des différents mécanismes complexes mettant en jeu plusieurs luminophores. On propose ici d'utiliser cette plateforme afin de sonder les transferts d'énergie de type donneur-accepteur (RET) pour un nouveau couple de luminophores. Comme nous l'avons évoqué dans le premier chapitre, le contrôle de la couleur d'émission est très souvent obtenu par un mélange de plusieurs émetteurs présentant des gammes d'émission différentes. Cette stratégie de mélange des luminophores engendrant généralement des phénomènes photophysiques complexes, elle nous a permis dans un premier temps de promouvoir ces phénomènes afin de les caractériser au sein de nanofibres. Dans un second temps, les deux types de luminophores ont au contraire été séparés par la stratégie coaxiale afin d'évaluer l'effet de la géométrie (mélange *versus* coaxiale) sur les transferts d'énergie résonant entre donneur et accepteur.

Pour cela, comme pour le chapitre précédent, nous avons sélectionné des émetteurs à partir de leurs propriétés photophysiques et de leurs caractéristiques de mise en œuvre. Notre choix s'est porté sur deux polymères conjugués, le poly(9,9-di-*n*-octylfluorenyl-2,7-diyl) (PFO) et le poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-*co*-bithiophene] (F8T2) (formules chimiques Figure 4.1a et annexe 1) nanostructurés en nanofils sous forme de mélanges binaires PFO:F8T2 (pour des proportions variables) puis sous forme coaxiale, le PFO et le F8T2 étant tantôt dans le cœur tantôt dans la gaine comme schématisé Figure 4.1b.

**Recouvrement spectral** - La Figure 4.1a présente les spectres d'absorption et d'émission de films minces, déposés par *spin-coating* sur substrat de quartz, de PFO (5 mg/mL de THF, 1500 tr/min, 30s) et de F8T2 (5 mg/mL de THF, 1500 tr/min, 30s), mesurés à température ambiante et à l'air. Les spectres d'absorption UV-Vis et d'émission sont enregistrés respectivement à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer équipé d'une sphère intégratrice et d'un spectrophotomètre Jobin-Yvon Fluorolog 3 équipé d'une camera CCD. Le PFO présente une bande d'absorption centrée vers 3,2 eV et une émission structurée présentant deux bandes intenses centrées vers 2,65 et 2,8 eV. Le F8T2 quant à lui absorbe principalement vers 2,7 eV, et son spectre d'émission, également structuré, présente un maximum approximativement vers 2.2 eV. Pour ce couple de luminophores, on observe clairement un chevauchement entre les bandes d'absorption du F8T2 et les bandes d'émission du PFO (recouvrement quasi-total). Ainsi, les photons émis par le PFO peuvent être

---

réabsorbés par le F8T2. Dans le cas d'un mélange de ces deux polymères conjugués, un transfert d'énergie résonant est alors envisageable du PFO (donneur) vers le F8T2 (accepteur). En outre, le F8T2 étant un copolymère comportant des blocs identiques au PFO, un mélange intime et homogène des deux polymères est attendu.



**Figure 4. 1 – (a)** Spectres d’absorption (tirets) et d’émission (traits pleins) du F8T2 (en vert,  $\lambda_{exc} = 430$  nm) et du PFO (en bleu,  $\lambda_{exc} = 350$  nm). Ces spectres sont mesurés sur films minces déposés par *spin-coating*. Les structures chimiques des deux composés sont reportées en encart. **(b)** Schémas illustrant les nano-architectures à base du mélange binaire PFO:F8T2 et coaxiale PFO-F8T2 à cœur de PFO (en bleu) et gaine de F8T2 (en vert) et inversement F8T2-PFO à cœur de F8T2 et gaine de PFO.

**Contrôle spatial** – Comme nous l’avons évoqué au chapitre 1, les mécanismes de transfert, dans les matériaux organiques, interviennent pour des distances typiques de l’ordre de 0,5-10 nm. Afin de modifier la disposition des luminophores, deux nano-architectures ont été réalisées (Figure 4.1b) :

- des nanofils binaires composés du mélange PFO:F8T2, et, ce pour des proportions variables ;
- deux types de nanofils coaxiaux : un premier type à cœur de PFO et gaine de F8T2 (noté PFO-F8T2) et inversement, un second type à cœur de F8T2 et gaine de PFO (noté F8T2-PFO).

A titre de comparaison, la photoluminescence de films minces des polymères purs et des mélanges a également été étudiée pour servir de référence. On notera que les propriétés photophysiques du PFO et du F8T2 sont bien décrites dans la littérature.<sup>1-6</sup> De plus, la nanostructuration unidimensionnelle de chacun de ces polymères a déjà été réalisée par deux autres équipes.<sup>7-12</sup>

## **I. Elaboration et caractérisations morphologiques des nanofibres**

Cette partie est dédiée à la description de la méthode d'élaboration des nanofils binaires composés des mélanges PFO:F8T2 ainsi qu'à leurs caractérisations morphologiques et chimiques. Des mélanges PFO:F8T2 en proportions variables ont été réalisés allant de 1:1 à 1000:1. Nous explicitons, dans un premier temps, la méthode de mise en forme utilisée ici qui diffère légèrement de celle employée au chapitre 3. Puis, dans un second temps, nous présentons les études morphologiques et chimiques obtenues par microscopie électronique.

### **I.1. Élaboration des nanofibres par méthode d'imprégnation**

La méthode de fabrication des nanofils à base de PFO et de F8T2 diffère de celle utilisée dans le chapitre 3. En effet, nous nous sommes appuyés sur le protocole mis en place par l'équipe de Redmond,<sup>7-11,13</sup> protocole déjà évoqué dans le chapitre 1. Succinctement, pour la mise en forme du matériau en solution, une pression, facilitant la pénétration de la solution par les forces de capillarité, est exercée sur la membrane préalablement déposée sur une goutte concentrée de solution (Figure 4.2a).

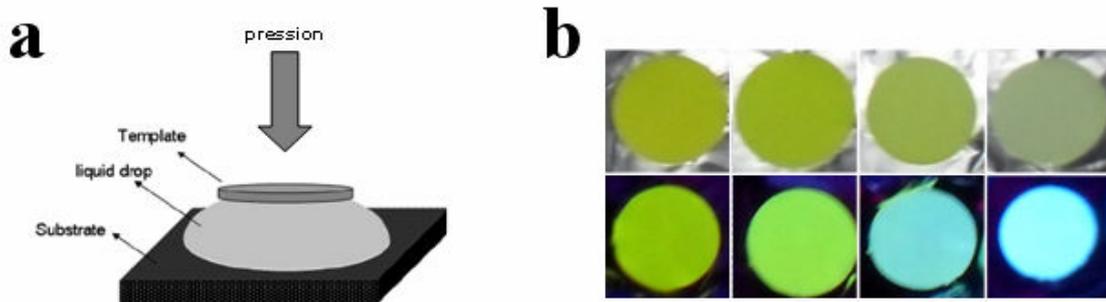
**Préparation des solutions** - Les deux polymères conjugués, le PFO et le F8T2, sont commercialisés par Sigma-Aldrich. Le PFO et le F8T2 se présentent respectivement sous la forme de poudres jaune pâle et jaune vif. Ces polymères sont solubles dans la plupart des solvants organiques. Dans ces travaux, en lien avec le protocole du groupe de Redmond, ils sont solubilisés dans du tétrahydrofurane (THF pour analyse, Riedel-de Haën). Les membranes d'alumine (AAO) utilisées pour la mise en forme sont identiques à celles utilisées dans le chapitre 3, à savoir des membranes commerciales Whatman® (diamètres de pores : 200 nm, épaisseur de 60  $\mu\text{m}$ ). Comme nous l'avons évoqué dans la partie introductive, dans le cas d'un système binaire composé de ces deux polymères conjugués, on s'attend à un transfert d'énergie du PFO (donneur) vers le F8T2 (accepteur), *i.e.* l'émission du F8T2 se fait au détriment de celle du PFO. La proportion de PFO au sein du mélange est ainsi progressivement augmentée par rapport à celle de F8T2. Ainsi, quatre solutions de mélanges binaires PFO:F8T2 ont été préparées, suivant les proportions massiques suivantes : 1:1, 10:1, 100:1 et 1000:1. Une solution de PFO et de F8T2 seuls a également été préparée. Pour la préparation de ces solutions, une concentration fixée à 22 mg/ml a été choisie. En effet, dans le cas de la mise en forme par méthodes d'imprégnation, la concentration de la solution est un

---

des principaux paramètres qui gouvernent la formation des nanofibres au sein de la membrane d'alumine en influant sur la cinétique de diffusion des molécules dans les pores et sur la cinétique de séchage. Ainsi, on s'attend à avoir une morphologie similaire lorsque l'on utilise une même concentration en polymère pour chacun des systèmes. Ceci est nécessaire afin de comparer les comportements émissifs.

**Mise en forme par méthode d'imprégnation** - Pour la mise en forme du matériau, une goutte de solution (50  $\mu$ L) est déposée sur une lame de verre. Immédiatement après, une membrane d'alumine est déposée sur la goutte puis recouverte d'une lamelle de microscope. On notera que la membrane d'alumine a été préalablement nettoyée en solution méthanolique par sonication puis chauffée à 200 °C pendant 10 minutes. Enfin, une seconde lame de verre est déposée sur le système et une pression ( $\sim$  50 kPa) est exercée pendant environ 12h (Figure 4.2a). Cette pression facilite la pénétration de la solution, au sein des nanopores, par les forces de capillarité et permet une solidification des nanostructures par une évaporation très lente du solvant.<sup>9</sup> Contrairement au protocole employé dans le chapitre 3 avec l'utilisation de joints (favorisant la création d'un ménisque), les surfaces des membranes imprégnées apparaissent homogènes, sous lumière blanche ainsi que sous irradiation UV, comme présenté Figure 4.2b. De plus, le film de surface observé pour le système présenté au chapitre 3, n'est pas observé ici, ce qui est appréciable pour effectuer certaines caractérisations mais a nécessité d'adapter certains protocoles.

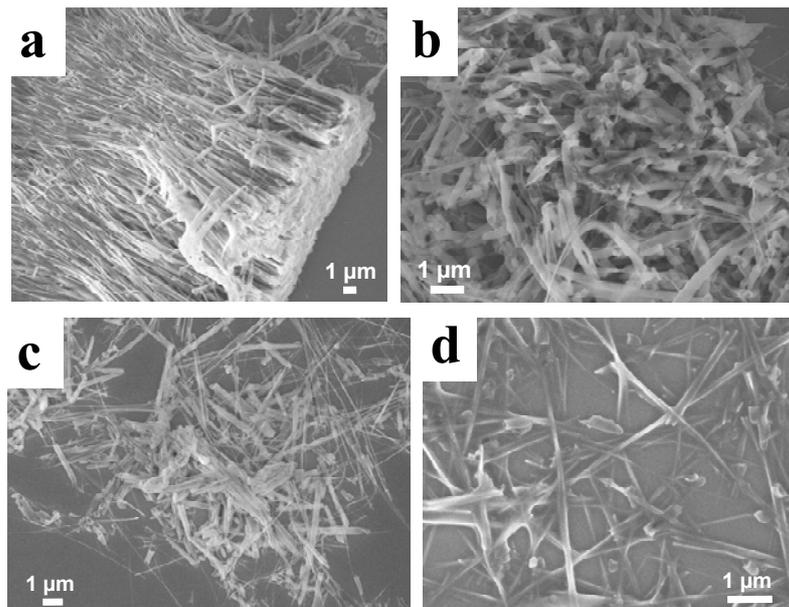
Une fois la membrane imprégnée, le moule d'alumine contenant les nanostructures est éliminé par attaque chimique à l'acide phosphorique concentré (25 %m.). Contrairement au chapitre 3, où un film de surface permettait de maintenir les nanofils après élimination de la membrane, pour ces nouveaux systèmes, un temps d'attaque long entraînerait la dissolution totale de la membrane et il est alors très compliqué de récupérer les nanostructures. Ici, un temps d'attaque court d'environ 2 heures est opéré, engendrant la création de nanostructures d'alumine parasites, comme nous le verrons dans la partie suivante. Enfin, les résidus obtenus sont rincés dans de l'eau ultra pure (typiquement pendant 1 h) puis les nanofils sont libérés et dispersés en solution aqueuse ou méthanolique par sonication (bain à ultrason : Fisher Scientific FB 15052,  $\sim$  10s, 140 W). Pour les différentes analyses sur nanofils isolés, une goutte de la dispersion des nanofibres est déposée sur substrat.



**Figure 4. 2** – (a) Schéma de la synthèse de nanofibres par méthode d'imprégnation où la membrane est déposée sur la goutte avec une pression exercée. (b) Photographies des membranes imprégnées par les solutions de mélanges binaires PFO:F8T2 sous lumière blanche (en haut) et sous irradiation UV (en bas,  $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$ ), soit de gauche à droite : 1:1, 10:1, 100:1 et 1000:1.

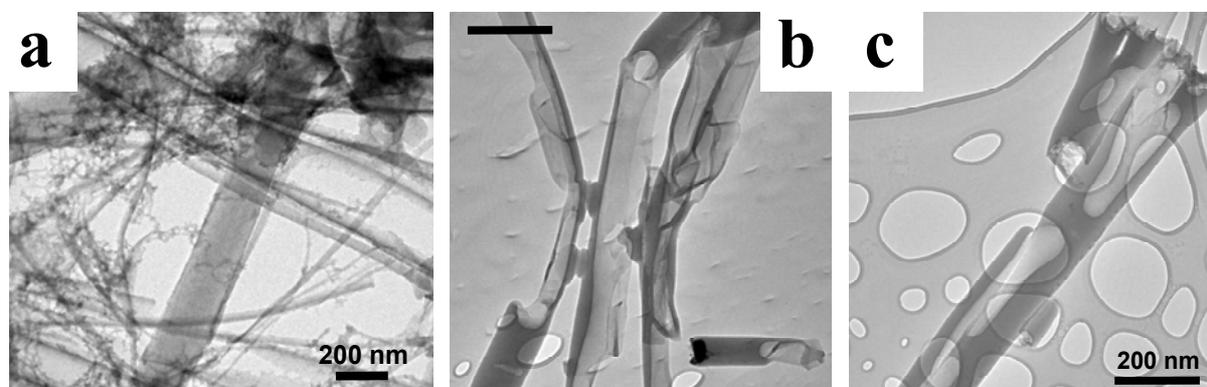
## I.2. Caractérisations morphologiques et chimiques des nanofils.

Suite à la dissolution de la membrane d'alumine, les différentes nanostructures dispersées en solution sont déposées sur substrat de silicium (typiquement une goutte de  $10 \mu\text{L}$ ) pour les analyses MEB, ou sur une grille de MET cuivrée couverte d'une couche poreuse de carbone, pour les études MET. Pour les analyses MEB, un microscope JEOL, JSM-7600F opérant à 5 kV a été utilisé, et les nanostructures ont été métallisées avec du platine ( $\sim 1\text{-}2 \text{ nm}$ ). Les analyses MET ont été réalisées à l'aide d'un microscope Hitachi H9000 NAR opérant à 300 kV. Plusieurs clichés ainsi obtenus sont présentés Figure 4.3 et 4.4.



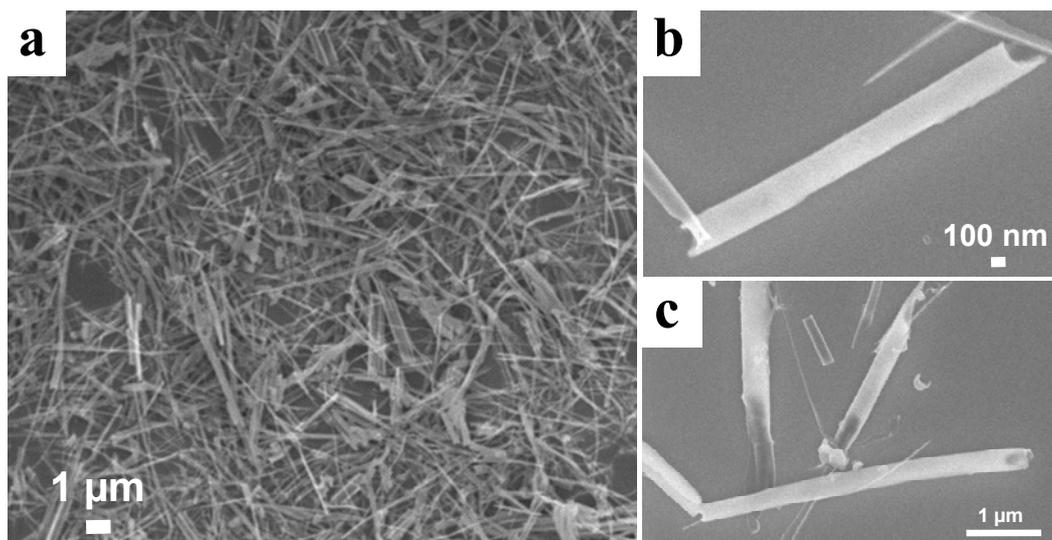
**Figure 4. 3** – Clichés MEB de tapis de nanofils de PFO (a, b) de F8T2 (c) et de PFO:F8T2 à 1:1 (d).

Contrairement aux morphologies observées au chapitre 3, les nanostructures de polymères conjugués obtenues ici présentent une faible tenue mécanique. En effet, le PMMA et les clusters inorganiques assuraient un renfort mécanique des nanotubes de PPV. On observe ici des nanofibres de longueur variable fortement enchevêtrées (Figure 4.3b) et aplaties (Figure 4.3d). Au MET, on remarque que la morphologie est plutôt tubulaire avec une gaine qui peut être discontinue. Ceci peut également être provoqué par l'étape de dispersion et d'ultra-sons qui dégrade l'intégrité des nanotubes (Figure 4.4b,c). De plus, du fait du temps d'attaque chimique court, la membrane d'alumine n'est pas totalement éliminée, engendrant des résidus de membrane plus ou moins importants (Figure 4.3a) ainsi que des nanofils d'alumine de très faible diamètre enchevêtrés avec les nanofils de polymères (Figures 4.3b-d et 4.4a).



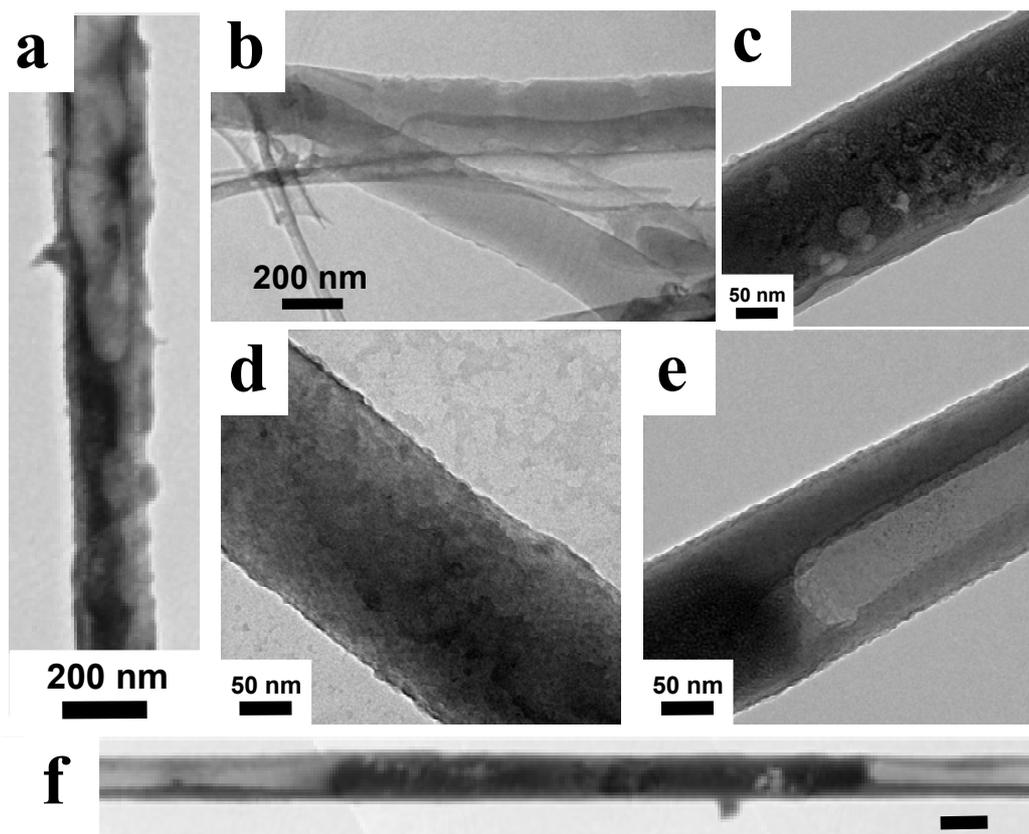
**Figure 4. 4** – Clichés MET de nanofibres de PFO (**a, b**) et de F8T2 (**c**). (b) échelle : 200 nm.

Les nanostructures de polymères conjugués sont discernables par leurs contrastes et leurs dimensions (diamètre  $\sim 200$  nm), et peuvent se retrouver isolées, comme illustré sur les Figures 4.5 et 4.6. Sur les clichés MEB, on observe une morphologie analogue pour les nanofils de PFO, de F8T2, et des mélanges binaires PFO:F8T2. Une forte densité de nanofibres est obtenue dans ce cas, avec des diamètres moyens de l'ordre de  $\sim 200$ -250 nm et des longueurs assez courtes ( $\sim$  quelques micromètres).



**Figure 4. 5** – Clichés MEB de tapis de nanofils de PFO (a) et de nanofils isolés de PFO:F8T2 à 1:1 (b) et à 10:1 (c).

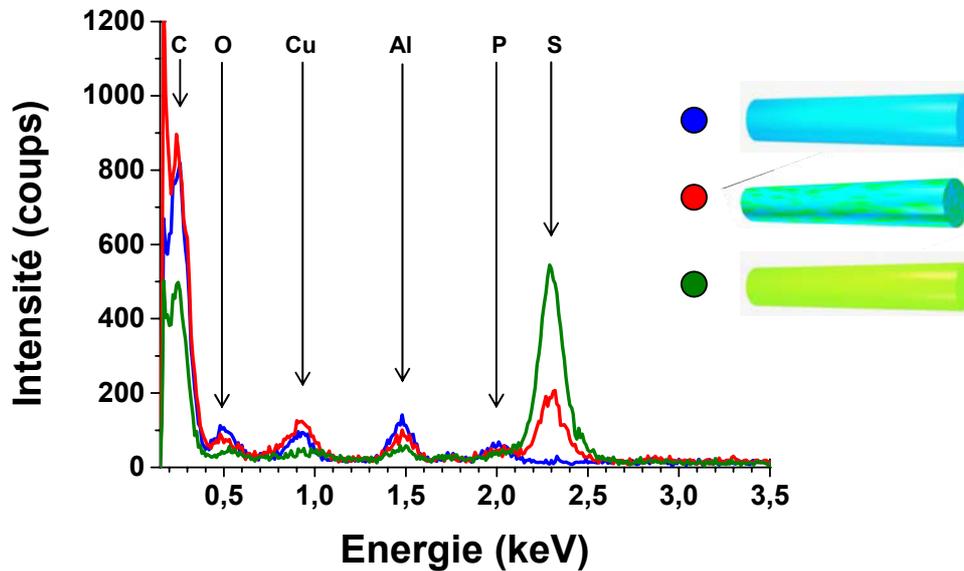
La Figure 4.6 présente les clichés MET obtenus sur des nanofibres isolées. Des analyses statistiques effectuées à partir des clichés MET révèlent des diamètres externes de 200-250 nm. Comme pour les systèmes étudiés au chapitre 3, on retrouve des morphologies plus ou moins homogènes. Par exemple, sur les Figures 4.6a,e,f on peut observer des nanofibres possédant des segments pleins et tubulaires. C'est pourquoi le terme nanofibre a été choisi pour désigner ces nanostructures. Pour les trois systèmes, *i.e.* les nanofibres de PFO, de F8T2 et de mélange PFO:F8T2, des morphologies analogues sont observées. Bien sûr, il n'est pas possible de discerner ici les deux polymères car ils sont de composition très similaire, sans éléments chimiques suffisamment discriminants pour générer un contraste sur l'image. Les contrastes clair-sombre observés sont attribués principalement à la morphologie (épaisseur de paroi) et aux conditions d'observation.



**Figure 4. 6** – Clichés MET de nanofils isolés de PFO (a), de F8T2 (b), et de PFO:F8T2 à 1:1 (c-f). (f) échelle : 200 nm.

