HAL open science

Pérovskites hybrides bromoplombate luminescentes

Maroua Ben Haj Salah

To cite this version:

Maroua Ben Haj Salah. Pérovskites hybrides bromoplombate luminescentes. Matériaux. Université d'Angers; Université de Sfax (Tunisie), 2019. Français. NNT : 2019ANGE0067 . tel-03150903

HAL Id: tel-03150903

https://theses.hal.science/tel-03150903v1

Submitted on 24 Feb 2021

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

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

UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE / MATIERE MOLECULES ET MATERIAUX

université angers

THÈSE DE DOCTORAT

DE L'UNIVERSITÉ D'ANGERS
COMUE UNIVERSITÉ BRETAGNE LOIRE

ÉCOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux (3M)
Spécialité : Chimie des matériaux

Maroua Ben Haj Salah

Thèse en cotutelle « Université d'Angers et Université de SFAX »
Pérovskites hybrides bromoplombate luminescentes

Thèse présentée et soutenue à Angers, le 10 Décembre 2019
Unité de recherche : **Laboratoire MOLTECH-Anjou – CNRS UMR 6200**

Composition du Jury

Rapporteurs :

Emmanuelle Deleporte	Professeur, Ecole Normale Supérieure de Cachan
Dominique Luneau	Professeur, LMI, Université Claude Bernard Lyon 1

Examinateurs :

Narcis Avarvari	Directeur de Recherche CNRS, Université d'Angers
Mohamed Dammak	Professeur, Université SFAX

Directeur de Thèse :

Nicolas Mercier	Professeur, Université d'Angers

Co-directeur de Thèse :

Nabil Zouari	Professeur, Université SFAX

Remerciements

Je tiens à remercier Monsieur Nicolas Mercier, Professeur à l'Université d'Angers, qui m'a encadrée tout au long de cette thèse et qui m'a fait partager ses brillantes intuitions. Qu'il soit aussi remercié pour sa gentillesse, sa disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu'il m'a prodigués.

Je suis ravie d'avoir travaillé en sa compagnie car outre son appui scientifique, il a toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de l'élaboration de cette thèse. J'ai de la chance d'avoir un encadrant comme lui, mes sincères remerciements aussi pour les heures de travails qu'il a passé à m'expliquer les choses et surtout de me supporter pendant les moments de rédaction. Merci pour votre professionnalisme de haute qualité, en fait travailler avec vous a été une chance pour moi et j'ai tant appris de vous que ce soit du côté scientifique ou humain. J'ai appris ce que sont la recherche, le travail en groupe, le respect etc ……

Je ne peux pas finir de vous remercier car c'est grâce à vous je peux soutenir cette thèse et merci de m'avoir fait découvrir le monde de la recherche. Merci infiniment monsieur Nicolas Mercier, à mon égard, vous êtes un super directeur et un excellent exemple pour le respect, la responsabilité et le travail.

Je remercie mon co-encadrant de thèse, monsieur Nabil Zouari, Professeur à la faculté des sciences de Sfax pour sa sympathie et gentillesse. Merci pour le financement pendant ces années de thèse, pour votre encouragement et pour vos conseils. Merci de m'avoir fait voyager, vers des destinations variées pour m'imprégner d'autres disciplines. Merci de m'avoir fait confiance.

Je voudrais remercier grandement docteure Chiara Botta, Professeure à stituto per lo Studio delle Macromolecole (ISMAC), Milano, Italy, pour toute son aide. Cette thèse est le fruit d'une collaboration avec Madame Chiara Botta. C'est à ses côtés qu'on a fait toutes les mésures de luminescence et électroluminescence.

Une pensée particulière à Madame Magali Allain pour sa gentillesse, les connaissances en diffraction des rayons X qu'elle m'a transmises ainsi que sa disponibilité qui m'a permis de réaliser une partie du travail de cette thèse. Son soutien moral ainsi que toutes nos discussions sur la vie quotidienne. Merci du fond du cœur Magali ☺ .

Je remercie Monsieur Dominique Luneau, Professeur au LMI, Université Claude Bernard et Madame Emmanuelle Deleporte Professeure à l'Ecole Supérieure de Cachan, Université de Paris, pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour mon travail en acceptant d'en être les rapporteurs. C'est un grand honneur

pour moi que le docteur Narcis Avarvari Directeur de Recherche CNRS au Laboratoire MOLTECH-Anjou de l'Université d'Angers et Monsieur Mohammed Dammak Professeur à la faculté des sciences de Sfax, fassent partie de mon jury. Je leur adresse mes remerciements les plus sincères d'avoir aimablement accepté de juger mon travail de thèse et de faire partie du jury.

Un grand merci à toute l'équipe CIMI du laboratoire MOLTECH -Anjou pour les bons moments passés ensemble, pour les fous rires et les bons délires.

Merci infiniment pour la plus gentille femme Cécile Mézière pour les conseils, les discussions et sa disponibilité pour aider tout le monde au labo, Merci vraiment Cécile ☺ .

Un remerciement spécial pour mes collègues et amis les plus proches. Antonin Leblanc pour toutes les explications de synthèse, pour la biblio, les conseils, les aides …. Tu es quelqu'un de très gentil et sympathique et je suis très contente de travailler et de partager le labo et le bureau avec toi. Je te souhaite tout le bonheur dans ta vie personnelle et professionnelle.

Alla Skhorokhod, merci ma chère ALLA pour le soutien moral, tu es très gentille et tu es ma meilleure amie avec laquelle j'ai partagé les bons moments de ma vie et aussi les moments difficiles. J'ai de la chance d'avoir une amie comme toi, honnête et super gentille. Je te souhaite que le bonheur et la réussite.

Merci à Nabil Mroweh pour toutes les discussions, et les conseils, et je te souhaite une vie pleine de succès.

Merci aussi à Alex, Oleg, Yohan, Kévin, Christine, Maurice et Nathalya vous étiez de chers amis et collègues.

Merci au directeur de laboratoire MOLTECH -Anjou Marc Sallé et au directeur du groupe CIMI Narcis Avarvari pour l'accueil au sein du labo.

Merci à tous les permanents et non-permanents de MOLTECH-Anjou.

Un grand remerciement à ma famille, mes proches et les gens qui sont très chers pour moi, je vous aime infiniment ☺ ☺ ☺

Table des matières

Introduction générale **5**

Chapitre 1 : Les pérovskites hybrides organique-inorganique : cristallochimie et luminescence **7**

1 Les pérovskites hybrides organique–inorganique : des matériaux prometteurs **8**

2 Cristallochimie **11**

2.1 Le minéral $CaTiO_3$ 11

2.2 Pérovskites halogénées 3D 12

2.3 Pérovskites Hybrides de basse dimensionnalité 14

2.3.1 Pérovskites hybrides 2D: série <100> 15

2.3.2 Pérovskites hybrides 2D: série <110> 17

2.3.3 Réseaux pérovkites 1D 18

2.3.4 Réseaux halométalates non-pérovskite 19

2.4 Les pérovskites hybrides 3D déficientes en plomb et halogène 20

3 Luminescence **22**

3.1 Définition 22

3.2 Photoluminiscence (PL) 23

3.2.1 Principe de PL 23

3.2.2 Fluorecence et phosphorecence de molécules 24

3.2.3 Confinement des porteurs dans les matériaux 2D 25

3.2.4 Effet excitonique 27

3.2.5 Les excitons liés 27

3.3 Émission étroite ‘Narrow emission’ 28

3.4 Émission bande large : “broad band emission “ 31

3.4.1 Pérovskites hybrides <110>, m= 2 33

3.4.2 Pérovskites hybrides <100> n= 1 36

3.4.3 Emission de lumière blanche par des hybrides à réseau bromoplombate non-pérovskite 40

3.5 Electroluminiscence (EL) 41

Chapitre 2 : Emission bande large de pérovskites hybrides 45

1 Introduction 46

2 Emission bande large due aux cations organiques L/DL-ornithine et L/DL-lysine dans des hybrides à réseau pérovskite 1D ou à réseau non-pérovskite 2D 48

2.1 Synthèse chimique 48

2.1.1 Synthèse chimique des précurseurs : préparation des sels d'halogénures d'ammonium 49

2.1.2 Synthèse des matériaux 49

➢ *Synthèse de poudres cristallines par précipitation* 51

2.1.3 Caractérisations des matériaux 52

2.2 Caractérisation structurale 53

2.2.1 Réseaux pérovskite 1D Pb_nBr_{4n+2} dans (1) : n= 2 ; (2) : n=3 ; (3) : n= 4 ; (4) : n=5 54

2.2.2 Structures des matériaux à la base de cations ornithine : $(L\text{-}H_2Orn)_4[Pb_3Br_{14}]$ (2) et $(DL\text{-}H_2Orn)PbBr_4.2H_2O$ (5) 56

2.2.3 Structures des matériaux à la base de cations lysine : $(L\text{-}H_2Lys)_6[Pb_4Br_{18}]2Br.2H_2O$ (3), $(DL\text{-}H_2Lys)_3[Pb_2Br_{10}]3H_2O$ (1) et $(DL\text{-}H_2Lys)_6[Pb_5Br_{22}]4H_20$ (4) 57

2.3 Propriétés de luminescence des matériaux 1-5 60

2.3.1 Etude comparée des propriétés des poudres cristallisées des phases 1-5 60

2.3.2 Rôle des cations organiques et étude détaillée du composé 2 64

2.3.3 Propriétés de luminescence de films minces du composé 2, $(L\text{-}H_2Orn)_4[Pb_3Br_{14}]_2H_2O$ 69

2.4 Conclusion 71

3 Emission bande large de pérovskites hybrides 2D 72

3.1 Synthèse chimique 72

3.1.1 Synthèse des cristaux 72

3.1.2 Synthèse de poudres cristallines par précipitation 73

3.1.3 Caractérisations des matériaux 74

3.2 Structures et propriétés de luminescence de C3, C4 et C6. 74

3.2.1 Caractérisation structurale 74

3.2.2 Propriétés de luminescence de C4 et C6. 77

3.3 Cas particulier de la PH 2D (n=1) avec le cation $^+H_3N\text{-}(CH_2)_3\text{-}COO\text{-}Et$ 80

3.3.1 Synthèse chimique 81

3.3.2 Etude structurale de C4-E 81

3.3.3 Propriétés de luminescence de C4-E 82

4 Conclusions 83

Annexe 85

Chapitre 3 : Synthèse et luminescence de pérovskites hybrides 3D déficiente en plomb et brome et 2D de type <110> 99

1 Introduction 100

2 Synthèse 102

2.1 Cristaux : 103

2.2 Poudres cristallisées : synthèse et caractérisations 104

3 Structures cristallines 107

3.1 Etudes structurales de $d_{(0.20)}$-MAPbBr, d-FAPbBr et d-GuaPbBr 107

4 Propriétés de luminescence de d-MAPbBr et d-FAPbBr 112

4.1 Luminescence de $d_{(0.20)}$-MAPbBr 112

4.1.1 $d_{(0.20)}$-MAPbBr poudre/film mince 112

4.1.2 $d_{(0.20)}$-MAPbBr sous forme de nanocristaux (NCs) 113

4.2 Luminiscence de d-FAPbBr 118

4.2.1 d-FAPbBr en bulk 118

4.2.2 d-FAPbBr en film mince 119

5 Pérovskites hybrides 2D $(A)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$ (A= FA, Gua) 120

5.1 Etude structurale 120

5.2 Propriétés de luminescence de $(FA)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$ 123

Annexe 129

Chapitre 4 : Luminescence mécanochromique de composites « pérovskite hybride » 143

1 Introduction/rappels 144

2 Synthèse et caractérisations du composite C4/3D-MA 147

2.1 Synthèse 147

2.2 Caractérisations DRX et RMN du solide 147

3 Propriétés de luminescence et MCL du composite C4/3D-MA 148

3.1 PL et PLE du composite C4/3D-MA avant et après broyage 149

3.1.1 Luminescence avant broyage 149

3.1.2 Luminescence après broyage 150

3.2 Effet mécano-chromique luminescent (MCL) / réversibilité 153

3.2.1 Effet MCL 153

3.2.2 Réversibilté 154

3.3 Influence de différents paramètres 156

3.4 Conclusion 159

Conclusion générale 162

Liste d'abréviations 164

Références 166

Données cristallographiques 174

Introduction générale

Depuis une dizaine d'années, les pérovskites hybrides(PHs) organique–inorganique sont apparues comme une nouvelle classe de semi-conducteurs possédant des propriétés très intéressantes pour les dispositifs photovoltaïques et émetteurs de la lumière. D'un point de vue structural, les PHs organique-inorganique sont des systèmes cristallins constitués d'un réseau halométalate anionique de type pérovskite et de cations organiques. Le métal est divalent (Pb, Sn, Cd) et X est un halogène (I, Br ou Cl)]. Ils sont aussi connus par la diversité de leur dimensionnalité, puisqu'il existe des hybrides avec un réseau pérovskite 3D (octaèdres liés par sommet selon trois directiosn de l'espace), 2D ou 1D. Récemment, les applications technologiques à base de pérovskites hybrides ont pris un essor important depuis leur utilisation en tant que matériaux à bas coût dans la fabrication de cellules photovoltaïques. Ces PHs connaissent un engouement considérable pour leurs performances exceptionnelles comme matériau actif dans ce domaine, un rendement, de 23 % ayant déjà été homologué.

D'autre part, les pérovskites hybrides bidimensionnelles (2D) à base d'iodo- ou bromoplombate ont été largement étudiés grâce à leur forte photoluminescence (PL) dans le domaine du visible. Ces pérovskites ont une faible dimensionnalité, ce qui a pour conséquence une énergie de liaison excitonique forte, et donc un exciton suffisamment stable à la température ambiante. Sur un spectre d'absorption, un pic excitonique typique sera observé. Plus récemment, l'émission de la lumière blanche a été découverte dans certains de ces matériaux 2D de type bromo et/ou chloroplombate. Contrairement aux émissions « habituelles » de type bande étroite, une luminescence blanche se traduira par une large bande d'émission s'étalant sur toute l'étendue du spectre visible. Cette émission est le résultat d'un phénomène d'auto piégeage des excitons qui semble être corrélé à la nature même du réseau pérovskite, en particulier ses distorsions structurales. Un autre domaine émergent est celui des pérovskites hybrides creuses 'hollow structures' ou pérovskites hybrides déficientes en plomb et iode 'd-PHs'. Cette nouvelle famille de pérovskites hybrides 3D lacunaires, potentiellement intéressante pour le domaine du photovoltaïque, a été découverte en 2017 conjointement par notre équipe et celle de Kanatzidis.

C'est dans le contexte des pérovskites hybrides pour l'émission de lumière que se situe mon travail de thèse. Le manuscrit sera divisé en quatre parties :

Le Chapitre 1 est dédié à l'état de l'art des pérovskites hybrides organique-inorganique. Nous décrivons les caractéristiques structurales principales de cette famille de matériaux, ainsi que leurs propriétés de luminescence, en insistant sur les relations structure-propriété.

Le Chapitre 2 est dédié aux résultats concernant des pérovskites hybrides 1D et 2D à émission bande large. Il est divisé en deux parties. La première partie concerne des pérovskites hybrides 1D, de formule générale de réseau inorganique $Pb_nBr_{(4n+2)}^{(2n+2)-}$ (n = 2, 3, 4, 5). Après une présentation des techniques de synthèse de ces matériaux hybrides sous forme de monocristaux ou de poudre, leurs structures seront décrites, puis leurs propriétés de luminescence seront présentées. Nous montrerons que ces PHs présentent une émission bande large dont l'origine est, de façon originale, la partie organique après un transfert d'énergie venat de la partie inorganique. La deuxième partie concerne la description des méthodes de préparation et les caractérisation de PHs 2D, de formule générale $(CO_2H\text{-}(CH_2)_n\text{-}NH_3)_2PbBr_4$ (n=2, 3 ,4 et 5) et $(Et\text{-}OOC\text{-}(CH_2)_3\text{-}NH_3)_2PbBr_4$. Nous montretons que ces PHs 2D présente une émission bande large de type lumière blanche intéressente, et nous établirons des corrélations structure-propriété.

Le Chapitre 3 concerne des pérovskites hybrides obtenues dans le système $PbBr_2$/ABr/A'Br, A^+ étant un petit cation (MA^+, FA^+, Gua^+), A'^+ un grand cation (HEA^+ (hydroxyethylammonium) TEA^+) (thioethylammonium). Les deux types de composés obtenus seront décrits dans deux parties consécutives. La première partie est centrée sur la synthèse, les caractérisations structurales et les propriétés de luminescence (bulk et film mince) d'une nouvelle famille des PHs 3D déficientes en Pb et Br, $(A,A')_{1+x}Pb_{1-x}Br_{3-x}$. Dans la deuxième partie, nous présentons d'abord les caractérisations structurales des pérovskites 2D $(A)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$ (A= FA^+, Gua^+) appartenant à la série (110). Puis, nous présenterons spécifiquement les propriétés de luminescence et de luminescence mécano-chromique de $(FA)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$. Nous montrerons que ce matériau peut êtrte utilisé comme matériau actif dans une PeLED, ce qui est sans précédent pour une PH de la série (110).

Dans le Chapitre 4, nous décrivons les propriétés de luminescence et de luminescence mécano-chromique d'un matéraiu composite constitué de deux pérovskites hybrides, la phase 2D $(CO_2H\text{-}(CH_2)_3NH_3)_2PbBr_4$ et a PH 3D $MAPbBr_3$. Nous montrons en effet que le mélange des ces deux phases (procédé de synthèse à l'éta solide ou en solution) conduit à un composite ayant des propriétés de luminescence différentes des phases pris séparémment. Sous irradiation UV, nous montrerons que le composite émet dans l'orange alors que la phase 2D seule émet une lumière blanche (la phase 3D ne luminesce pas), et que d'autre part, qu'une contrainte faible sur le composite (broyage léger) provoque un changement de luminescence au vert intense. Nous montrerons aussi que ce phénomène de luminescence mécano-chromique est réversible.

Ce manuscrit de thèse se termine par une conclusion générale dans laquelle nous discutons les différentes pistes prometteuses qui pourront être explorées dans le futur à la suite de ce travail.

Chapitre 1

Les pérovskites hybrides organique-inorganique : cristallochimie et luminescence

Chapitre 1 : Les pérovskites hybrides organique-inorganique : cristallochimie et luminescence

1 Les pérovskites hybrides organique–inorganique : des matériaux prometteurs

Bien connu depuis la fin du 19ème siècle, les pérovskites hybrides organique-inorganique (PHs) ont récemment fait l'objet d'une attention extraordinaire de la part des chercheurs en raison de leurs propriétés physiques uniques. Les PHs constituent une nouvelle classe de matériaux semi-conducteurs présentant d'excellentes propriétés optoéléctroniques, ce qui en fait des candidats prometteurs pour des applications dans les dispositifs photovoltaïques (PV) et les dispositifs d'émission de lumière de type LED (Figure 1.1).

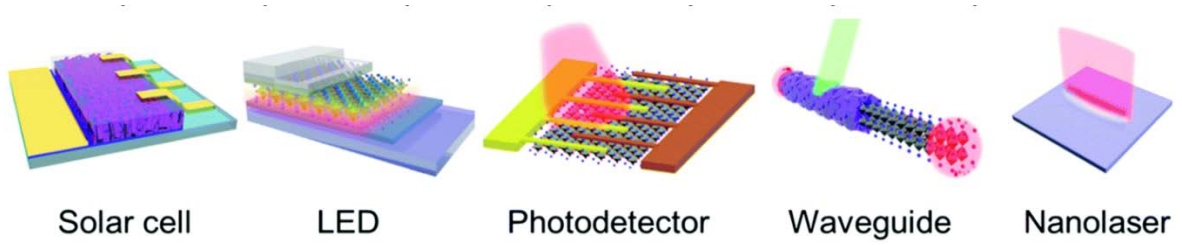


Figure 1. 1 : Quelques applications des PHs. [1]

En effet ces matériaux offrent des opportunités scientifiques et technologiques significatives pour combiner les caractéristiques attractives des systèmes inorganiques et organiques dans un seul matériau, ce qui permet de profiter d'une part des propriétés électroniques,[2] de stabilité thermique importante, de grande efficacité de luminescence et de la rigidité des sous réseaux inorganiques, et d'autre part de la flexibilité et de la diversité structurale des sous réseaux organiques ainsi que des propriétés associées (luminescence, conductivité).[3] La nature hybride de ces matériaux est non seulement une opportunité d'additioner les propriétés des deux composants, organique et inorganique, mais également la possibilité d'avoir une synergie conduisant à des propriétés originales.

Depuis les années 80, les PHs, essentiellement de type bidimensionnelles (2D) ont été étudiées pour leurs propriétés magnétiques,[4] électroniques (transistor à effet de champ),[5] optoélectroniques (photo- et

---

[1] L. N. Quan, B. P. Rand, R. H. Friend, S. G. Mhaisalkar, T.-W. Lee and E. H. Sargent, *Chemical Reviews* **2019**, *119*, 7444-7477.

[2] D. B. Mitzi, K. Chondroudis and C. R. Kagan, *IBM Journal of Research and Development* **2001**, *45*, 29-45.

[3] D. B. Mitzi, *Chemistry of Materials* **1996**, *8*, 791-800.

[4] T. Kataoka, T. Kondo, R. Ito, S. Sasaki, K. Uchida and N. Miura, *Physical Review B* **1993**, *47*, 2010-2018.

[5] C. R. Kagan, D. B. Mitzi and C. D. Dimitrakopoulos, *science* **1999**, *286*, 945-947.

électroluminescence) ,[4] et optique non linéaire.[6] [7] Depuis 2009, date de première introduction d'une pérovskite hydride dans une cellule photovoltaïque (PSCs) par l'équipe de Miyasaka, conduisant à un rendement de 4%,[8] ce domaine a rapidement évolué, et des rendements records, de l'ordre de 23,7%,[9] sont aujourd'hui atteints (Figure 1.2).

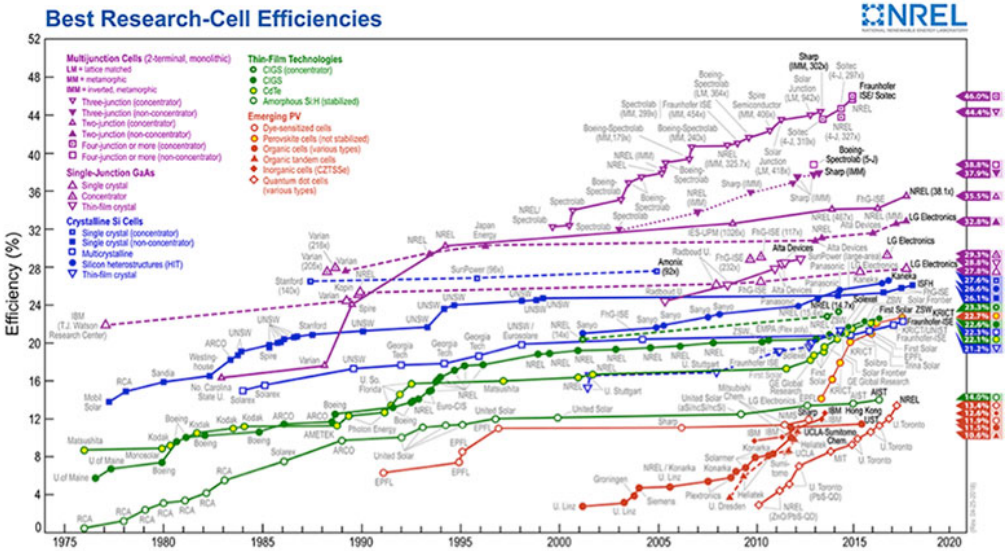


Figure 1. 2 : Schéma donnant l'efficacité photovoltaique pour les différentes types de technologies solaires.

Actuellement, près de 20% de l'électricité consommée dans le monde concerne l'éclairage. C'est pourquoi, la transition vers des dispositifs d'éclairage à semiconducteurs a été projetée pour réduire de moitié cette valeur d'ici 2025 avec des sources d'éclairage plus efficaces qui peuvent permettre des économies d'énergie massives. Les écrans et les technologies d'éclairage de nouvelle génération nécessitent des sources optiques performantes alliant luminosité, couleurs, stabilité et souplesse du substrat.

Les pérovskites halogénées bidimensionnelles sont connues depuis longtemps pour être des composés photoluminescents à température ambiante en raison d'énergies d'excitons élevées. De nombreuses études ont été menées d'abord par des équipes japonaises (fin des années 80),[10] puis par d'autres équipes

---

[6] W. Bi, N. Louvain, N. Mercier, J. Luc, I. Rau, F. Kajzar and B. Sahraoui, *Advanced materials* **2008**, *20*, 1013-1017.

[7] N. Louvain, N. Mercier and F. Boucher, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 879-888.

[8] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai and T. Miyasaka, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 6050-6051.

[9] in **2018/https//www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/pv-efficiency-chart.20181214.pdf**.

[10] T. Ishihara, J. Takahashi and T. Goto, *Solid State Communications* **1989**, *69*, 933-936.

dans les années 1990-2010 (D. B. Mitzi, G. C. Papavassiliou, E. Deleporte).[11] [12] [13] Il avait également été montré que des dispositifs de type LED à base de PH comme matériaux actifs pouvait être conçus. Néanmoins, ces dispositifs ne fonctionnaient qu'à basse température.[14] [15] [16]

Depuis la découverte de Miasaka en 2009,[8] des développements importants ont été faits dans le domaine du photovoltaïque, mais aussi dans le domaine de l'émission de lumière. On peut mentionner :

- La découverte d'une luminescence très forte des perovskites 3D $APbX_3$ quand ceux-ci sont préparés sous forme de nano-cristaux [17] [18] [19] (les mêmes matériaux de type « bulk » ne luminescent pas).

- Une nouvelle découverte, qui concerne les PHs bidimensionnelles (2D), est l'émission de lumière blanche (bande large couvrant tout le domaine du visible). Ce phénomène a été reporté pour la première fois en 2014 par l'américaine Karunadasa.[20] [21]

- La réalisation de LEDs fonctionnant à température ambiante constitue une avancée majeure. Cela a donné naissance à la technologie, maintenant bien admise, de type PeLEDs (Pérovskites LEDs).[22]

C'est dans ce contexte que s'inscrivent mes travaux de thèse qui portent sur la préparation de nouvelles pérovskites hybrides ayant des propriétés de luminescence.

---

[11] X. Hong, T. Ishihara and A. V. Nurmikko, ibid.**1992**, *84*, 657-661.

[12] D. B. Mitzi, C. Feild, W. Harrison and A. Guloy, *Nature* **1994**, *369*, 467.

[13] A. Brehier, R. Parashkov, J.-S. Lauret and E. Deleporte, *Applied physics letters* **2006**, *89*, 171110.

[14] M. Era, S. Morimoto, T. Tsutsui and S. Saito, *Applied Physics Letters* **1994**, *65*, 676-678.

[15] T. Hattori, T. Taira, M. Era, T. Tsutsui and S. Saito, *Chemical Physics Letters* **1996**, *254*, 103-108.

[16] K. Chondroudis and D. B. Mitzi, *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 3028-3030.

[17] V. K. Ravi, G. B. Markad and A. Nag, *ACS Energy Letters* **2016**, *1*, 665-671.,

[18] V. S. Chirvony, S. González-Carrero, I. Suárez, R. E. Galian, M. Sessolo, H. J. Bolink, J. P. Martínez-Pastor and J. Pérez-Prieto, *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 13381-13390.

[19] I. Levchuk, A. Osvet, X. Tang, M. Brandl, J. D. Perea, F. Hoegl, G. J. Matt, R. Hock, M. Batentschuk and C. J. Brabec, *Nano Letters* **2017**, *17*, 2765-2770.

[20] E. R. Dohner, E. T. Hoke and H. I. Karunadasa, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 1718-1721.

[21] E. R. Dohner, A. Jaffe, L. R. Bradshaw and H. I. Karunadasa, *American Chemical Society* **2014**, *136*, 13154-13157.

[22] R. Li, C. Yi, R. Ge, W. Zou, L. Cheng, N. Wang, J. Wang and W. Huang, *Applied Physics Letters* **2016**, *109*, 151101.

2 Cristallochimie

2.1 Le minéral $CaTiO_3$

Le terme pérovskite désigne à l'origine le minéral $CaTiO_3$: l'oxyde de titanate et de calcium, un composé iono-covalent découvert en 1839 par G. Rose.[23] Puis il s'est étendu à un nombre important d'oxydes cristallins et de cristaux présentant une formule ABX_3 et une structure cristalline similaire. Le terme « pérovskite » vient du nom du minéralogiste russe Lev Alekseevich Perovski (1752-1856) qui a étudié ces composés. Ce minéral posséde une morphologie cubique et un aspect gris métallique. Le minéral $CaTiO_3$ cristallise à température ambiante dans la symétrie orthorohombique (a=5.367 Å, b=7.644 Å, c= 5.444 Å, groupe d'espace Pcmn) (Figure 1.3).[24] Les pérovskites ABX_3 possèdent une symétrie idéale cubique, mais suivant l'encombrement stérique de A et les conditions de température et de pression, elles peuvent présenter des structures orthorhombique, comme $CaTiO_3$, rhomboédrique et même plus rarement tétragonale et monoclinique. La maille cubique élémentaire est représentée sur la Figure 1.4. Les atomes B forment avec les ions X des octaèdres BX_6. Ces octaèdres se lient entre eux par partage de sommets suivant les 3 directions de l'espace, d'où le caractère tridimensionnel (3D) de la structure. Le cation A se place dans les interstices qui existent entre les octaèdres, et se trouvent en coordiannce 12 (12 voisisns X). L'élément A peut représenter un métal alcalin monovalent tels que Li^+, Na^+, K^+, Rb^+ ou Cs^+ (cas d'une pérovskite halogénée inorganique) ou une petite molécule organique comme le méthylammonium ($CH_3NH_3^+$= MA^+) [25] ou le formamidinium ($HC[NH_2]_2^+$=FA^+) dans le cas des pérovskites hybrides.

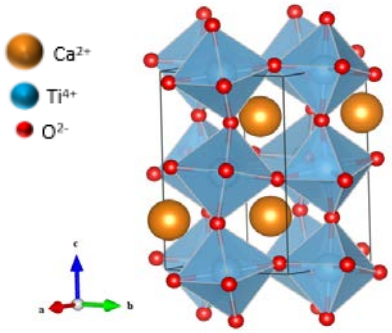


Figure 1. 3 : Vue de la structure cristalline de $CaTiO_3$.

[23] G. Rose in *De novis quibusdam fossilibus quae in montibus Uraliis inveniuntur*, Schade, **1839**.

[24] H. Kay, P. Bailey and J. A. Crystallographica, **1957**, *10*, 219-226.

[25] D. Weber in *$CH_3NH_3PbX_3$, ein Pb(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur / $CH_3NH_3PbX_3$, a Pb(II)-System with Cubic Perovskite Structure, Vol. 33* **1978**, p. 1443.

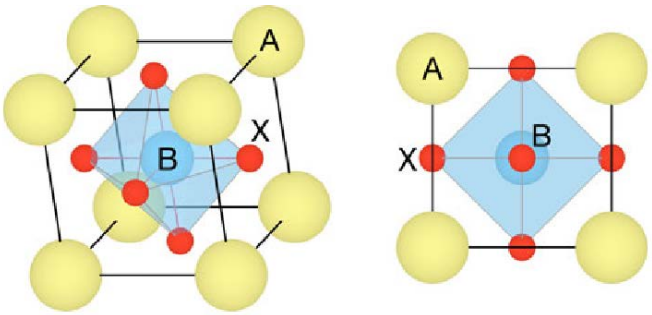


Figure 1. 4 : Maille cubique en perspective (gauche) et projetée (droite) de la pérovskite ABX_3.

Si beaucoup de composés pérovskites sont constitués d'ions oxyde (formule ABO_3),[26] des pérovskites inorganiques halogénées avaient été aussi étudiées, et plus récemment, depuis les années 80, des pérovskites halogénées organique-inorganique, connues sous le nom de pérovskites hybrides.

2.2 Pérovskites halogénées 3D

Lorsque que le cation A de la pérovskite ABX_3 est un cation organique, on parle de pérovskite hybride 3D. X est un halogènure (Cl^-, Br^- ou I^-), et B représente un métal ionique divalent tel que Pb^{2+} ou Sn^{2+} mais aussi Cu^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{2+}, Ge^{2+}, Eu^{2+}, Cd^{2+} ou Yb^{2+}. Ces pérovskites halogénées peuvent être aussi totalement inorganiques losque le cation A est un alcalin, comme le césium Cs^+. Les premières pérovskites hybrides tridimensionnelles ont été publiées par Weber et al en 1978.[25] Ces PHs 3D avaient pour formule $(CH_3NH_3)PbX_3$ (avec X = I^-, Br^-, Cl^-), $CH_3NH_3^+$ étant le methylammonium. L'élément A est un cation qui doit à la fois avoir la charge appropriée (A^+) pour assurer la neutralité de l'ensemble et avoir une taille qui puisse correspondre à la taille de la cavité créer par l'arrangement 3D des octaèdres BX_6. Idéalement, et selon un modèle ionique, R_A, R_B et R_X, rayon des ions A, B et X, vérifient la relation $\mathbf{R_A+R_X = \sqrt{2}\,(R_B+R_X)}$ (B et X tangents suivant une arête de la maille cubique, et A et X tangents suivant la digonale d'une face de la maille cubique (Figure 1.5). Goldshmidt a introduit un facteur de tolérance **t**,[27] et la relation de Goldshmid est la suivante : $\mathbf{R_A+R_X = t\sqrt{2}\,(R_B+R_X)}$.

La phase cubique est donc idéalement trouvée lorsque t=1. Lorsque le cation A est plus petit que la cavité qu'il doit remplir, cela provoque une distorsion de la structure et un abaissement de symétrie (de cubique à tétragonale ou orthorhombique), **t** devenant inférieur à 1. Il est généralement admis pour des structures de pérovskites halogénées que l'arrangement de type pérovskite (octaèdres connectés par

[26] J. Geusic, S. Kurtz, L. Van Uitert and S. Wemple, *Applied Physics Letters* **1964**, *4*, 141-143.

[27] V. M. Goldschmidt, *Springer Science and Business Media LLC* **1926**, *14*, 477-485.

sommets dans les trois directions de l'espace) est conservée lorsque 0.8 < **t** < 1.[28] Lorsque t < 0.8 ou t>1, la structure pérovskite ne se forme pas.

Une valeur de t comprise entre 0.89 et 1 est généralement synonyme d'une structure cubique. Pour t < 0.89, des structures moins symétriques telles que les structures tétragonales ou orthorhombiques sont favorisées.[29]

Dans le cas des pérovskites hybrides halogénées pour les applications PSCs et PeLEDs, le cation organique le plus adapté pour rentrer dans les cavités du réseau pérovskite PbI_3^- ou du réseau equivalent bromé ou chloré est le méthylammonium ($CH_3NH_3^+$) avec RA=0.18 nm.[30] Le formamidinium ($NH_2CH=NH_2^+$) est un autre cation organique potentiel et qui a un R_A de 0.22nm [31] L'anion X est un halogène typiquement l'iode (R_X = 0.22 nm) mais aussi le chlore et le brome (R_X = 0.181 et 0.196 nm respectivement). Les rayons ioniques de Pb^{2+} et Sn^{2+} sont R_B = 0.119 nm et R_B = 0.110 nm, respectivement.[28] Les valeurs de **t** pour les compositions $MAPbI_3$, $MAPbBr_3$, et $FAPbI_3$ sont 0.84, 0.85 et 0.92 respectivement.

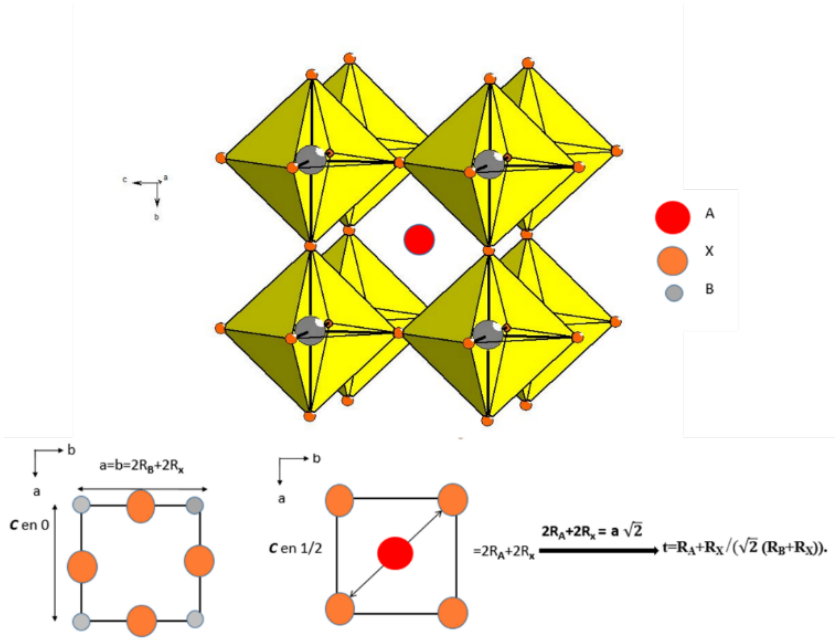


Figure 1. 5 : Représentation de l'unité cubique ABX_3 expliquant la relation géométrqiue des rayons ioniques de A (R_A), B(R_B), et X (R_X) et aboutissant au facteur de tolérance de Goldschmidt.

[28] B. Saparov and D. B. Mitzi, *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 4558-4596.

[29] S. Burger, M. Ehrenreich and G. Kieslich, *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6*, 21785-21793.

[30] C. Li, X. Lu, W. Ding, L. Feng, Y. Gao and Z. Guo, *Acta Crystallographica Section B* **2008**, *64*, 702-707.

[31] Z. Li, M. Yang, J.-S. Park, S.-H. Wei, J. J. Berry and K. Zhu, *Chemistry of Materials* **2016**, *28*, 284-292.

$MAPbI_3$ cristallise dans une maille quadratique à RT. Les valeurs de températures de transitions de phases pour les trois composés $MAPbI_3$, $MAPbCl_3$, $MAPbBr_3$ sont résumées Figure 1.6.[32] Les ions MA sont dans un état désordonné dans les phases quadratiques et cubique et deviennent ordonnés lors de la transition quadratique-orthorhombique. Leur taille provoque des distorsions ce qui influence la longueur de liaison Pb-I, l'angle de la liaison Pb-I-Pb et l'énergie de band gap. Cela indique que les ions MA jouent un rôle important à la fois sur la stabilité du matériau, mais aussi sur la structure électronique. [33]

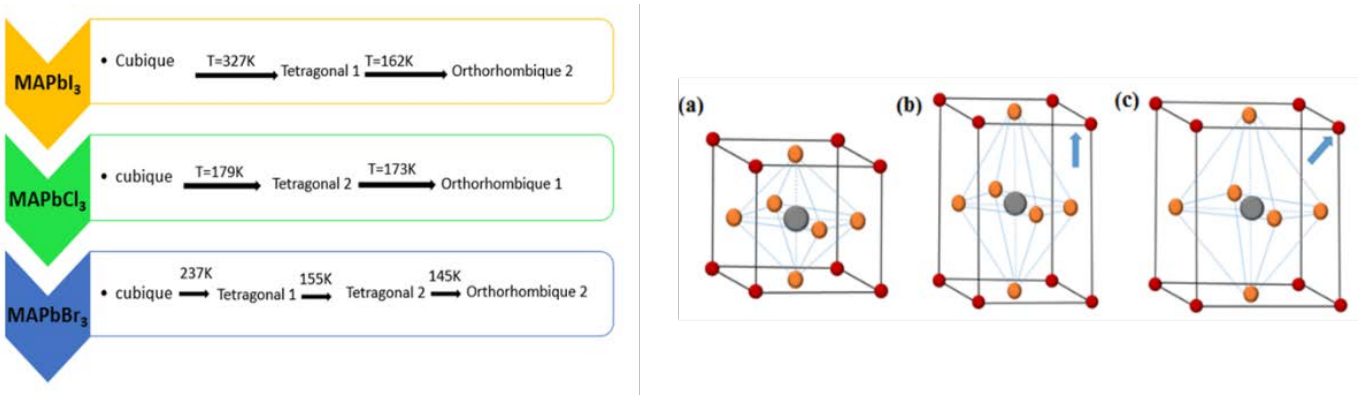


Figure 1. 6 : Transition des phases pour les composés $MAPbX_3$ (X=Cl,Br,I), et structures cristallographiques possibles de la pérovskite cubique (a), quadratique (b) et orthorhombique(c).

2.3 Pérovskites Hybrides de basse dimensionnalité

Des composés à base de couches pérovskites, c'est-à-dire d'octaèdres connectés par sommet dans deux directions de l'espace, sont connus depuis longtemps. Il y a 50 ans, Ruddlesden et Popper publiaient les structures de $Sr_3Ti_2O_7$ [34] et $Ca_3Ti_2O_7$ constituées de couches pérovskite [$SrTi_2O_7$] et [$CaTi_2O_7$] séparées par des cations Ca^{2+} ou Sr^{2+}. Beaucoup d'autres composés de type oxyde ont ensuite été découverts. Puis à partir des années 80, des matériaux hybrides organique-inorganique à base de couches pérovskites halogénées ont été reportés. Ces composés peuvent être appelés pérovskites en couche, ou pérovskites 2D, ou alors phases de type RP (Ruddlesden-Popper).