Pour valider la composition des nanostructures obtenues, des analyses chimiques par MET-EDX (*Energy-Dispersive X-ray spectroscopy*) ont été menées en complément des analyses morphologiques, le microscope étant équipé d'un détecteur Si-Li Noran Kevex pour la spectroscopie EDX. Bien que les deux polymères conjugués utilisés soient très proches, ils se différencient par les atomes de soufre présents dans la structure chimique du F8T2. La Figure 4.7 présente trois spectres EDX typiques mesurés sur des nanofils isolés de PFO, de F8T2 et de mélange binaire PFO:F8T2 à 1:1. L'attribution chimique des principales bandes est également reportée.<sup>14</sup> Ces spectres sont caractéristiques de matériaux organiques où l'on observe les raies K, aux faibles énergies, du carbone (0.3 eV) et de l'oxygène (0.5 eV). Les raies situées à 1.5, 0.9 et 2.0 eV peuvent être attribuées respectivement à la raie K de l'aluminium (provenant du moule utilisé), à la raie L du cuivre (provenant de la grille MET) et à la raie K du phosphore (résultant de l'attaque chimique par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Finalement, on identifie clairement la raie K du soufre (2.3 eV) pour les mesures effectuées sur les nanostructures de F8T2 et du mélange PFO:F8T2, raie qui n'apparaît pas pour les nanofils de

PFO. D'après ces trois spectres EDX on peut sans ambiguïté valider le succès de l'élaboration des différentes nanofibres.



**Figure 4. 7** – Analyses chimiques par MET-EDX de nanofils de PFO (en bleu), de F8T2 (en vert) et de mélange PFO:F8T2 à 1:1 (en rouge). Pour chaque spectre, un temps d'acquisition de 60s a été choisi.

## II. Caractérisations spectroscopiques de réseaux de nanofils

Cette seconde partie est dédiée aux études des nanofibres par micro-Raman et micro-photoluminescence (micro-PL). Ces études ont été effectuées afin (i) d'étudier l'homogénéité de la composition des nanofibres par micro-Raman et (ii) d'évaluer les modifications des propriétés de photoluminescence en fonction de la proportion de chaque luminophore le long des nanofibres, par études micro-PL. Ces différentes analyses sont comparées systématiquement aux systèmes analogues sous forme de films minces. Le principe de ces mesures est schématisé sur la Figure 3.12 au chapitre 3. Cette étude de nanofils en réseaux, ordonnés dans l'alumine, a été préférée à l'étude de nanofibres individuelles déposées sur substrat, puisque comme nous l'avons discuté dans la partie précédente, les nanofils présentent des longueurs assez courtes, des morphologies complexes, et des enchevêtrements importants (dispersion des nanofibres difficile) quand ils ne sont plus supportés par la membrane en raison de leurs très faibles tenues mécaniques.

On notera que contrairement aux systèmes étudiés au chapitre 3, on n’observe pas de film de polymères à la surface de la membrane AAO (Figure 4.8). Cette absence de film de surface provient de la méthode de mise en forme employée ici.

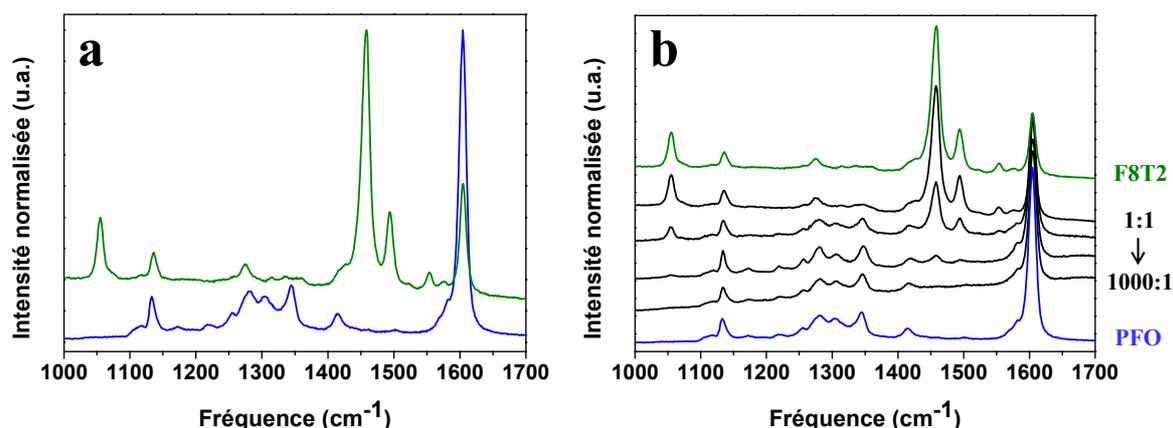


**Figure 4. 8** – Images optiques de trois coupes de membranes imprégnées par les solutions de PFO, de F8T2, et de PFO:F8T2 à 10:1. La face de la membrane en contact avec la goutte de solution lors de la mise en forme se situe en haut. Dans chaque cas aucun film de surface n’est visible à l’échelle de la résolution optique.

## II.1. Mesures micro-Raman

**Etudes préliminaires sur films minces** – Avant d’étudier les réseaux de nanofils, on se propose d’analyser les différents systèmes sous forme de films minces, qui serviront de références. Pour cela, six films minces ont été préparés par *spin coating* (2000 tr/min, 30s) sur substrat de quartz à partir des solutions présentées dans la partie I.1 de ce chapitre, *i.e.* un film de PFO, de F8T2 et de PFO:F8T2 pour les quatre proportions déjà mentionnées. Les mesures micro-Raman ont été réalisées à température ambiante et à l’air à l’aide d’un spectromètre Raman équipé d’un microscope et d’une platine motorisée (Renishaw inVia). L’excitation est obtenue par une diode laser (HPNIR) à 785 nm. Cette longueur d’onde d’excitation, dans le rouge profond, permet d’éviter les contributions de photoluminescence du PFO et du F8T2 qui pourraient masquer l’effet Raman (Figure 4.1a). Enfin, la puissance laser et les temps d’acquisition (0.5 et 0.05 mW, 3x10 s) sont choisis afin d’éviter la dégradation possible des composés organiques sous faisceau laser focalisé. La Figure 4.9a présente les spectres de références du PFO et du F8T2 obtenus sur films minces. Les spectres présentés sont caractéristiques du PFO et du F8T2, en accord avec la littérature.<sup>15-18</sup> Le spectre Raman du PFO est dominé par une raie très intense à 1605  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux elongations des liaisons C-C au sein des groupements phényles. Les nombreuses raies moins intenses situées entre 1100 et 1450  $\text{cm}^{-1}$  (1118, 1134, 1172, 1220, 1230, 1255, 1280, 1305, 1348, et 1421  $\text{cm}^{-1}$ )

correspondent aux modes d'élongation et de torsion des chaînes carbonées entre les groupes phényles.<sup>15,17</sup> Le spectre Raman du F8T2 est dominé par deux raies intenses à 1457 et 1495  $\text{cm}^{-1}$  qui sont attribuées aux élongations des liaisons C-C au sein des groupements thiophènes. On retrouve la raie assez intense provenant des vibrations des groupements phényles à 1605  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>16,17</sup> On remarquera que deux raies suffisamment intenses permettent de différencier ces deux polymères, à savoir le doublet à 1457/1495  $\text{cm}^{-1}$  propre au F8T2 (dû aux groupements thiophènes) et la raie à 1348  $\text{cm}^{-1}$  propre au PFO.

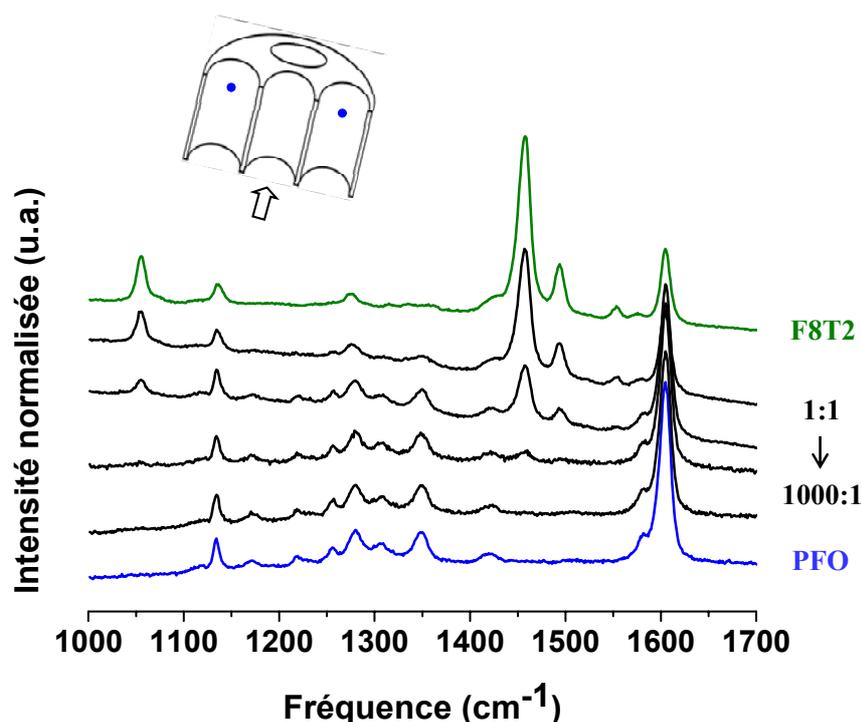


**Figure 4. 9** – (a) Spectres micro-Raman (normalisés au maximum d'intensité), servant de référence pour le PFO (en bleu, 0.5 mW) et le F8T2 (en vert, 0.05 mW), mesurés sur films minces ( $\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$ ). (b) Spectres micro-Raman (normalisés au maximum d'intensité) (0.5 mW) mesurés sur les mélanges PFO:F8T2 (1:1, 10:1, 100:1, 1000:1) sous forme de films minces : les spectres de référence des deux polymères conjugués sont également reportés pour comparaison.

La Figure 4.9b présente les spectres Raman mesurés sur les films minces des mélanges PFO:F8T2 pour les proportions de 1:1, 10:1, 100:1 et 1000:1 (spectres en noirs respectivement de haut en bas). Les spectres de référence du PFO et du F8T2 ont également été reportés pour comparaison. Dans les cas des mélanges binaires on retrouve les principales raies Raman des deux polymères conjugués avec une signature vibrationnelle prépondérante du F8T2 pour le mélange à 1:1 et une signature prépondérante du PFO pour les mélanges à 100:1 et 1000:1. Le spectre du mélange à 10:1 est composé des raies des deux polymères. On peut conclure que les raies situées à 1457 (F8T2) et 1348 (PFO)  $\text{cm}^{-1}$  permettent complètement de différencier ces deux polymères au sein des mélanges.

**Caractérisation des réseaux de nanofils** – Une étude par spectroscopie Raman a été effectuée, visant à évaluer la répartition de PFO et de F8T2 pour les quatre mélanges, ainsi que pour chaque polymère seul le long des pores de la membrane. La démarche est identique à celle utilisée au Chapitre 3 (*cf.* Figure 3.13 et 3.14) et les détails de l'étude ne sont pas présentés. A titre indicatif, les spectres mesurés pour une même position dans la membrane et pour les divers systèmes sont présentés Figure 4.10. Une diminution de 60 à 80% de l'intensité des raies Raman caractéristiques du PFO ( $1348\text{ cm}^{-1}$ ) et du F8T2 ( $1457\text{ cm}^{-1}$ ) intervient, depuis la face d'imprégnation jusqu'à peu près le milieu de la membrane, puis l'intensité se stabilise. Nous retrouvons donc pour ces deux polymères la même diminution de matière que pour les nanotubes de PPV (chapitre 3), quand on s'éloigne de la face d'imprégnation, ce qui favorise la formation de nanotubes aux épaisseurs de gaine variables ainsi que des morphologies plus complexes, comme illustré par les analyses MET présentées dans la partie I.2. La même variation est observée quel que soit le mélange, à quelque pourcents près. Il s'agit d'une preuve directe que la proportion de PFO et de F8T2 pour chaque position le long des nanofibres n'est pas significativement affectée par la synthèse confinée, et ce pour les différents mélanges. En d'autres termes, cela signifie que **les proportions de PFO et F8T2 sont conservées quelque soit la zone de la nanofibre sondée, du moins à l'échelle de la sonde micrométrique utilisée.**

La Figure 4.10 montre que l'évolution spectrale mesurée en fonction de la proportion des deux polymères est identique à celle mesurée pour les films minces (Figure 4.9b). On peut donc conclure que **le mélange des deux polymères est maintenu dans les mêmes proportions que pour les films.** C'est un résultat essentiel pour pouvoir mener une analyse plus quantitative de la photoluminescence présentée par la suite.

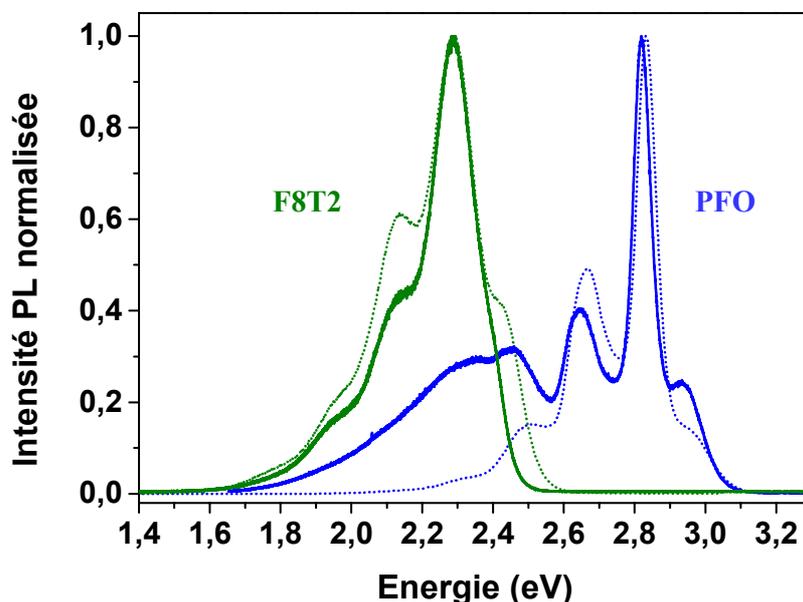


**Figure 4. 10** – Spectres micro-Raman (normalisés au maximum d’intensité) ( $\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$ ,  $3 \times 10 \text{ s}$ ,  $0.5 \text{ mW}$ ) des réseaux de nanofils de PFO:F8T2 pour les proportions de 1:1, 10:1, 100:1 et 1000:1 (spectres en noirs respectivement de haut en bas). Ces spectres ont été mesurés sur la position indiquée sur le schéma (la flèche indique la face d’imprégnation). Pour comparaison, les spectres des nanofils de PFO ( $0.5 \text{ mW}$ ) et de F8T2 ( $0.25 \text{ mW}$ ) mesurés à la même position sont reportés.

## II.2. Mesures micro-PL

**Etudes préliminaires sur films minces** – Comme pour les mesures micro-Raman, nous avons préalablement caractérisé les différents systèmes sous forme de films minces. L’émission des différents films minces préparés a été étudiée par photoluminescence stationnaire selon un principe similaire à celui employé pour les mesures micro-Raman. Les mesures de PL sous excitation de taille micrométrique ont été réalisées à température ambiante et à l’air à l’aide d’un spectromètre Raman, en configuration PL, équipé d’un microscope et d’une platine motorisée (Jobin-Yvon LabRam HR). Une excitation à  $325 \text{ nm}$  ( $3.81 \text{ eV}$ ) obtenue par un laser HeCd a été choisie. En effet, cette longueur d’onde permet d’exciter et de récolter l’émission des deux polymères conjugués (Figure 4.1a), l’excitation à  $458 \text{ nm}$  utilisée au chapitre 3 étant exclue. De plus, cette longueur d’onde d’excitation, hors résonance pour les deux polymères, permet de minimiser l’effet de l’excitation sur les spectres d’émission des différents systèmes, comme nous allons le préciser un peu plus loin.

Enfin, la puissance laser et les temps d'acquisition (1.5  $\mu$ W, 5x3 s) sont là encore choisis afin de limiter la dégradation possible des composés organiques sous faisceau laser focalisé.



**Figure 4. 11** – Spectres de micro-PL normalisés au maximum, mesurés sous irradiation laser ( $\lambda_{exc} = 325$  nm, 1.5  $\mu$ W), des films minces de PFO (en bleu) et de F8T2 (en vert). Pour comparaison, les spectres d'émission normalisés (pointillés), pour une excitation sous lampe à xénon, du PFO ( $\lambda_{exc} = 350$  nm) et du F8T2 ( $\lambda_{exc} = 430$  nm), présentés Figure 4.1a sont reportés.

La Figure 4.11 présente les spectres d'émission du PFO et du F8T2 mesurés sur films minces. Les spectres caractéristiques du PFO et du F8T2 sont observés et sont comparables aux résultats reportés dans la littérature.<sup>1-4,19,20</sup> Dans le cas du PFO, plusieurs phases ont été identifiées (une phase amorphe et deux phases cristalline :  $\alpha$  et  $\beta$ ),<sup>1,21</sup> la phase  $\beta$  (où l'angle entre deux unités monomères du PFO est de  $180^\circ$ , rendant le squelette carboné fortement planaire)<sup>21,22</sup> présente la structure la plus ordonnée et des longueurs de conjugaison importantes ( $\sim 30$  unités monomères).<sup>21-23</sup> Généralement, plusieurs phases coexistent et sont identifiées par la transition 0-0 qui se situe vers 2.9 eV pour la phase amorphe et vers 2.80 eV pour la phase  $\beta$ .<sup>1,4,21-23</sup> Dans notre cas, les spectres du PFO sont caractérisés par une structure vibronique avec quatre bandes d'émission principales situées vers 2.93 (transition 0-0), 2.81, 2.65, et 2.45 eV. La structure du polymère PFO sous forme de film mince apparaît ainsi plutôt désordonnée (transition 0-0 à 2.93 eV), ce qui est différent du cas des nanofibres comme nous le présentons par la suite. Enfin, la bande située vers 2.3 eV (émission « parasite » dans le vert) est bien décrite dans la littérature et est attribuée à la formation d'excimères ou à la présence de défauts émissifs sur la chaîne carbonée.<sup>3,4,24</sup> Dans le cas du F8T2, le squelette

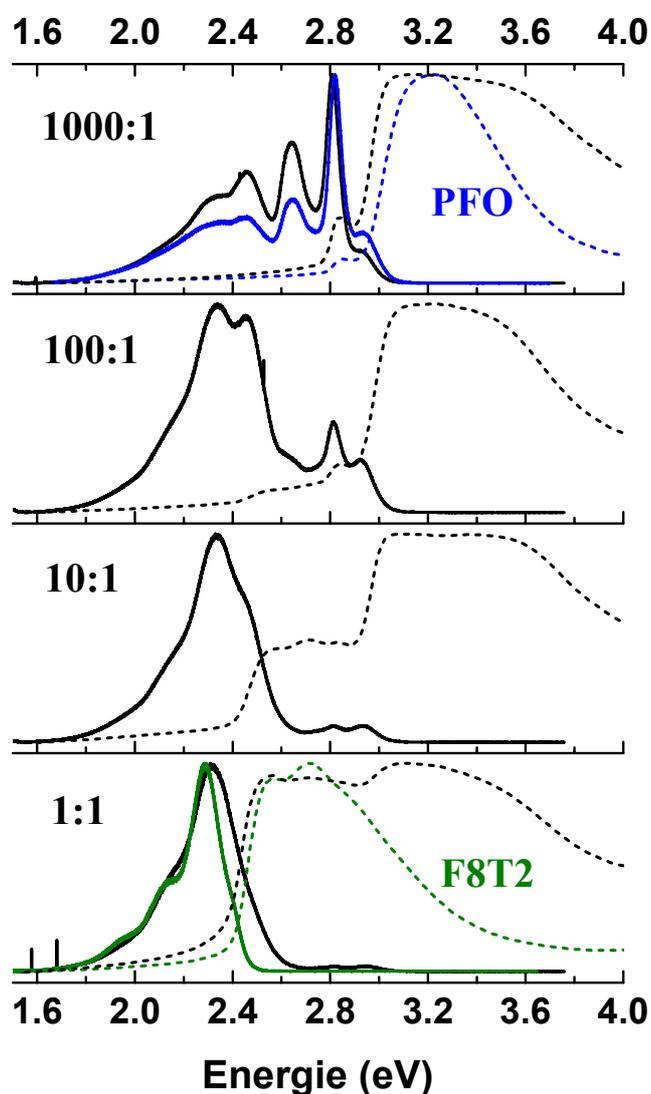
carboné est relativement planaire générant une structure plutôt ordonnée, comme dans le cas de la phase  $\beta$  du PFO.<sup>2</sup> Dans la littérature, la transition 0-0 pour un film de F8T2 est reportée vers 2.43 eV.<sup>2,19</sup> Dans notre cas, les spectres du F8T2 présentent également une structure vibronique avec quatre bandes d'émission principales situées vers 2.42 (transition 0-0), 2.29, 2.14 et 1.95 eV.

Pour comparaison, nous avons reporté ici les spectres d'émission mesurés par excitation par lampe à xénon du PFO ( $\lambda_{\text{exc}} = 350$  nm) et du F8T2 ( $\lambda_{\text{exc}} = 430$  nm) préalablement présentés Figure 4.1a. On observe que suivant la nature de l'excitation, les spectres des deux polymères sont assez proches. Néanmoins on peut noter que : (i) les spectres apparaissent plus structurés sous lampe à xénon, (ii) sous irradiation laser du F8T2, la bande à 2.42 eV n'apparaît que comme un épaulement et (iii) la large bande d'émission du PFO, située vers 2.3 eV et attribuée aux défauts ou formation d'excimères, n'apparaît pas sous excitation par lampe à xénon. Cette bande plus marquée peut donc indiquer ici un début de photodégradation du PFO sous irradiation laser à l'air dans nos conditions.

La figure 4.12 présente les spectres d'absorption et de micro-PL mesurés sur les films minces pour les divers systèmes. Le PFO et le F8T2 présentent respectivement des bandes d'absorption centrées approximativement vers 3.2 eV et 2,7 eV. Dans le cas du PFO on peut noter que la bande d'absorption présente à 2.84 eV, attribuée à la transition 0-0 dans le cas de chaînes de polymère plutôt ordonnées (phase  $\beta$ ),<sup>1,23</sup> très faiblement intense dans le cas du film de PFO seul, devient plus importante pour les mélanges PFO:F8T2 (clairement visible pour les mélanges 10:1, 100:1 et 1000:1). Ainsi le PFO semble plus structuré en présence de F8T2 au sein des mélanges. Les spectres d'absorption des mélanges PFO:F8T2 présente les bandes caractéristiques du PFO et du F8T2, la bande d'absorption du F8T2 diminuant à mesure que sa proportion relative au sein du mélange diminue. Contrairement au système du chapitre 3, les bandes d'absorption des deux luminophores sont assez proches ( $\sim 0.5$  eV, contre  $\sim 1$  eV dans le chapitre 3), et la bande d'absorption du PFO à plus haute énergie demeure la plus importante dans les différents mélanges PFO:F8T2. L'excitation de ces systèmes est alors choisie par la suite systématiquement hors de la résonance du PFO afin de minimiser l'influence de la longueur d'onde excitatrice. Des cartographies d'excitation de photoluminescence (non présentées ici) mesurées sur les films minces révèlent que des excitations situées au delà de 3.8 eV (326 nm) ne modifient pas significativement les spectres d'émission des mélanges PFO:F8T2.

---

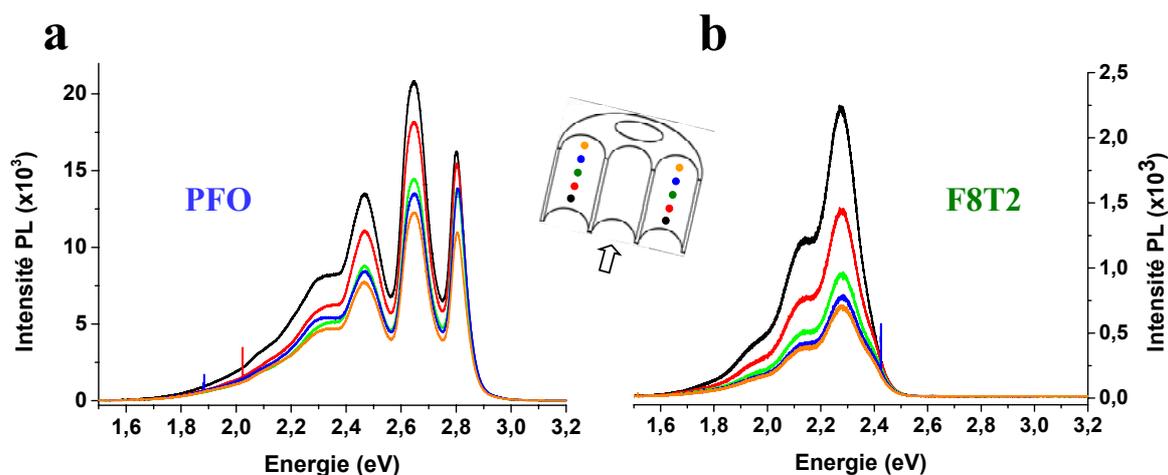
Les spectres d'émission de ces systèmes sous forme de films minces (Figure 4.12) révèlent très clairement le comportement donneur-accepteur attendu entre le PFO et le F8T2. En effet, les contributions de luminescence du PFO sont quasi-totalement éteintes pour les mélanges à 1:1 et 10:1, n'étant bien marquées que lorsque le PFO est cent fois plus concentré que le F8T2. On peut noter que ces constatations peuvent également être déduites de la couleur verte des membranes (sous éclairage UV) pour les mélanges 1:1 et 10:1 (Figure 4.2b). Ce phénomène apparaît d'autant plus marqué que le rendement quantique de luminescence du PFO (45-50 %) est bien supérieur à celui du F8T2 (10-20 %) sous forme de films minces.<sup>2,5,6,20,25,26</sup>



**Figure 4. 12** – Spectres d’absorption (tirets) et de micro-PL (traits pleins,  $\lambda_{exc} = 325$  nm, 1.5  $\mu$ W), mesurés sur les mélanges PFO:F8T2 sous forme de films minces (1:1, 10:1, 100:1 et 1000:1). Les spectres de référence du PFO et du F8T2 sont également reportés en bleu et vert respectivement.

L'analyse plus précise de l'évolution de la bande vers 2.3 eV dans le cas du mélange 1:1 indique un comportement plus subtil. On peut *a priori* exclure que la bande à plus haute énergie pour le F8T2 (2.42 eV) et peu prononcée sous excitation laser ne devienne intense dans le mélange. Outre la bande à 2.29 eV du F8T2, l'élargissement de cette bande à 2.3 eV dans le cas du mélange à 1:1 par rapport à celle du F8T2, peut correspondre aux bandes à 2.3 et 2.45 eV du PFO. Si c'est le cas, il convient d'expliquer leur intensité ici très grande par rapport à celles des trois bandes les plus intenses du PFO situées à plus haute énergie. Ceci est bien connu et est attribué au caractère résonnant du transfert d'énergie entre donneur et accepteur. En effet, ne sont principalement concernées par le transfert résonnant que les bandes d'émission du donneur situées dans la bande d'absorption de l'accepteur, soit les bandes du PFO à 2.93, 2.81 et 2.65 eV dans notre cas. Dès lors, l'émission des bandes à plus faible énergie (2.3 et 2.45 eV) du PFO demeure. Ceci permet ainsi d'expliquer l'élargissement de la bande vers 2.3 eV du spectre d'émission dans le cas du mélange à 1:1 par rapport aux contributions du F8T2. Ceci se répercute également pour les mélanges à 10:1 et 100:1, où une bande intense vers 2.3 eV est observée.

**Etudes des réseaux de nanofils** – Les émissions en régime stationnaire des différentes nanofibres synthétisées ont été étudiées selon un principe similaire à celui employé pour les mesures micro-Raman. La Figure 4.13 présente les pseudo-cartographies des spectres d'émission des réseaux de nanofils de PFO (a) et de F8T2 (b) au sein de la membrane d'alumine. Un schéma présentant les positions sondées le long de la tranche est reporté en encart.

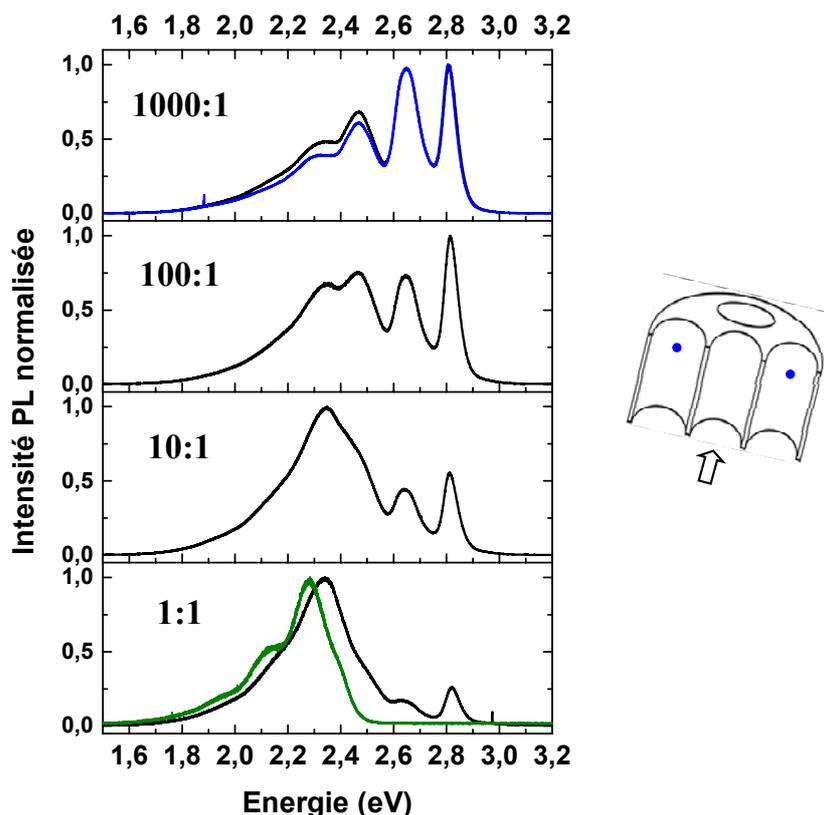


**Figure 4. 13** – Spectres de micro-PL ( $\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$ ,  $1.5 \mu\text{W}$ ), des réseaux de nanofils de PFO (a) et de F8T2 (b) pour cinq positions du spot laser le long des pores comme illustré sur le schéma central. La flèche indique la face d'imprégnation.

Pour le PFO pur sous forme de nanofibres, on retrouve les bandes à 2.81, 2.65, 2.45 eV et la bande large à 2.3 eV. Par rapport aux spectres obtenus sur films minces, la structure vibronique du PFO se trouve significativement modifiée. En effet, la bande attribuée à la transition 0-0 pour le PFO est ici décalée à 2.81 eV (la bande à 2.93 eV observée dans le cas des films minces n'apparaît plus) indiquant une structuration des chaînes de polymères dans le cas du confinement.<sup>1,23</sup> De plus, les intensités inter-bandes sont modifiées avec par exemple la bande à 2.81 eV qui n'est plus la plus intense comparativement aux spectres mesurés pour les films minces. Pour les nanofibres de F8T2 pur, on retrouve la structure vibronique observée sur films minces avec les bandes à 2.42, 2.29, 2.14 et 1.95 eV, et la bande à 2.42 eV n'apparaît là encore que comme un épaulement. On observe également la diminution d'intensité de PL au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la face d'imprégnation, et ce dans les mêmes proportions pour toutes les bandes. Cette diminution d'intensité de PL est directement corrélée à la diminution de la quantité de polymère déposée lors de la synthèse et est comparable aux analyses micro-Raman.

Une étude identique a été menée sur les nanofibres des mélanges PFO:F8T2. Des pseudo-cartographies de micro-PL ont ainsi été réalisées le long de tranches de membranes supportant les nanofibres de PFO:F8T2. La totalité des spectres mesurés n'est pas reportée ici, une telle étude montrant là encore la diminution d'intensité de PL directement corrélée à la diminution de la quantité de polymère déposée. Pour identifier un éventuel effet lié à la nanostructuration sur le mélange des polymères conjugués, nous avons reporté sur la Figure 4.14 les spectres mesurés sur une des cinq positions balayées le long des nanopores ainsi que les spectres mesurés sur les nanofibres de PFO et de F8T2 pour comparaison (pour la même position sondée). On retrouve un comportement assez similaire au cas des films minces concernant le poids relatif de l'émission du PFO et du F8T2 dans le spectre de mélange. Le comportement donneur-accepteur est donc là encore prédominant. Toutefois dans le cas des nanofils, la contribution de luminescence du « donneur » PFO demeure plus présente à proportion égale. Cet effet induit par la nanostructuration est discuté plus loin. Comme évoqué pour les nanofibres de PFO seul, la bande attribuée à la transition 0-0 pour le PFO est ici décalée à 2.81 eV indiquant une structuration des chaînes de polymères au sein des mélanges et sous confinement.

---



**Figure 4. 14** – Spectres de micro-PL ( $\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$ ,  $1.5 \mu\text{W}$ ), des réseaux de nanofils de PFO:F8T2 pour les proportions de 1:1, 10:1, 100:1 et 1000:1. Ces spectres ont été mesurés sur la position indiquée sur le schéma (la flèche indique la face d’impregnation). Pour comparaison, les spectres des nanostructures de PFO (en bleu) et de F8T2 (en vert) mesurés à la même position et sous la même excitation sont reportés (report des spectres en bleu de la Figure 4.13).

En résumé, nous avons montré à partir des analyses micro-Raman et micro-PL, une diminution de matière dans les nanopores pour les nanofils à base de PFO, de F8T2 et de mélange PFO:F8T2, quand on s’éloigne de la face d’impregnation. Cet effet favorise la formation de nanotubes aux épaisseurs de gaine plus faible. Ces observations sont comparables à celles reportées au chapitre 3 dans le cas des nanotubes de PPV. Nous avons également montré que les proportions de PFO et F8T2 sont conservées quelle que soit la zone de la nanofibre sondée, ce qui est essentiel pour pouvoir mener une analyse plus quantitative de la photoluminescence. La comparaison des études micro-PL menées sur ces mélanges sous forme de films minces et de nanofibres a mis en évidence une amélioration de la structure des chaînes de polymère dans le cas des mélanges ainsi que sous confinement, à partir de l’identification de la bande 0-0 du PFO reportée dans la littérature. Finalement, les études de photoluminescence ont montré l’importance du

**comportement donneur-accepteur dans les mélanges PFO:F8T2 avec une forte extinction de l'émission du PFO et une photosensibilisation de celle du F8T2.**

Dans la quatrième partie de ce chapitre, une analyse plus détaillée sera présentée afin d'évaluer ce transfert d'énergie résonant entre le PFO (donneur) et le F8T2 (accepteur). Auparavant, on se propose de déterminer l'influence de ce comportement donneur-accepteur sur la couleur émise par les mélanges PFO:F8T2.

### **III. Investigation de la couleur des nanofibres**

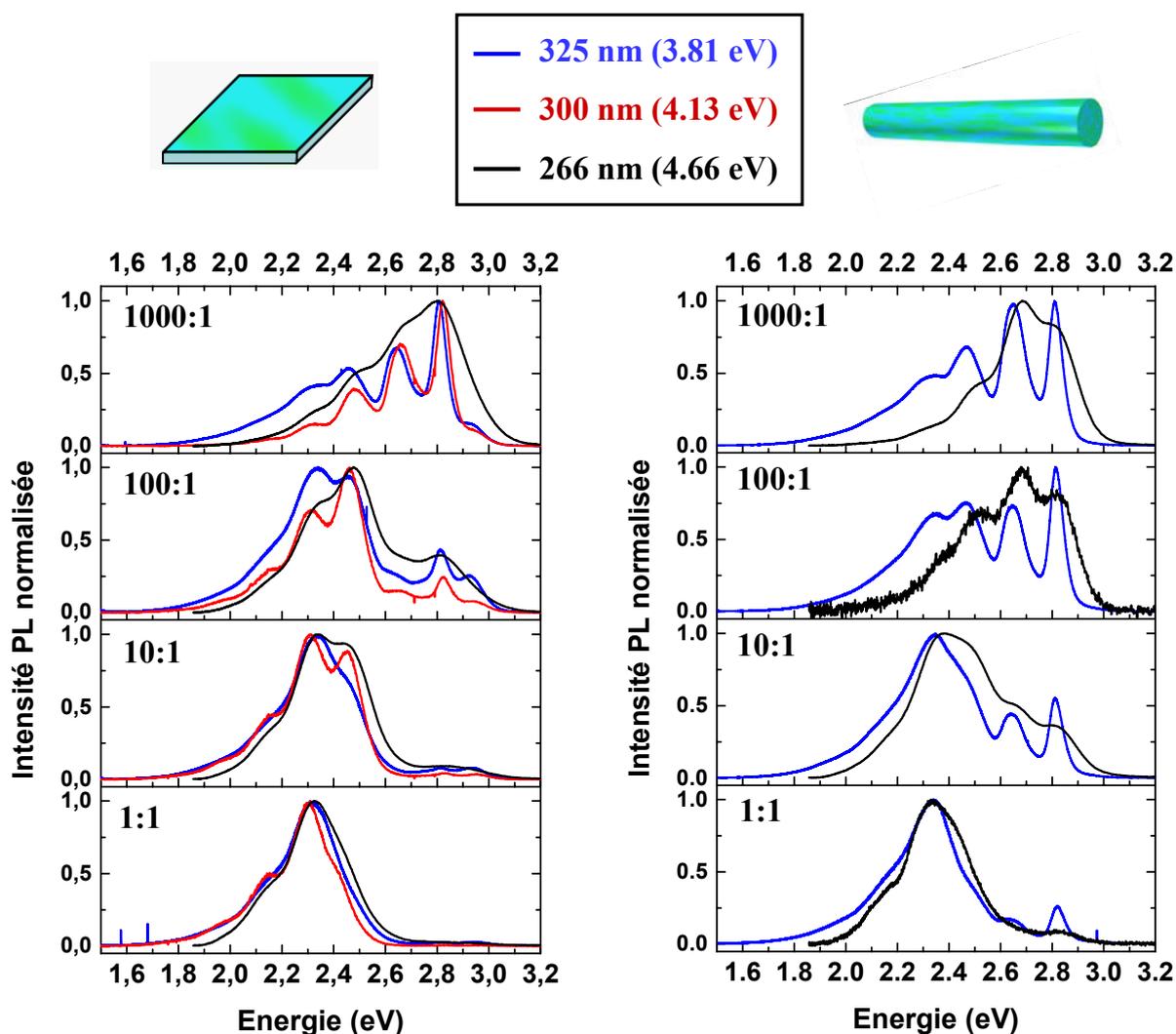
Dans cette partie, nous allons mettre en relation les propriétés photophysiques des nanostructures synthétisées et la couleur d'émission. Comme nous venons de le voir, les différents mélanges PFO:F8T2 étant le siège d'un transfert d'énergie, ils présentent des spectres d'émission avec des contributions de luminescence du PFO et du F8T2 variables suivant la proportion relative de ces deux luminophores. La modulation de ces différents spectres de PL va ainsi contribuer à une modulation de la couleur d'émission.

**Rôle de l'excitation** – Dans le cas de systèmes à plusieurs luminophores, la longueur d'onde d'excitation devient un paramètre particulièrement important qui peut favoriser l'émission d'un émetteur plutôt qu'un autre selon sa position par rapport aux bandes d'absorption. Comme nous l'avons précédemment évoqué et contrairement au chapitre 3, une excitatrice située au delà de 3.8 eV (326 nm) ne modifie pas significativement les spectres d'émission dans le cas des systèmes à base de PFO et de F8T2.

Pour illustrer cela, nous avons reporté pour comparaison les spectres d'émissions des mélanges PFO:F8T2 obtenus sous différentes excitations (Figure 4.15). Dans le cas des films minces, trois excitations différentes ont été utilisées : deux sous irradiation laser (266 et 325 nm) et une sous lampe à xénon (300 nm). Dans le cas des nanofils, seulement deux excitations ont été utilisées : celle à 266 et 325 nm. Les spectres sous irradiation à 266 et 325 nm sont respectivement obtenus à l'aide du dispositif micro-PL (présenté partie II.2) et du dispositif de photoluminescence résolue en temps (présenté partie IV.1). Les spectres mesurés à 300 nm sont quant à eux obtenus par un spectromètre Fluorolog 3 avec une taille de sonde d'environ 5 mm de diamètre. On notera que pour les nanofils sous excitation à 325 nm, les spectres sont mesurés sur des réseaux de nanofils supportés par la membrane d'alumine (*cf.* partie II.2)

---

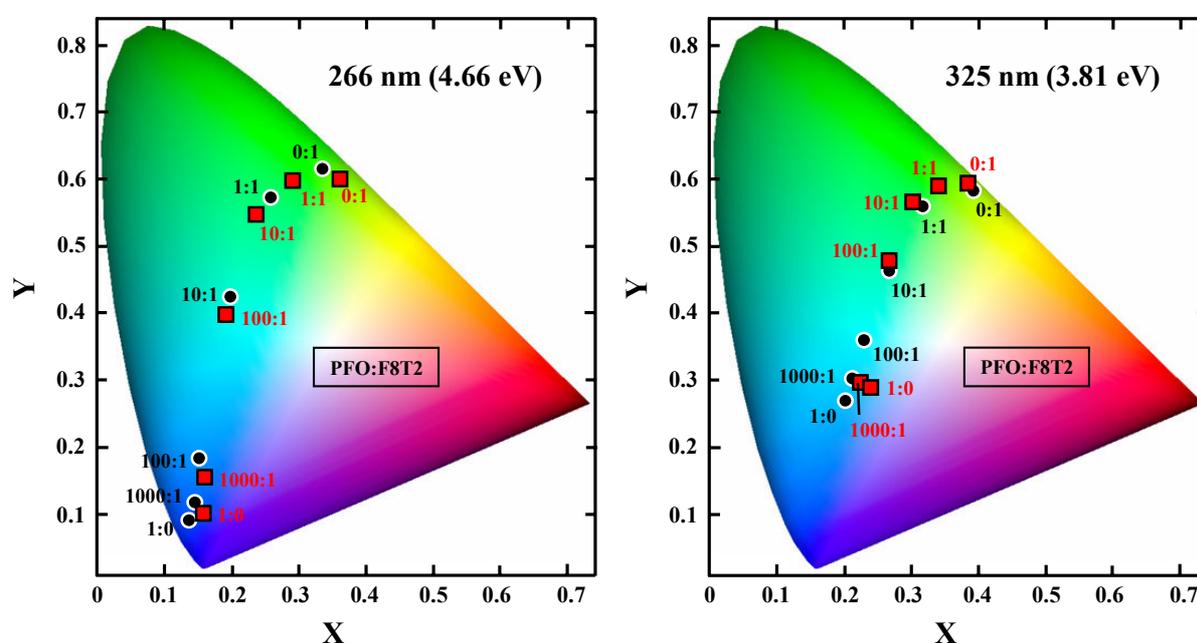
alors que sous excitation à 266 nm, les mesures sont effectuées sur des tapis de nanofils déposés sur substrat de quartz (cf. partie IV.1).



**Figure 4. 15** – Spectres de photoluminescence des films minces (à gauche) et des nanofils (à droite) des mélanges PFO:F8T2 pour différentes excitations : sous irradiation laser à 266 nm (4.66 eV) et 325 nm (3.81 eV) et sous lampe à xénon à 300 nm (4.13 eV).

Sur la Figure 4.15, on observe clairement que pour des excitations d'énergies supérieures à  $\sim 3.8$  eV, les spectres d'émission ne sont pas profondément affectés et on retrouve les principales tendances déjà évoquées. On retrouve par exemple que pour une proportion PFO:F8T2 donnée, la contribution de la luminescence du PFO est plus importante dans le cas des nanofibres. On peut noter que les spectres obtenus sous excitation à 266 nm sont bien moins structurés, et que la bande du PFO à 2.3 eV (bande « parasite » dans le vert) est dans ce cas beaucoup moins marquée.

**Couleur des réseaux de nanofils** – Afin d'évaluer la modulation de la couleur émise par nos systèmes binaires PFO:F8T2, les coordonnées colorimétriques correspondant aux spectres présentés Figure 4.15 sont reportées dans le diagramme de chromaticité Figure 4.16. Dans chaque cas, les coordonnées pour le PFO et le F8T2 seuls ont également été reportées et sont notées respectivement 1:0 et 0:1. Comme nous l'avons anticipé à partir des analyses par micro-PL, les transferts d'énergie entre le PFO et le F8T2 entraînent de profondes modifications des spectres d'émission et donc de la couleur émise en fonction de la proportion relative des deux luminophores. Ainsi la couleur émise varie progressivement du jaune-vert, caractéristique du F8T2, au bleu, caractéristique du PFO, pour une proportion croissante de PFO en très fort excès (facteur 10, 100 et 1000).



**Figure 4. 16** – Diagramme de chromaticité où les coordonnées CIE<sub>xy</sub> des films minces (carrés rouges) et des nanofils (ronds noirs) de PFO (noté 1:0), de F8T2 (noté 0:1), et des mélanges PFO:F8T2 (1:1, 10:1, 100:1 et 1000:1), ont été reportées. Ces coordonnées colorimétriques sont déduites des spectres de PL (*cf.* Figure 4.15) mesurés sous excitation à 266 nm (à gauche) et à 325 nm (à droite).

Comme attendu, la longueur d'onde d'excitation a peu d'influence sur la couleur émise. On remarque néanmoins que sous excitation à 266 nm la couleur émise par le PFO se situe dans un bleu profond contrairement à l'excitation sous 325 nm, où l'émission est plus proche d'un bleu clair-cyan. Ceci s'explique par la présence de la bande du PFO situé vers 2.3 eV (*cf.* partie II.2) sous excitation à 325 nm (et absente à 266 nm, *cf.* Figure 4.15). En comparant la couleur émise par les films minces et les nanofibres pour une proportion PFO:F8T2 donnée, et ce pour les deux excitations, on observe un décalage vers le bleu de l'émission dans le cas

des nanofibres. Cet effet, qui est donc induit par la nanostructuration et est attribué aux bandes du PFO qui sont plus intenses pour les nanofibres, est discuté à la fin de ce chapitre, à la vue de l'ensemble des résultats.

## **IV. Etude du transfert excitonique dans les nanofils bi-luminophores**

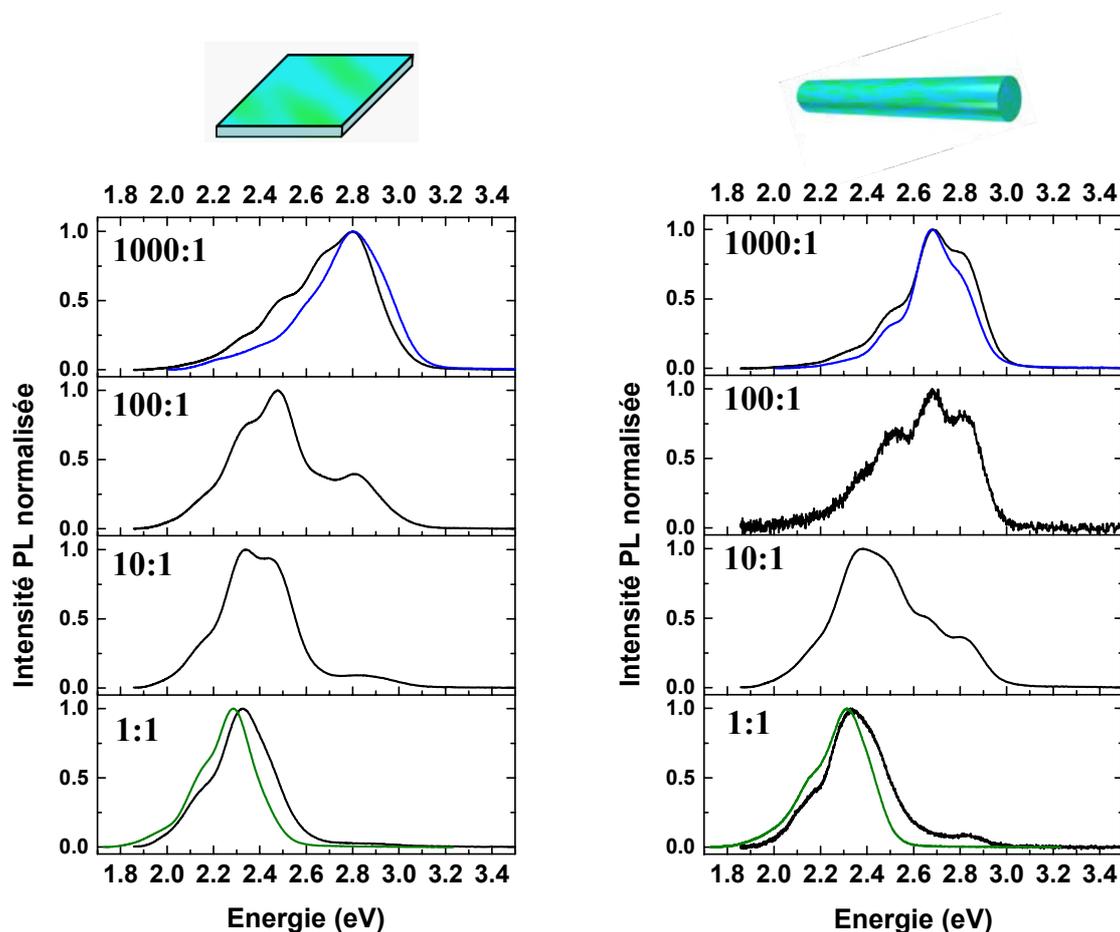
Dans cette partie, nous allons analyser et évaluer les phénomènes complexes causés par les transferts d'énergie entre le PFO et le F8T2 dans les mélanges PFO:F8T2 sous forme de films minces et de nanofils. Comme nous l'avons précédemment évoqué, le recouvrement spectral et la proximité spatiale des deux luminophores sélectionnés, favorisent un transfert d'énergie entre le PFO – donneur – et le F8T2 – accepteur -. Les mesures micro-PL ont déjà révélé l'extinction de l'émission du PFO et une forte photosensibilisation de celle du F8T2, phénomènes caractéristiques d'un transfert d'énergie. On s'attend donc à de profonds changements des temps de vie des états excités engendrés par le transfert d'énergie. Ainsi, dans cette partie, nous présentons les mesures de photoluminescence résolue en temps effectuées, et une évaluation du rendement de transfert déterminé à partir des temps de vie de luminescence.