Les pérovskites hybrides 2D comportent donc des feuillets pérovskites anioniques séparés par des feuillets de cations organiques. En 1999, D. B. Mitzi a proposé une description des différents types de perovskites 2D à partir de la structure mère ABX_3 via le concept de réduction dimensionnelle.[35] La Figure 1.7 illustre l'obtention des 3 séries de pérovskites en couche à partir de la structure ABX_3.

---

[32] N. Onoda-Yamamuro, T. Matsuo and H. Suga, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1990**, *51*, 1383-1395.

[33] C. Motta, F. El-Mellouhi, S. Kais, N. Tabet, F. Alharbi and S. Sanvito, *Nature communications* **2015**, *6*, 7026.

[34] S. N. Ruddlesden and P. Popper, **1958**, *11*, 54-55.

[35] D. B. Mitzi, *Progress in Inorganic Chemistry* **1999**, 1-121.

Les feuillets pérovskites peuvent ainsi être définis à partir de coupes de la structure dans des plans cristallographiques spécifiques. La première famille, de loin la plus répandue, est la série <100>, ou les plans de coupe sont perpendiculaires à la direction <100>. Le réseau perovskite résultant est $[A_{n-1}B_nX_{3n+1}]$ (n≥1). La deuxième famille, moins répandue, est la série <110> dont le réseau pérovskite a pour formule $[A_mB_mX_{3m+2}]$ (m >1).[36] [37] Enfin, la troisième série <111> est bien plus rare, conduisant à une formule générale $(A')_2(A)_{q-1}[M_qX_{3q+3}]$ (q≥1).[28] Seuls des métaux trivalents (Sb^{3+}, Bi^{3+}) ont permis actuellement de stabiliser de telles phases 2D (q= 2). Bien que les PHs 2D <100>, <110>, et <111> soient largement majoritaires, d'autres PHs 2D exotiques existent. Parmi elles, certaines possèdent des couches inorganiques atypiques, issues d'une propagation alternative de 3x3, ou 4x4 octaèdres dans les dimensions <100> puis <110>, formant ainsi des structures non pas en escalier mais en forme de toit (« roof-like type »).[28]

2.3.1 Pérovskites hybrides 2D: série <100>

La formule générale des pérovskites 2D <100> est $(A')_2[A_{n-1}B_nX_{3n+1}]$ (A', monocation) ou $(A')[An_{-1}B_nX_{3n+1}]$ (A', dication). Les composés les plus étudiés et les plus nombreux reportés jusqu'ici correspondent au cas n=1, c'est-à-dire avec un feuillet inorganique monocouche BX_4. Ces couches pérovskite sont séparées par des feuillets organiques de monocations ($(R\text{-}NH_3)_2BX_4$) ou dications ($(NH_3\text{-}R\text{-}NH_3)\ BX_4$) (voir Figure 1.8). Dans la structure, plusieurs sortes d'interactions co-existent. Les têtes ammonium des cations organiques viennent se loger dans les cavités vacantes entre les octaèdres inorganiques, interagissant donc de façon ionique avec le réseau inorganique anionique, mais également via des liaisons hydrogène "NH...X". Les groupements R des cations $R\text{-}NH_3^+$ interagissent par des liaisons de type Van Der Waals dans la couche organique dans le cas où R est une chaîne alkyle, ou des interactions de type π-π dans le cas où R contient un noyau aromatique.

Les pérovskites 2D de formule $(R–NH_3)_2PbX_4$ représentent en réalité un cas particulier de l'ensemble de pérovskites 2D de formule générale $(R–NH_3)_2A_{n–1}B_nX_{3n+1}$ où $R–NH_3$ est un "grand" cation organique tel que PEA^+ (phényléthylammonium) ou BA^+ (butylammonium) que l'on l'appelle cation espaceur, A est un "petit" cation organique, principalement MA^+, B un métal divalent et X un halogène. Ceci est illustré **Figure 1.7.a** pour le cas n= 2, conduisant donc à la formule $(RNH_3)_2AB_2X_7$, dont la structue est constituée de feuillets peérovskites bicouches B_2X_7 incluant le cation organique A^+. Parmi les composés

[36] D. Mitzi, S. Wang, C. Feild, C. Chess and A. Guloy, *Science* **1995**, *267*, 1473-1476.

[37] Y. Tabuchi, K. Asai, M. Rikukawa, K. Sanui and K. Ishigure, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2000**, *61*, 837-845.

multicouches connus dans la littérature, nous citons à titre d'exemple $(C_6H_{13}NH_3)_2(CH_3NH_3)[Pb_2Br_7]$[38] et $(C_4H_3SCH_2NH_3)_2(CH_3NH_3)[Pb_2I_7]$.[39]

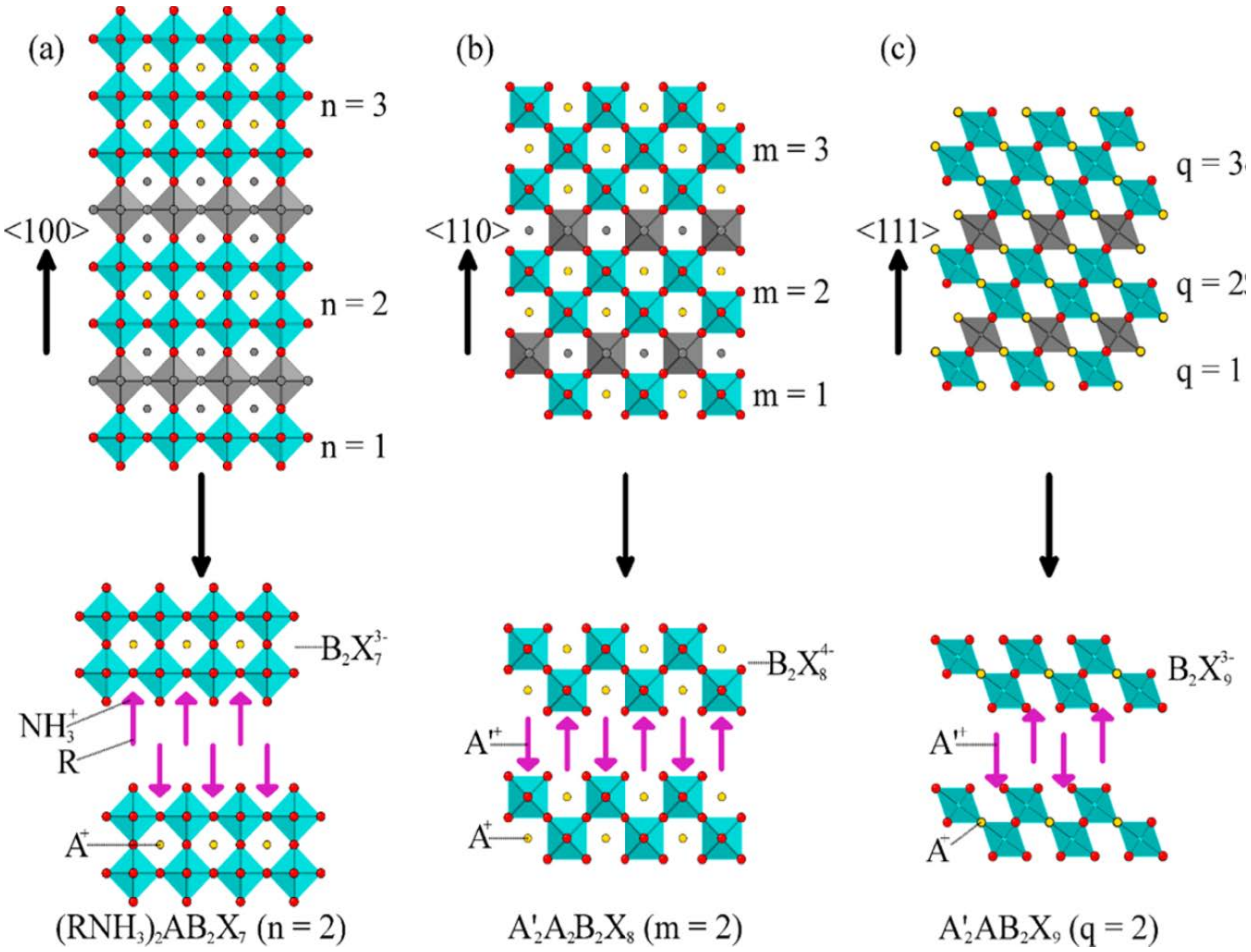


Figure 1. 7 : Représentation schématique de pérovskites organique-inorganique 2D (section au dessous) à partir de différentes coupes de la structure pérovskite 3-D (section au dessus).

(a) Les pérovskites 2D orientées ⟨100⟩ sont obtenues en prenant n couches le long de la direction ⟨100⟩ de la structure mère (illustration pour n= 2).

(b) Des coupes le long de la direction ⟨110⟩ de la structure pérovskite 3D fournissent la famille ⟨110⟩ (m> 1) (illustration pour m= 2).

(c) La famille ⟨111⟩ (q>1) est formée par excision le long de la direction ⟨111) de la structure 3-D (illustration pour q= 2). Dans chacune de ces structures 2D, les couches pérovskite sont séparées par une couche de cations organiques.[28]

---

[38] A. Yangui in *Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb: émission de lumière blanche*, thèse de doctorat Paris Saclay, **2016**.

[39] X.-H. Zhu, N. Mercier, A. Riou, P. Blanchard and P. Frère, *Chemical Communications* **2002**, 2160-2161.

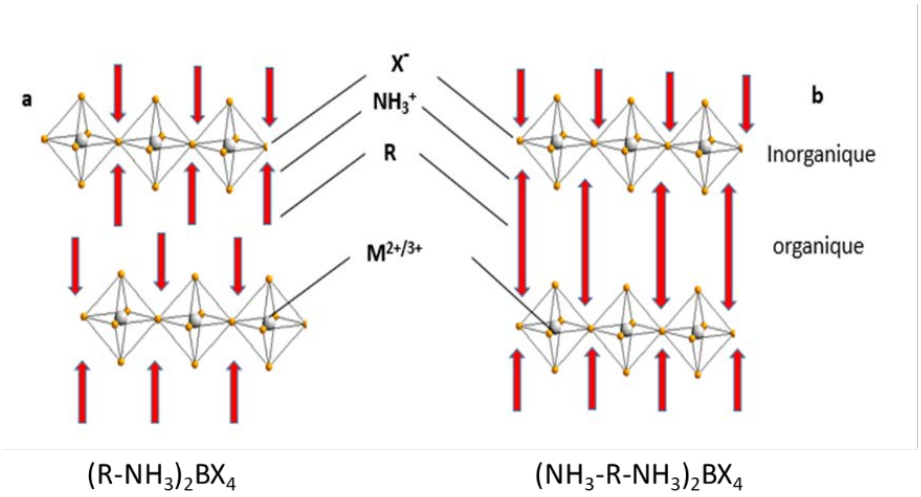


Figure 1. 8 : Représentation schématique de la structure d'une pérovskite hybride 2D monocouche de la série <100>, comportant par unité formulaire, deux cations organiques RNH_3^+(a) ou un dication organique dans l'intercouche (b).[28]

2.3.2 Pérovskites hybrides 2D: série <110>

Dans le cas de la famille orientée <110>, le réseau pérovskite est B_mX_{3m+2}. Les composés appartenant à cette classe de pérovskites hybrides sont assez rares et une seule série avec m = 1 à 4 a été décrite,[36] la formule générale étant $(A')_2(A)_mSn_mI_{3m+2}$ où A^+ et A'^+ sont le méthylammonium et le iodoformamidinium, respectivement. Le membre m = 2 de cette famille <110> est le plus courant puisque quelques-uns ont été décrits récemment. La formule peut être $(A')_2(A)_2M_2X_8$ comme dans l'hybride iodostannate mentionné précédemment, où le plus petit cation A^+ est situé dans la couche inorganique alors que le plus grand cation A'^+ est situé dans l'espace intercouche. Un seul exemple de composé $(A)_4M_2X_8$ a été rapporté (A^+: guanidinium; X = I^-;M = Pb ou Sn). Enfin, plusieurs composés ne contiennent qu'un seul dication A''^{2+} conduisant à des pérovskites $(A'')_2M_2X_8$. Le membre m = 1 de la série <110>, BX_5, est spécial car il s'agit d'un réseau 1-D constitué d'octaèdres BX_6 trans-connectés. Ce réseau a été cristallisé avec deux types de cations, comme dans $(NH_2C(I)=NH_2)(NH_2CHNH_2)SnI_5$,[40] ou par un type de cations, comme dans $(CH_3SC(=NH_2)NH_2)_3PbI_5$,[41] [42] mais on peut noter que ce réseau est plus rare que le réseau isomère 1D BX_5 d'octaèdres BX_6 cis-connectés.

---

[40] D. B. Mitzi, K. Liang and S. Wang, *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 321-327.

[41] C. Raptopoulou, A. Terzis, G. A. Mousdis and G. C. Papavassiliou, *Zeitschrift für Naturforschung B* **2002**, *57*, 645-650.

[42] K. Tanaka, R. Ozawa, T. Umebayashi, K. Asai, K. Ema and T. Kondo, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2005**, *25*, 378-383.

2.3.3 Réseaux pérovkites 1D

Un réseau pérovskite 1D est constitué d'octaèdres liés par sommets se propageant dans une seule direction de l'espace. C'est le cas de $[(NH_2C(I)=NH_2]_2ASnI_5$ (A= $NH_2C(I)=NH_2^+$ ou $NH_2CH=NH_2^+$), déjà mentionné précédement (série <110>, m= 1) : la structure se réduit à un ensemble de chaînes pérovskite 1D SnI_5^{3-}.[43]

D'autres types de réseaux pérovskite existent. On peut citer une famille de composés dont le réseau 1D a pour formule générale $Pb_nI_{4n+2}^{(2n+2)-}$ (n = 2, 3, 5). Ces réseaux peuvent être considérés comme des réductions dimensionnelles de couches pérovskite 2D PbI4 (<100>, n= 1). Ils ont été stabilisés par des cations de cystamine diprotonés $(NH_3(CH_2)_2SS(CH_2)_2NH_3)^{2+}$ conduisant aux composés : $(NH_3(CH_2)_2SS(CH_2)_2NH_3)_2Pb_2I_{10}2H_3O$ (réseau 1D, n'=2), $(NH_3(CH_2)_2SS(CH_2)_2NH_3)_4Pb_3I_{14},I_2$ (réseau 1D, n'= 3) et $(NH_3(CH_2)_2SS(CH_2)_2NH_3)_6Pb_5I_{22}.4H_2O$ (réseau 1D, n'= 5).[44] La Figure 1.9 illustre le cas de la structure de $(NH_3(CH_2)_2SS(CH_2)_2NH_3)_4Pb_3I_{14},I_2$. On peut voir suivant la direction (a+c) l'alternance des réseaux pérovskite 1D $Pb_3I_{14}^{8-}$ et des cations cystaminium, constituant un feuillet organique-inorganique. On voit également la présence de molécules de diiode dans l'espace interfeuillets, interagissant à la fois avec les iodes apicaux ($I_2 \ldots I^-$) et avec les atomes de soufre des cations organiques ($I_2 \ldots S$).

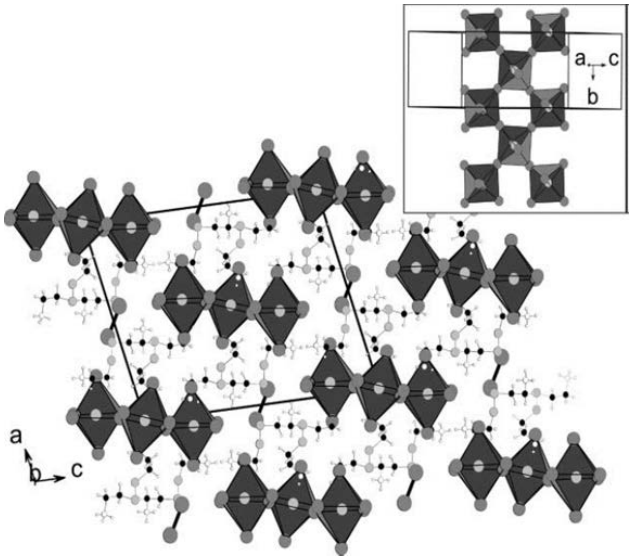


Figure 1. 9 : Vue générale de la structure de $(NH_3(CH_2)_2SS(CH_2)_2NH_3)_4Pb_3I_{14},I_2$ selon l'axe du ruban pérovskite (l'encadré montre le ruban pérovskite Pb_3I_{14} vue suivant une direction perpendiculaire).[48]

---

[43] S. Wang, D. B. Mitzi, C. A. Feild and A. Guloy, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 5297-5302.

[44] N. Louvain, W. Bi, N. Mercier, J.-Y. Buzaré, C. Legein and G. Corbel, *Dalton Transactions* **2007**, 965-970.

2.3.4 Réseaux halométalates non-pérovskite

Les réseaux pérovskites halogénés sont des cas particuliers de réseaux halométalates. Il existe en effet une multitude de réseaux halométalates qui peuvent être 0D, 1D, 2D et même 3D, constitués d'octaèdres BX_6 non tous connectés par sommets, c'est-à-dire ou des partages d'arêtes ou de faces sont rencontrés. Par exemple dans $(C_9H_{10}N_2)[PbCl_4]$, le réseau halometalate 1D est constitué d'octaèdres $PbCl_6$ à bords partagés. Dans la structure, les chaines $PbCl_4^{2-}$ sont entourées de molécules organiques de 3-aminoquinoléine.[45] Un autre cas identique est $(C_4H_{13}N_3)[PbI_4]$.[46] Un autre exemple est celui d'un réseau où des octaèdres mettent en commun des faces triangulaires conduisant à des chaînes d'octaèdres liés par faces : $((CH_3)_2C{=}NHCH_2CH_2CH_3)[PbI_3]$.[47] Il est aussi possible d'avoir dans la même structure, une combinaison de ces différentes modes de connection, comme dans le composé $(C_6H_{13}N_3)_2[Pb_3I_{10}]$.[48] Nous pouvons aussi citer deux autres exemples, le premièr $(1,4\text{-bbdms})_3Pb_3Br_{12}$ avec$(1,4\text{-bbdms} = (CH_3)_2S(CH_2)_4S(CH_3)_{22}^{+})$[49] où les octaèdres partagent des arêtes et des sommets et le deuxième $(H_2DABCO)(Pb_2Cl_6)$ (DABCO = 1,4-diazabicyclo[2.2.2]-octane où les octaèdres à partage des faces sont rencontrés (Figure 1.10).[50]

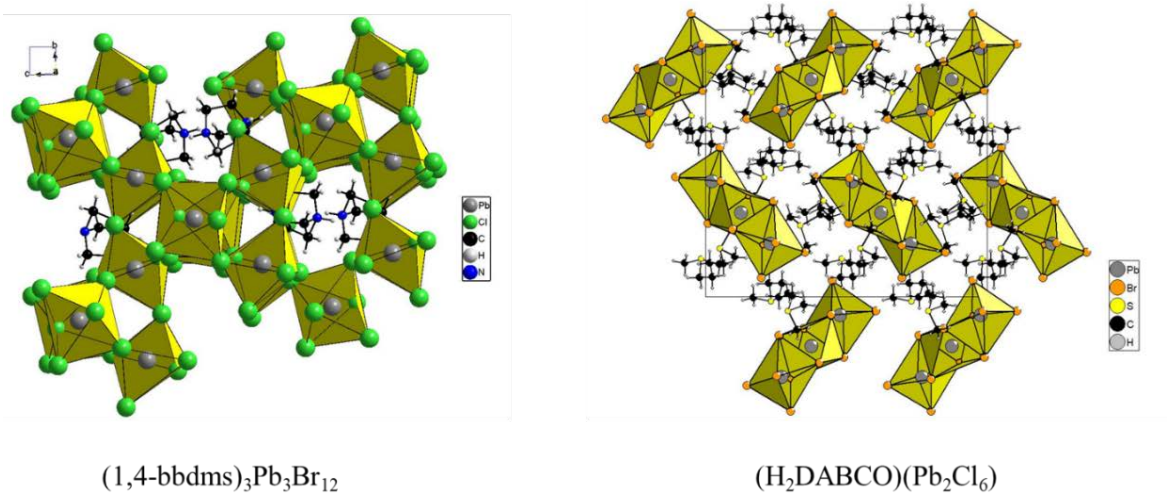


Figure 1. 10 : Deux exemples de structures d'hybrides à base d'anion halométalate non-pérovskite.