### **IV.1. Mesures de photoluminescence résolue en temps**

**Spectres de photoluminescence et détermination des bandes d'émission relatives au PFO et au F8T2** - La dynamique des transferts d'énergie a été analysée en résolvant temporellement les émissions du PFO et du F8T2. La comparaison directe entre les déclinés de photoluminescence d'un luminophore en présence et en l'absence d'un autre luminophore au sein d'un même système doit permettre de mettre en évidence les transferts éventuels entre deux émetteurs. Pour cela, les études de photoluminescence transitoire ont été menées à température ambiante, sous excitation à 266 nm (4.66 eV) à l'aide d'un système laser Spectra-Physics Hurricane X (82 fs, 1 kHz). La puissance laser incidente est limitée à 100  $\mu$ W pour un temps d'acquisition de 500 ms, afin de minimiser la photodégradation. L'émission résolue temporellement est collectée par une caméra à balayage de fente (Hamamatsu C7700) couplée à un spectromètre (voir description de l'appareillage utilisé en annexe 3). Pour ces études, les différentes nanostructures dispersées en solution sont déposées sur substrat de quartz. On notera que cet appareillage ne comporte pas de microscope, le faisceau laser (diamètre  $\sim$  500

---

µm) irradiant alors un tapis plus ou moins concentré de nanofils. Il n'est donc pas possible d'effectuer de comparaison quantitative sur l'intensité des spectres mesurés. La Figure 4.17 présente les spectres de PL mesurés pour les films minces et les nanofils des mélanges PFO:F8T2. Pour comparaison, les spectres du PFO et du F8T2 sont également reportés. Ces spectres sont obtenus en intégrant le signal sur la totalité de l'image 3D.



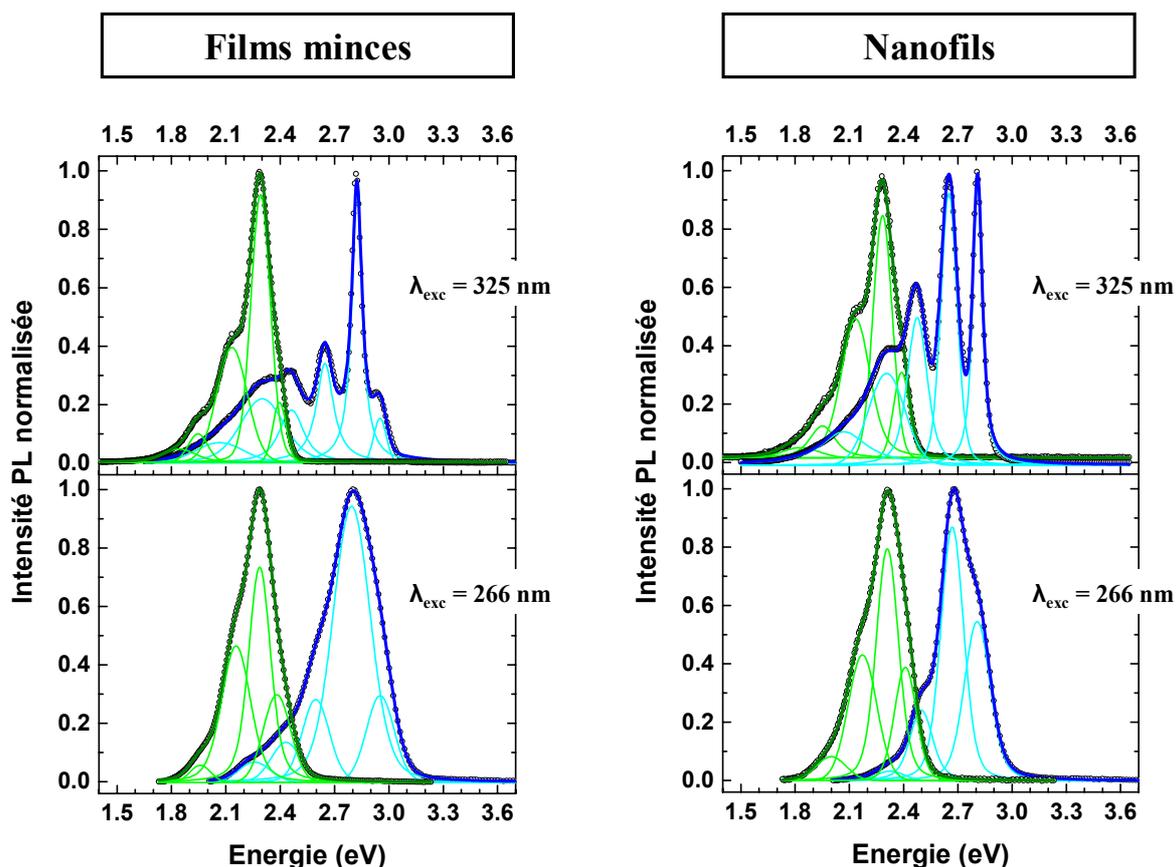
**Figure 4. 17** – Spectres de photoluminescence normalisés ( $\lambda_{exc} = 266$  nm, 100 µW, 500 ms) des films minces (à gauche) et des nanofils (à droite) des mélanges PFO:F8T2. Les spectres relatifs aux nanostructures ont été mesurés sur un tapis de nanofils déposé sur substrat de quartz. Pour comparaison, les spectres du PFO (en bleu) et du F8T2 (en vert) sont reportés. On notera que les spectres relatifs aux mélanges ont déjà été présentés Figure 4.15.

Comme nous l'avons déjà évoqué, sous excitation à 266 nm les spectres de PL apparaissent moins structurés par rapport aux spectres obtenus sous excitation à 300 et 325 nm (Figure 4.15). On retrouve les structures vibroniques du PFO et du F8T2. La bande du PFO à 2.3 eV est quant à elle beaucoup moins marquée. On observe les principales tendances déjà évoquées, notamment le décalage de la transition 0-0 du PFO entre les films minces (~ 2.9

eV) et les nanofibres ( $\sim 2.8$  eV) révélé par les décompositions présentées ci-après (*cf.* Figure 4.18 et 4.19).

Afin de discerner les déclins respectifs du PFO et du F8T2 au sein des mélanges, il est nécessaire de déterminer une plage spectrale relative à l'émission du PFO et du F8T2. En effet, contrairement au cas du chapitre 3, les émissions du PFO et du F8T2 ont un recouvrement assez marqué. Pour cela, on propose de décomposer les spectres de PL des deux polymères conjugués afin de déterminer avec précision une bande d'émission caractéristique de chacun des polymères. Comme les spectres mesurés à 266 nm (avec le dispositif de PL résolue en temps) sont peu structurés par rapport à ceux mesurés à 325 nm (avec le dispositif de micro-PL), la décomposition des spectres d'émission a d'abord été faite sur les spectres obtenus à 325 nm. La Figure 4.18 présente ainsi les décompositions réalisées sur les spectres d'émission du PFO et du F8T2 obtenue à 325 nm puis à 266 nm, dans le cas des films minces et des nanofils. Les spectres des nanofils sous excitation à 325 nm sont obtenus pour la position le long des nanofils indiquée Figure 4.14. Les valeurs obtenues par les décompositions sont présentées Figure 4.19 pour les positions des bandes, et en annexe 6 pour les largeurs à mi-hauteur et les aires calculées par intégration du profil spectrale pour chaque bande. En annexe 6 sont également reportés les facteurs de qualité  $R^2$  pour chacune des décompositions.

---



**Figure 4. 18** – Spectres d’émission expérimentaux (cercles noirs) décomposés à l’aide de profils de Voigt pour le PFO (en bleu) et pour le F8T2 (en vert) dans le cas des films minces (à gauche) et des nanofils (à droite). Pour chaque système, la décomposition est d’abord réalisée sous excitation de 325 nm (en haut) puis sous 266 nm (en bas). On notera que dans le cas des mesures à 325 nm les spectres correspondant aux nanostructures sont mesurés le long de la tranche d’alumine pour la position indiquée Figure 4.14.

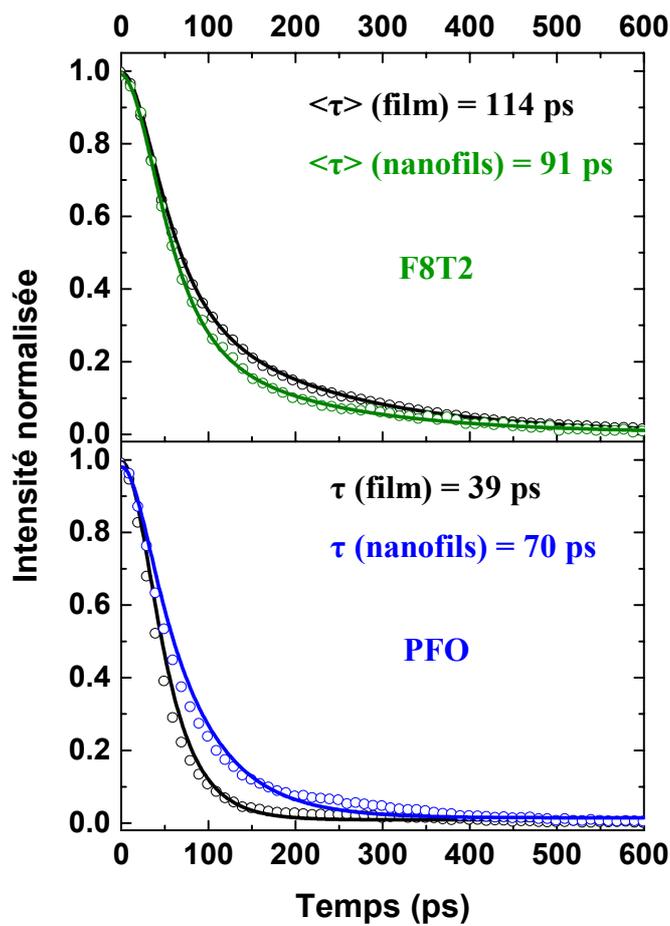
	$\lambda_{exc}$		Position des bandes (eV)					
<b>PFO</b>	266 nm	Film	2.952	2.794	2.596	2.431	2.258	-
		Nanofils	-	2.807	2.669	2.498	2.326	-
	325nm	Film	2.951	2.824	2.647	2.462	2.302	2.066
		Nanofils	-	2.809	2.651	2.476	2.306	2.070
<b>F8T2</b>	266 nm	Film	2.382	2.287	2.156	1.959	-	-
		Nanofils	2.410	2.310	2.172	1.999	-	-
	325 nm	Film	2.397	2.292	2.134	1.946	1.843	-
		Nanofils	2.389	2.284	2.134	1.951	1.830	-

**Figure 4. 19** – Position des bandes d’émission relatives au PFO et au F8T2 pour les différents profils de Voigt présentés Figure 4.18. En rouge sont indiqués les bandes permettant de discerner l’émission du PFO de celle du F8T2.

Sur la Figure 4.18, on observe clairement que les bandes d'émission du PFO et du F8T2 se chevauchent vers 2.1-2.6 eV sous excitation à 266 nm. Ainsi dans le cas des mélanges PFO:F8T2 la décomposition des spectres d'émission est rendue délicate par la présence, aux mêmes énergies, des contributions du PFO et du F8T2. De plus, le transfert d'énergie entre ces deux luminophores engendre des modifications profondes des spectres d'émission, notamment des changements des rapports d'intensité inter-bandes rendant le discernement des bandes compliqué. Il n'est ainsi pas envisageable ici de décomposer les spectres d'émission relatifs aux mélanges. Des mesures réalisées à basse température, non effectuées ici, pourraient permettre de préciser les contributions respectives.

La décomposition des spectres d'émission dans le cas des systèmes mono-luminophore nous permet de déterminer deux bandes d'émission relatives au PFO et au F8T2, et on retiendra que les bandes d'émission situées vers 2.8 eV et 2.3 eV (indiquées en rouge dans le tableau Figure 4.19) permettent de bien différencier ces deux polymères lorsque la longueur d'onde excitatrice est à 266 nm (bandes assez éloignées l'une de l'autre).

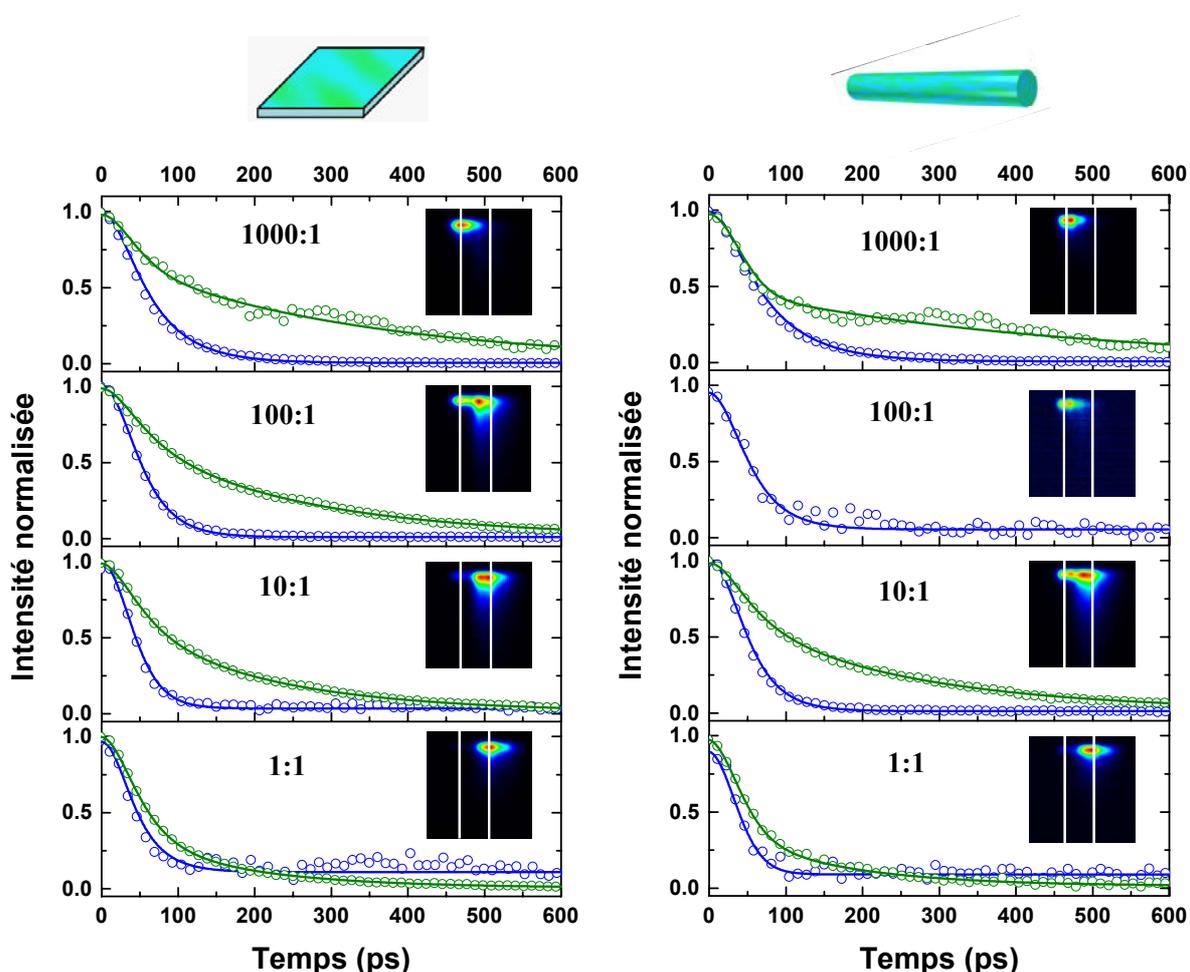
**Déclins de photoluminescence et détermination des temps de vie** - La Figure 4.20 présente les déclins de PL du PFO et du F8T2, pour les systèmes mono-luminophores sous forme de films minces et de nanofils, intégrés sur une région spectrale d'intérêt (ROI de largeur  $\sim 4$  nm) centrée à 2.8 eV pour le PFO, et à 2.3 eV pour le F8T2, et sur une plage temporelle de 1 ns. Ces déclins sont ajustés par une fonction monoexponentielle convoluée à l'impulsion laser pour le PFO,<sup>3</sup> et par une fonction à deux exponentielles non couplées convoluée à l'impulsion laser pour le F8T2 (*cf.* annexe 4). Les temps de déclins ( $\tau$ ) et les temps de déclins moyen ( $\langle\tau\rangle$ ) obtenus respectivement pour le PFO et le F8T2 sont reportés en encart Figure 4.20. Pour plus de détails, on peut se référer à l'annexe 6, où les facteurs de qualité  $R^2$  sont également reportés. Les temps de vie de luminescence calculés sont un peu plus faibles par rapport à ceux obtenus par d'autres équipes. En effet, des temps de vie moyen de luminescence de la centaine à quelques centaines de picoseconde sont reportés pour le PFO et ses dérivés.<sup>1,3,22,24,26,27</sup>



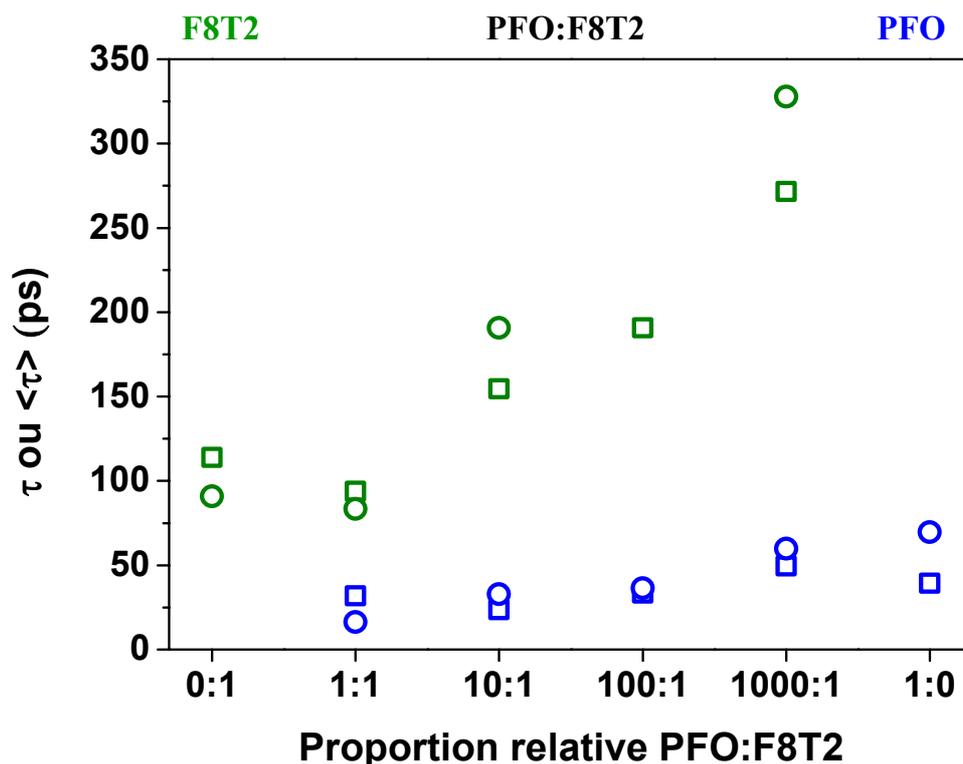
**Figure 4. 20** – Déclins de photoluminescence du PFO (en bas) et du F8T2 (en haut) sous forme de films minces (en noir) et de nanofils (resp. en bleu et vert pour le PFO et le F8T2). Ces déclins sont obtenus en intégrant le signal de luminescence sur deux régions d'intérêts centrées sur 2.8 eV (bande principale du PFO) et 2.3 eV (bande caractéristique du F8T2). Dans chaque cas, les points expérimentaux sont représentés par des cercles, les ajustements correspondants (resp. par une fonction monoexponentielle et biexponentielle pour le PFO et le F8T2) en traits pleins, et les temps de déclins calculés sont reportés en encart.

La Figure 4.21 présente les déclins de PL des mélanges PFO:F8T2 intégrés sur les mêmes régions d'intérêt, ces régions étant indiquées en encart sur « l'image 3D ». On notera que pour les mélanges à 1:1 et 1000:1, l'intensité du signal mesuré est faible respectivement pour le PFO et pour le F8T2. Dans le cas des nanofils à 100:1, le rapport signal/bruit est mauvais du fait de la faible concentration en nanofils de l'échantillon analysé. Le déclin du F8T2 dans ce cas n'est ainsi pas présenté. Comme pour les systèmes mono-luminophores, les déclins sont ajustés à l'aide d'une fonction monoexponentielle convoluée à l'impulsion laser pour le PFO, et par une fonction à deux exponentielles non couplées convoluée à l'impulsion laser pour le F8T2 afin de déterminer les temps de déclins ( $\tau$ ) et les temps de déclins moyen ( $\langle \tau \rangle$ ) respectivement pour le PFO et le F8T2 (*cf.* détails en annexe 6). Les temps de vie de

luminescence sont reportés Figure 4.22 en fonction de la proportion PFO:F8T2. Il est clairement mis en évidence une diminution des temps de vie de PL du PFO à mesure que la proportion de F8T2 augmente. Inversement, les temps de vie du F8T2 augmentent avec l'augmentation de la proportion de PFO. Des comportements très similaires sont observés dans le cas des films minces et des nanofibres. Ces comportements sont caractéristiques d'un transfert d'énergie résonant avec la diminution du temps de vie du donneur (PFO) et l'augmentation du temps de vie de l'accepteur (F8T2). La détermination de ces temps de vie moyen va nous permettre, en outre, d'évaluer le rendement de transfert d'énergie au sein des différents systèmes.



**Figure 4. 21** – Déclins de photoluminescence du PFO (en bleu) et du F8T2 (en vert) pour les mélanges PFO:F8T2 sous forme de films minces (à gauche) et de nanofils (à droite). Ces déclins sont obtenus en intégrant le signal de luminescence sur deux régions d'intérêts centrées sur 2.8 eV (bande du PFO) et 2.3 eV (bande du F8T2), comme indiqué sur « l'image 3D » en encart (plage spectrale : 330-660 nm, intégration du signal sur une région de 4 nm, plage temporelle : 0-1 ns). Dans chaque cas, les points expérimentaux sont représentés par des cercles et les ajustements correspondants (resp. par une fonction monoexponentielle et biexponentielle pour le PFO et le F8T2) en traits pleins.



**Figure 4. 22** – Temps de déclin ( $\tau$ ) et temps de déclin moyen ( $\langle\tau\rangle$ ) de photoluminescence calculés respectivement pour le PFO (en bleu) et le F8T2 (en vert) en fonction de la proportion PFO:F8T2 dans le cas des films minces (carrés) et des nanofils (ronds).

#### IV.2. Estimation du rendement de transfert à partir des temps de vie de luminescence

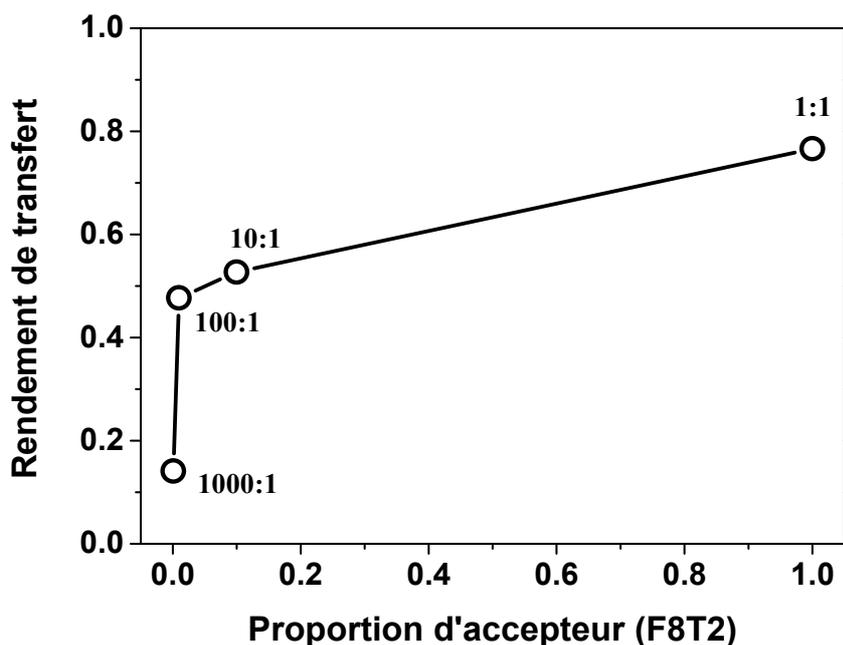
Le rendement de transfert d'énergie ( $E$ ), dans le cas d'un système donneur-accepteur, peut se déduire à partir des temps de vie de luminescence du donneur, suivant la relation<sup>31</sup> :

$$E = 1 - \frac{\tau_D}{\tau_D^0}$$

où  $\tau_D$  et  $\tau_D^0$  sont respectivement les durées de vie du donneur, soit dans notre cas du PFO, en présence ou non d'accepteur (F8T2). On notera que cette relation est valable dans le cas d'une distance donneur-accepteur fixe, des relations plus complexes ont été établies prenant en compte les distributions spatiales du couple donneur-accepteur.<sup>28-30</sup> De plus, dans le cas de déclin multi-exponentiels, les temps de vie moyen ( $\langle\tau\rangle$ ) doivent être utilisés.<sup>31</sup>

Ainsi, à partir de cette relation, nous avons pu déterminer les rendements de transfert dans le cas des mélanges PFO:F8T2 en fonction de la proportion des deux polymères conjugués dans le cas des films minces et des nanofils. Dans le cas des films minces, les valeurs de 0.19, 0.40,

et 0.15 sont obtenues respectivement pour les proportions 1:1, 10:1, et 100:1. On notera que pour la proportion 1000:1 une valeur incohérente est déterminée (valeur négative). Ceci peut s'expliquer par les faibles temps de vie de luminescence du PFO proches de la limite de résolution temporelle du dispositif de PL résolue en temps (estimée à environ 20 ps). Néanmoins, dans le cas des nanofibres une tendance est mise en évidence. Les rendements déterminés dans ce cas sont reportés Figure 4.23 en fonction de la proportion d'accepteur (F8T2). Le rendement de transfert d'énergie augmente fortement avec la proportion d'accepteur (F8T2) à partir d'une valeur nulle (systèmes mono-luminophores à transfert nul), puis tend à se stabiliser. Ce comportement asymptotique est du aux temps de vie du donneur qui, pour une proportion d'accepteur importante, ne varie quasiment plus. Le rendement maximum atteint ici est de 77 %. Une tendance similaire a été obtenue pour des mélanges donneur-accepteur PFO-Fluorol 7GA en films minces avec un rendement de transfert maximum de 0.98 pour une concentration en accepteur de 5%*m.*<sup>27</sup>



**Figure 4. 23** – Rendement de transfert d'énergie entre le PFO et le F8T2 en fonction de la proportion d'accepteur (F8T2) dans les nanofils PFO:F8T2. Les rendements déterminés sont respectivement de 0.77, 0.53, 0.48, et 0.14 pour les proportions 1:1, 10:1, 100:1, et 1000:1.

## **V. Elaborations et études de nanofils coaxiaux**

Cette dernière partie est dédiée à l'élaboration et l'étude des nanofils coaxiaux à base de PFO et de F8T2. Deux systèmes coaxiaux cœur-gaine ont été préparés, à savoir PFO-F8T2 et F8T2-PFO. Cette partie suit le déroulement des parties précédentes avec dans un premier temps la présentation de la méthode de mise en forme et des caractérisations morphologiques et chimiques. Puis dans un deuxième temps, les études micro-spectroscopiques sont exposées, permettant de faire le lien entre méthode de mise en forme et propriétés. Enfin dans une dernière partie, les propriétés photophysiques de ces nanofils coaxiaux sont présentées, et comparées aux résultats obtenus sur les mélanges PFO:F8T2 préalablement discutés. L'influence de la répartition des deux polymères dans les nanostructures (mélange *versus* structure coaxiale) sur le transfert d'énergie entre le PFO et le F8T2 ainsi que sur la couleur émise est alors discutée.

### **V.1. Elaboration et caractérisations morphologiques et chimiques des nanofibres**

**Elaboration des nanofils coaxiaux par méthode d'imprégnation** – La méthode de fabrication des nanofils coaxiaux à base de PFO et de F8T2 diffère de celle utilisée dans le chapitre 3 et dans ce chapitre partie I.1. En effet, nous avons optimisé le protocole de double imprégnation mis en place au chapitre 3 afin de pouvoir mettre sous forme de nanotube le PFO et le F8T2, nécessaire à la préparation des nanofils coaxiaux.

Comme pour la partie I.1, nous avons utilisé le même lot de polymères conjugués (PFO et F8T2), solubilisés dans le tétrahydrofurane (THF pour analyse, Riedel-de Haën). De même, pour ce protocole nous avons conservé les membranes d'alumine (AAO) Whatman® utilisées dans l'intégralité de ces travaux (diamètres de pores : 200 nm, épaisseur de 60  $\mu\text{m}$ ). Le dispositif expérimental constitué d'une cellule en PTFE et de joints est présenté au chapitre 3 (Figure 3.3). Pour optimiser la réalisation des nanotubes de PFO et de F8T2, un volume plus faible (100  $\mu\text{L}$ ) d'une solution de plus faible concentration (2 mg/ml) est déposé sur la membrane d'alumine. De plus, une dépression est appliquée sur la face de la membrane AAO opposée à l'imprégnation afin de favoriser la pénétration de la solution au sein des pores. Expérimentalement, on observe clairement la solution traverser la membrane au bout de quelques secondes. L'évaporation du solvant est ici très rapide. Après la phase d'évaporation du solvant, la membrane d'alumine contenant les nanostructures est recuite à 110 °C pendant 1h sous vide primaire.

---

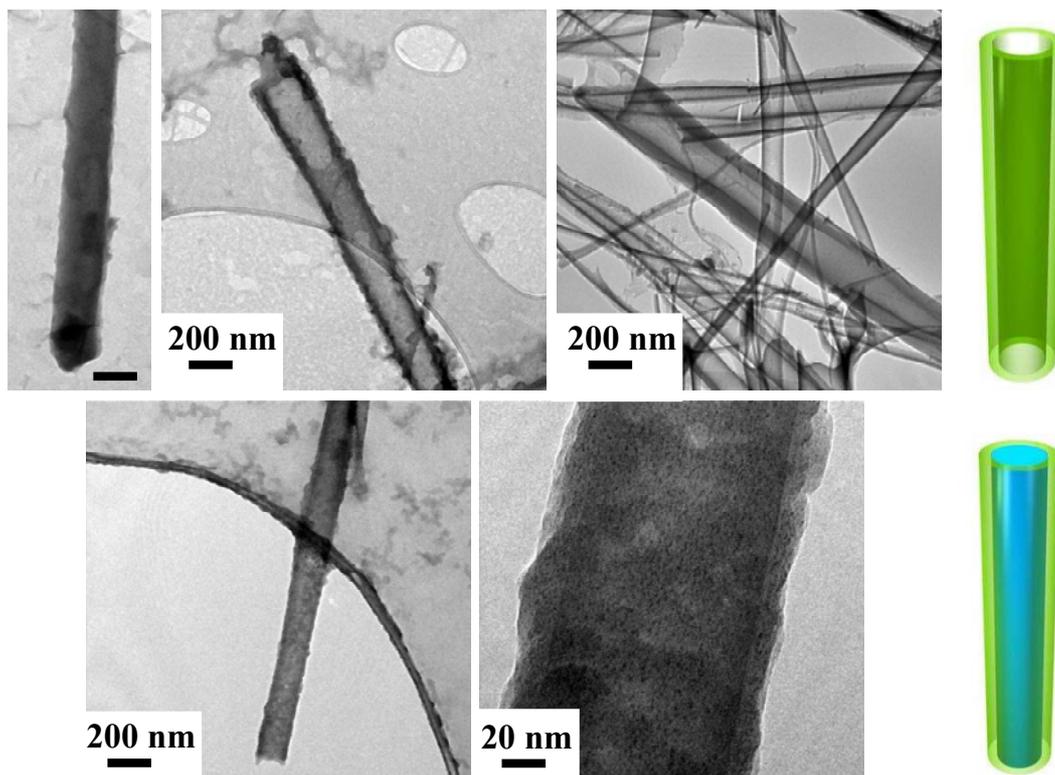
Les nanofils coaxiaux sont obtenus par une stratégie de double imprégnation, combinant deux étapes semblables à celle décrite ci-dessus. Pour la réalisation des nanofils coaxiaux cœur-gaine F8T2-PFO, la gaine de PFO est synthétisée dans une première étape puis, après recuit à 110 °C pendant 1h sous vide primaire, les nanostructures tubulaires sont remplies par la solution de F8T2. L'étape de recuit doit permettre de limiter la redissolution du PFO lors de l'imprégnation du F8T2, puisqu'ici le solvant utilisé (le THF) est commun aux deux polymères. Finalement, un protocole analogue est opéré pour la préparation des nanofils coaxiaux cœur-gaine PFO-F8T2.

Le moule d'alumine contenant les nanostructures est éliminé par attaque chimique à l'acide phosphorique concentré (25 %m.). Comme exposé dans la partie I.1, un temps d'attaque court d'environ 2 heures est opéré. Les résidus obtenus sont rincés dans de l'eau ultra-pure (typiquement pendant 1 h) puis les nanofils sont libérés et dispersés en solution aqueuse. Pour les différentes analyses sur nanofils isolés, une goutte de la dispersion des nanofils est déposée sur substrat.

**Caractérisations morphologiques et chimiques des nanofibres** - Pour les analyses MET, les différentes nanostructures dispersées en solution sont déposées sur une grille MET cuivrée couverte d'une couche poreuse de carbone. Les analyses MET ont été réalisées à l'aide d'un microscope Hitachi H9000 NAR opérant à 300 kV. Plusieurs clichés ainsi obtenus sont présentés Figure 4.24. Comme évoqué dans la partie I.1, les nanostructures de polymères conjugués présentent une faible tenue mécanique et du fait d'un temps d'attaque chimique court, la membrane d'alumine n'est pas totalement éliminée, engendrant des résidus et des nanostructures d'alumine plus ou moins importants.

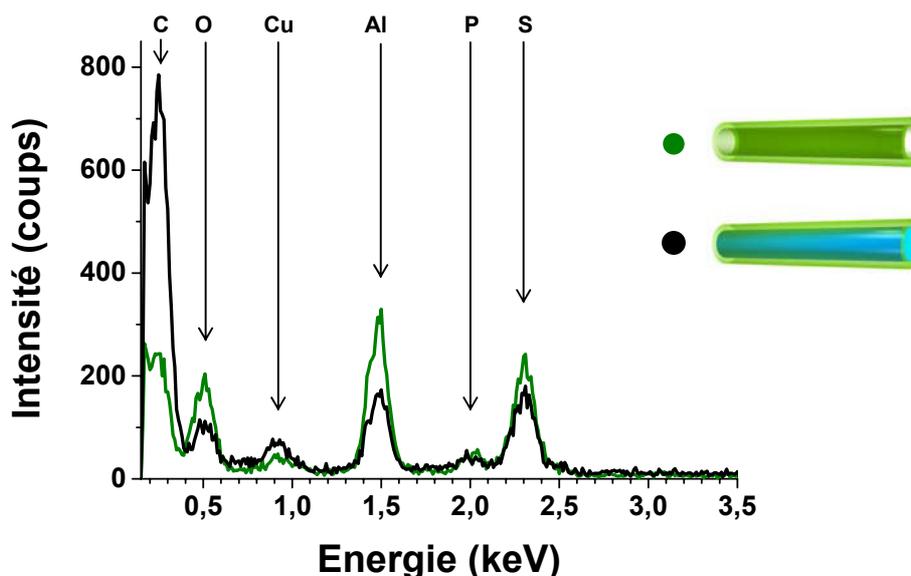
La Figure 4.24 présente une sélection de clichés MET, de nanotube de F8T2 et de nanofils coaxiaux PFO-F8T2, obtenus sur des nanostructures isolées. On retrouve des diamètres externes de 200-250 nm. Dans le cas des nanotubes de F8T2 des structures tubulaires sont observées avec des épaisseurs de paroi de ~ 10-20 nm. Pour les nanofils coaxiaux PFO-F8T2 une géométrie coaxiale peut être discernée sur un des clichés avec une épaisseur de gaine similaire à celle des nanotubes. On notera cependant que ces observations sont délicates du fait de la fragilité des nanostructures.

---



**Figure 4. 24** – Clichés MET de nanotubes isolés de F8T2 (en haut), et de nanofils coaxiaux PFO-F8T2 (en bas). Cliché en haut à gauche, échelle : 200 nm.

Pour valider la composition des nanostructures obtenues, des analyses chimiques par MET-EDX ont été menées en complément des analyses morphologiques. La Figure 4.25 présente deux spectres EDX typiques, mesurés sur un nanotube de F8T2 et sur un nanofil coaxial PFO-F8T2. L'attribution chimique des principales bandes est également reportée.<sup>14</sup> Dans cette étude les dimensions des aires sondées correspondent aux dimensions des fibres. On peut ici simplement noter que, dans les deux cas, les spectres sont typiques des matériaux organiques, avec la présence de la raie K du soufre (2.3 eV), caractéristique du F8T2. Pour valider le succès de l'élaboration des nanotubes et des nanofils coaxiaux, il s'avère nécessaire de compléter ces études morphologiques et chimiques par des études micro-spectroscopiques des évolutions le long des nanofils.



**Figure 4. 25** – Analyses chimiques par MET-EDX de nanotube de F8T2 (en vert) et de nanofils coaxiaux PFO-F8T2. Pour chaque spectre, un temps d’acquisition de 60s a été choisi.

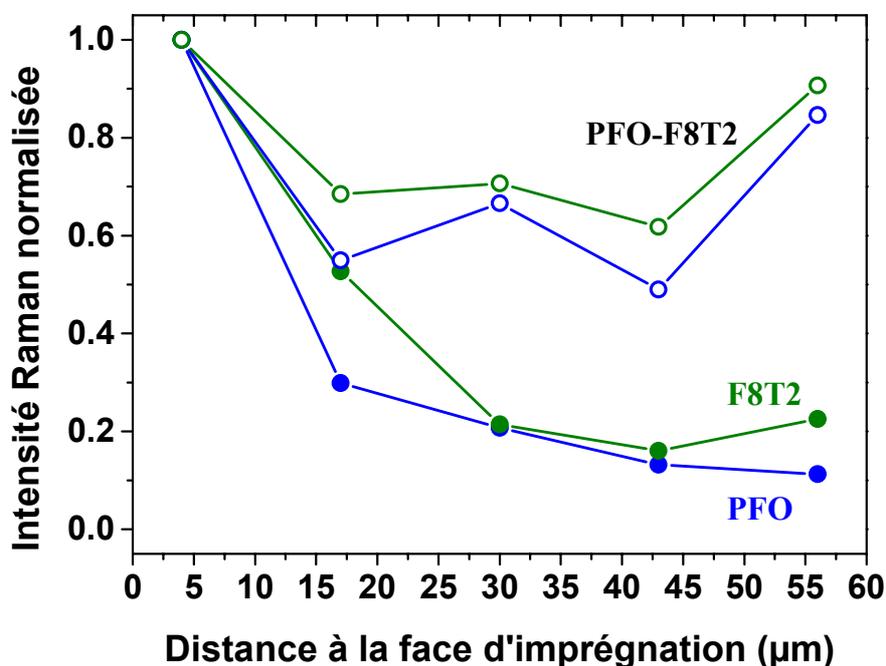
## V.2. Caractérisations micro-spectroscopiques

Cette partie est dédiée aux études des nanofils par micro-Raman et micro-photoluminescence. Ces études ont été effectuées afin (i) de confirmer par mesures micro-Raman la composition des nanofils et (ii) d’évaluer les modifications des propriétés de photoluminescence, en fonction de la proportion de chaque luminophores au sein des nanostructures, par études micro-PL. On notera que comme pour les systèmes basés sur les mélanges PFO:F8T2, on n’observe pas de film de polymères à la surface de la membrane AAO. Cette absence de film de surface est certainement due à la dépression exercée sur une des faces de la membrane lors du processus de mise en forme, forçant la pénétration de la solution dans les nanopores.

**Micro-Raman** – Comme pour la partie II.1, une étude par spectroscopie Raman ( $\lambda_{exc} = 785$  nm, 0.5 mW,  $3 \times 10$  s) a été effectuée, visant à évaluer la répartition de PFO et de F8T2 pour les nanotubes de PFO et de F8T2 ainsi que pour les nanofils coaxiaux PFO-F8T2 le long des nanopores (les mesures sur les nanostructures coaxiales F8T2-PFO n’ont pu être réalisées faute de temps). Les spectres ne sont pas reportés ici. Pour les trois systèmes étudiés, les spectres obtenus sont analogues à ceux préalablement obtenus dans la partie II.1, et l’on retrouve l’ensemble des bandes Raman caractéristiques du PFO et du F8T2 pour les nanofils coaxiaux, avec notamment la présence des deux bandes permettant de discerner ces deux polymères conjugués à 1457 (F8T2) et 1348 (PFO)  $\text{cm}^{-1}$ . On peut ainsi conclure que dans le

cas des nanofils coaxiaux PFO-F8T2, les deux polymères en solution ont bien imprégné la totalité de l'épaisseur de la membrane d'alumine.

Comme nous l'avons déjà évoqué, les conditions de synthèse affectent directement les quantités de matière déposées au sein des pores. L'évolution de la quantité de PFO et de F8T2 a été déterminée à partir des intensités Raman pour cinq spectres enregistrés le long de la tranche. La Figure 4.26 présente les intensités Raman normalisées des bandes à 1350 et 1450  $\text{cm}^{-1}$  du PFO et du F8T2 respectivement, en fonction de la position le long des nanotubes de PFO, de F8T2, et des nanofils coaxiaux PFO-F8T2. Deux tendances générales se dégagent. Dans les cas des nanotubes de PFO et de F8T2 pur, l'intensité des pics Raman caractéristiques du PFO et du F8T2 diminue depuis la face d'imprégnation jusqu'à peu près le milieu de la membrane, puis elle se stabilise. Nous retrouvons donc pour les nanotubes de PFO et de F8T2 la même diminution de matière que pour les nanotubes de PPV (chapitre 3) et les différents systèmes étudiés dans la partie II de ce chapitre, quand on s'éloigne de la face d'imprégnation. Dans le cas des nanofils coaxiaux PFO-F8T2, la décroissance des signaux Raman est beaucoup moins marquée, et les intensités normalisées sont à peu près stables autour de 0.5-0.7 dans le centre de la membrane.

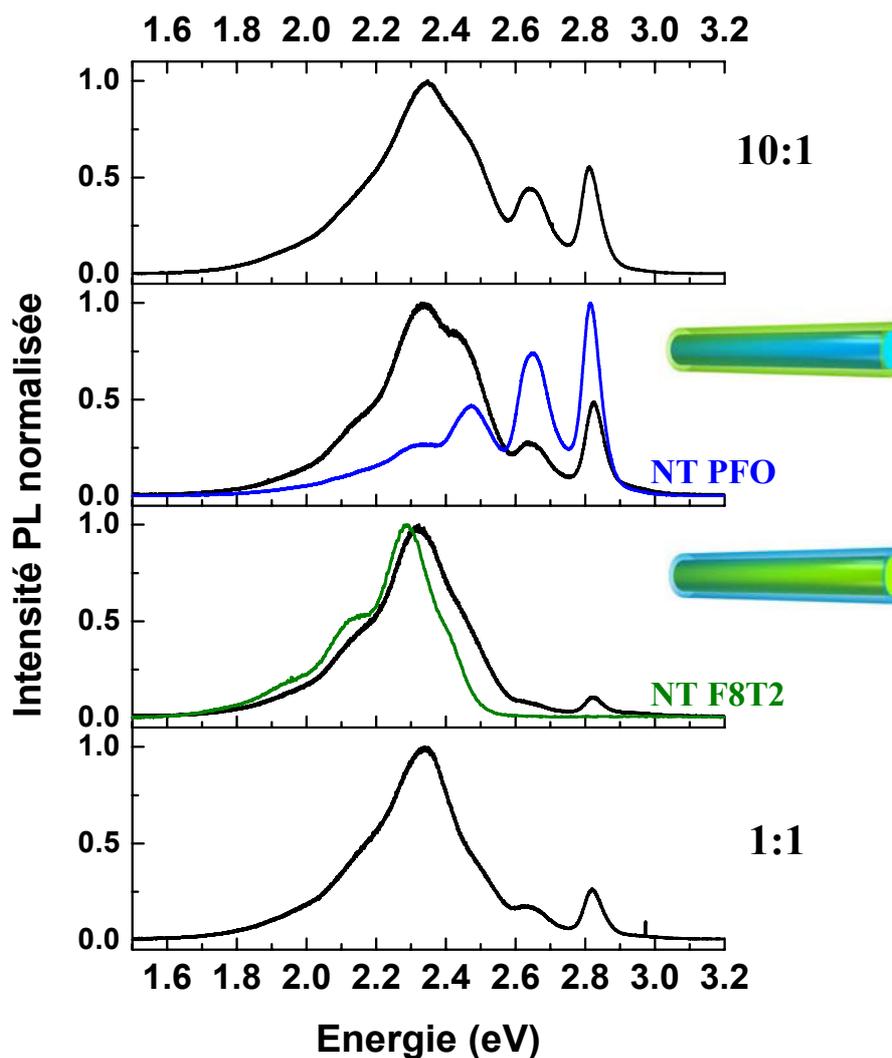


**Figure 4. 26** – Intensité micro-Raman normalisée pour les bandes attribuées au PFO (1350  $\text{cm}^{-1}$ , bleu) et au F8T2 (1450  $\text{cm}^{-1}$ , vert) en fonction de la position le long de la tranche de la membrane dans le cas des nanotubes de PFO et de F8T2 (cercles pleins) et des nanofils coaxiaux PFO-F8T2 (cercles vides).

**Micro-PL** – L'émission des nanotubes de PFO et de F8T2 ainsi que des nanofils coaxiaux PFO-F8T2 et F8T2-PFO, le long de tranches de membranes, a été étudiée par photoluminescence stationnaire ( $\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$ ,  $1.5 \mu\text{W}$ ,  $5 \times 3 \text{ s}$ ) selon un principe similaire à celui employé partie II.2 et les détails de l'étude ne sont pas présentés. La variation d'intensité des bandes de luminescence le long des nanofibres est directement corrélée aux analyses micro-Raman présentées ci-dessus.

Pour identifier un éventuel effet lié à la distribution des polymères dans les nanofibres (mélange *versus* coaxiale), nous avons reporté sur la Figure 4.27 les spectres mesurés sur réseaux de nanofils coaxiaux ainsi que ceux mesurés sur les nanofibres de mélanges PFO:F8T2 pour les proportions à 1:1 et 10:1. De même, les spectres de PL des nanotubes de PFO et de F8T2 sont également reportés. Ces différents spectres ont été mesurés sur une même position le long des nanopores et pour une même raie excitatrice (325 nm). Pour le PFO pur sous forme de nanotubes, on retrouve les bandes à 2.81, 2.65, 2.45 eV, et la bande large à 2.3 eV. La bande attribuée à la transition 0-0 pour le PFO étant ici à 2.81 eV, on retrouve le même comportement que pour les nanofibres de PFO discuté en partie II.2, à savoir une structuration des chaînes de polymère plutôt ordonnée. Pour les nanotubes de F8T2 pur, on retrouve la structure vibronique déjà mentionnée avec les bandes à 2.42, 2.29, 2.14 et 1.95 eV. Finalement pour les nanofils coaxiaux, on observe des spectres de PL proches de ceux obtenus pour certains mélanges PFO:F8T2. La comparaison de ces spectres (Figure 4.27) fait apparaître que le spectre des nanofils coaxiaux F8T2-PFO est proche du cas des nanofibres à 1:1, et que le spectre des nanofils coaxiaux PFO-F8T2 est quant à lui proche du cas à 10:1. Une discussion plus détaillée est présentée par la suite.

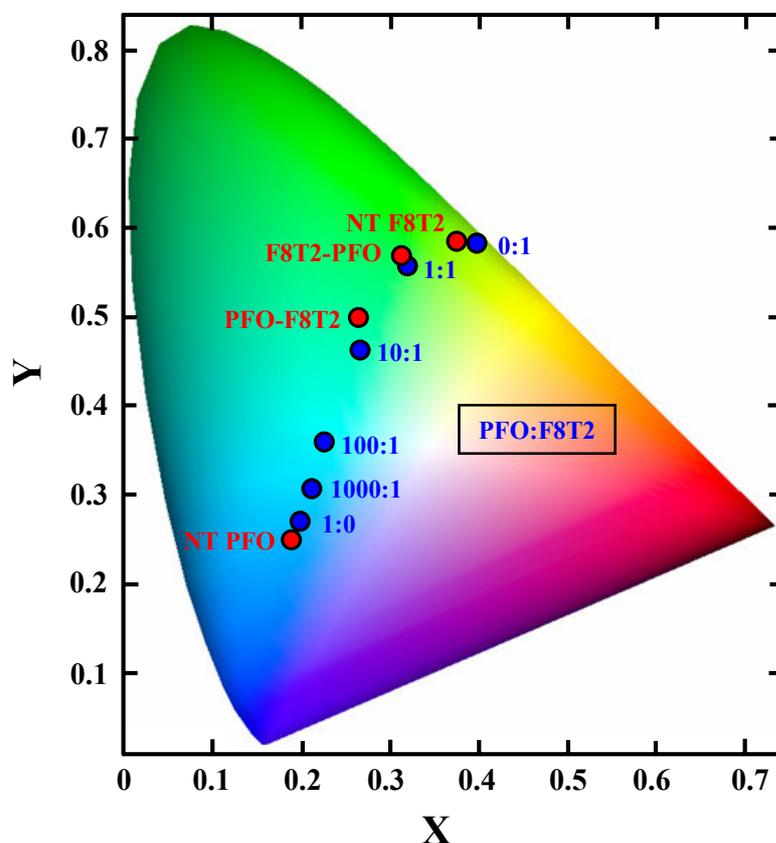
---



**Figure 4. 27** – Spectres de micro-PL ( $\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$ ,  $1.5 \mu\text{W}$ ), des réseaux de nanofils coaxiaux. Pour comparaison, les spectres des nanotubes de PFO (en bleu) et de F8T2 (en vert) ainsi que des nanofibres pour les mélanges à 1:1 et 10:1 (report des spectres de la Figure 4.14) sont reportés. Ces spectres ont été mesurés sur une même position le long des nanopores.