---

[45] H. Barkaoui, H. Abid, A. Yangui, S. Triki, K. Boukheddaden and Y. Abid, *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 24253-24261.

[46] E. Samet Kallel, H. Boughzala, A. Driss and Y. Abid, *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* **2008**, *64*, m921-m921.

[47] S. Elleuch, H. Boughzala, A. Driss and Y. Abid, *Acta Crystallographica Section E* **2007**, *63*, m306-m308.

[48] A. Trigui, H. Abid, A. Mlayah and Y. Abid, *Synthetic Metals* **2012**, *162*, 1731-1736.

[49] M. D. Smith, B. L. Watson, R. H. Dauskardt and H. I. Karunadasa, *Chemistry of Materials* **2017**, *29*, 7083-7087.

[50] G.-E. Wang, G. Xu, M.-S. Wang, L.-Z. Cai, W.-H. Li and G.-C. Guo, *Chemical Science* **2015**, *6*, 7222-7226.

2.4 Les pérovskites hybrides 3D déficientes en plomb et halogène

Les PHs 3D déficientes en plomb ou étain et halogénures ont été conjointement découverts en 2017 par l'équipe de N. Mercier et l'équipe de M. G. Kanatzidis.

Le groupe de Kanatzidis a désigné cette nouvelle famille de composés, « hollow perovskites », c'est-à-dire pérovskites creuses.[51] Ces pérovskites creuses dérivent des pérovskites tridimensionnelles (3D) ABX_3 (A^+ = méthylammonium (MA^+), formamidinium (FA^+); M = Sn, Pb; X = Cl, Br, I), où des cations comme l'éthylènediammonium (en^{2+}) peut être incorporé sans modifier la dimensionnalité de la structure (Figure 1.11). Contrairement aux composés dit mixtes « 2D-3D » où l'intercalation des cations volumineux favorise localement la formation de PHs 2D qui cristallisent en même temps que la pérovskite 3D, l'incorporation des dications en^{2+} provoque la substitution relativement homogène, mais aléatoire (structure moyenne), de certaines quantités de monocations A^+ (MA^+, FA^+), de Pb^{2+} et de I^- de la structure 3D $APbI_3$, générant une structure "creuse" mais tout en préservant le caractère 3D du réseau pérovskite. La formulation de cette famille proposée par le groupe de Kanatzidis est $(en)_x(A)_{1-x}(Pb)_{1-0.7x}(I)_{3-0.4x}$. Des homologues à l'étain ont également été préparés conduisant à des cellules solaires présentant un rendement de plus de 7%, ce qui est à l'état de l'art des cellules à l'étain, et une stabilité considérablement améliorée. Plus récemment, Kanatzidis et al ont montré que des cations diammonium plus volumineux, comme le propylènediammonium (PN) et le triméthylènediammonium (TN) peuvaient conduire à la formation de pérovskites creuses 3D (Figure 1.11).[52]

En 2017 aussi l'équipe de N. Mercier a rapporté la découverte d'une nouvelle famille de pérovskites hybrides appelée 'lead- and iodide-deficient hybrid perovskite', ou d-PH. Le composé étudié est le d-MAPI qui dérive du MAPI.[53] Le d-MAPI est une solution solide de formule $(MA,HEA)_{1+x}Pb_{1-x}I_{3-x}$ (MA^+ méthylammonium, HEA^+ hydroxyéthyl ammonium). Tout se passe comme si x cations organiques avaient subtitués x unités $(PbI)^+$. La différence avec les structures creuses est qu'ici les lacunes de plomb et d'iode sont organisées, conduisant à une maille plus grande que la maille du MAPI. Lorsque x= 0.20, des cavités sans plomb et iode (mais contenant des cations organiques non localisés par diffraction des rayons X) sont rencontrés selon la direction c de la maille quadratique (Figure 1.12).

---

[51] I. Spanopoulos, W. Ke, C. C. Stoumpos, E. C. Schueller, O. Y. Kontsevoi, R. Seshadri and M. G. Kanatzidis, *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140*, 5728-5742.

[52] W. Ke, C. C. Stoumpos, I. Spanopoulos, M. Chen, M. R. Wasielewski and M. G. Kanatzidis, *ACS Energy Letters* **2018**, *3*, 1470-1476.

[53] A. Leblanc, N. Mercier, M. Allain, J. Dittmer, V. Fernandez and T. Pauporté, **2017**, *56*, 16067-16072.

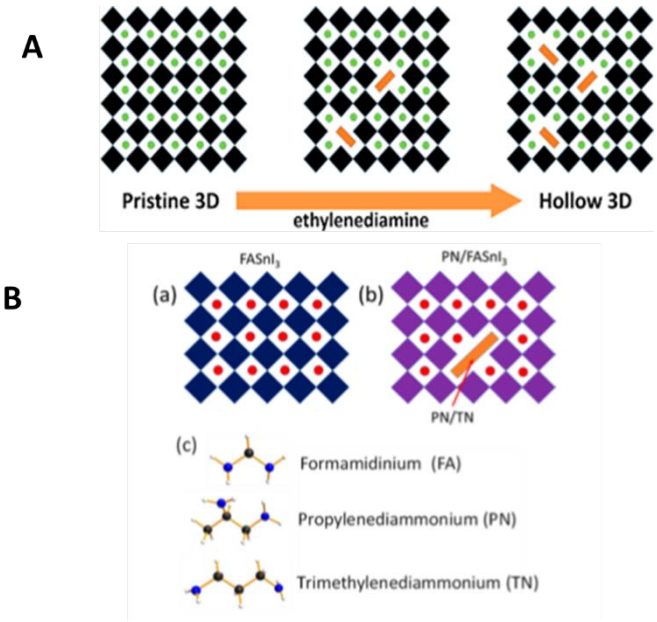


Figure 1.11 : A) Illustration schématique du réseau Pérovskite 3D parfait de MAPI (ou α-FAPI) et de sa transformation en réseau 3D « hollow » via l'incorporation progressive des cations en^{2+} (Octaèdres [PbI_6]en noir;cations MA^+/FA^+en vert;cations en^{2+}en orange).[51]

B) Schéma de la structure de $FASnI_3$ (a), après incorporation de cations de type PN et TN (b), schéma moléculaire des cations (c).[52]

Lorsque x <0.20, les cavités contiennent des cations organiques ainsi que des ions Pb^{2+} et I^-. Cette nouvelle famille de composés d-PH, lorsque que le MA^+ est substitué par FA^+ présente une stabilité à l'air remarquable, bien supérieure à la référence $CsFAPbI_3$, et représente une opportunité pour des applications cellules solaires.[54] A notre conaissance, aucune propriété de luminescence n'avait été reportée pour ces pérovskites creuses ou d-PH.

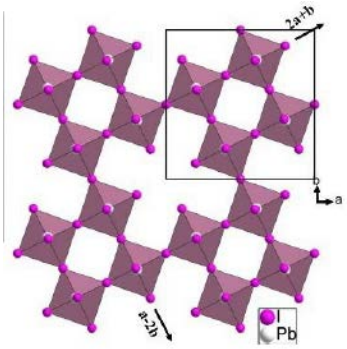


Figure 1. 12 : Structure cristalline de d-MAPI «$(HEA,MA)_{1+x}Pb_{1-x}I_{3-x}$ avec (x=0.20)», les cations organiques MA^+ et HEA^+ n'ont pas été localisés par diffraction des rayons X. [53]

---

[54] A. Leblanc, N. Mercier, M. Allain, J. Dittmer, T. Pauporté, V. Fernandez, F. Boucher, M. Kepenekian and C. Katan, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11*, 20743-20751.

3 Luminescence

3.1 Définition

Le terme luminescence a été proposé qu'en 1888 par le physicien allemand Eilhard Wiedemann à partir du mot latin *lumen*, qui signifie « lumière ». Les phénomènes de luminescence étaient pourtant connus depuis l'Antiquité, ne serait-ce qu'à travers l'exemple des « vers luisants » rapporté dans différentes mythologies. Néanmoins, tous les objets qui émettent de la lumière ne le font pas par luminescence. De façon très schématique, il existe deux sortes de lumières émises par les objets : la lumière dite « chaude », ou incandescence, et la lumière dite « froide », ou luminescence. Dans le premier cas, l'émission de lumière est d'origine thermique: c'est la température du corps qui détermine sa couleur. Ainsi la température de la surface du soleil (5 500 ^{0}C) correspond à une lumière dont le maximum d'intensité est jaune. Un objet moins chaud, comme la résistance d'un four, sera rouge, et certaines étoiles plus chaudes que le Soleil émettent une lumière bleue. Dans le cas de la luminescence, ce n'est pas la température de l'objet qui détermine la lumière émise mais d'autres phénomènes liés à la structure de la matière de l'objet. La luminescence est donc propre à l'objet qui émet. Il existe de nombreuses façons de provoquer l'émission de lumière par un matériau qui définissent autant de types de luminescences : absorption de lumière (photoluminescence), réaction chimique (chimioluminescence), champ électrique (électroluminescence)….

Les pérovskites hybrides halogénées offrent une plate-forme polyvalente pour l'émission de la lumière. Bien que la plupart des pérovskites en couches absorbent fortement dans les ultraviolets (UV) ou proche d'UV, leur émission peut aller des UV à la région infrarouge du spectre électromagnétique. Cette émission peut être très étroite, ou il peut être extrêmement large, couvrant tout le spectre visible et offrant un rendu des couleurs élevé (ou une reproduction précise des couleurs). La photoluminescence des PHs provient principalement de la partie inorganique, mais la partie organique peut aussi en être responsable.

Dans les couches inorganiques, la PL est souvent due à la recombinaison radiative des excitons (paires électron-trou liées de type Wanier) qui migrent librement dans le réseau et peuvent interagir avec les défauts du réseau. Les excitons peuvent également créer des déformations transitoires du réseau (excitons auto-piégés), tout en donnant le mécanisme d'émission. L'émission des couches inorganiques peut également provenir de transitions localisées sur un type de métal incorporé soit de manière stœchiométrique, soit sous forme de dopant. Dans les couches organiques, l'émission peut provenir de chromophores excités soit directement par la lumière, soit indirectement par le transfert d'énergie des couches inorganiques.

Dans cette partie de l'introduction, après des considérations générales sur la PL et la notion d'excitation nous mettons en évidence les différents types d'emission de la lumière (émission étroite ou émission

bande large) que l'on peut obtenir à partir de pérovskites en couches, en mettant l'accent sur la manière dont la longueur d'onde d'émission peut être systématiquement sélectionnée à l'aide de modifications du réseau cristallin global: modifications de la composition et de la structure.

3.2 Photoluminiscence (PL)

3.2.1 Principe de PL

Le principe de la photoluminescence (PL) d'un semiconducteur est le suivant : un photon de longueur d'onde $\lambda_{excitation}$ induit, par absorption optique, la transition d'un électron présent dans la bande de valence de valence, vers un niveau de la bande de conduction. Le processus de retour à l'équilibre se déroule en 2 étapes. Il se produit d'abord un phénomène rapide de thermalisation au cours duquel l'électron et le trou se relaxent en bas de la bande de conduction (respectivement en haut de la bande de valence) par des mécanismes non-radiatifs de temps caractéristique τ_e pour l'électron et τ_h pour le trou (Figure 1.13a). τ_e et τ_h sont très courts devant la durée de vie radiative de l'exciton τ_{rad}. Une fois la thermalisation en bas de bande faite, l'exciton se recombine radiativement en émettant un photon de longueur d'onde $\lambda_{emission}$: c'est la photoluminescence. La PL consiste donc en une émission de lumière consécutive suite à une excitation des états d'énergie par absorption de lumière. Ainsi, lorsque la pérovskite $(PEA)_2PbI_4$ (PEA^+ : phenyléthylammonium) est excitée au-dessus de son gap à 325 nm, une raie fine et intense correspondant à la desexcitation de l'exciton peut être observée (Figure 1.13b). Nous verrons que la photoluminescence à température ambiante provenant des couches inorganiques de pérovskites 2D peuvent aller d'extrêmement étroit (largeur totale à mi-hauteur100 meV) [10] [55] à très large (environ 1 eV), en fonction de différents paramètres qui seront décrits ultérieurement.

[55] G. C. Papavassiliou, I. B. Koutselas, D. J. Lagouvardos, J. Kapoutsis, A. Terzis and G. J. Papaioannou, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1994**, *253*, 103-112.

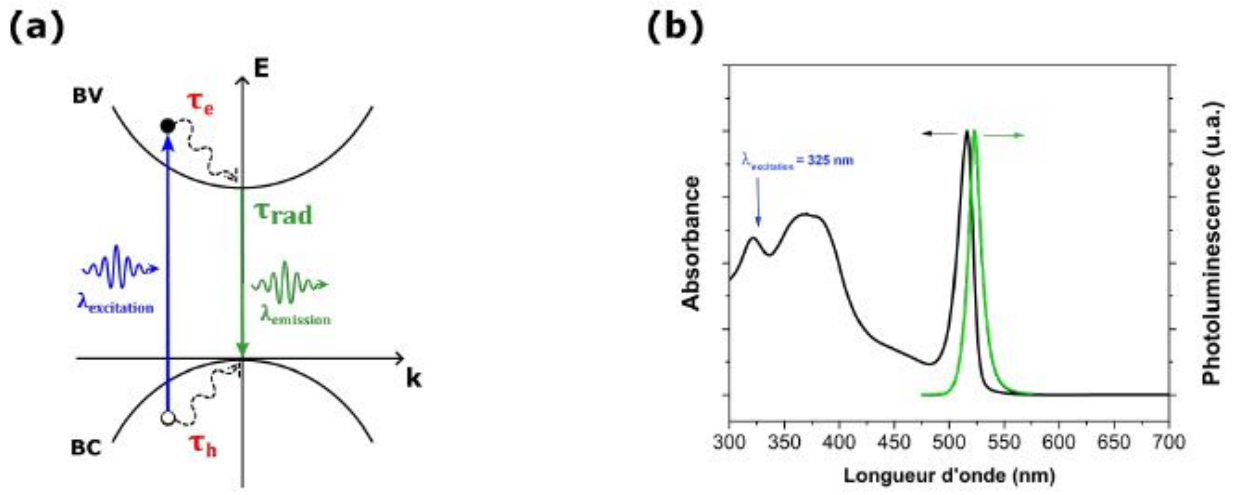


Figure 1. 13 : a) Schéma présentant le principe de la photoluminiscence dans un semiconducteur ; b) Spectre d'émission (vert) et d'absorbance (noir) d'une couche mince de la pérovskite $(PEA)_2PbI_4$ (Excitation 325 nm).

3.2.2 Fluorecence et phosphorecence de molécules

La figure 1.14 représente le diagramme énergétique de Perrin-Jablonski d'une molécule possédant deux états excités singulets S_1 et S_2. Les transitions $S_0 \longrightarrow S_1$ et $S_0 \longrightarrow S_2$ sont considérées comme autorisées par les règles de sélection. Après l'absorption d'un photon, la molécule relaxe très rapidement vers le plus bas niveau vibrationnel de l'état excité via des mécanismes non-radiatifs (flèches pointillées noires). Si le taux de recombinaison radiatif est suffisamment grand devant le taux de recombinaison non-radiatif (la durée de vie de ces relaxations vibrationnelles non radiatives est de l'ordre de 10^{-12} secondes), la molécule peut se désexciter en émettant un photon : c'est la **fluorescence** (la multiplicité de spin est conservée). Dans le cas ou le taux de conversion interne est plus grand que le taux de recombinaison radiative, il y a une extinction de la fluorescence, également appelé "quenching de luminescence". Enfin, la molécule peut transférer son énergie vers l'un des niveaux vibrationnels de l'état triplet T_1. Ce mécanisme non-radiatif est appelé croisement inter-système. Après relaxation vibrationnelle vers le niveau le plus bas de l'état T_1, la molécule peut se désexciter en émettant un photon. La transition $T_1 \longrightarrow S_0$ est normalement interdite par la règle de sélection concernant la conservation du moment angulaire de spin. Son taux de recombinaison radiative est donc très petit comparé aux taux de recombinaison radiative des transitions permises. Le mécanisme de luminescence est alors plus lent, et est appelé **phosphorescence**.

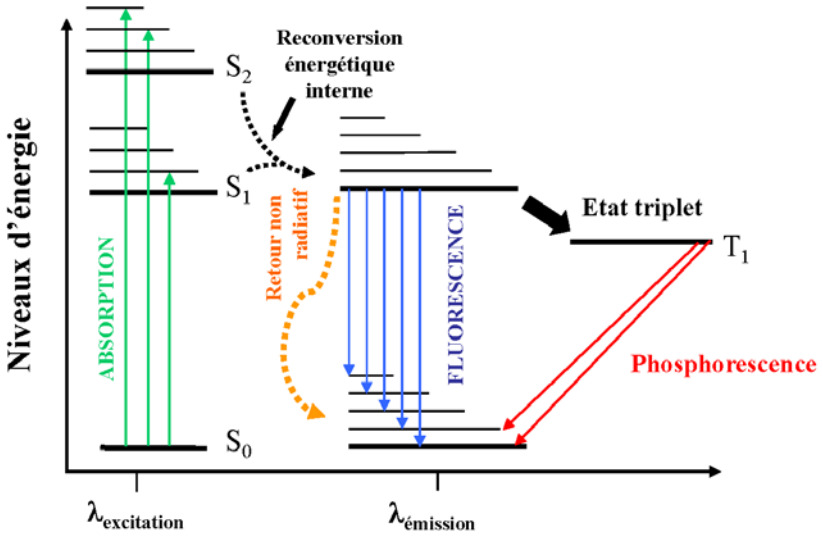


Figure 1. 14 : Diagramme de Perrin-Jablonski représentant les différents mécanismes de luminescence moléculaire; les flèches pleines représentent des mécanismes d'absorption ou d'émission de photons; les flèches en pointillés représentent des mécanismes non-radiatifs.

3.2.3 Confinement des porteurs dans les matériaux 2D

Les PHs 2D présentent des structures en multi-puits quantiques en raison de l'alternance de couches organiques (bande inderdite associée très élevée, considérées comme des barières) et de couches pérovskites (bande interdite associée plus faible, considérées comme des puits quantiques) (Figure1.15).

Dans ces systèmes, les excitons (ou généralement les porteurs) se trouvent confinés dans la partie inorganique. Ces excitons présentent une énergie de liaison très élevée, de l'ordre de quelques centaines de meV, en raison de l'effet de confinement diélectrique et quantique (ou spatial).

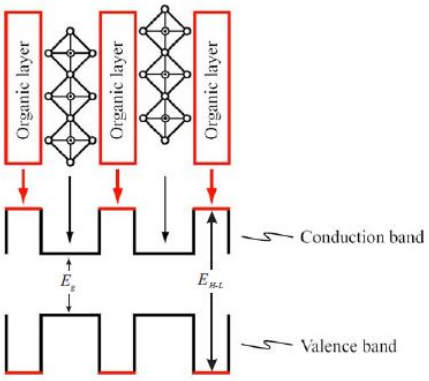


Figure 1. 15 : Représentation schématique de la structure électronique des pérovskites 2D.[56]

[56] D. B. Mitzi, *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14*, 2355-2365.

- ***Confinement diélectrique :***

Lorsque la constante diélectrique des barrières est beaucoup plus faible que celle des puits quantiques, l'écrantage de l'interaction entre un électron et un trou confinés dans les puits peut être considérablement réduit, et par conséquent l'énergie de liaison de l'exciton peut prendre des valeurs très élevées. Cet effet dit de "confinement diélectrique" existe dans les puits quantiques inorganiques, mais il se manifeste peu en raison de la faible différence entre la constante diélectrique du matériau barrière et celle du puits (de l'ordre de 10% dans les puits quantiques GaAs/$Al_xGa_{1-x}As$). Dans les pérovskites hybrides 2D, le contraste entre les constantes diélectriques des barrières isolantes organiques et des puits quantiques inorganiques est très élevé. Il est donc nécessaire de prendre en compte cet effet pour expliquer les valeurs élevées d'énergies de liaisons excitoniques mesurées pour ce type de matériaux. Ceci offre alors une possibilité supplémentaire de rendre les excitons plus robustes. [57]

- ***Confinement quantique :***

Les sytèmes à multi-puits quantiques permettent d'observer des propriétés physiques nouvelles [58]liées à l'effet de confinement quantique. Les énergies et les fonctions d'ondes des électrons et des trous se trouvent modifiées d'une façon significative comparativement à celles attachées aux porteurs dans un matériau massif 3D. Les porteurs sont confinés dans le plan des couches perovskites venant réduire les degrés de liberté de ces particules.[59]

3.2.4 Effet excitonique

Un exciton est une paire électron-trou liée par l'interaction coulombienne. L'interaction coulombienne étant attractive, elle provoque un gain d'énergie par rapport à l'énergie des particules libres, introduisant des transitions optiques intenses, caractérisées par des pics d'absorption fins, à des énergies situées dans la bande interdite. L'exciton est caractérisé par son rayon, défini comme la distance moyenne entre l'électron et le trou en interaction coulombienne, et son énergie de liaison, qui représente le gain d'énergie par rapport à l'énergie des particules libres, ou encore l'énergie qu'il faut fournir pour dissocier l'exciton. Schématiquement, on distingue les excitons de Wannier-Mott, ou excitons délocalisés, de grand rayon (nm ou dizaine de nm, grand par rapport à la maille du réseau) et d'énergie de liaison assez faibles trouvés dans les semiconducteurs inorganiques tels que GaAs,[60] CdTe,[61]

---

[57] L. Pedesseau, D. Sapori, B. Traore, R. Robles, H.-H. Fang, M. A. Loi, H. Tsai, W. Nie, J.-C. Blancon, A. Neukirch, S. Tretiak, A. D. Mohite, C. Katan, J. Even and M. Kepenekian, *ACS Nano* **2016**, *10*, 9776-9786.