**Couleur des nanofils coaxiaux** – Nous comparons ici la couleur émise par les nanofils coaxiaux et les nanofibres de mélanges PFO:F8T2. Sur la Figure 4.28, nous avons reporté les coordonnées colorimétriques des nanotubes de PFO et de F8T2 ainsi que des nanofils coaxiaux F8T2-PFO et PFO-F8T2 afin de les comparer à celles des nanofibres de PFO (noté 1:0), de F8T2 (0:1) ainsi que des nanofibres de mélanges (1:1, 10:1, 100:1 et 1000:1). Ces coordonnées colorimétriques ont toutes été déterminées à partir des spectres de PL obtenus sous excitation à 325 nm (3.81 eV) et présentés Figures 4.14 et 4.27. Les coordonnées colorimétriques des nanotubes de PFO et de F8T2 sont bien comparables à celles des nanofils correspondants (resp. 1:0 et 0:1). De plus, comme nous l'avons observé à partir des analyses

micro-PL, la couleur émise par les nanofils coaxiaux F8T2-PFO est très proche de celle émise par les nanofibres à 1:1 et que la couleur émise par les nanofils coaxiaux PFO-F8T2 est quant à elle proche de celle au cas à 10:1.



**Figure 4. 28** – Diagramme de chromaticité où les coordonnées CIE<sub>xy</sub> des nanotubes de PFO et de F8T2 ainsi que des nanofils coaxiaux F8T2-PFO et PFO-F8T2 ont été reportées en rouge (d'après les spectres de la Figure 4.27). Pour comparaison, les coordonnées colorimétriques des nanofils de PFO (noté 1:0) et de F8T2 (noté 0:1) ainsi que des nanofibres de mélanges PFO:F8T2 (1:1, 10:1, 100:1, 1000:1) sont reportés en bleu (report de la Figure 4.16). Les spectres correspondant sont tous obtenus sous excitation à 325 nm.

**Discussion générale et comparaison des géométries (mélange *versus* coaxiale)** – Tout d’abord il convient de discuter la structuration de chaînes de polymère observée dans le cas des mélanges et des nanofibres (mais pas dans le cas de polymère pur sous forme de films minces). Un mécanisme probable est la formation de dimères entre chaînes de PFO et de F8T2. Le F8T2 étant un copolymère comportant des blocs bithiophènes et des blocs très similaires au PFO, la formation d’excimères peut être favorisée. Ce mécanisme peut être accentué dans le cas des nanofibres, provoqué par un alignement préférentiel des chaînes de polymère (parallèlement à l’axe des pores) provoqué par l’imprégnation puis le séchage du solvant confiné dans les nanopores. Ce phénomène a été observé dans notre équipe notamment pour le PPV, et il conviendra de le vérifier pour le PFO et le F8T2.<sup>32</sup>

Dans les mélanges, et pour une concentration donnée, nous avons observé une contribution à la photoluminescence du PFO plus importante dans le cas des nanofibres que dans le cas des films minces. Un mécanisme possible est une certaine séparation de phase entre PFO et F8T2 à l’échelle nanométrique dans le cas des mélanges. Nous rappelons que le mélange apparaît homogène à l’échelle du micromètre, taille de la micro-sonde. Mais à l’échelle locale, cette séparation peut être provoquée par exemple par une adsorption différente pour chaque polymère avec la surface d’hydroxyde d’aluminium constituant la surface des pores. Un effet induit par le séchage du fait de poids moléculaires différents pour le PFO (58200) et pour le F8T2 (> 20000) peut aussi intervenir. Pour qu’une séparation spatiale des deux polymères puisse être à l’origine de l’effet mesuré, il convient qu’un volume de PFO soit de taille suffisante pour qu’un exciton créé dans le PFO ne puisse diffuser et de recombiner avec le F8T2. Dans l’hypothèse d’une longueur de diffusion isotrope des excitons de 5 nm dans le PFO, cela conduit à un volume minimal de PFO exempt de F8T2 de taille caractéristique supérieure à 10 nm. Mettre en évidence une telle séparation est hors de portée de résolution des techniques spectroscopiques utilisées dans ce travail. La présence de ces bandes d’émission du PFO à 2,81 et 2,65 eV situées pourtant dans la bande d’absorption du F8T2 plaide également pour localiser ces zones de PFO à la surface des nanofibres, évitant ainsi le phénomène de ré-absorption par le F8T2 avant que la lumière n’atteigne le détecteur. Dans le cas des nanofils coaxiaux, nous pouvons également noter que l’élaboration effective de la géométrie coaxiale a été établie, mais un certain mélange PFO:F8T2 peut être présent au sein des nanofils coaxiaux résultant de la seconde imprégnation qui peut redissoudre partiellement le premier polymère déposé.

Dans le cas de nanofils coaxiaux, les spectres de photoluminescence montrent une émission résiduelle du PFO plus grande quand le PFO est au cœur. En s’appuyant sur les spectres et

---

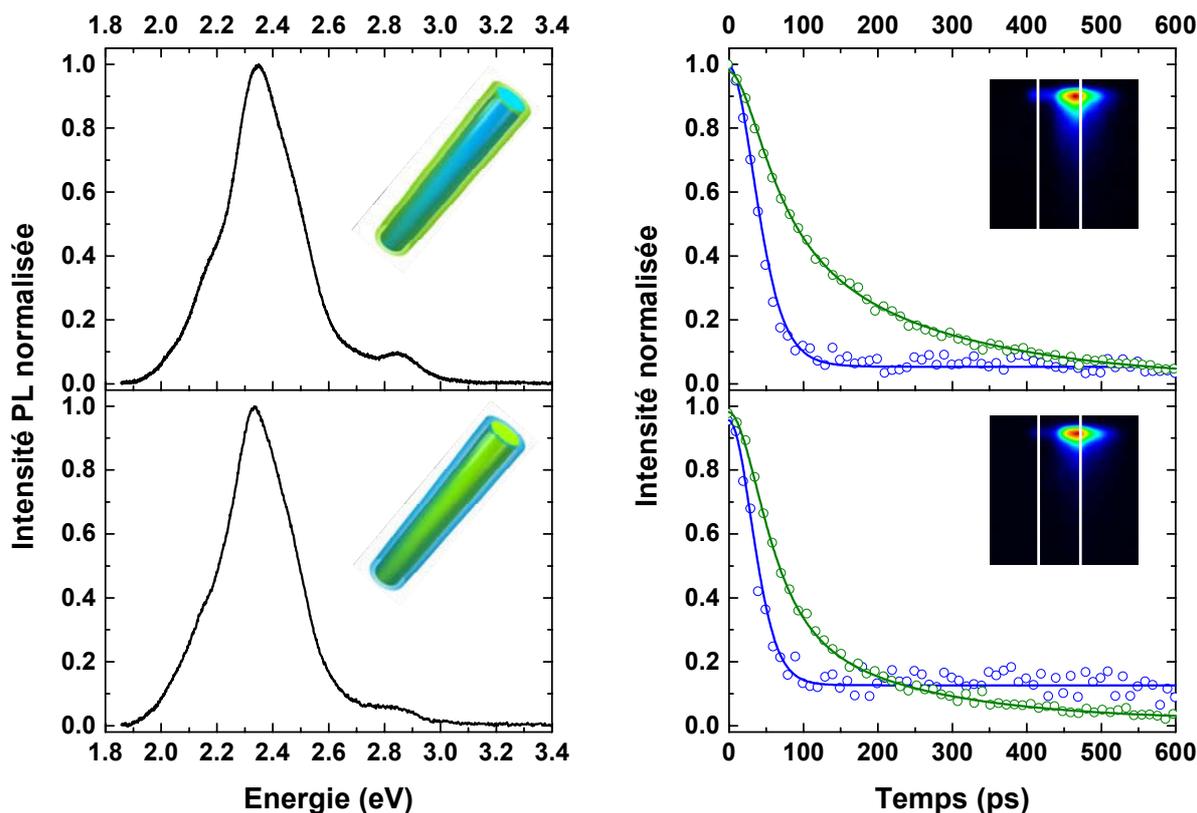
couleurs des divers mélanges, ceci peut directement s'expliquer par une plus grande proportion de PFO que de F8T2, que l'on évalue à environ 5:1. Cette hypothèse est consistante avec le fait que le volume accessible au matériau du cœur est plus important que pour la gaine, dont l'épaisseur est toujours comprise entre 10 et 30 nm d'après les études MET dans nos conditions de synthèse. Le rapport des sections du cylindre de cœur et de la couronne de gaine est égal dans les cas extrêmes à un rapport d'environ 1:1 (gaine d'épaisseur 30 nm, diamètre de 220 nm) et à 5:1 (gaine d'épaisseur 10 nm, diamètre de 220 nm). C'est typiquement la gamme de rapport PFO:F8T2 correspondant pour les mélanges. Etant donné le manque de précision sur la proportion de chaque polymère en géométrie coaxiale, il n'est pas évident de déduire de cette étude en PL stationnaire si la séparation spatiale provoque un comportement émissif différent du cas du mélange. L'étude des déclinés de PL présentée ensuite doit être à même de révéler un comportement excitonique différent entre mélanges et géométrie coaxiale.

### **V.3. Etude du transfert excitonique au sein des nanofils coaxiaux**

Dans cette dernière partie, nous allons analyser les déclinés de PL des nanofils coaxiaux. La détermination des temps de vie des états excités par les mesures de PL résolue en temps et l'évaluation du rendement de transfert dans les nanofils coaxiaux sont ainsi comparées aux résultats obtenus pour les mélanges PFO:F8T2, notamment pour les proportions à 1:1 et 10:1.

La dynamique des transferts d'énergie a été analysée en résolvant temporellement les émissions du PFO et du F8T2 dans les nanofils coaxiaux selon un principe similaire à celui employé dans la partie IV.1 de ce chapitre. La Figure 4.29 présente les spectres de PL mesurés sur les nanofils coaxiaux et les déclinés associés. Ces déclinés de PL sont obtenus en intégrant le signal sur une région spectrale d'intérêt (ROI de largeur  $\sim 4$  nm) centrée à 2.8 eV pour le PFO et à 2.3 eV pour le F8T2 et sur une plage temporelle de 1 ns. On notera que l'intensité du signal relatif au PFO est faible. Les déclinés de luminescence sont ajustés à l'aide d'une fonction monoexponentielle convoluée à l'impulsion laser pour le PFO, et par une fonction à deux exponentielles non couplées convoluée à l'impulsion laser pour le F8T2 afin de déterminer les temps de déclinés ( $\tau$ ) et les temps de déclinés moyen ( $\langle\tau\rangle$ ) respectivement pour le PFO et le F8T2 (*cf.* détails en annexe 6). Les temps de vie de luminescence sont reportés Figure 4.30.

---



**Figure 4. 29** – Spectres de photoluminescence normalisés ( $\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ nm}$ ,  $100 \mu\text{W}$ ,  $500 \text{ ms}$ ) et déclin associés des nanofils coaxiaux PFO-F8T2, en haut, et F8T2-PFO, en bas. Les mesures sont réalisées sur un tapis de nanofils déposé sur substrat de quartz. Les déclin de luminescence sont obtenus en intégrant le signal sur deux régions d'intérêts centrées sur 2.8 eV (bande du PFO, en bleu) et 2.3 eV (bande du F8T2, en vert), comme indiqué sur l'image 3D en encart (plage spectrale : 330-660 nm, intégration du signal sur une région de 4 nm, plage temporelle : 0-1 ns). Dans chaque cas, les points expérimentaux sont représentés par des cercles et les ajustements correspondants (resp. par une fonction monoexponentielle et biexponentielle pour le PFO et le F8T2) en traits pleins.

On retrouve la tendance principale décrite partie IV.1, avec une diminution des temps de vie de PL du PFO en présence de F8T2 et inversement, les temps de vie du F8T2 augmentent avec la présence de PFO. La détermination de ces temps de vie nous permet, en outre, d'évaluer le rendement de transfert d'énergie (E) au sein des nanofils coaxiaux et de les comparer à ceux obtenus dans le cas des mélanges PFO:F8T2, ce qui est exposé Figure 4.30.

	<b>1:1</b>	<b>F8T2-PFO</b>	<b>PFO-F8T2</b>	<b>10:1</b>
<b><math>\tau</math> (ps)</b> <b>(PFO)</b>	16	<b>19</b>	<b>26</b>	33
<b><math>\langle\tau\rangle</math> (ps)</b> <b>(F8T2)</b>	83	<b>117</b>	<b>169</b>	191
<b>E</b>	0.77	<b>0.72</b>	<b>0.63</b>	0.53

**Figure 4. 30** – Temps de déclin ( $\tau$ ) et temps de déclin moyen ( $\langle\tau\rangle$ ) de photoluminescence calculés respectivement pour le PFO et le F8T2 pour les deux géométries coaxiales. Les rendements de transfert d'énergie (E) sont indiqués. Les temps de déclin et les rendements de transfert relatifs aux mélanges PFO:F8T2 pour les proportions à 1:1 et 10:1 sont également reportés pour comparaison.

Sur la Figure 4.30, nous avons reporté les temps de vie de PL et les rendements de transfert d'énergie déterminés pour les deux structures coaxiales cœur-gaine, PFO-F8T2 et F8T2-PFO. Pour le calcul des rendements de transfert, nous avons pris la valeur  $\tau_D^0 = 70$  ps obtenue pour les nanofils de PFO seul (*cf.* partie IV.2). Nous avons également reporté les différentes valeurs obtenues pour les nanofils à base de mélanges PFO:F8T2 pour les proportions à 1:1 et 10:1. On retrouve bien ce que l'on avait anticipé d'après les comportements de PL stationnaire, à savoir que les nanofibres coaxiales présentent des comportements proches du cas des mélanges pour une proportion PFO:F8T2 située entre 1:1 et 10:1.

Bien qu'ici nous ne puissions aller plus loin, plusieurs mécanismes peuvent être invoqués et se retrouver en compétition dans le cas de nos systèmes bi-luminophores. Certains de ces processus photophysiques peuvent être dominants dans le cas des mélanges, et d'autres dans le cas des nanofils coaxiaux, comme reporté dans la littérature pour des systèmes multicouches.<sup>33</sup> De plus, la longueur de diffusion des excitons étend la zone d'interaction entre les polymères à une région qui peut demeurer importante suivant la longueur de dissociation excitonique. Pour nos systèmes, les mécanismes suivants peuvent être invoqués :

- Formation d'exciplexes entre le PFO et le F8T2. Dans le cas des mélanges, ces exciplexes peuvent se former dans le volume, alors que pour les nanofils coaxiaux, ces exciplexes ne peuvent se former qu'à l'interface (plus ou moins diffuse) entre cœur et gaine. Par exemple, la formation d'exciplexes a été démontrée dans le cas de films

minces à base de PFO et de MEH-PPV sous forme de mélange ou de film bicouche. Cela donne lieu à une bande d'émission à une énergie de 2.25 eV qui est caractérisée par un temps de vie relativement long dans le cas du mélange, contribution qui est d'autant plus marquée que l'épaisseur des couches est faible et donc que l'interface tient un rôle important. Ce phénomène peut être mis en évidence par des études de PL en température où la formation d'exciplexes ainsi que la migration des excitons sont réduits à basse température (ces deux phénomènes étant activés thermiquement par rapport au transfert donneur-accepteur).<sup>33</sup>

- Modification de la conformation supramoléculaire des deux polymères dans le cas d'un mélange de polymères. Ainsi, des longueurs de conjugaison plus faibles peuvent être engendrées au sein du mélange par l'enchevêtrement ou l'empilement de chaînes de polymère.<sup>33</sup>
- Les interactions de type donneur-accepteur mis en jeu peuvent être à plus longue distance par rapport au rayon de Förster et aux distances de diffusion des excitons habituellement observés.<sup>33</sup> En effet, dans le cas par exemple du système précédemment évoqué (PFO/MEH-PPV), il est reporté des interactions donneur-accepteur sur des distances de ~ 5 nm (rayon de Förster) dans le cas des mélanges et de ~ 100 nm pour le cas des bicouches en considérant un modèle d'interaction surface-surface (évoluant en  $R^{-2}$  et non plus en  $R^{-6}$  comme dans le cas de Förster).

## Conclusion

Des nanofils comportant deux luminophores, le PFO et le F8T2, au sein de différentes géométrie 1D, sous forme de mélanges ou de nanofils coaxiaux, ont été élaborés afin de moduler les comportements excitoniques et contrôler ainsi la couleur émise par la nano-source. Les deux luminophores mis en jeu ont cette fois-ci été sélectionnés du fait du fort recouvrement entre leurs bandes d'absorption et d'émission. La méthode *template* a été optimisée pour mettre en forme les nanofibres de mélanges PFO:F8T2 pour des proportions de 1:1, 10:1, 100:1, et 1000:1, ainsi que pour concevoir des nanofils coaxiaux cœur-gaine PFO-F8T2 et F8T2-PFO. Ces différents systèmes bi-luminophores sont le siège d'un transfert d'énergie de type donneur-accepteur du PFO vers le F8T2. Par des mesures de photoluminescence stationnaire, nous avons montré une forte extinction de l'émission du PFO et une forte photosensibilisation de celle du F8T2, avec certainement présence d'une contribution due à la formation d'un excimère. Nous avons également montré une amélioration de la structure supramoléculaire du PFO en présence de F8T2, ainsi que sous confinement. Par des analyses colorimétriques, nous avons montré que ce transfert d'énergie entre le PFO et le F8T2, et la formation de cet excimère sont des paramètres prépondérants qui gouvernent la couleur émise par les nanofils PFO:F8T2, la couleur d'émission pouvant varier du bleu au jaune-vert suivant la proportion relative des deux émetteurs.

Les analyses de photoluminescence résolue en temps sont venues confirmer l'importance des couplages entre les deux luminophores au sein des structures binaires, où il est clairement mis en évidence une diminution des temps de vie de PL du PFO à mesure que la proportion de F8T2 augmente, et inversement, les temps de vie du F8T2 augmentent avec l'augmentation de la proportion de PFO. Un rendement de transfert maximum de 0.77 a été déterminé dans les mélanges PFO:F8T2 pour une proportion de 1:1. Les nanofibres coaxiales présentent des comportements proches du cas des mélanges pour une proportion PFO:F8T2 située entre 1:1 et 10:1. Néanmoins, en l'état nos résultats ne nous permettent pas de conclure sur la nature précise des interactions dominantes dans chacune des géométries (mélange *versus* coaxiale). La longueur de diffusion des excitons doit intervenir plus significativement sur la dynamique des couplages dans la géométrie coaxiale par rapport au mélange où l'interaction donneur-accepteur peut agir à longue distance (jusqu'à une centaine de nanomètres). Dans le cas des mélanges, la formation d'exciplexes ainsi que la modification de la conformation supramoléculaire des polymères mis en jeu peuvent être invoquées par la forte proximité entre les deux luminophores.

---

## Bibliographie

1. Khan, A. L. T.; Sreearunothai, P.; Herz, L. M.; Banach, M. J.; Köhler, A. Morphology-Dependent Energy Transfer within Polyfluorene Thin Films. *Physical Review B* **2004**, *69*, 085201.
2. Levermore, P. A.; Jin, R.; Wang, X.; de Mello, J. C.; Bradley, D. D. C. Organic Light-Emitting Diodes Based on Poly(9,9-Dioctylfluorene-co-Bithiophene) (F8T2). *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 950-957.
3. Herz, L. M.; Phillips, R. T. Effects of Interchain Interactions, Polarization Anisotropy, and Photo-Oxidation on the Ultrafast Photoluminescence Decay from a Polyfluorene. *Physical Review B* **2000**, *61*, 13691-13697.
4. Bliznyuk, V. N.; Carter, S. A.; Scott, J. C.; Klärner, G.; Miller, R. D.; Miller, D. C. Electrical and Photoinduced Degradation of Polyfluorene Based Films and Light-Emitting Devices. *Macromolecules* **1999**, *32*, 361-369.
5. Campbell, I. H.; Crone, B. K. Efficient, Visible Organic Light-Emitting Diodes Utilizing a Single Polymer Layer Doped with Quantum Dots. *Applied Physics Letters* **2008**, *92*.
6. Yasuda, T.; Yonezawa, K.; Ito, M.; Kamioka, H.; Han, L.; Morimoto, Y. Photovoltaic Properties and Charge Dynamics in Nanophase-Separated F8T2/PCBM Blend Films. *Journal of Photopolymer Science and Technology* **2012**, *25*, 271-276.
7. O'Brien, G. A.; Quinn, A. J.; Tanner, D. A.; Redmond, G. A Single Polymer Nanowire Photodetector. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 2379-2383.
8. Moynihan, S.; Iacopino, D.; O'Carroll, D.; Lovera, P.; Redmond, G. Template Synthesis of Highly Oriented Polyfluorene Nanotube Arrays *Chemistry of Materials* **2007**, *20*, 996-1003.
9. Deirdre, O. C.; Redmond, G. Highly Anisotropic Luminescence from Poly(9,9-Dioctylfluorene) Nanowires Doped with Orientationally Ordered Beta-Phase Polymer Chains. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6501-6508.
10. Reynolds, K.; Komulainen, J.; Kivijakola, J.; Lovera, P.; Iacopino, D.; Pudas, M.; Vahakangas, J.; Roning, J.; Redmond, G. Probe Based Manipulation and Assembly of Nanowires into Organized Mesostructures. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 485301.
11. O'Carroll, D.; Iacopino, D.; Redmond, G. Luminescent Conjugated Polymer Nanowire Y-Junctions with on-Branch Molecular Anisotropy. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 1160-1165.
12. Ferreira, I.; Baptista, A. C.; Leitao, J. P.; Soares, J.; Fortunato, E.; Martins, R.; Borges, J. P. Strongly Photosensitive and Fluorescent F8T2 Electrospun Fibers. *Macromolecular Materials and Engineering* **2013**, *298*, 174-180.
13. Moynihan, S.; Iacopino, D.; O'Carroll, D.; Doyle, H.; Tanner, D. A.; Redmond, G. Emission Colour Tuning in Semiconducting Polymer Nanotubes by Energy Transfer to Organo-Lanthanide Dopants. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 2474-2479.
14. Bearden, J. A. X-Ray Wavelengths. *Reviews of Modern Physics* **1967**, *39*, 78-124.
15. Ariu, M.; Lidzey, D. G.; Bradley, D. D. C. Influence of Film Morphology on the Vibrational Spectra of Dioctyl Substituted Polyfluorene (PFO). *Synthetic Metals* **2000**, *111-112*, 607-610.
16. Gather, M. C.; Bradley, D. C. An Improved Optical Method for Determining the Order Parameter in Thin Oriented Molecular Films and Demonstration of a Highly Axial Dipole Moment for the Lowest Energy pi-pi Optical Transition in Poly(9,9-Dioctylfluorene-co-Bithiophene). *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 479-485.
17. Palacios, R.; Formentin, P.; Santos, A.; Martinez-Ferrero, E.; Ferré-Borrull, J.; Pallarès, J.; Marsal, L. F. Template-Assisted Fabrication and Characterization of Photoluminescent Polymer Nanopillars. *physica status solidi C* **8**, 2612-2616.
18. Liem, H. M.; Etchegoin, P.; Whitehead, K. S.; Bradley, D. D. C. Raman Anisotropy Measurements: An Effective Probe of Molecular Orientation in Conjugated Polymer Thin Films. *Advanced Functional Materials* **2003**, *13*, 66-72.
19. Jo, J.; Vak, D.; Noh, Y.-Y.; Kim, S.-S.; Lim, B.; Kim, D.-Y. Effect of Photo- and Thermo-Oxidative Degradation on the Performance of Hybrid Photovoltaic Cells with a Fluorene-