[58] C. M. S. Torres, J. Portal, J. Maan and R. A. Stradling in *Optical Properties of Narrow-Gap Low-Dimensional Structures, Vol. 152* Springer Science & Business Media, **2012**.

[59] E. Deleporte, *Photoniques* **2017**, 40-43.

[60] D. Delagebeaudeuf and N. T. Linh, *IEEE Transactions on Electron Devices* **1982**, *29*, 955-960.

[61] G. Parker and C. Mead, *Physical Review* **1969**, *184*, 780.

GaN[62]…., et les excitons de Frenkel, ou excitons localisés, de petit rayon (de l'ordre des distances inter-atomiques, donc quelques Angströms) et de grande énergie de liaison (de l'ordre de l eV), trouvés dans les matériaux organiques. Ces deux sortes d'excitons sont schématisés sur Figure 1.16. Dans les pérovskites hybrides 2D, il s'agit d'excitons de Wannier-Mott ayant des énergies d'exciton pouvant aller jusqu'à 300 meV.

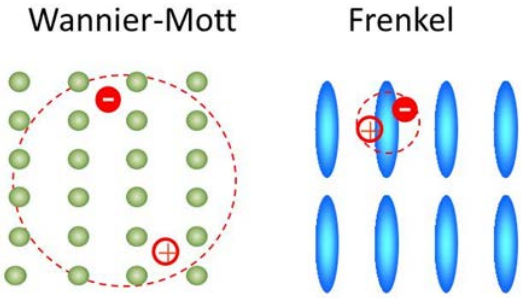


Figure 1. 16 : Schéma représentatif des excitons libre de type Wannier-Mott (à gauche); et de type Frenkel (à droite).

3.2.5 Les excitons liés

L'exciton libre est par définition libre de migrer dans le matériau et est essentiellement non endommagé par des défauts ou des impuretés dans le réseau. Cependant, les excitons peuvent interagir avec les défauts, sur les quels ils vont pouvoir se localiser pour devenir des excitons liés comme dans le cas de la pérovskite $(C_6H_5(CH_2)_2NH_3)_2PbI_4$ dopée au Bi^{3+}.[63] Ces excitons liés sont stabilisés énergiquement par rapport aux excitons libres, ce qui entraîne une augmentation du décalage de Stokes de la photoluminescence résultante.[64] [65]

3.3 Émission étroite 'Narrow emission'

La luminescence de pérovskites hybrides halogénées de type 2D (série <100>, n= 1) a été étudiée depuis la fin des années 1980. Ishihara et ses collègues ont signalé la forte émission étroite avec un très petit décalage de Stokes à la température ambiante pour la perovskite $(C_9H_{19}NH_3)_2PbI_4$**,** [10] qui devient plus forte et plus nette lors du refroidissement à des températures cryogéniques.[66] Une photoluminescence excitonique similaire est également observée pour les pérovskites analogues au brome. Une émission excitonique étroite avait également été rapportée pour les pérovskites à base d'étain**.**

---

[62] M. T. Hirsch, J. Wolk, W. Walukiewicz and E. Haller, *Applied physics letters* **1997**, *71*, 1098-1100.

[63] Q. Zhang, L. Chu, F. Zhou, W. Ji and G. Eda, *Advanced Materials* **2018**, *30*, 1704055.

[64] G. Munschy, *Physica Status Solidi (b)* **1972**, *53*, 377-384.

[65] H. P. Hjalmarson, H. Büttner and J. D. Dow, *Physical Review B* **1981**, *24*, 6010.

[66] S. Nagapetyan, Y. I. Dolzhenko, E. Arakelova, V. Koshkin, Y. T. Struchkov and V. Shklover, *ZHURNAL NEORGANICHESKOI KHIMII* **1988**, *33*, 2806-2812.

Bien que certaines pérovskites en couches contenant des métaux de transition présentent une photoluminescence, les pérovskites du groupe 14 constituent la majeure partie des pérovskites luminescentes, en particulier celles à base de plomb. Comme déjà signalé dans les pérovskites en couches 2D, principalement de type $(R\text{-}NH_3)_2BX_4$, la barrière organique est optiquement inerte et l'énergie de transition optique est principalement déterminée par la bande interdite des puits, c'est-à-dire des feuillets inorganiques. Cette largeur de bande interdite est principalement contrôlée par la nature des espèces B et X. Il est ainsi possible de modifier la longueur d'onde d'émission dans une large plage de 320 à 800 nm en fonction des cations métalliques B et des halogénures X. [67] [68]

Influence de la nature du cation. La Figure 1.17(A) montre les propriétés de luminescence de la pérovskite $(C_4H_9NH_3)_2MI_4$[3] en fonction de la nature de M, soit le germanium(II), l'étain(II) ou le plomb(II). Pour $(C_4H_9NH_3)_2PbI_4$,[69] [70] le spectre de luminescence consiste en un pic fort avec un maximum à 525 nm et une largeur totale à mi-maximum (FWHM) d'environ 22 nm, tandis que le composé étain (II) présente un décalage vers le rouge important, avec un maximum à 625 nm et un FWHM plus grand, de 38 nm. Le spectre de $(C_4H_9NH_3)_2GeI_4$ montre une intensité de pic nettement plus petite, un FWHM beaucoup plus grand (180 nm) et un décalage du rouge supplémentaire, avec un pic centré autour de 690 nm. Les spectres de photoluminescence montrent donc que l'intensité du pic de luminescence décroit selon l'ordre M = Pb (II)> Sn (II)> Ge (II), tandis que la largeur du pic augmente et que le pic se déplace vers les plus grandes longueurs d'onde.

Influence de la nature de l'halogène. La Figure 1.17(B) présente les spectres d'absorption pour les pérovskites $(C_4H_9NH_3)_2PbX_4$ (X= Cl, Br, I),[35] [71] et le spectre de PL quand X= I. Les spectres d'absorption montrent un pic excitonique et une bande large à plus grande énergie, qui se décale vers le rouge lorsque X varie du chlore à l'iode. Ceci traduit une augmentation de la largeur de la bande interdite lorsque l'halogène passe de I à Br puis à Cl. Cette modification de l'énergie de transition électronique, directement liée à l'espèce halogène, est expliquée par un abaissement de l'énergie du haut de la bande de valence qui fait intervenir principalement les orbitales atomiques np des halogénures (alors que l'énergie du bas de la bande de conduction qui fait intervenir principalement les orbitales 6p du plomb, change peu). [35]

---

[67] G. C. Papavassiliou and I. B. Koutselas, *Synthetic Metals* **1995**, *71*, 1713-1714.

[68] D. B. Mitzi, K. Chondroudis and C. R. Kagan, *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, 6246-6256.

[69] T. Sheikh, A. Shinde, S. Mahamuni and A. Nag, *ACS Energy Letters* **2018**, *3*, 2940-2946.

[70] T. Umebayashi, K. Asai, T. Kondo and A. Nakao, *Physical Review B* **2003**, *67*, 155405.

[71] D. Wang, B. Wen, Y.-N. Zhu, C.-J. Tong, Z.-K. Tang and L.-M. Liu, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8*, 876-883.

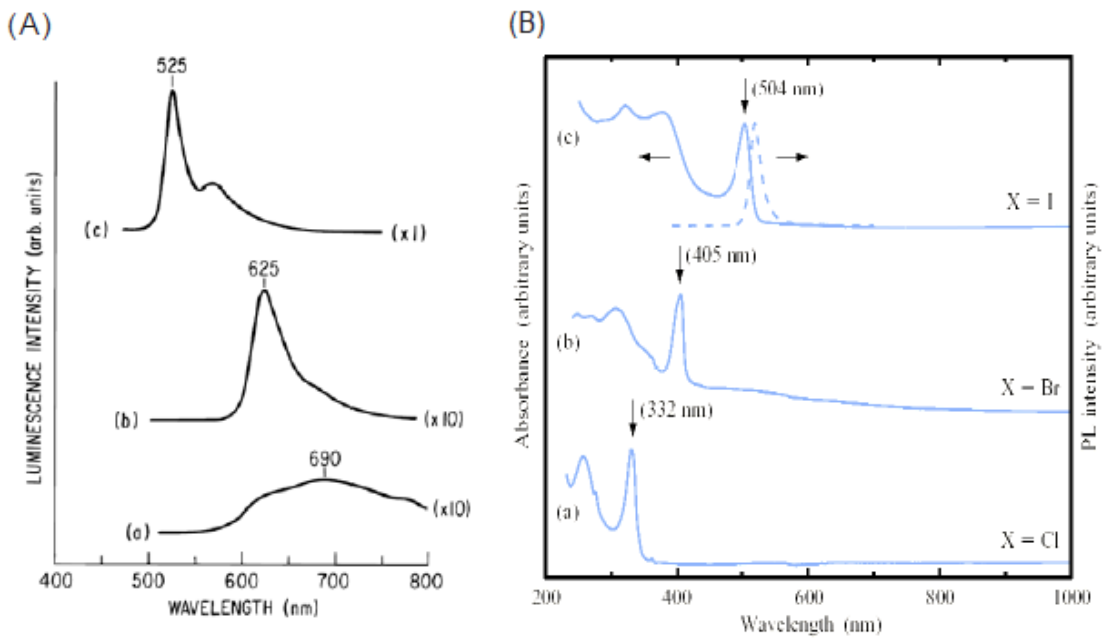


Figure 1. 17 : (A) Spectre d'emission de cristaux de $(C_4H_9\text{-}NH_3)_2MI_4$ (M= Ge(a), M=Sn(b) et M=Pb(c)) montrant un décalage du pic de photoluminescence en fonction de l'élément du groupe IVB. Les intensités des spectres M = Ge et Sn ont été multipliées par 10 pour permettre une comparaison plus pratique avec le spectre M = Pb.[3]

(B) Spectre d'absorption UV-vis à la température ambiante pour des films minces de $(C_4H_9NH_3)_2PbX_4$ avec (a) X = Cl, (b) X = Br, (c) X = I. Dans chaque spectre, la flèche indique la position de le pic d'absorption de l'exciton. En (c), le spectre de photoluminescence (PL) correspondant (λex = 370nm) est indiqué par la courbe en pointillé.[35]

Exemple de la série $(PEA)_2PbX_4$ (PEA= phenyléthylammonium ; X= Cl, Br, I). Les positions des pics de photoluminescence des couches minces de $(PEA)_2PbI_4$ –PEPI-,[72] [73] [74] $(PEA)_2PbBr_4$ –PEPB-[75]et $(PEA)_2PbCl_4$ -PEPC-[76] [77] sont centrées à 2,37 eV (523 nm, émission dans le vert), 3,04 eV (408 nm, émission dans le bleu) et 3,61 eV (343 nm, émission dans l'ultra-violet) respectivement (Figure 1.18). Les FWHM sont respectivement de 51meV (PEPI), 56 meV (PEPB) et 71 meV (PEPC). Le décalage de Stokes, défini comme la différence d'énergie entre l'absorption et les maxima PL, est

[72] Y.-Q. Zhao, Q.-R. Ma, B. Liu, Z.-L. Yu, J. Yang and M.-Q. Cai, *Nanoscale* **2018**, *10*, 8677-8688.

[73] T. Ishihara, J. Takahashi and T. Goto, *Physical review B* **1990**, *42*, 11099.

[74] Y. Zhang, R. Wang, Y. Li, Z. Wang, S. Hu, X. Yan, Y. Zhai, C. Zhang and C. Sheng, *The journal of physical chemistry letters* **2018**, *10*, 13-19.

[75] D. Liang, Y. Peng, Y. Fu, M. J. Shearer, J. Zhang, J. Zhai, Y. Zhang, R. J. Hamers, T. L. Andrew and S. Jin, *ACS Nano* **2016**, *10*, 6897-6904.

[76] P. Cai, Y. Huang and H. J. Seo, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2019**, *10*, 4095-4102.

[77] K. Thirumal, W. K. Chong, W. Xie, R. Ganguly, S. K. Muduli, M. Sherburne, M. Asta, S. Mhaisalkar, T. C. Sum, H. S. Soo and N. Mathews, *Chemistry of Materials* **2017**, *29*, 3947-3953.

généralement très faible dans ces pérovskites 2D, et beaucoup plus faibles que dans des colorants organiques. Ici, ils sont de 24 meV (PEPI), 37 meV (PEPB) et 29,4 meV (PEPC).

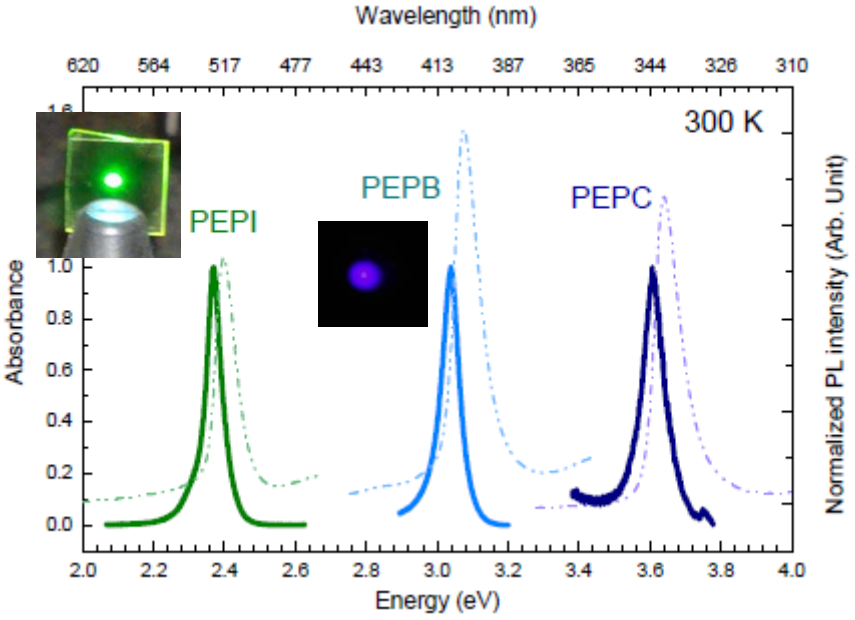


Figure 1. 18 : Spectres PL (lignes continues) et OA (lignes pointillées) de films minces de PEPI, PEPB et PEPC à température ambiante. En insert : photographie d'un film mince de PEPI et de PEPB.

3.4 Émission bande large : "broad band emission "

Une grande partie de l'intérêt initial pour les pérovskites hybrides 2D provenait de leur photoluminescence étroite et un décalage de stokes faible,[78] [10] avec quelques observations occasionnelles de luminescence avec un décalage de stokes plus important. Un exemple connu est la photoluminescence faible à bande large dans le rouge de la pérovskite 3D $CsPbCl_3$ à des températures inférieures à 200 K.[79] Récemment, des travaux ont montré qu'une luminescence à bande large avec un décalage de Stokes important pouvait être un phénomène fréquent dans des pérovskites halogénées en couches à base de plomb.[80]

L'émission de lumière blanche de type bande large, à partir d'un matériau monophasé sans sites émetteurs extrinsèques est inhabituelle.[81] La plupart des luminophores inorganiques à bande large

[78] T. Ishihara, *Journal of Luminescence* **1994**, *60-61*, 269-274.

[79] T. Hayashi, T. Kobayashi, M. Iwanaga and M. Watanabe, *Luminescence Journal* **2001**, *94-95*, 255-259.

[80] M. D. Smith, A. Jaffe, E. R. Dohner, A. M. Lindenberg and H. I. Karunadasa, *Chemical Science* **2017**, *8*, 4497-4504.

[81] M. D. Smith and H. I. Karunadasa, *Accounts of Chemical Research* **2018**, *51*, 619-627.

contiennent des dopants extrinsèques émissifs (par exemple, un grenat d'yttrium-aluminium dopé au Ce^{3+}) ou des sites de défauts de surface (comme par exemple le cas de CdSe).

En 2014, l'émission de lumière blanche a été observée par Dohner et al pour les deux pérovskites hybrides 2D, (N-MEDA)[PbX_4] (N-MEDA=N1-méthyléthane-1,2-diammonium)[20] et (EDBE)[PbX_4] (EDBE = 2,2'(éthylènedioxy) bis(éthylammonium)) avec X = Cl ou Br.[21]

Citons l'exemple du (EDBE)[PbX_4] qui, lors d'une excitation ultraviolette, émet un rayonnement couvrant l'intégralité du spectre visible, se rapprochant de la lumière solaire (Figure 1.19). [21]

Enfin, ils ont mesuré des rendements quantiques de PL (PLQE) allant jusqu'à 9% à température ambiante, et que ce rendement reste stable durant trois mois d'irradiation continue de l'échantillon.[21] Ces résultats mettent en évidence le grand potentiel de ces matériaux comme sources uniques d'émission de lumière blanche.

La plupart des publications sur la photoluminescence à bande large dans les pérovskites 2D indiquent que l'auto-piégeage des excitons, « Self-Trapped Excitons (STE) », est le mécanisme d'émission dominant. [21 81]

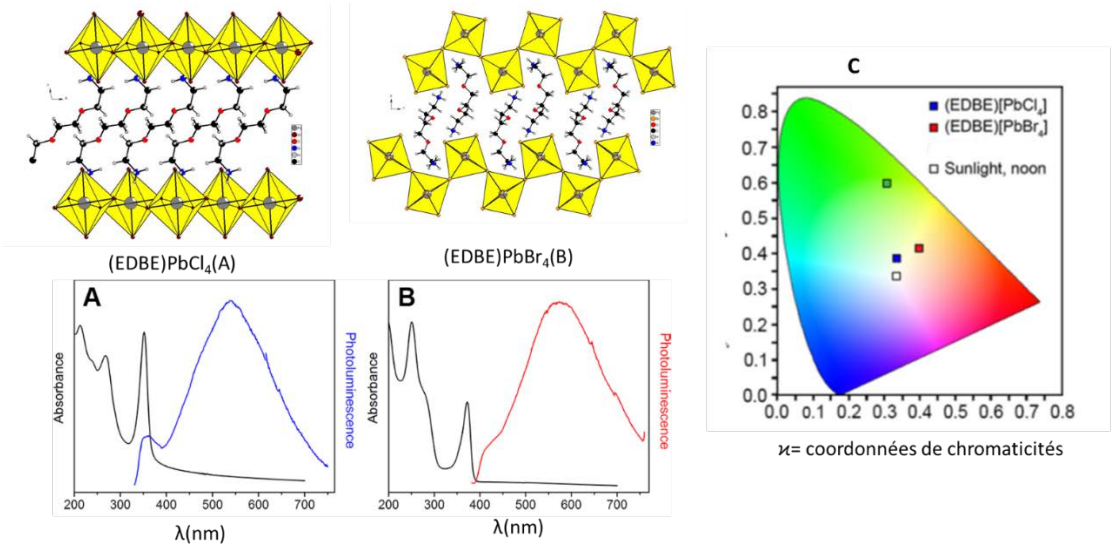


Figure 1. 19 : Structures cristallines de (EDBE)PbX_4 (X= Cl (A)) et (X= Br (B)); Spectres d'absorption (noir) et d'émission (bleu(Cl), rouge(Br)) avec λex = 310 nm(A); λex = 365 nm(B); (C) Coordonnées de chromaticité des émissions.[21]

- ***Self-trapped excitons***

Les excitons peuvent se localiser même en l'absence de défauts de réseau, par la création de défauts de réseau transitoires, dans un processus appelé « auto-piégeage » (Figure 1.20). Dans un matériau présentant un couplage significatif entre l'exciton et le réseau, l'exciton génère une distorsion du réseau

et devient (auto) piégé par la distorsion qu'il induit.[82] Les excitons retenus et auto-piégés (STE) peuvent être considérés comme des défauts à l'état excité, car ils n'existent que lors de l'excitation, et la distorsion du réseau disparaît après la désintégration vers l'état fondamental. L'auto-piégeage des excitons est communément observé sur une grande variété d'isolants, tels que les gaz rares condensés, les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les halogénures de métaux alcalins et les halogénures de plomb (II).[83] En raison des distorsions structurales de grande amplitude et de la stabilisation énergétique qui accompagne le piégeage, la luminescence résultante est souvent large et présente un décalage important de Stokes. La photoluminescence à bande large dans des pérovskites 2D à base de Pb lors de l'excitation UV est donc communément attribuée à l'auto-piégeage des excitons.

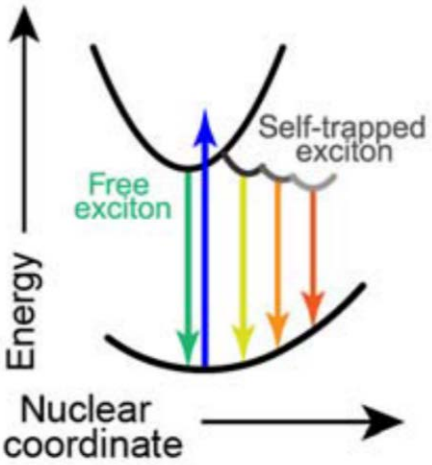


Figure 1. 20 : Schéma explicatif de l'exciton auto-piégé de l'état "free carrier" (FC) ou free exciton (FE) à une distribution d'états autopiégés (STE).

Dans la suite, nous allons faire un état des lieux des matériaux de type pérovskites hybrides, ou dérivés qui présentent une émission bande large ou émission de la lumière blanche.

3.4.1 Pérovskites hybrides <110>, m= 2

En combinant les cations organiques N-MPDA et N-MEDA à $PbBr_2$ en milieu bromé, Kurunadasa et al ont obtenu deux pérovskites hybrides à base de couches $PbBr_4^{2-}$. Le composé (N-MEDA)$PbBr_4$ est une pérovskite hybride appartenant à la série <110>, et correspondant au membre m= 2 (formule générale Pb_mBr_{3m+2} , le composé pourrait s'écrire $(N\text{-}MEDA)_2Pb_2Br_8$. Le composé (N-MPDA)$PbBr_4$ est une pérovskite de la série <100> de type monocouche. Son spectre d'absorption montre un pic excitonique vers 430 nm, et une luminescence bleue à bande étroite, comme décrite dans la section précédente, est

[82] K. Song and R. T. Williams in *Self-trapped excitons*, *Vol. 105* Springer Science & Business Media, **2013**.

[83] M. Iwanaga, J. Azuma, M. Shirai, K. Tanaka and T. Hayashi, *Physical Review B* **2002**, *65*, 214306.

observée (Figure 1.21(A)).[20] [84] Si les spectres d'absorption optique de ces pérovskites sont assez similaires, les spectres d'émission sont remarquablement différents : le spectre émission de (N-MEDA)$PbBr_4$ présente une bande large centrée à 560 nm, avec un épaulement à haute énergie (420 nm) attribué à la contribution d'excitons libres. Il en résulte une lumière blanche (Figure 1.21(B)). Il est aussi montré que la couleur d'émission peut être modifiée par substitution d'halogénure (pérovskite (N-MEDA)$PbBr_{4-x}Cl_x$) afin de produire une lumière blanche, de «warm» à «cold» (températures équivalentes de 4669 et 6502 K, respectivement). En augmentant la teneur en chlorure, on déplace la photoluminecence vers le bleu. La substitution du chlorure a également augmenté l'indice de rendu des couleurs (IRC) (Figure 1.21(C)),[85] une mesure de la capacité d'une source lumineuse à reproduire avec précision les couleurs. Les sources de lumière blanche commerciales pour l'éclairage intérieur nécessitent des valeurs d'IRC supérieures à 80. D'autre part, la substitution par le chlorure a légèrement augmenté le rendement quantique de photoluminescence (PLQE) de 0,5% pour (N-MEDA)$PbBr_4$ à 1,5% pour (N-MEDA)$PbBr_{2.8}Cl_{1.2}$.

[84] T. Hu, M. D. Smith, E. R. Dohner, M.-J. Sher, X. Wu, M. T. Trinh, A. Fisher, J. Corbett, X. Y. Zhu, H. I. Karunadasa and A. M. Lindenberg, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2016**, *7*, 2258-2263.

[85] M. D. Smith, B. A. Connor and H. I. Karunadasa, *Chemical Reviews* **2019**, *119*, 3104-3139.

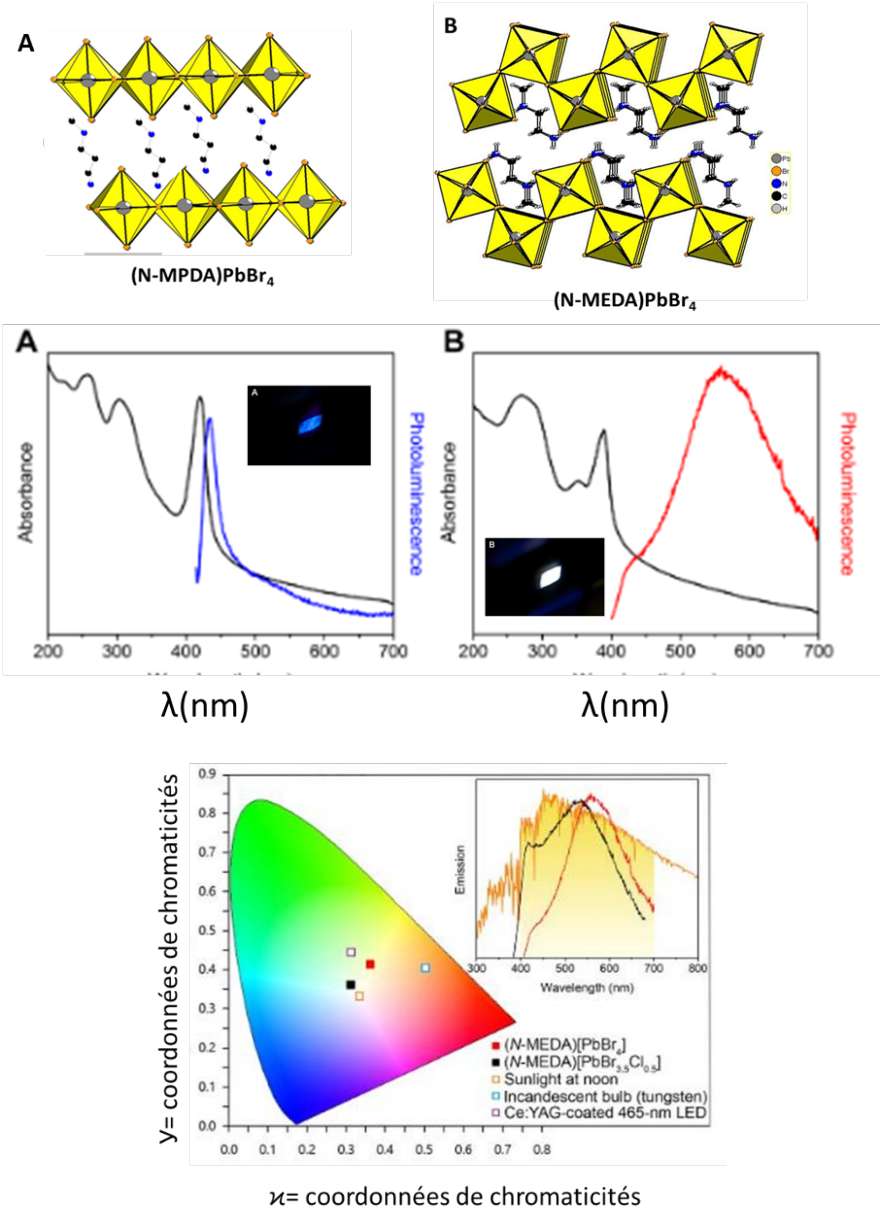


Figure 1. 21: (A) Spectre d'absorbance (noir), photoluminescence (PL; bleu) et structure cristalline de (NMPDA)PbBr$_4$ (N-MPDA = N1-methylpropane-1,3-diammonium).

(B) Spectre d'absorbance (noir), photoluminescence (PL; rouge) et structure cristalline de la pérovskite (N-MEDA)PbBr$_4$.

(C) coordonnées de chromaticité (CIE) des émetteurs de lumière blanche (NMEDA)PbBr4 et (N-MEDA)PbBr$_{2.8}$Cl$_{1.2}$. Inset: les spectres d'émission de (N-MEDA)[PbBr$_4$] (rouge) et (N-MEDA)[PbBr$_{3.5}$Cl$_{0.5}$] (noir).

La deuxième pérovskite de type <110> émettrice de lumière blanche, qui a été reportée, est (EDBE)PbBr$_4$ (EDBE = 2,2 ′ - (éthylènedioxy) bis (éthylammonium) (Figure 1.19(B)).[21] Elle présente un PLQE beaucoup plus élevé, atteignant une valeur record de 9% pour une lumière blanche "warm" avec un IRC de 84. Avant l'observation de l'émission de lumière blanche de (NMEDA)PbBr$_4$ et (EDBE)PbBr$_4$, une autre pérovskite de type <110>, (API)PbBr$_4$ (API = 1- (3-ammoniopropyl) - 1Himidazol-3-ium) présentait une émission à bande large, couvrant le domaine 400−650 nm du spectre

visible, ce qui correspondait à une photoluminescence jaune (Figure 1.22).[86] Néanmoins, il a été montré que l'émission à bande large était attribué à une transition π-π* associé au chromophore organique API^+.

Le composé α-(DMEN)$PbBr_4$ (DMEN = N1, N1-diméthyléthane-1,2-diammonium), qui est une pérovskite en couche originale, dit « roof like 3x3 » émet également de la lumière blanche à la température ambiante (Figure 1.23) avec un rendu des couleurs important (73).[87] Diffèrement des pérovskites hybrides (110) précédemment mentionnées, (N-MEDA)$PbBr_4$ et (EDBE)$PbBr_4$, qui ont une lumière blanche «warm» et un CCT (correlated color temperature) inférieur à 5000 K, le composé α-(DMEN)$PbBr_4$ présente une émission intense dans la région bleue. Il en résulte une émission de lumière blanche « cold » avec un CCT de 7843K, plus adaptée aux LED à lumière blanche « cold ».

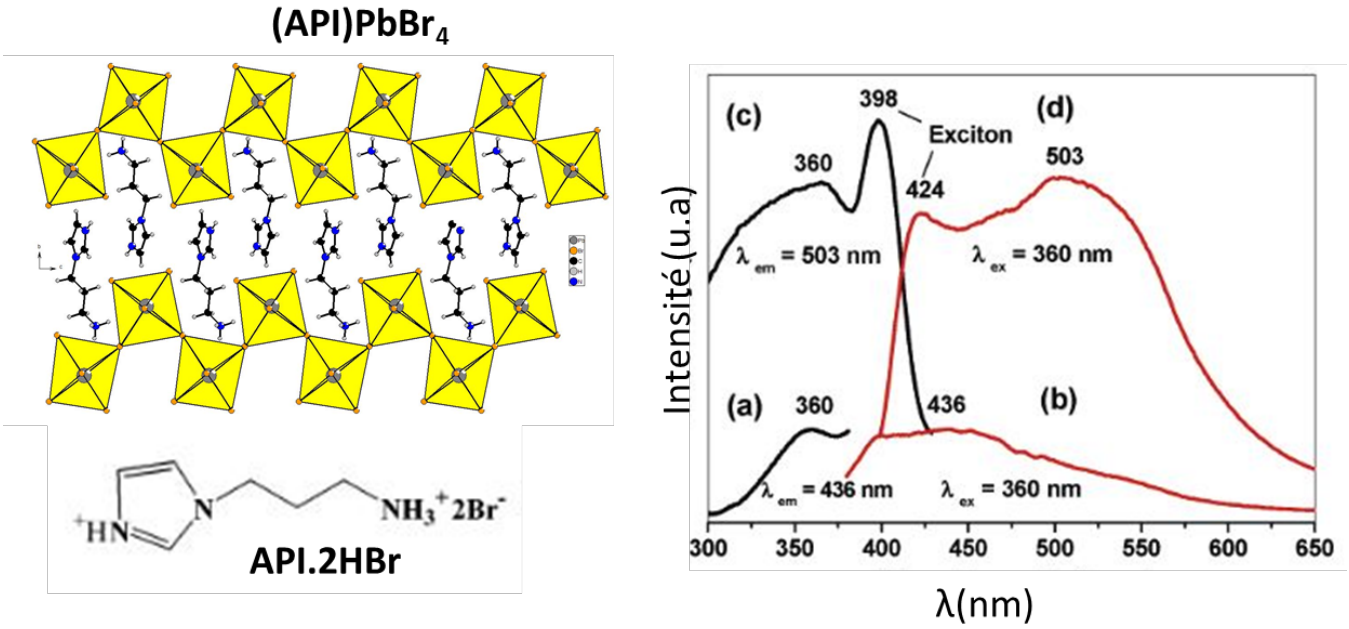


Figure 1.22 : Structure de (API)$PbBr_4$ (gauche) et spectres PL et PLE (droite) : (a,b) spectres de API.2HBr et (c,d), spectres de (API)$PbBr_4$ dans les mèmes conditions de mesure de luminescence.[86]

[86] K. Shi, L. Guo, H. Liu, L. Zou and S. Ying, *Solid State Phenomena* **2006**, pp. 119-122.

[87] L. Mao, Y. Wu, C. C. Stoumpos, M. R. Wasielewski and M. G. Kanatzidis, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 5210-5215.

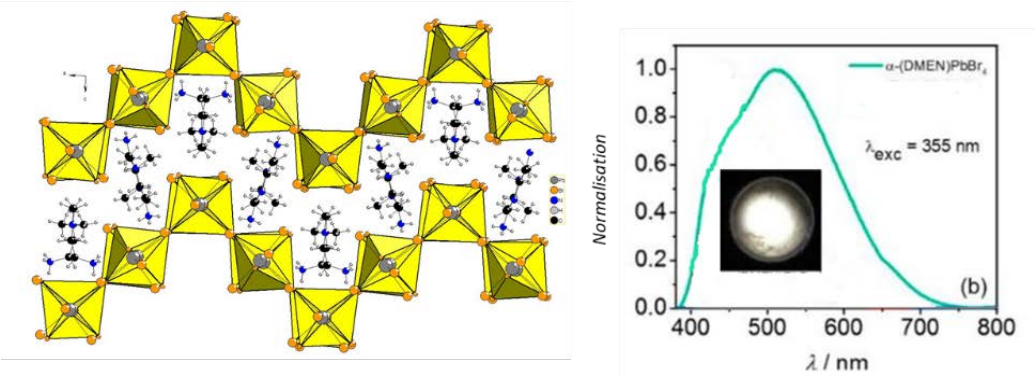


Figure 1. 23 : Struture cristalline de α-(DMEN)PbBr₄ (gauche) et spectre d'émission PL (droite, λexcitation 355nm).[87]

3.4.2 Pérovskites hybrides <100> n= 1

Le premier exemple de pérovskite hybride de type (100) à émission de lumière blanche est (EDBE)$PbCl_4$ déjà présenté Figure 1.19(A).[21] Les maximums des spectres d'absorption (pic excitonique et bande principale) sont décalés vers le bleu par rapport à la pérovskite (EDBE)$PbBr_4$ de type (110), comme attendu pour la substituion d'un brome par un chlore. La pérovskite (EDBE)$PbCl_4$ émet une lumière blanche « cold ». Cependant, la PLQE, mesurée à 2%, était inférieure à celle du (EDBE)$PbBr_4$. Boukheddaden et ses collègues ont par la suite synthétisé la pérovskite à émission de lumière blanche $(C_6H_{11}NH_3)_2PbBr_4$,[88] dont les caractéristiques optiques semblaient très similaires à celles des deux pérovskites (EDBE)PbX_4 (X = Cl, Br)(Figure 1.24).[21]

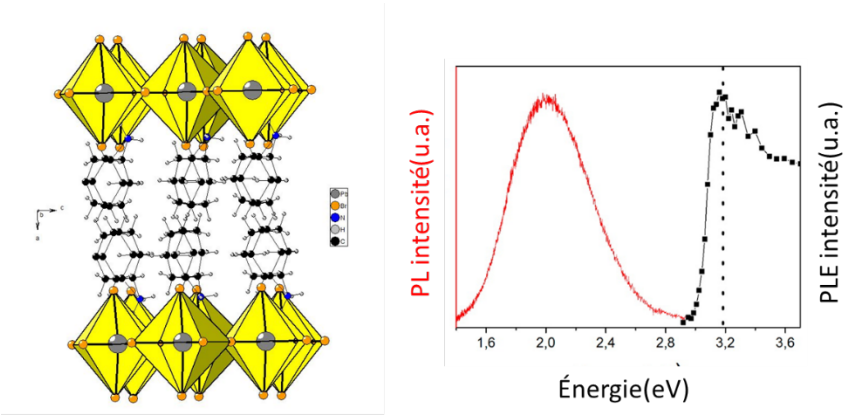


Figure 1. 24 : Structure cristalline de $(C_6H_{11}NH_3)_2PbBr_4$ (à gauche); PL à la température ambiante avec E_{excit}=3,81 eV (rouge) et PLE (noir) pour un film de $(C_6H_{11}NH_3)_2PbBr_4$. La ligne en pointillé indique la position du pic d'absorption excitonique à la température ambiante.[88]

[88] A. Yangui, D. Garrot, J. S. Lauret, A. Lusson, G. Bouchez, E. Deleporte, S. Pillet, E. E. Bendeif, M. Castro, S. Triki, Y. Abid and K. Boukheddaden, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 23638-23647.

Certains auteurs avaient également observé l'extinction de luminescence dans $(C_6H_{11}NH_3)_2PbBr_{4-x}I_x$[89] avec une substitution croissante d'iodure à RT, bien qu'une large photoluminescence ait été observée à basse température dans $(C_6H_{11}NH_3)_2PbI_4$.[90]

Origines de l'émission de lumière blanche

Le réseau inorganique pérovskite 2D peut présenter des distorsions structurales locales dans la sphère de coordination des métaux (écarts de symétrie octaédrique idéale) [85] ainsi que des distorsions résultant du basculement interoctaédrique. Karunadasa et al ont examiné les structures cristallines des pérovskites <001> Pb – Br afin de donner des corrélations entre les géométries et les propriétés optiques.[80]

Le tableau 1.1, tiré de la référence 89, indique les différentes distorsions de quelques PHs de la série (001) qui emettent une émission bande large et une émission étroite.

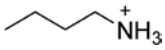
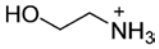
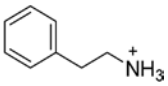
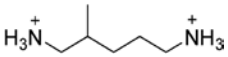
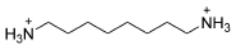
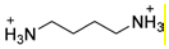
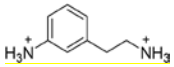
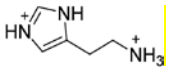
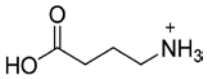
Pérovskite hybride	Cation organique	D tilt (°)	D out (°)	D in (°)
$(BA)_2PbBr_4$		25.2 ± 1.3	2.8 ± 2.8	25.0 ± 0.1
$(ETA)_2PbBr_4$		8.1 ± 0.8	6.3 ± 1.6	5.1 ± 1.0
$(PEA)_2PbBr_4$		29.2 ± 0.5	10.4 ± 0.5	27.9 ± 0.2
$(MPenDA)PbBr_4$		32.6 ± 0.2	17.9 ± 0.4	27.7 ± 0.1
$(ODA)PbBr_4$		31.8 ± 0.2	19.0 ± 0.4	26.0 ± 0.2
$(BDA)PbBr_4$		31.6 ± 0.3	20.7 ± 0.7	24.4 ± 0.3
$(AEA)PbBr_4$		35.7 ± 0.9	22.4 ± 1.9	28.5 ± 0.7
$(HIS)PbBr_4$		26.1 ± 0.2	22.8 ± 0.2	13.0 ± 0.3
$(GABA)_2PbBr_4$		37.8 ± 0.4	23.9 ± 0.9	30.8 ± 0.3

Tableau 1. 1 : Distorsions du réseau inorganique de quelques pérovskites hybrides 2D, n= 1, à réseau bromoplambate. [80]

[89] A. Yangui, S. Pillet, A. Lusson, E.-E. Bendeif, S. Triki, Y. Abid and K. Boukheddaden, *Journal of Alloys and Compounds* **2017**, *699*, 1122-1133.