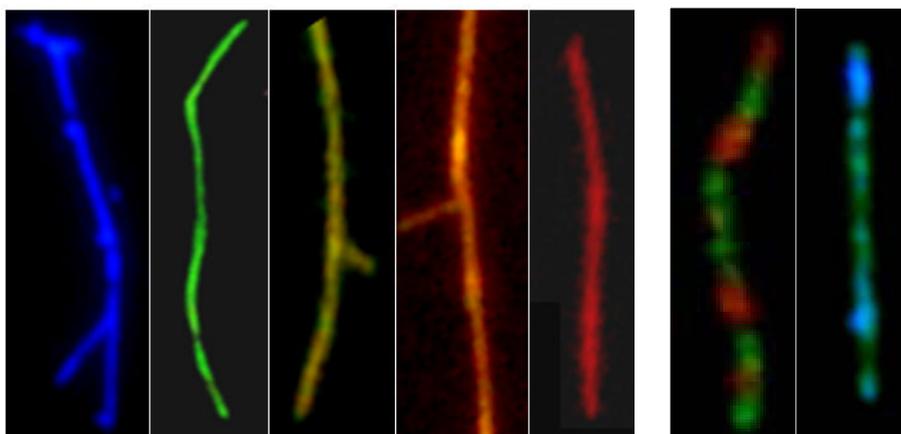
- Based Copolymer and Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 654-659.
20. Chou, C.-H.; Hsu, S.-L.; Dinakaran, K.; Chiu, M.-Y.; Wei, K.-H. Synthesis and Characterization of Luminescent Polyfluorenes Incorporating Side-Chain-Tethered Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Units. *Macromolecules* **2005**, *38*, 745-751.
  21. Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Ungar, G.; Hill, J.; Whitehead, K. S. Interplay of Physical Structure and Photophysics for a Liquid Crystalline Polyfluorene. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5810-5817.
  22. Ariu, M.; Sims, M.; Rahn, M. D.; Hill, J.; Fox, A. M.; Lidzey, D. G.; Oda, M.; Cabanillas-Gonzalez, J.; Bradley, D. D. C. Exciton Migration in Beta-Phase Poly(9,9-Dioctylfluorene). *Physical Review B* **2003**, *67*, 195333.
  23. Scherf, U.; List, E. J. W. Semiconducting Polyfluorenes - Towards Reliable Structure - Property Relationships. *Advanced Materials* **2002**, *14*, 477-487.
  24. Lupton, J. M.; Craig, M. R.; Meijer, E. W. On-Chain Defect Emission in Electroluminescent Polyfluorenes. *Applied Physics Letters* **2002**, *80*, 4489-4491.
  25. Ariu, M.; Lidzey, D. G.; Sims, M.; Cadby, A. J.; Lane, P. A.; Bradley, D. D. C. The Effect of Morphology on the Temperature-Dependent Photoluminescence Quantum Efficiency of the Conjugated Polymer Poly(9, 9-Dioctylfluorene). *Journal of Physics: Condensed Matter* **2002**, *14*, 9975.
  26. Cadby, A. J.; Dean, R.; Elliott, C.; Jones, R. A. L.; Fox, A. M.; Lidzey, D. G. Imaging the Fluorescence Decay Lifetime of a Conjugated-Polymer Blend by Using a Scanning near-Field Optical Microscope. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 107-111.
  27. Al-Asbahi, B. A.; Jumali, M. H. H.; Yap, C. C.; Flaifel, M. H.; Salleh, M. M. Photophysical Properties and Energy Transfer Mechanism of PFO/Fluorol 7GA Hybrid Thin Films. *Journal of Luminescence* **2013**, *142*, 57-65.
  28. Fung, B. K.-K.; Stryer, L. Surface Density Determination in Membranes by Fluorescence Energy Transfer. *Biochemistry* **1978**, *17*, 5241-5248.
  29. Yekta, A.; Duhamel, J.; Winnik, M. A. Dipole-Dipole Electronic Energy Transfer. Fluorescence Decay Functions for Arbitrary Distributions of Donors and Acceptors: Systems with Planar Geometry. *Chemical Physics Letters* **1995**, *235*, 119-125.
  30. Rolinski, O. J.; Birch, D. J. S. Determination of Acceptor Distribution from Fluorescence Resonance Energy Transfer: Theory and Simulation. *The Journal of Chemical Physics* **2000**, *112*, 8923-8933.
  31. Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Third ed.; Springer: 2006.
  32. Massuyeau, F.; Zhao, Y.; Mel, A.; Yaya, A.; Geschier, F.; Gautron, E.; Lefrant, S.; Mevellec, J.; Ewels, C.; Hsu, C.-S.; Faulques, E.; Wéry, J.; Duvail, J. Improved Photoconductive Properties of Composite Nanofibers Based on Aligned Conjugated Polymer and Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Research* **2013**, *6*, 1-10.
  33. Cury, L. A.; Bourdakos, K. N.; Dai, D.; Dias, F. B.; Monkman, A. P. Long Range Energy Transfer in Conjugated Polymer Sequential Bilayers. *The Journal of Chemical Physics* **2011**, *134*.
-

---

**- Conclusion -**

---

Un objectif central de cette thèse, à l'interface Matériaux et Nanophysique, a été de concevoir, élaborer et étudier des nanofils photoluminescents comme plateformes pour comprendre, contrôler et moduler la couleur d'émission de nano-sources. La diversité des systèmes étudiés est révélée par la variété des couleurs d'émission des nanofils élaborés durant ces trois ans, comme illustré dans la figure suivante.



Clichés de microscopie de fluorescence des différentes nano-architectures élaborées, incluant les morphologies coaxiales et multi-segmentées, permettant le contrôle et la modulation de la couleur d'émission.

Pour atteindre ces objectifs, le choix des luminophores a été évidemment essentiel. Parmi les luminophores les plus exploités et étudiés, on peut citer les quantum dots et les systèmes organiques (polymères  $\pi$ -conjugués, petites molécules, biomolécules). Les polymères  $\pi$ -conjugués ont naturellement été retenus ici car ils font partie d'une culture forte de l'équipe PMN à l'IMN établie depuis deux décennies. Le contrôle de la couleur par association de deux (ou plus) polymères  $\pi$ -conjugués est largement exploitée dans la littérature et pour réaliser notamment des PLEDs. Ces mêmes travaux ont montré l'importance du contrôle de leur disposition à l'échelle moléculaire pour agir sur les interactions entre luminophores. Pour notre part, notre intérêt s'est également porté sur les clusters octaédriques de molybdène de type  $[(\text{Mo}_6\text{L}_8^{\text{I}})\text{L}'^{\text{a}}_6]$  ( $\text{L}, \text{L}' = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), du fait de leurs spécificités chimiques, morphologique, de mise en œuvre, et de leurs caractéristiques photophysiques originales.

Dans une première partie, nous avons mené une étude approfondie de ces clusters sous forme de cristaux ou dispersés afin de mieux appréhender leurs propriétés photophysiques. Pour la première fois, nous avons pu déterminer expérimentalement l'ensemble des fréquences des modes de vibration de l'entité  $\text{Mo}_6\text{Br}_{14}^{2-}$  par l'analyse en Raman polarisée de monocristaux de

Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub> effectuée au Mans. Ce travail sur Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub> a pu être étendu aux composés TBA<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub> et TBA<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sub>6</sub>. Ces résultats nous ont permis de caractériser complètement ces entités d'après leurs signatures vibrationnelles et par la suite de suivre leur intégration au sein des nanofils. La confrontation des mesures de photoluminescence et des résultats de calculs *ab initio* effectués à Rennes, ont permis de proposer un mécanisme de désexcitation mettant en jeu une relaxation géométrique des états triplets excités ainsi que l'implication de plusieurs états émissifs. Nous avons également montré que leur fonctionnalisation puis l'intégration de ces clusters au sein d'une matrice organique de PMMA (jusqu'à 50 % en masse) ne modifient pas leurs propriétés intrinsèques.

Pour l'élaboration des nanofils, diverses stratégies *template* par méthode d'imprégnation ont été développées et optimisées suivant les luminophores à mettre en forme. Des stratégies de double imprégnation ont été mises en œuvre pour l'élaboration des nanofils coaxiaux. La réalisation effective de ces nanofils coaxiaux a été démontrée par des études morphologiques et de composition chimique, à l'aide des techniques de microscopie électronique et de microspectroscopie Raman. Les techniques de micro-spectrométrie ont, en outre, permis de mettre en évidence la relation entre méthode de mise en forme et propriétés par des études systématiques le long des nanofils. On a ainsi montré une modulation de la couleur d'émission à l'échelle nanométrique, *i.e.* le long des nanofils, en lien étroit avec la proportion de matériau effectivement déposé.

Deux systèmes 1D bi-luminophores ont été conçus de manière à sonder et contrôler les interactions entre différents types de luminophores et ainsi moduler la couleur d'émission.

- Pour le premier nano-système, l'objectif était de contrôler la couleur d'émission dans une démarche originale visant à éviter les couplages entre chaque type de luminophore. Pour cela, nous avons synthétisé avec succès des nanofils coaxiaux comportant une gaine de PPV, un émetteur vert fluorescent, et un cœur comportant les clusters [Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>F<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, émetteurs rouges phosphorescents, dispersés dans une matrice isolante et transparente de PMMA. L'absence de recouvrement entre leurs bandes d'absorption et d'émission a permis la séparation spectrale. Nous avons établi l'absence de couplage significatif entre les deux émetteurs par une étude approfondie de spectroscopie de photoluminescence. Ainsi, l'analyse des spectres de photoluminescence par un modèle phénoménologique a montré que l'émission des nanofils coaxiaux se décompose simplement par une combinaison additive des spectres de chaque type de luminophore, pondérés par leurs proportions relatives vert:rouge de 1:2 à 1:5. Les analyses

de photoluminescence résolue en temps sont venues confirmer que les couplages entre luminophores sont négligeables au sein des nanofils coaxiaux, avec les mêmes temps de déclin dans le cas des nanofils mono- et bi-luminophores. Cette stratégie permet donc d'anticiper la couleur émise par les nanofils coaxiaux en interpolant les coordonnées colorimétriques de chacun des luminophores. Contrairement aux systèmes de type donneur-accepteur où des proportions supérieures à 100 :1 sont courantes, la proportion équilibrée entre chaque type de luminophore est ici un atout important pour moduler la couleur avec une grande latitude, sans se heurter à une contrainte de mise en forme (solubilité, dispersabilité,...) qui peut intervenir dans les systèmes donneur-accepteur. De plus, l'absence de ré-absorption et autres transfert d'énergie ou de charge est favorable à l'obtention de nano-objets très lumineux. La stabilité de l'émission de ces nanofils est une caractéristique qu'il conviendra toutefois d'améliorer.

- Dans le second nano-système, une stratégie opposée a été mise en œuvre. Les deux luminophores organiques que sont le PFO (émetteur bleu) et le F8T2 (émetteur vert) ont été sélectionnés du fait du fort recouvrement entre leurs bandes d'absorption et d'émission. Lors d'un mélange des deux polymères, ce système est alors le siège d'un transfert d'énergie de type donneur-accepteur, comme cela a été établi dans de précédentes études. Dans ce travail, pour des proportions relatives PFO:F8T2 allant de 1:1 à 1000:1, nous avons mis en évidence une très forte extinction de l'émission du PFO et une forte photosensibilisation de celle du F8T2. Par des analyses colorimétriques, nous avons montré que ce transfert d'énergie entre le PFO et le F8T2 est un paramètre prépondérant qui gouverne la couleur émise par les nanofils PFO:F8T2. La couleur d'émission peut varier du bleu au jaune-vert suivant la proportion des deux émetteurs. Les mesures de photoluminescence stationnaire ont également montré une amélioration de la structure supramoléculaire du PFO en présence de F8T2 ainsi que sous confinement. Les analyses de photoluminescence résolue en temps sont venues confirmer l'importance des couplages entre les deux luminophores au sein des structures binaires. Un rendement de transfert maximum de 0.77 a été déterminé dans les mélanges PFO:F8T2 pour une proportion de 1:1. Les nanofibres coaxiales présentent des comportements proches du cas des mélanges pour une proportion PFO:F8T2 située entre 1:1 et 10:1. Néanmoins, nous ne pouvons pas conclure sur la nature précise des interactions qui dominent dans chacune des géométries (mélange *versus* coaxiale). La longueur de diffusion des excitons doit intervenir plus significativement sur la dynamique des couplages dans la géométrie coaxiale par rapport au mélange où l'interaction donneur-accepteur peut agir à plus longue distance (jusqu'à une centaine de nanomètres). Dans le cas des mélanges, la formation d'exciplexe ainsi que la

modification éventuelle de la conformation supramoléculaire des polymères mis en jeu, peuvent être invoquées par la forte proximité entre les deux luminophores.

Au cours de cette thèse, nous avons exploré de nouvelles voies pour produire des nano-sources unidimensionnelles de couleur contrôlée par des procédés en solution, à travers le choix inhabituel des luminophores et le contrôle spatial à la nano-échelle. D'un point de vue fondamental, nos systèmes se présentent comme des architectures modèles, véritables plateformes photophysiques, vouées à la compréhension des différents mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs types de luminophores aussi bien organiques qu'inorganiques. Ces systèmes présentent une grande versatilité pour le contrôle de la couleur, ce qui constitue un des défis actuels. Des systèmes s'inspirant de ceux étudiés ici pourraient être exploités comme marqueurs ou comme détecteurs. Leur intégration au sein de dispositifs optoélectroniques constitue une perspective très excitante.

---

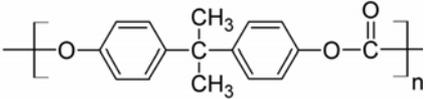
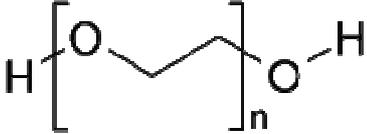
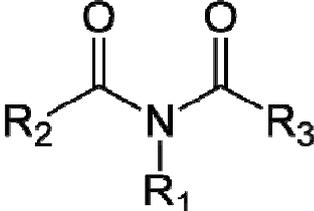
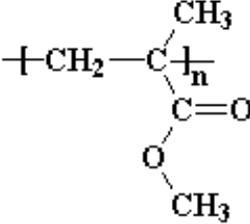
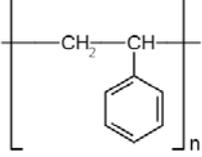
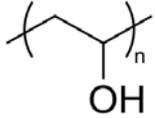
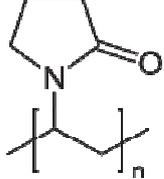


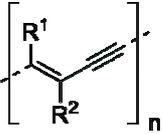
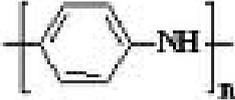
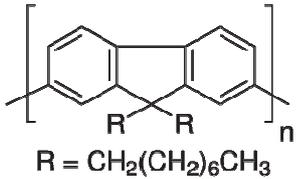
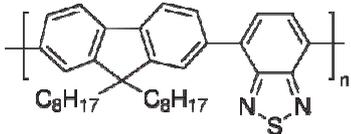
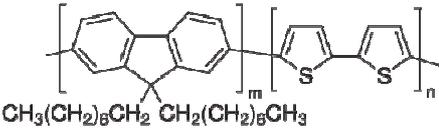
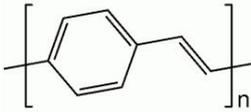
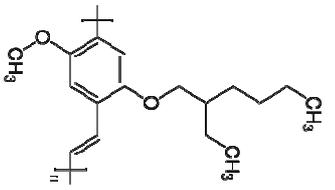
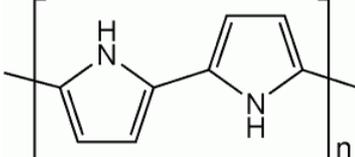
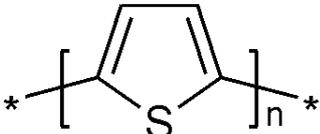
---

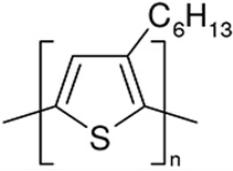
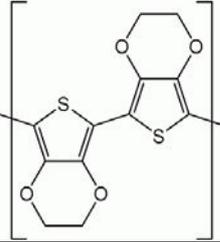
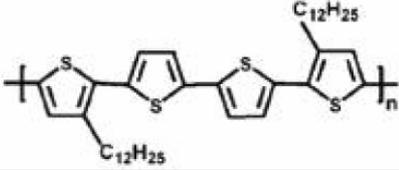
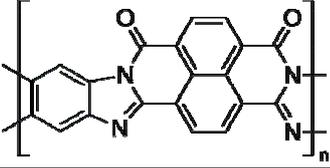
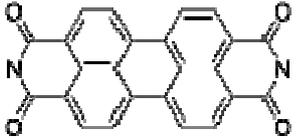
**- Annexe 1 -**

**Liste des principaux polymères**

---

Abréviation	Nom d'usage (anglais)	Formule chimique
PC	polycarbonate	
PEO (ou PEG suivant le poids moléculaire)	polyethylene oxide (polyethylene glycol)	
PI	polyimide	
PMMA	polymethyl methacrylate	
PS	polystyrene	
PVA	polyvinyl alcohol	
PVP	polyvinylpyrrolidone	

PA	polyacetylene	
PDA	polydiacetylene	
PAni	polyaniline	
PFO (polyfluorene)	Poly(9,9-di- <i>n</i> -octylfluorenyl-2,7-diyl)	
F8BT	Poly[(9,9-di- <i>n</i> -octylfluorenyl 2,7-diyl)- <i>alt</i> (benzo[2,1,3]thiadiazol-4,8-diyl)]	
F8T2	Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)- <i>co</i> -bithiophene]	
PPV	Poly( <i>p</i> -phenylene vinylene)	
MEHPPV	poly[2-méthoxy-5-(2-éthylhexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène]	
PPy	polypyrrole	
PT	polythiophene	

<b>P3AT</b>	<p align="center"><b>Poly(3-alkylthiophène)</b></p> <p>poly(3-methylthiophene) P3MT  poly(3-butylthiophene) P3BT  poly(3-hexylthiophene) P3HT  poly(3-octylthiophene) P3OT  etc...</p>	(voir exemple P3HT)
<b>P3HT</b>	Poly(3-hexylthiophène)	
<b>PEDOT</b>	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)	
<b>PQT</b>	poly(3,3'''-didodecyl quaterthiophene)	
<b>BBL</b>	Poly(benzimidazobenzophenanthroline)	
<b>PDI</b>	<b>perylene-3,9,10,16-tetracarboxylic diimide</b>	

---

**- Annexe 2 -**

**Structure cristalline et symétrie des  
modes de vibration du composé  
 $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$**

---

**Structure cristalline de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  et  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_{14}$**  - Le composé  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  cristallise dans le groupe d'espace  $P\bar{3}1c \equiv D_{3d}^2$ . Contrairement au composé décrit référence<sup>1</sup>, les cristaux de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  que nous avons étudiés au cours de cette thèse étaient ordonnés et avec la même structure que  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_{14}$  (S. Cordier, communication privée). Le dénombrement des modes ci-dessous est effectué dans ce cadre.

$\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$				$\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_{14}$			
Atome	Site	Sym.	Taux d'occupation	Atome	Site	Sym.	Taux d'occupation
Mo	12i	$C_1$	1	Mo	12i	$C_1$	1
Br1	4f	$C_3$	1	I1	4f	$C_3$	1
Br2	12i	$C_1$	1	I2	12i	$C_1$	1
Br3	12i	$C_1$	1	I3	12i	$C_1$	1
Cs1	2c	$D_3$	0.919	Cs1	2c	$D_3$	1
Cs2	4e	$C_3$	0.5	Cs2	2b	$S_6$	1
Cs3	2a	$D_3$	0.117				

**Tableau A. 1** - Coordonnées des positions atomiques de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  et  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_{14}$ .

**Dénombrements des modes de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$**  – Comme précisé ci-dessus, le dénombrement des modes de vibration dans le cristal est fait sur la base de la structure ordonnée. En utilisant les tables de Rousseau, Bauman et Porto,<sup>2</sup> on obtient les résultats reportés dans le tableau ci-dessous.

Atome	Site	Symétrie	
Mo	12i	C <sub>1</sub>	$3A_{1g} \oplus 3A_{1u} \oplus 3A_{2g} \oplus 3A_{2u} \oplus 6E_g \oplus 6E_u$
Br1	4f	C <sub>3</sub>	$1A_{1g} \oplus 1A_{1u} \oplus 1A_{2g} \oplus 1A_{2u} \oplus 2E_g \oplus 2E_u$
Br2	12i	C <sub>1</sub>	$3A_{1g} \oplus 3A_{1u} \oplus 3A_{2g} \oplus 3A_{2u} \oplus 6E_g \oplus 6E_u$
Br3	12i	C <sub>1</sub>	$3A_{1g} \oplus 3A_{1u} \oplus 3A_{2g} \oplus 3A_{2u} \oplus 6E_g \oplus 6E_u$
Cs1	2c	D <sub>3</sub>	$1A_{2g} \oplus 1A_{2u} \oplus 1E_g \oplus 1E_u$
Cs2	2b	S <sub>6</sub>	$1A_{1u} \oplus 1A_{2u} \oplus 2E_u$
<b>Total</b>			$10A_{1g} \oplus 11A_{1u} \oplus 11A_{2g} \oplus 12A_{2u} \oplus 21E_g \oplus 23E_u$
<b>Acoustiques</b>			$1A_{2u} \oplus 1E_u$
<b>Optiques</b>			$10A_{1g} \oplus 11A_{1u} \oplus 11A_{2g} \oplus 11A_{2u} \oplus 21E_g \oplus 22E_u$

**Tableau A. 2** - Modes de vibrations de Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>.

**Composition isotopique du molybdène et du brome** – Bien que les cristaux du Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub> étudié soient ordonnés, on doit noter que le molybdène naturel est un mélange de plusieurs isotopes stables comme indiqué dans le tableau ci-dessous.

<sup>92</sup> Mo	<sup>94</sup> Mo	<sup>95</sup> Mo	<sup>96</sup> Mo	<sup>97</sup> Mo	<sup>98</sup> Mo	<sup>100</sup> Mo
14.84 %	9.25 %	15.92 %	16.68 %	9.55 %	24.13 %	9.63 %

Il en résulte que la variation relative de masse du molybdène, de l'ordre de 8%, peut induire des variations de fréquence de l'ordre de 4%, soit plus de 10 cm<sup>-1</sup> pour des fréquences de l'ordre de 300 cm<sup>-1</sup> qui ne mettraient en jeu que cet atome. Cet effet a été démontré par Bublitz et Preetz à l'issue d'études de composés isotopiquement purs constitués de <sup>92</sup>Mo et <sup>100</sup>Mo.<sup>3</sup>

De même le brome est composé de deux isotopes : <sup>79</sup>Br et <sup>81</sup>Br. La variation relative de masse est toutefois beaucoup plus faible, les élargissements de raies susceptibles d'être induits devraient être moins importants que dans le cas de vibration mettant en jeu le molybdène.

## Références

1. Kirakci, K.; Cordier, S.; Perrin, C. Synthesis and Characterization of  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{X}_{14}$  (X = Br or I) Hexamolybdenum Cluster Halides: Efficient  $\text{Mo}_6$  Cluster Precursors for Solution Chemistry Syntheses. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2005**, *631*, 411-416.
2. Rousseau, D. L.; Bauman, R. P.; Porto, S. P. S. Normal Mode Determination in Crystals. *Journal of Raman Spectroscopy* **1981**, *10*, 253-290.
3. Bublitz, D.; Preetz, W. Schwingungsspektren Und Normalkoordinatenanalysen Der  $^{92}\text{Mo}$ -,  $^{100}\text{Mo}$ -,  $^{35}\text{Cl}$ - Und  $^{37}\text{Cl}$ -Isotopomeren Der Clusteranionen  $[(\text{Mo}_6\text{X}_8^i)\text{Y}_6^a]^{2-}$ ;  $\text{X}^i = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{Y}^a = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1996**, *622*, 1107-1117.

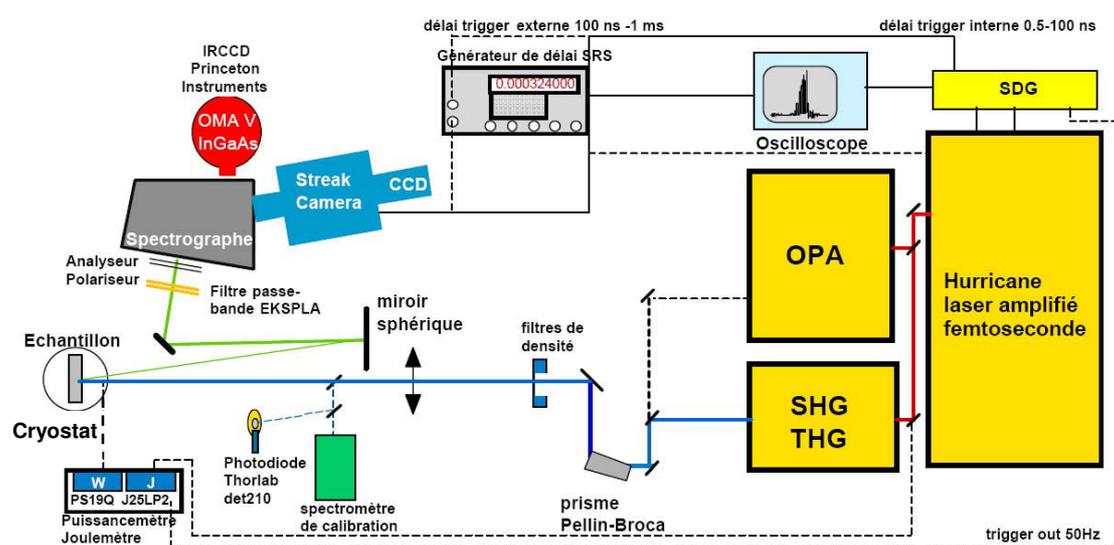
---

**- Annexe 3 -**

**Montage expérimental de  
spectroscopie de photoluminescence  
résolue en temps**

---

Etudier les cinétiques des états excités est d'un très grand intérêt pour comprendre les phénomènes photophysiques, photochimiques ou photobiologiques. Le principe physique mis en jeu est le même que pour la PL stationnaire. Mais, dans ce cas, la source qui photogénère les espèces est un laser pulsé avec des largeurs d'impulsion aussi petites que 50-100 fs. La résolution en temps de la luminescence dépend du système de détection temporelle mis en œuvre. Dans notre cas, nous avons utilisé une caméra à balayage de fente (*streak camera*), qui permet des résolutions de l'ordre de quelques picosecondes. Les temps de vie déduits de ces expériences sont très importants car ils déterminent les durées disponibles aux espèces photogénérées pour interagir avec d'autres espèces ou pour diffuser dans le milieu. De plus, les profils temporels donnent des informations sur la nature des espèces, leur migration...