[90] A. Yangui, S. Pillet, A. Mlayah, A. Lusson, G. Bouchez, S. Triki, Y. Abid and K. Boukheddaden, *The Journal of Chemical Physics* **2015**, *143*, 224201.

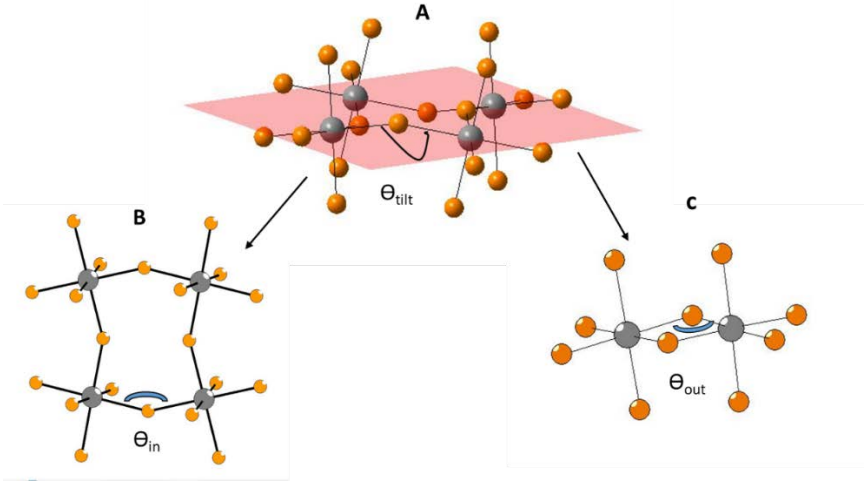


Figure 1. 25 : A) Schéma montrant Θ_{tilt} (angle Br-Pb-Br) dans une couche pérovskite, et sa projection dans le plan défini par les atomes de plomb (Θ_{in}, B) et dans un plan perpendiculaire (Θ_{out}, C).[80]

On définit l'angle Pb-Br-Pb dans le plan équatorial comme Θ_{tilt}. Celui-ci peut être séparé en deux composants (Θ_{in}) et (Θ_{out}) qui correspond à la projection dans le plan défini par trois atomes de plomb voisins, et à la projection dans un plan perpendiculaire, respectivement (Figure 1.25). On définit alors les déformations dans le plan et hors du plan comme D_{in} =180°-Θ_{in} et D_{out} =180°-Θ_{out}, respectivement. D'autre part, D_{tilt} est égal à 180°-Θ_{tilt}.

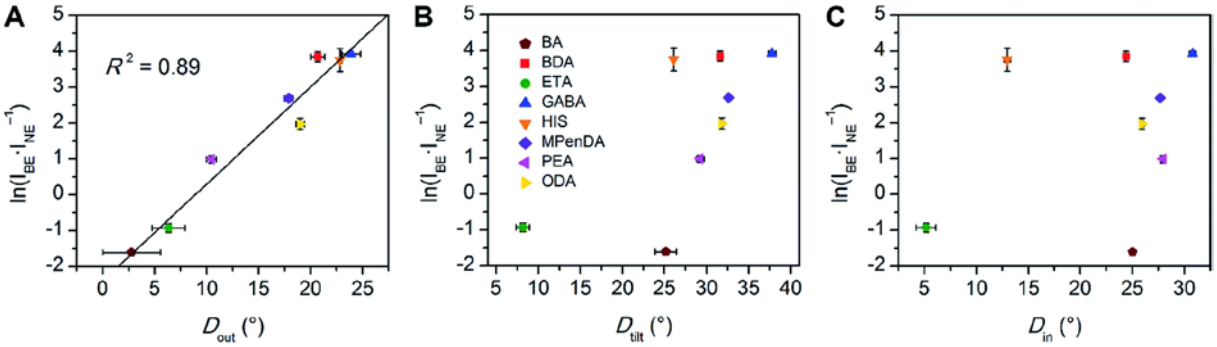


Figure 1. 26 : Valeurs de $\ln(I_{BE} \cdot I_{NE}^{-1})$ pour une série de pérovskites 2D (n=1, bromoplombate) tracées en fonction de : (A) la plus grande valeur de D_{out} mesurée, (B) la plus grande valeur de D_{tilt} mesurée et (C) la plus grande valeur mesurée de D_{in} . L'ajustement linéaire pour (A) permet de suivre la corrélation entre l'émission large et D_{out}.[80]

La figure 1.26 (A) présente la relation entre D_{out} et $\ln(I_{BE} \cdot I_{NE}^{-1})$ (I, intensité, BE : « broad band » (bande large), NE: « narrow band » (bande étroite)) dans la série de pérovskites bromoplumbate examinées par Karunadasa et al.[81]Cette équipe américaine a choisi l'émission à T = 80 K pour cette analyse car $\ln(I_{BE} \cdot I_{NE}^{-1})$ tend à atteindre son maximum près de cette température pour chaque pérovskite. Ils ont trouvé que l'augmentation de D_{out} est linéairement corrélée à l'augmentation de $\ln(I_{BE} \cdot I_{NE}^{-1})$ sur toute la série (voir Tableau1.1 et Figure 1.26). La corrélation la plus forte est évidente lorsqu'ils ont utilisé les plus grandes valeurs mesurées de D_{out} pour chaque pérovskite, au lieu de leurs

valeurs moyennes. Cela concorde avec le fait que l'auto-piégeage des excitons serait principalement régi par la géométrie locale des couches inorganiques.

Karunadasa et al ont également montré des relations faibles entre ln ($I_{BE} \cdot I_{NE}^{-1}$) et la distance entre les atomes de brome apicaux et Pb, ou l'angle de torsion entre les atomes terminaux Br des octaèdres adjacents (Br – Pb… Pb – Br) (Figure1.27).

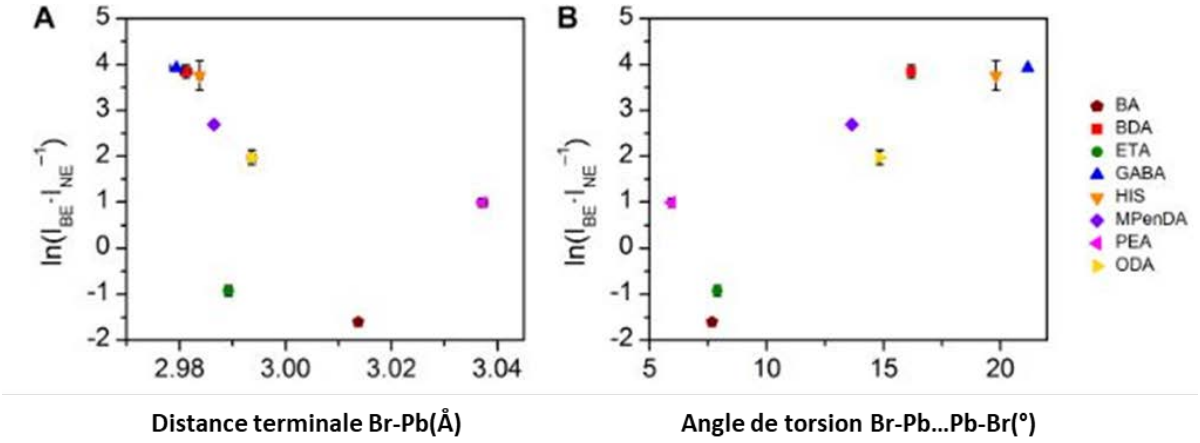


Figure 1. 27 : Valeurs de ln ($I_{BE} \cdot I_{NE}^{-1}$) tracées en fonction de: (A) la distance entre les atomes Br apicaux et Pb; (B) l'angle de torsion entre les atomes Br-Pb…Pb– Br. [80]

Ces auteurs ont noté cependant que tous ces paramètres ne sont pas indépendants de D_{out}. Par exemple, D_{out} contribue à l'angle de torsion terminal Br – Pb…Pb – Br et à D_{tilt}. Contrairement à la corrélation linéaire avec D_{out}, aucune tendance claire ne peut être observée pour la relation entre ln($I_{BE} \cdot I_{NE}^{-1}$) et D_{tilt} ou D_{in} (distorsion in plane) (Figure 1.26 B et C). Les distorsions de la symétrie octaédrique au sein de la sphère de coordination des métaux n'ont également révélé aucune corrélation claire avec ln($I_{BE} \cdot I_{NE}^{-1}$). En résumé, 52 structures ont été testées, et seule une corrélation structurale claire entre D_{out} et ln ($I_{BE} \cdot I_{NE}^{-1}$) a été établie.

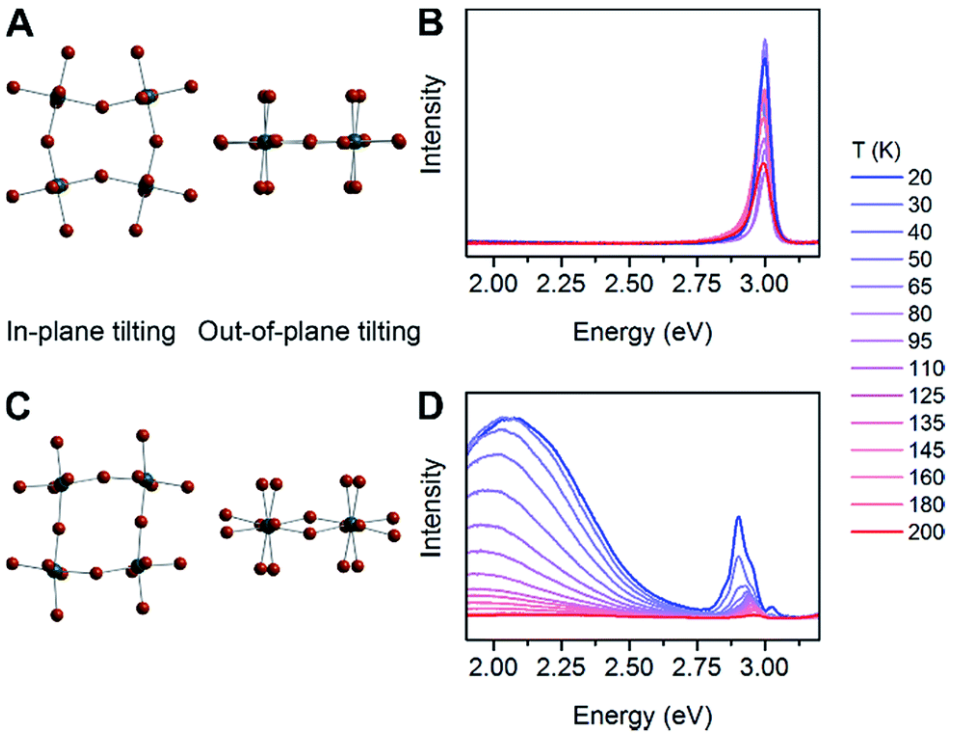


Figure 1. 28 : Représentation des distorsions du réseaux inorganique dans le plan et hors du plan et de photoluminescence (PL) à température variable pour $(BA)_2PbBr_4$ (BA = butylammonium) (A et B) et $(HIS)PbBr_4$ (C et D).[80]

La comparaison entre les deux pérovskites de type (001), $(BA)_2PbBr_4$ (BA^+ = butylammonium) et (HIS) $PbBr_4$(HIS^+= histammonium, 4-(2-ammonioethyl) -1H-imidazol-3-ium), permet d'illustrer que D_{out} est un paramètre structural pertinent pour justifier l'émission bande large dans ce type de pérovskite. La figure 1.28 montre des vues dans le plan et hors du plan des feuillets inorganiques. Les deux PHs $(BA)_2PbBr_4$ et $(HIS)PbBr_4$ ont des valeurs similaires pour la plus petite valeur de θ_{tilt} mesurée (valeur de D_{tilt} la plus élevée) de 155° et de 153,9°, respectivement. Cependant, dans $(BA)_2PbBr_4$, cette distorsion est presque entièrement confinée au plan des feuillets inorganiques avec le plus petit θ_{out} mesuré de 177° et θ_{in} de 155°. Ceci produit une distorsion hors du plan minimal avec D_{out} = 3° et une distorsion importante dans le plan avec D_{in} = 25° (Figure 1.28(A)). Les spectres PL à température variable de $(BA)_2PbBr_4$ de 20 à 200 K montrent principalement l'émission étroite dans la gamme de température étudiée (Figure 1.28(B)).

En revanche, $(HIS)PbBr_4$ a une composante θ_{out} = 157,2° et une composante θ_{in} = 167,0°. Cela donne une grande distorsion hors du plan avec D_{out} = 22,8° et une distorsion dans le plan D_{in} = 13,0° (Figure 1.28(C)). En parallèle, on voit une contribution importante de l'émission large dans les spectres PL à température variable, l'intensité intégrée de l'émission large dominant celui de l'émission étroite à des températures inférieures à 200 K (Figure 1.28(D)).

3.4.3 Emission de lumière blanche par des hybrides à réseau bromoplombate non-pérovskite

Z. Yuan et al ont découvert que le cation N, N'-diméthyléthylènediammonium (DMEDA) favorise la formation de l'hybride organique-inorganique (DMEDA)$PbBr_4$, dans laquelle les octaèdres ont partagé des arêtes conduisant à une chaine 1D non-pérovskite entourée par des cations $DMEDA^{2+}$(Figure 1.29(A)).[91] Le matériau a été synthétisé sous forme d'aiguilles cristallines ayant une émission similaire à celle des pérovskites en couches : lumière blanche bleuâtre « cold » centrée à 475 nm avec un PLQY jusqu'à 18-20% et une durée de vie de 37,3 ns à la température ambiante (Figure1.29(B)). Il a également été mentionné que l'utilisation de DMEDA avec Sn^{2+} formait des phases 0D $(DMEDA)_4SnBr_6$ et $(DMEDA)_4SnI_6$ avec une émission orange et rouge ayant un FWHM> 100 nm et un décalage de Stokes ~200 nm.[85]

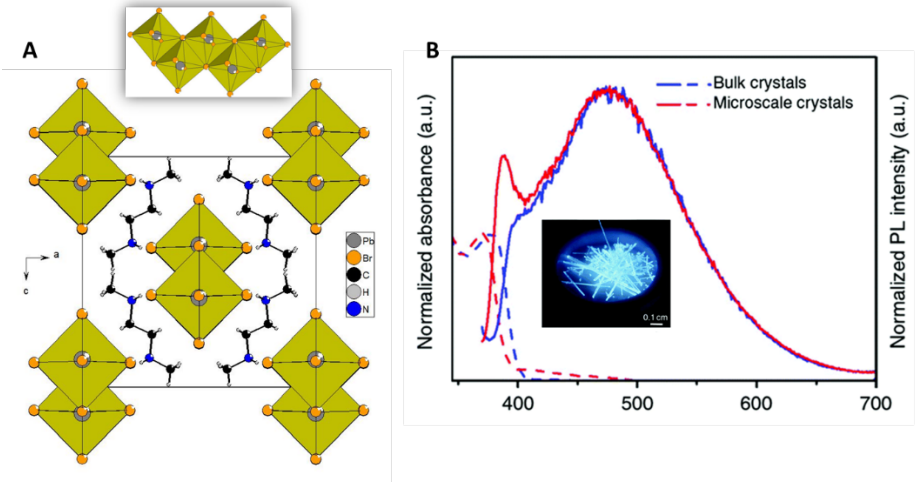


Figure 1. 29 : A) structure cristalline de (DMEDA)$PbBr_4$;B) Spectres PL; Encadré: Photographie de cristaux sous lumière ultraviolette (λ=365 nm).[91]

3.5 Electroluminiscence (EL)

C'est en 1992, que la première diode électroluminescente (LED) basée sur une pérovskite hybride halogénée de la série <100> $(C_6H_5(CH_2)_2NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2I_7$,[11] a été fabriquée. Cependant, l'électroluminescence brillante était seulement observée au refroidissement en dessous de 110 K.[92] Quelques années plus tard (1999), en utilisant un chromophore dérivé du quaterthiophène en tant que cations organiques séparant les couches pérovskites $PbCl_4^{2-}$ D. Mitzi a réalisé la première LED de type pérovskite hybride fonctionnant à température ambiante.[16] Néanmoins, l'émission a été clairement attribuée au composant organique, une émission similaire ayant été observée pour une LED basée sur le

[91] Z. Yuan, C. Zhou, Y. Tian, Y. Shu, J. Messier, J. C. Wang, L. J. Van De Burgt, K. Kountouriotis, Y. Xin and E. Holt, *Nature Communications* **2017**, *8*, 14051.

[92] M. Era, S. Morimoto, T. Tsutsui and S. Saito, *Applied physics letters* **1994**, *65*, 676-678.

sel de chlorure de quaterthiophene. Quinze ans plus tard, il a été démontré que les pérovskites halogénées pouvaient constituer les matériaux actifs LED à la température ambiante. Si le développement de LED à base de pérovskite (PeLED) est principalement dû aux pérovskites 3D préparées sous forme de nanocristaux, donnant un rendement quantique externe (EQE) élevé,[96] la famille des pérovskites en couches <100> contribuent également à ce domaine. L'efficacité quantique externe des premiers PeLED à base de pérovskite monocouche $PbBr_4$ et à RT (température ambiante) en 2016 était faible (EQE : 0.04%).[93] Depuis les EQE des PeLEDs à base de phases pures ont été augmentées, mais c'est la stratégie de matériaux « 2D-3D » et d'autre part celle de la préparation des PHs sous forme des nanocristaux qui ont conduit à des EQE allant jusqu'à 15%.[94] [95]

PHs 2D-3D. Les phases mixtes 2D-3D sont associées à un mélange de PHs 2D et 3D. Ces phases peuvent être considérés comme des PHs 2D possédant une valeur moyenne de n relativement grande ($n \geq 5$), ou à des PHs 2D possédant de multiples valeurs de n y compris $n=\infty$ (3D). Pour faire simple, les films minces pérovskites 2D-3D sont le résultat de l'incorporation, plus ou moins aléatoire, en faible quantité, de cations organiques espaceurs (BA^+, PEA^+, 5-Ava, benzylammonium, ...) conduisant à des PHs 2D.[96] [97] En fonction de la quantité du grand cation, le mélange de la phase 3D et des phases 2D peut être variable.[98] Souvent, la répartition des PHs 2D est aléatoire, il est donc difficile d'évaluer précisément l'homogénéité et la distribution au sein du film.

La réalisation de PeLED à haute efficacité avec des pérovskites 2D est difficile car le transport de charge est inhibé par l'orientation défavorable des couches pérovskites par rapport au substrat. Les systèmes 2D-3D sont très intéressants car ils permettent de conserver des propriétés de transport de charge efficace, et en raison d'un transfert d'énergie (« funelling effect ») efficace de la pérovskite 2D de plus

---

[93] X.-K. Liu and F. Gao, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9*, 2251-2258.

[94] J. Shamsi, A. S. Urban, M. Imran, L. De Trizio and L. Manna, *Chemical Reviews* **2019**, *119*, 3296-3348.

[95] X. Yang, X. Zhang, J. Deng, Z. Chu, Q. Jiang, J. Meng, P. Wang, L. Zhang, Z. Yin and J. You, *Nature communications* **2018**, *9*, 570.

[96] A. Krishna, S. Gottis, M. K. Nazeeruddin and F. Sauvage, *Advanced Functional Materials* **2019**, *29*, 1806482.

[97] Y. Chen, S. Yu, Y. Sun and Z. Liang, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9*, 2627-2631.

[98] M. Yuan, L. N. Quan, R. Comin, G. Walters, R. Sabatini, O. Voznyy, S. Hoogland, Y. Zhao, E. M. Beauregard and P. Kanjanaboos, *Nature nanotechnology* **2016**, *11*, 872.

grand gap vers la pérovskite 3D, cette dernière émet une lumière verte intense cas des phases bromées.[99] [100] [101]

Nanocristaux(NCs). Les PeLED avec comme matériau actif des NCs de type PH présentent des performances globalement comparables à d'autres types de matériaux.[102] [103] Les progrès récents dans l'intégration des pérovskites halogénées dans les PeLED ont été principalement limités aux pérovskites hybrides organiques-inorganiques de type $APbX_3$.[104] [105] La performance la plus élevée obtenue à ce jour a été obtenue avec une PeLED verte avec $CH_3NH_3PbBr_3$ en utilisant une anode en polymère conducteur auto-organisée présentant un rendement (EQE) jusqu'à 8,53%.[106] Malheureusement, ces matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de pérovskite et leurs dispositifs résultants sont gênés par leur stabilité limitée.