**Figure A.1** – Schéma du montage expérimental de photoluminescence résolue en temps.

La Figure A.1 présente le dispositif de PL résolue en temps utilisé durant cette thèse. L'excitation consiste en un faisceau laser primaire de longueur d'onde  $\lambda = 800$  nm obtenue par un système Hurracane X (Spectra-Physics). Les impulsions obtenues ont une durée de 100 fs, avec une cadence de 1 kHz. Chaque impulsion possède une énergie de 1mJ, ce qui équivaut donc à une puissance d'1 W par période. Le faisceau passe ensuite par un générateur de seconde et troisième harmonique qui permet de doubler et de tripler la fréquence du laser initial et d'obtenir deux longueur d'ondes supplémentaires d'excitation :  $\lambda/2 = 400$  nm,  $\lambda/3 = 267$  nm. La puissance du laser est contrôlée à l'aide de filtres de densité afin d'éviter la dégradation des échantillons. Le signal de luminescence est spectralement résolu par un spectromètre Oriel MS260i (réseau de 600 traits/mm). Après résolution spectrale, le signal est résolu temporellement en utilisant une caméra à balayage de fente (*streak camera*)

(Hamamatsu C7700), couplée à une caméra CCD (ORCAII) qui permet d'acquérir numériquement les images en trois dimensions (temps, longueur d'onde, et intensité). Les spectres et cinétiques présentés dans cette thèse proviennent de régions d'intérêt (ROI) sélectionnées sur les images, cette ROI pouvant correspondre à la totalité de l'image. On notera finalement que ce montage ne dispose pas de microscope optique (la taille du spot laser est estimée à environ  $\sim 500 \mu\text{m}$ ), les analyses étant faite sur des échantillons macroscopiques. Ce montage se compose des éléments suivants :

- Chaîne laser Hurricane Spectra-Physics comprenant :

(i) un oscillateur femtoseconde MaiTai Ti:saphir cadencé à 80 Mhz, 100 fs, accordable  $\lambda = 750\text{-}850 \text{ nm}$ ,  $P_{\text{moyenne}} = 700 \text{ mW}$ , tempéré à  $21^\circ\text{C}$  par chiller,

(ii) un amplificateur régénératif Ti:saphir cadencé de 1 kHz à 1 Hz, 100 fs  $P_{\text{moyenne}} = 1 \text{ W}$ , diamètre de faisceau 6 mm, tempéré à  $20^\circ\text{C}$  par *chiller*.

- Amplificateur paramétrique optique (OPA) accordable de 300 nm - 3  $\mu\text{m}$ , énergie de 2.1-75  $\mu\text{J}$ .

- Module pour génération de seconde et troisième harmoniques (SHG/THG)  $\lambda/2$  et  $\lambda/3$ .

- Générateur de délai synchronisé interne (SDG) pour la gamme 500 ps-100 ns.

- Générateur de délai externe (Stanford Research Systems) pour la gamme 100 ns-1 ms.

- Contrôleur Moletron puissance-mètre et Joule-mètre (sur faisceau défocalisé) équipé de deux sondes PS19Q (puissance moyenne reçue) et J26LP2 (énergie/impulsion reçue).

- Oscilloscope Lecroy 1GHz.

- Spectrographe imageur Oriel MS200i avec réseau de 600 traits/mm.

- Caméra à balayage de fente Hamamatsu C7700, gamme de 500 ps à 1 ms couplée à une caméra CCD OrcaII refroidie par effet Peltier à  $-60^\circ\text{C}$ , pilotée par programme HPD-TA.

- Détecteur CCD InGaAs proche infrarouge Princeton Instruments OMAV 800 nm-1.6  $\mu\text{m}$  refroidi à l'azote liquide pour mesure de PL stationnaire infrarouge.

- Photodiode Thorlab det210.

- Spectromètre de calibration fibré Getspec.

- Éléments optiques: prisme de Pellin-Broca pour séparer les raies laser excitatrices en sortie d'OPA ou du SHG/THG ; filtres de densité optique pour faire varier la fluence reçue par l'échantillon ; filtres passe-bande EKSPLA pour empêcher les raies laser de rentrer dans les détecteurs ; lentille de focalisation sur échantillon ; miroir sphérique collecteur de photoluminescence (diamètre 50 mm, CS 400mm) ; miroir de renvoi vers le spectrographe.



---

**- Annexe 4 -**

**Modèle utilisé pour les  
décompositions de spectre d'émission  
et pour simuler les déclins de  
photoluminescence**

---

**Décompositions de spectres d'émission** – Durant cette thèse, les décompositions des spectres de PL ont été réalisées en utilisant des profils de Voigt, fonction standard pour l'analyse de signaux photophysiques.<sup>1-4</sup> Ce profil composé des fonctions gaussienne et lorentzienne permet de prendre en compte deux mécanismes entraînant un élargissement des bandes de luminescence que sont l'élargissement Doppler et l'élargissement naturel découlant du principe d'incertitude. Chaque profil normalisé peut être considéré comme une fonction de distribution, le profil gaussien étant équivalent à une distribution Gaussienne ou normale, et le profil Lorentzien étant équivalent à une distribution de Lorentz ou de Cauchy. Le profil de Voigt se présente ainsi comme la convolution de profils Gaussien et Lorentzien, suivant la fonction :

$$y = y_0 + A \frac{2 \ln 2}{\pi^{3/2}} \frac{W_L}{W_G^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{(\sqrt{\ln 2} \frac{W_L}{W_G})^2 + (\sqrt{4 \ln 2} \frac{x - x_c}{W_G} - t)^2} dt$$

En pratique, lors de la décomposition d'un spectre d'émission, une bande est définie selon cinq paramètres qu'il convient d'ajuster :  $y_0$  = offset,  $x_c$  = position,  $A$  = aire sous la courbe,  $W_G$  = largeur de la contribution Gaussienne et  $W_L$  = largeur de la contribution Lorentzienne. La qualité d'une décomposition est évaluée par le facteur de qualité  $R^2$  et le résidu.

**Simulation des déclin de photoluminescence** - Les états photo-excités peuvent se recombiner en suivant deux processus en compétition : le processus radiatif, pour lequel le retour à l'état fondamental s'accompagne d'une émission lumineuse et le processus non radiatif qui n'engendre pas de luminescence. L'efficacité de luminescence est donc déterminée par la proportion relative des deux processus. Plus le temps nécessaire pour recombiner les espèces photogénérées via le canal non radiatif est faible devant celui requis par le canal radiatif, plus le déclin de luminescence est rapide. Pour simplifier le modèle, on suppose un seul type d'espèces excitées qui n'interagissent pas entre elles (processus de déclin « monomoléculaire »). Dès lors, on peut décrire les taux de déclin radiatifs et non radiatifs à l'aide des constantes  $k_r$  et  $k_{nr}$ , respectivement.<sup>5,6</sup>

Le taux de déclin de  $N$  excitations engendrées par une impulsion courte de lumière est alors :

$$\frac{dN}{dt} = -(k_r + k_{nr}) \cdot N$$

Le déclin de luminescence est exponentiel avec une constante de temps  $\tau$  défini de la manière suivante :

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}}$$

En considérant que la totalité des photons absorbés génère une espèce émissive, le rendement quantique  $\Phi$ , défini comme la fraction d'espèces photogénérées émettant radiativement est :

$$\Phi = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = \frac{\tau}{\tau_r}$$

avec  $\tau_r = 1/k_r$  durée de vie naturelle radiative. Plus précisément, c'est le temps de vie qu'aurait la luminescence en l'absence de canal non radiatif, c'est-à-dire avec  $k_{nr} = 0$ . La détermination du rendement quantique et du temps de vie des espèces permet donc de calculer les temps de vie naturel radiatif et non radiatif  $\tau_r$  et  $\tau_{nr}$ .

Durant cette thèse, les déclins ont été reproduits en utilisant des fonctions exponentielles convoluées à l'impulsion laser. Suivant le nombre de populations excitées, les déclins peuvent être simulés par une fonction monoexponentielle, biexponentielle (couplée ou non),... Ainsi, la cinétique des déclins est bien reproduite à l'aide de fonctions exponentielles convoluées à une impulsion laser  $G(t)$  de la manière suivante :

$$\frac{dn_i}{dt} = G(t) - k_i n_i$$

$n_i$  sont les populations excitées et  $k_i (= 1/\tau_i)$  les taux de déclin pour chaque espèce.

La réponse laser  $G(t)$  est une fonction gaussienne de largeur  $\sigma$  et dont le maximum d'intensité  $I$  est situé en  $t_0$ . Son expression est :

$$G(t) = \frac{I}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(t-t_0)^2}{2\sigma^2}\right]$$

La population totale d'espèces excitées est donnée par  $n_i = \sum A_i \cdot n_i$  où les coefficients  $A_i$  sont proportionnels à l'intensité de photoluminescence de chaque population (facteurs pré-exponentiels).

Il est également intéressant de définir le temps de déclin moyen pour obtenir une tendance des temps de migration des espèces :

$$\tau_{moy} = \frac{\sum A_i \tau_i^2}{\sum A_i \tau_i}$$

Pour plus de clarté, les poids  $P_i$  sont donnés en pourcentage relatif pour chaque population  $n_i$  qui contribue au temps de déclin selon :

$$P_i(\%) = \frac{A_i \cdot \tau_i}{\sum A_i \cdot \tau_i} \cdot 100$$

A partir de ces considérations, il est possible de déterminer les temps de vie radiatifs et non radiatifs de la manière suivante :

$$\tau_r = \frac{\tau_{moy}}{\Phi} \quad \text{et} \quad \tau_{nr} = \frac{\tau_{moy}}{(1 - \Phi)}$$

## Références

1. Kessler, B.; Bringer, A.; Cramm, S.; Schlebusch, C.; Eberhardt, W.; Suzuki, S.; Achiba, Y.; Esch, F.; Barnaba, M.; Cocco, D. Evidence for Incomplete Charge Transfer and La-Derived States in the Valence Bands of Endohedrally Doped La@C82. *Physical Review Letters* **1997**, *79*, 2289-2292.
2. Wargnier, R.; Baranov, A. V.; Maslov, V. G.; Stsiapura, V.; Artemyev, M.; Pluot, M.; Sukhanova, A.; Nabiev, I. Energy Transfer in Aqueous Solutions of Oppositely Charged Cdse/Zns Core/Shell Quantum Dots and in Quantum Dot-Nanogold Assemblies. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 451-457.
3. Di Rocco, H. O.; Iriarte, D. I.; Pomarico, J. General Expression for the Voigt Function That Is of Special Interest for Applied Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* **2001**, *55*, 822-826.
4. Di Rocco, H. O. The Exact Expression of the Voigt Profile Function. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **2005**, *92*, 231-237.
5. Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Third ed.; Springer: 2006.
6. Valeur, B., *Molecular Fluorescence, Principles and Applications*. 1st ed.; Wiley-VCH: 2002.

---

**- Annexe 5 -**

**Tableaux des valeurs obtenues à partir des décompositions et des ajustements des courbes spectrales et temporelles de quelques composés à clusters octaédriques de molybdène**

---

$$\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$$

T (K)	RT	200	150	100	50
Max. Exp. (nm)	708	733	763	776	781
Max. 1 (nm)	709.4	731.2	754.5	765.5	769.0
Max. 2 (nm)	804.2	809.3	815.5	818.4	819.2
FWHM 1 (nm)	140.9	131.0	116.7	95.2	88.7
FWHM 2 (nm)	62.8	41.1	77.7	22.2	71.1
R <sup>2</sup>	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999
$\tau$ ( $\mu\text{s}$ )	109.6	148.8	169.5	185.3	177.9
R <sup>2</sup>	0.999	0.998	0.998	0.998	0.999
$\tau_1$ ( $\mu\text{s}$ )	106.4	146.0	162.0	178.4	171.3
R <sup>2</sup>	0.999	0.999	0.998	0.998	0.999
$\tau_2$ ( $\mu\text{s}$ )	117.0	157.7	176.0	188.8	200.3
R <sup>2</sup>	0.997	0.998	0.997	0.997	0.994

$$\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$$

T (K)	RT	200	150	100	50
Max. Exp. (nm)	719	730	741	751	787
Max. 1 (nm)	715.9	741.9	745.8	747.7	745.6
Max. 2 (nm)	797.3	675.8	814.5	816.0	814.8
FWHM 1 (nm)	126.7	126.0	124.9	121.7	125.4
FWHM 2 (nm)	46.9	46.4	38.7	36.1	35.4
R <sup>2</sup>	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999
$\tau$ ( $\mu\text{s}$ )	214.4	232.3	247.5	250.5	237.5
R <sup>2</sup>	0.999	0.999	0.998	0.998	0.999
$\tau_1$ ( $\mu\text{s}$ )	205.7	221.5	238.9	247.2	228.7
R <sup>2</sup>	0.999	0.998	0.998	0.998	0.999
$\tau_2$ ( $\mu\text{s}$ )	196.0	215.7	267.6	262.9	258.4
R <sup>2</sup>	0.997	0.998	0.994	0.992	0.997

### TBA<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>

T (K)	RT	200	150	100	50
Max. Exp. (nm)	718	762	785	799	805
Max. 1 (nm)	715.0	753.9	773.6	783.9	794.2
Max. 2 (nm)	808.0	819.3	825.2	829.9	834.3
FWHM 1 (nm)	120.1	103.7	118.8	80.9	102.2
FWHM 2 (nm)	75.9	65.8	62.6	58.9	51.2
R <sup>2</sup>	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999
$\tau$ ( $\mu$ s)	72.1	88.5	99.0	108.7	113.9
R <sup>2</sup>	0.999	0.999	0.999	0.999	0.998
$\tau_1$ ( $\mu$ s)	71.2	85.7	96.3	106.2	109.3
R <sup>2</sup>	0.999	0.999	0.999	0.998	0.999
$\tau_2$ ( $\mu$ s)	73.7	86.7	102.5	116.1	116.3
R <sup>2</sup>	0.997	0.999	0.998	0.999	0.998

### Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>

T (K)	RT	12
Max. Exp. (nm)	722	801
Max. 1 (nm)	723.4	775.3
Max. 2 (nm)	809.8	816.4
FWHM 1 (nm)	136.1	102.8
FWHM 2 (nm)	45.8	55.9
R <sup>2</sup>	0.999	0.999
$\tau$ ( $\mu$ s)	41.2	103.7
R <sup>2</sup>	0.987	0.995
$\tau_1$ ( $\mu$ s)	38.8	101.8
R <sup>2</sup>	0.99	0.997
$\tau_2$ ( $\mu$ s)	42.9	102.5
R <sup>2</sup>	0.977	0.992



---

**- Annexe 6 -**

**Tableaux des valeurs obtenues par les  
décompositions des spectres  
d'émission et par l'ajustement des  
déclins pour les systèmes à base de  
PFO et de F8T2**

---

**Tableaux regroupant les valeurs obtenues (positions, largeurs à mi-hauteur et aires calculées par intégration du profil spectral pour chaque bande) par les décompositions des spectres d'émission mesurés à 266 nm (avec le dispositif de PL résolue en temps), et à 325 nm (avec le dispositif de micro-PL).**

	Excitation		Position des bandes (eV)						R <sup>2</sup>
PFO	266 nm	Film	2.952	2.794	2.596	2.431	2.258	-	0.999
		Nanofils	-	2.807	2.669	2.498	2.326	-	0.999
	325nm	Film	2.951	2.824	2.647	2.462	2.302	2.066	0.995
		Nanofils	-	2.809	2.651	2.476	2.306	2.070	0.998
F8T2	266 nm	Film	2.382	2.287	2.156	1.959	-	-	0.999
		Nanofils	2.410	2.310	2.172	1.999	-	-	0.999
	325 nm	Film	2.397	2.292	2.134	1.946	1.843	-	0.999
		Nanofils	2.389	2.284	2.134	1.951	1.830	-	0.999

	Excitation		Largeur à mi-hauteur (eV)						R <sup>2</sup>
PFO	266 nm	Film	0.180	0.999	0.176	0.192	0.202	-	0.999
		Nanofils	-	0.999	0.150	0.150	0.184	-	0.999
	325nm	Film	0.081	0.995	0.113	0.161	0.286	0.315	0.995
		Nanofils	-	0.998	0.107	0.130	0.236	0.310	0.998
F8T2	266 nm	Film	0.177	0.999	0.188	0.134	-	-	0.999
		Nanofils	0.143	0.999	0.186	0.195	-	-	0.999
	325 nm	Film	0.086	0.999	0.197	0.126	0.216	-	0.999
		Nanofils	0.104	0.999	0.189	0.166	0.238	-	0.999

	Excitation		Aire sous les bandes						R <sup>2</sup>
PFO	266 nm	Film	0.058	0.999	0.055	0.028	0.015	-	0.999
		Nanofils	-	0.999	0.152	0.044	0.006	-	0.999
	325nm	Film	0.013	0.995	0.058	0.041	0.074	0.024	0.995
		Nanofils	-	0.998	0.115	0.084	0.079	0.050	0.998
F8T2	266 nm	Film	0.057	0.999	0.102	0.008	-	-	0.999
		Nanofils	0.062	0.999	0.086	0.017	-	-	0.999
	325 nm	Film	0.019	0.999	0.083	0.013	0.012	-	0.999
		Nanofils	0.032	0.999	0.108	0.024	0.009	-	0.999

Tableaux regroupant les valeurs obtenues par l'ajustement des déclin de photoluminescence, à l'aide d'une fonction monoexponentielle et biexponentielle convolué à l'impulsion laser pour le PFO et le F8T2 respectivement, de la bande du PFO (2.8 eV) et du F8T2 (2.3 eV) pour les films minces et les nanofils de mélanges PFO:F8T2.

	<b>PFO (2.8 eV) - Ajustement monoexponentiel</b>			
	Films minces		Nanofils	
<b>PFO :F8T2</b>	<b><math>\tau</math> (ps)</b>	<b><math>R^2</math></b>	<b><math>\tau</math> (ps)</b>	<b><math>R^2</math></b>
<b>0:1</b>	-	-	-	-
<b>1:1</b>	<b>33</b>	<b>0.940</b>	<b>16</b>	<b>0.963</b>
<b>10:1</b>	<b>24</b>	<b>0.993</b>	<b>33</b>	<b>0.999</b>
<b>100:1</b>	<b>33</b>	<b>0.999</b>	<b>36</b>	<b>0.967</b>
<b>1000:1</b>	<b>50</b>	<b>0.999</b>	<b>60</b>	<b>0.999</b>
<b>1:0</b>	<b>39</b>	<b>0.999</b>	<b>70</b>	<b>0.997</b>

<b>F8T2 (2.3 eV) – films minces - Ajustement biexponentiel</b>						
<b>PFO :F8T2</b>	<b><math>A_1</math></b>	<b><math>A_2</math></b>	<b><math>\tau_1</math> (ps)</b>	<b><math>\tau_2</math> (ps)</b>	<b><math>\langle\tau\rangle</math> (ps)</b>	<b><math>R^2</math></b>
<b>0:1</b>	6.05	1.77	38	171	<b>114</b>	0.999
<b>1:1</b>	6.94	1.52	35	154	<b>94</b>	0.999
<b>10:1</b>	4.14	2.53	42	194	<b>154</b>	0.999
<b>100:1</b>	3.17	2.62	43	225	<b>191</b>	0.999
<b>1000:1</b>	6.78	2.97	27	319	<b>272</b>	0.989
<b>1:0</b>	-	-	-	-	-	-

<b>F8T2 (2.3 eV) – nanofils - Ajustement biexponentiel</b>						
<b>PFO :F8T2</b>	<b><math>A_1</math></b>	<b><math>A_2</math></b>	<b><math>\tau_1</math> (ps)</b>	<b><math>\tau_2</math> (ps)</b>	<b><math>\langle\tau\rangle</math> (ps)</b>	<b><math>R^2</math></b>
<b>0:1</b>	7.25	1.33	37	159	<b>91</b>	0.999
<b>1:1</b>	8.90	1.43	22	142	<b>83</b>	0.997
<b>10:1</b>	3.63	2.41	42	231	<b>191</b>	0.999
<b>100:1</b>	-	-	-	-	-	-
<b>1000:1</b>	22.32	1.32	8	428	<b>328</b>	0.976
<b>1:0</b>	-	-	-	-	-	-

Tableaux regroupant les valeurs obtenues par l'ajustement des déclins de photoluminescence, à l'aide d'une fonction monoexponentielle et biexponentielle convolué à l'impulsion laser pour le PFO et le F8T2 respectivement, de la bande du PFO (2.8 eV) et du F8T2 (2.3 eV) pour les nanofils coaxiaux PFO-F8T2 et F8T2-PFO.

<b>PFO (2.8 eV) - Ajustement monoexponentiel</b>		
<b>Coeur-gaine</b>	<b><math>\tau</math> (ps)</b>	<b><math>R^2</math></b>
<b>PFO-F8T2</b>	<b>26</b>	<b>0.991</b>
<b>F8T2-PFO</b>	<b>19</b>	<b>0.973</b>

<b>F8T2 (2.3 eV) – nanofils - Ajustement biexponentiel</b>						
<b>Coeur-gaine</b>	<b><math>A_1</math></b>	<b><math>A_2</math></b>	<b><math>\tau_1</math> (ps)</b>	<b><math>\tau_2</math> (ps)</b>	<b><math>\langle \tau \rangle</math> (ps)</b>	<b><math>R^2</math></b>
<b>PFO-F8T2</b>	4.23	2.08	51	224	<b>169</b>	0.999
<b>F8T2-PFO</b>	7.15	1.69	40	186	<b>117</b>	0.998









# Thèse de Doctorat

Alexandre GARREAU

## Design de nanofils luminescents organiques et hybrides à base de clusters de composés de métaux de transition

Design of luminescent organic nanowires and transition-metal clusters compounds –based hybrid nanowires

### Résumé

Le fort engouement pour les nanostructures luminescentes provient de leurs comportements émissifs originaux et de leur potentiel comme briques élémentaires pour de futurs dispositifs photoniques et optoélectroniques. Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés au contrôle de la couleur d'émission de nano-systèmes 1D organiques composés de deux types de luminophores.

Dans une première partie, une famille peu connue de luminophores nanométriques a été étudiée: les clusters octaédriques de molybdène. Leur comportement photophysique et l'ensemble des fréquences des modes de vibration de l'entité  $\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  ont été déterminés. Les spécificités de ces clusters ont été exploitées au sein de nanofils.

Un premier type de nanofil coaxial synthétisé par méthode *template* a été conçu afin de séparer les deux types de luminophores. Les clusters (dans une matrice de PMMA) et le PPV ont été sélectionnés comme émetteurs rouge et vert respectivement, pour avoir une séparation spectrale. Le contrôle de la couleur sans transfert de charge ou d'énergie entre les deux luminophores a été validé par l'étude du comportement de photoluminescence stationnaire et résolue en temps, en accord avec un modèle phénoménologique.

A l'opposé, des nanofils exploitant deux polymères conjugués fluorescents (PFO bleu, F8T2 vert) comme système donneur-accepteur ont été élaborés. Leur mélange ou leur séparation en géométrie cœur-gaine a permis d'explorer une nouvelle voie pour moduler les comportements excitoniques.

Ces résultats montrent la versatilité des nanofils à base de polymère pour contrôler à l'échelle nanométrique les comportements d'émission de systèmes multi-luminophores.

### Mots clés

nanomatériaux hybrides, nanofils coaxiaux, nanophotonique, photoluminescence, clusters de métaux de transition, polymères  $\pi$ -conjugués, transferts d'énergie, méthode *template*

### Abstract

Luminescent organic nanostructures are of great importance as building blocks in future miniaturized photonic and optoelectronic devices because these systems rely upon the ability to tune and get new optical characteristics. One-dimensional luminescent nanostructures are new and promising systems with complex morphologies now available.

In this work, we particularly investigated the control and the tuning of the emitted color of two-luminophore based nanowires.

In a first part, an unfamiliar family of luminophore has been investigated: the octahedral molybdenum clusters. The vibrational modes frequencies of  $\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  cluster were fully determined, as well as their photophysical properties. The unique features of these clusters were exploited into nanowires.

Then, using a template method, we designed coaxial nanowires allowing the spatial separation of the two luminophores. The transition metal clusters in a PMMA matrix and PPV were selected as red and green emitters, respectively, to achieve the spectral separation. Remarkably, it was found from time-resolved photoluminescence study and confirmed by a phenomenological model that any charge or energy transfer is involved in this system.

Alternatively, coaxial and blend designs were used to investigate and possibly tune energy/charge transfers involved in the donor-acceptor behavior of two conjugated polymers: PFO (blue emitter) and F8T2 (green emitter).

These results demonstrate the great versatility of polymer-based nanowires to finely control at the nanoscale the emission features of multi-luminophore materials.

### Key Words

hybrid nanomaterials, coaxial nanowires, nanophotonic, photoluminescence, transition metal clusters,  $\pi$ -conjugated polymers, energy transfer, template