Les pérovskites halogénées inorganiques de type $CsPbX_3$ (X = Cl, Br et I) présentent une stabilité thermique supérieure par rapport à leurs analogues hybrides. Ils ont le potentiel d'être intégrés dans divers dispositifs optoélectroniques pouvant exploiter les effets de confinement quantique.[107] Kovalenko et ses collaborateurs ont synthétisés des NCs $CsPbX_3$ dotés de propriétés optiques exceptionnellement modifibales et d'un rendement quantique de haute photoluminescence (PL), ce qui laisse entrevoir une opportunité majeure d'employer cette famille de matériaux pour LED. Malheureusement, l'EQE le plus élevé rapporté jusqu'à présent est 15% parce que les NCs sont recouverts de longs ligands relativement

---

[99] J. Byun, H. Cho, C. Wolf, M. Jang, A. Sadhanala, R. H. Friend, H. Yang and T.-W. Lee, *Advanced Materials* **2016**, *28*, 7515-7520.

[100] J. Liu, J. Leng, K. Wu, J. Zhang and S. Jin, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 1432-1435.

[101] S. Zhang, C. Yi, N. Wang, Y. Sun, W. Zou, Y. Wei, Y. Cao, Y. Miao, R. Li, Y. Yin, N. Zhao, J. Wang and W. Huang, *Advanced Materials* **2017**, *29*, 1606600.

[102] X. Dai, Z. Zhang, Y. Jin, Y. Niu, H. Cao, X. Liang, L. Chen, J. Wang and X. Peng, *Nature* **2014**, *515*, 96.

[103] Y. Yang, Y. Zheng, W. Cao, A. Titov, J. Hyvonen, J. R. Manders, J. Xue, P. H. Holloway and L. Qian, *Nature Photonics* **2015**, *9*, 259.

[104] Z.-K. Tan, R. S. Moghaddam, M. L. Lai, P. Docampo, R. Higler, F. Deschler, M. Price, A. Sadhanala, L. M. Pazos, D. Credgington, F. Hanusch, T. Bein, H. J. Snaith and R. H. Friend, *Nature Nanotechnology* **2014**, *9*, 687.

[105] G. Li, Z.-K. Tan, D. Di, M. L. Lai, L. Jiang, J. H.-W. Lim, R. H. Friend and N. C. Greenham, *Nano Letters* **2015**, *15*, 2640-2644.

[106] H. Cho, S.-H. Jeong, M.-H. Park, Y.-H. Kim, C. Wolf, C.-L. Lee, J. H. Heo, A. Sadhanala, N. Myoung and S. Yoo, *Science* **2015**, *350*, 1222-1225.

[107] L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C. H. Hendon, R. X. Yang, A. Walsh and M. V. Kovalenko, *Nano Letters* **2015**, *15*, 3692-3696.

isolants nécessaires au traitement et à la stabilité des NCs.[108] [109]Remplacer ces longs ligands (généralement l'oléylamine (OAm) et l'acide oléique (OA)) par des ligands plus courts sans dégrader ni déstabiliser les films de NCs reste le principal défi empêchant la fabrication de LED efficaces.

[108] J. Tang, K. W. Kemp, S. Hoogland, K. S. Jeong, H. Liu, L. Levina, M. Furukawa, X. Wang, R. Debnath and D. Cha, *Nature materials* **2011**, *10*, 765.

[109] Z. Ning, O. Voznyy, J. Pan, S. Hoogland, V. Adinolfi, J. Xu, M. Li, A. R. Kirmani, J.-P. Sun, J. Minor, K. W. Kemp, H. Dong, L. Rollny, A. Labelle, G. Carey, B. Sutherland, I. Hill, A. Amassian, H. Liu, J. Tang, O. M. Bakr and E. H. Sargent, *Nature Materials* **2014**, *13*, 822.

Chapitre 2

Emission bande large de pérovskites hybrides

Chapitre 2 : Emission bande large de pérovskites hybrides

1 Introduction

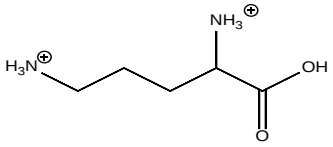
Après la découverte de Donher et al en 2014 de "l'émission de la lumière blanche " par des pérovskites hybrides de basse dimensionnalité à base de chloro- ou bromoplombate, d'autres études sur ce type de matériaux ont vu le jour ces dernières années. Comme déjà indiqué dans le chapitre « Introduction », alors qu'il était connu que des pérovskites hybrides 2D conduisaient à des bandes d'émission fines suite à la désexcitation radiative des excitons, l'émission de luminescence blanche de certaines pérovskites se traduisent par une large bande d'émission s'étalant sur toute l'étendue du spectre visible. Karunadasa et al ont proposé que ce phénomène soit relié à l'auto-piégeage des excitons dans la structure.[1] [2] [3] Cet émission de lumière blanche –et donc d'auto-piégeage des excitons-, qui dépend de la température, serait corrélé aux distorsions du réseau pérovskite, en particulier à l'angle Pb–X–Pb dans les feuillets inorganiques.

Dans ce travail de thèse, un premier objectif était la synthèse de PHs ayant une émission à bande large, caractérisées par des coordonnées chromatiques proches de celles de la lumière blanche, et avec des rendements de photoluminescence élevés (on rappelle que le PLQE max était de 9%).[1]

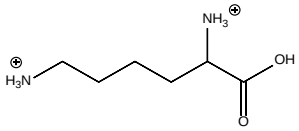
Pour ce faire, nous avons sélectionné plusieurs types de cations organiques, **type 1, 2 et 3**.

<u>Type 1</u>

L/DL – Ornithine diprotoné



L/DL-lysine diprotoné



Ces deux dications possèdent deux fonctions ammonium primaire, l'une encombrée (le carbone en position 'α' de l'azote porte la fonction COOH) et l'autre non encombrée. Le choix d'un ammonium encombré est de provoquer la distorsion de la couche inorganique de type pérovskite, paramètre clé pour l'émission de la lumière blanche. Nous montrerons que ces cations n'ont pas conduit à la formation de

---

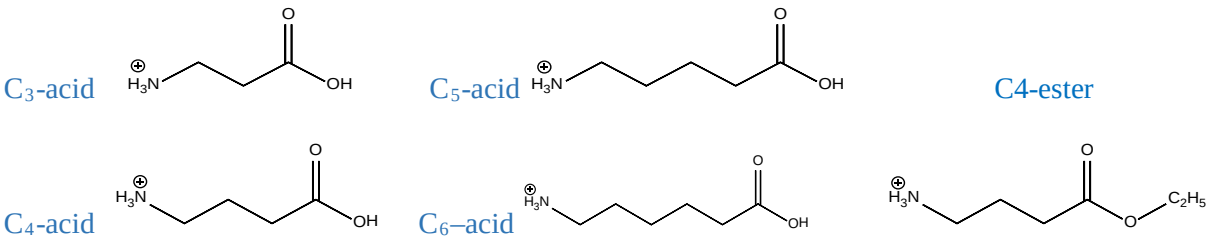
[1] E. R. Dohner, A. Jaffe, L. R. Bradshaw and H. I. Karunadasa, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 13154-13157.

[2] T. Hu, M. D. Smith, E. R. Dohner, M.-J. Sher, X. Wu, M. T. Trinh, A. Fisher, J. Corbett, X.-Y. Zhu and H. I. Karunadasa, *The journal of physical chemistry letters* **2016**, *7*, 2258-2263.

[3] M. D. Smith, A. Jaffe, E. R. Dohner, A. M. Lindenberg and H. I. Karunadasa, *Chemical science* **2017**, *8*, 4497-4504.

PH 2D. Néanmoins une série d'hybrides organique-inorganique est obtenu avec une partie inorganique de type pérovskite 1D qui répond à la formule générale $Pb_nBr_{(4n+2)}^{(2n+2)-}$ (n = 2, 3, 4, 5). Les matériaux obtenus sont: $(DL\text{-}H_2Lys)_3[Pb_2Br_{10}]3H_2O$ (1), $(L\text{-}H_2Orn)_4[Pb_3Br_{14}]_2H_2O$ (2), $(L\text{-}H_2Lys)_6[Pb_4Br_{18}]_2Br\ _2H_2O$ (3) et $(DL\text{-}H_2Lys)_6[Pb_5Br_{22}]4H_2O$ (4). Un autre matériau hybride constitué d'un réseau halometalate 2D non-pérovskite est également obtenu, $(DL\text{-}H_2Orn)PbBr_4.2H_2O$ (5). On peut noter que le choix de cation joue un rôle primordial pour la formation de ces matériaux. Par exemple, le cation L-ornithine (cation chiral) conduit à un réseau pérovskite 1D, alors que le racémique DL-ornithine conduit à un réseau bidimensionnel non pérovskite.

Type 2



Formule générale des cations $HOOC\text{-}(CH_2)_{n-1}\text{-}NH_3^+$ [n = 3 (c3-acid), 4 (c4-acid), 5 (c5-acid), 6 (c6-acid)] et du cation $EtOOC\text{-}(CH_2)_3\text{-}NH_3^+$ (c4-ester).

Ces cations possèdent une fonction ammonium primaire non-encombré, et une fonction acide carboxylique. L'ammonium non-encombré devait permettre la formation de réseaux pérovskites. Alors que des cations de type alkyl ammonium sont connus pour donner des PHs 2D avec un arrangement tête-bêche des molécules (interactions allyl-alkyl) dans le feuillet organique, il était attendu que les fonctions acides carboxylique interagissent via des liaisons hydrogène, ce qui pouvait conduire à des contraintes structurales particulières dans le réseau inorganique.

Nous montrerons que les pérovskites hybrides bidimensionnelles (2D) se forment bien avec ces cations. Les composés obtenus sont $(CO_2H\text{-}(CH_2)_2\text{-}NH_3)_2PbBr_4$ (C3) ; $(CO_2H\text{-}(CH_2)_3\text{-}NH_3)_2PbBr_4$ (C4) ; $(CO_2H\text{-}(CH_2)_4\text{-}NH_3)_2PbBr_4$ (C5) et $(CO_2H\text{-}(CH_2)_5\text{-}NH_3)_2PbBr_4$ (C6). Certains d'entre eux présentent une luminescence de type lumière blanche, avec des rendements quantiques de photoluminescence (PLQE) élevés, allant jusqu'à 15% pour C4, ce qui rend notre matériau le plus attractif par rapport aux autres matériaux de type PH préexistants émettant de la lumière blanche (le rendement actuelle le plus important est de 9%).[1] Il faut noter que pendant ce travail de thèse, Karunadasa a publié la structure du C4, en mentionnant l'émission de lumière blanche, mais sans donner de spectre de PL ou PLE, ni de PLQE.

Nous avons également de façon fortuite obtenu une PH 2D avec le cation $^+H_3N\text{-}(CH_2)_3\text{-}COO\text{-}Et$ (4-amoniumbutanoate d'éthyle). Ce matériau a cristallisé pendant une synthèse à partir de $HOOC\text{-}(CH_2)_3\text{-}NH_3^+$ et $PbBr_2$ en milieu acide avec l'acétate d'éthyle comme contre-solvant. Il y a donc eu estérification

de l'acide carboxylique durant la cristallisation. Nous montrerons que la pérovskite (Et-OOC-$(CH_2)_3$-$NH_3)_2PbBr_4$ (C4-E) présente une émission de la lumière blanche avec des données chromatiques se rapprochant de l'idéal.

Type 3

Nous avons également utilisé des cations du type X-$(CH_2)_2$-NH_3 (X= Br, Cl, SH), constitués d'une chaine alkyle simple avec une fonction ammonium primaire (condition nécessaire pour la formation d'une pérovskite) et un halogène (Br, Cl) ou le groupement thiol. Ce type de cation avait été utilisé pour l'obtention de pérovskites iodoplombate (PbI_4), et il avait été montré que, des couches inorganiques non distordues ou des couches très tordues étaient formées en fonction de la nature de X en raison de contraintes stériques dans le feuillet organique.[4] Les pérovskites hybrides bidimensionnelles (2D) se forment bien avec ces cations, mais en raison de la difficulté à obtenir ces phases pures, et en raison d'une absence ou d'une très faible luminescence, nous ne reporterons pas ces résultats ici.

Dans la suite, nous décrirons donc les résultats obtenus, études structurales et études optiques, des matériaux hybrides organique-inorganique à base de cations de type 1 (partie 2) et de type 2 (partie 3).

2 Emission bande large due aux cations organiques L/DL-ornithine et L/DL-lysine dans des hybrides à réseau pérovskite 1D ou à réseau non-pérovskite 2D

2.1 Synthèse chimique

La synthèse des matériaux se fait par chimie douce à température ambiante, ce qui est peu contraignant. Elle nécessite trois étapes : la préparation des sels d'halogénures d'ammonium, la mise en solution des précurseurs des matériaux, et enfin la formation des cristaux par diffusion liquide –liquide, liquide-gaz ou par évaporation lente, ou la formation de poudres cristallisées par une réaction de précipitation.

Tous les produits de départ étaient de qualité analytique et avaient été obtenus auprès de sources commerciales sans purification supplémentaire (bromure de plomb ≥99% (Sigma-Aldrich); L-lysine≥98% (Sigma-Aldrich); monochlorhydrate de DL-lysine ≥ 99% (Alfa Aesar); monochlorhydrate de L-ornithine ≥ 99% (Sigma-Aldrich) et l'acide bromhydrique HBr utilisé est en solution aqueuse avec un pourcentage 48% (Sigma-Aldrich)) (on note que l'acide pur est gazeux dans des conditions normales de température et de pression (1 bar à 25°C).

[4] S. Sourisseau, N. Louvain, W. Bi, N. Mercier, D. Rondeau, F. Boucher, J.-Y. Buzaré and C. Legein, *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 600-607.

2.1.1 Synthèse chimique des précurseurs : préparation des sels d'halogénures d'ammonium

Les sels d'halogénures d'ammonium ont été synthétisés au laboratoire à partir des amines commerciales correspondantes. Ils ont été obtenus par protonation d'une amine, typiquement R-NH_2, par un acide fort HX, où X est un halogène, le plus souvent Br.

$$R\text{-}NH_2 + HX \longrightarrow R\text{-}NH_3^+X^-$$

Schéma 2. 1 : Réaction générale de formation d'un ammonium.

- La synthèse des sels de bromure d'ammonium $NH_3^+(CH_2)_3CH(COOH)\text{-}NH_3^+.2Br^-$ et $NH_3^+(CH_2)_4CH(COOH)\text{-}NH_3^+.2Br^-$ consiste à protoner les réactifs ($C_5H_{12}N_2O_2$) et ($C_6H_{14}N_2O_2$) par un acide fort HBr dans l'éther diéthylique, solvant dans lequel les sels d'halogénures d'ammonium ne sont pas solubles, ce qui assure la séparation entre le réactif et le produit, permettant d'obtenir un sel d'ammonium pur. La solution est donc placée dans un ballon refroidi par de l'eau glacée, afin d'éviter la chaleur de la réaction, et mise sous agitation jusqu'à la condensation totale. Ensuite, le produit est séché à l'aide d'un rotateur "Rotavapor", lavé avec le diethylether, et mis sous flux d'azote pendant quelques heures. Pour les deux sels d'ammonium nous avons obtenu deux produits qui se présentent sous la forme de microcristaux blancs.

- La synthèse de bromure de méthylammonium (CH_3NH_3)Br (MABr) est le résultat de la réaction de l'acide bromique HBr avec la méthylamine. Un tricol de 100 mL contenant la méthylamine (2M) en solution dans l'éthanol (20mL) est placé dans un bain d'eau glacée. L'acide bromhydrique est additionné goutte à goutte. Après 4h d'agitation à une température proche de 0°C, le milieu réactionnel est concentré à l'aide d'un évaporateur rotatif pendant une heure à 60°C. De l'éther diéthylique est ensuite ajouté dans le ballon, un précipité de bromure de méthyl ammonium, se forme. Le solide ocre est lavé trois fois avec de l'éther d'éthylique pour éliminer l'excès de brome. Une recristallisation est nécessaire pour avoir le sel d'ammonium blanc et sous forme de cristaux. Cette recristallisation se fait dans un mélange méthanol/éther en proportions volumiques (60:40). Le sel d'ammonium est ensuite séché sous vide pendant plusieurs heures, puis stocké dans un dessiccateur, protégé de la lumière et de l'humidité.

2.1.2 Synthèse des matériaux

Nous rapportons ici la synthèse, d'hybrides organique-inorganique à base de bromoplombate et de dications H_2Lys^{2+} ou H_2Orn^{2+} : $(DL\text{-}H_2Lys)_3[Pb_2Br_{10}]\ 3H_2O$ (1), $(L\text{-}H_2Orn)_4\ [Pb_3Br_{14}]_2H_2O$ (2), $(L\text{-}H_2Lys)_6[Pb_4Br_{18}]_2Br_2H_2O$ (3) et $(DL\text{-}H_2Lys)_6[Pb_5Br_{22}]\ 4H_2O$ (4) et $(DL\text{-}H_2Orn)PbBr_4.2H_2O$ (5). Les cristaux de (1), (3) et (4) qui ont été synthétisés par diffusion liquide-liquide, alors que ceux de (2) et (5) ont été synthétisés par diffusion liquide –gaz.

- **Synthèse de cristaux de $(DL\text{-}H_2Lys)_3[Pb_2Br_{10}]\ 3H_2O$ (1), $(L\text{-}H_2Lys)_6[Pb_4Br_{18}]_2Br_2H_2O$ (3) et $(DL\text{-}H_2Lys)_6[Pb_5Br_{22}]\ 4H_2O$ (4)**

<u>La *diffusion liquide-liquide*</u> consiste à jouer sur la solubilité d'un solide dans différents solvants. Premièrement, les réactifs formant le cristal souhaité sont dissous dans une solution de façon à ce que

celle-ci soit saturée puis on ajoute un anti-solvant goutte à goutte sur la première solution. La surface de séparation de deux liquides devient floue et les deux liquides (miscibles) finissent par se mélanger. Il y a une diffusion du soluté du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré. Cette diffusion du soluté s'accompagne réciproquement par un flux de solvant en sens inverse (du milieu le moins concentré vers le milieu le plus concentré (Figure 2.1).

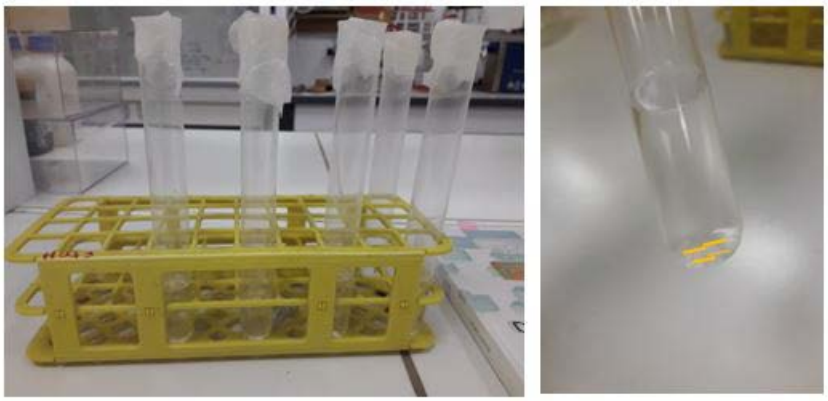


Figure 2. 1 : Exemple d'une diffusion liquide – liquide.

En ce qui concerne les synthèses de (1), (3) et (4) : $PbBr_2$ (50 mg, 0,136 mmol (1, 3); 100 mg, 0,272 mmol (4)) a tout d'abord été dissous dans de l'acide bromhydrique (3 mL) auquel du monochlorhydrate de DL-lysine (43 mg, 0,296 mmol (1); 23 mg, 0,157 mmol (4)) ou du monochlorhydrate de L-lysine (43 mg, 0,296 mmol (2)) a été ajouté dans une deuxième étape.

La solution a été agitée pendant quelques minutes à la température ambiante jusqu'à dissolution complète. La solution saturée a été placée dans un tube à essai et une couche d'acétate d'éthyle a été déposée lentement dessus. Au bout de quelques heures à 2 ou 3 jours, des cristaux sont obtenus. Ils sont ensuite filtrés, lavés plusieurs fois à l'acétate d'éthyle et chauffés à 45 ° C pendant 30 minutes.

- **Synthèse de cristaux de $(L\text{-}H_2Orn)_4[Pb_3Br_{14}]_2H_2O$ (2) et $(DL\text{-}H_2Orn)PbBr_4.2H_2O$ (5)**

Le principe de la diffusion liquide-gaz est montré sur la Figure 2.2 : Les réactifs sont dissous dans un solvant contenu dans un pilulier qui est ensuite placé dans un contenant plus grand. Au préalable il a été mis dans ce grand contenant une certaine quantité d'anti-solvant, liquide miscible avec le solvant, dans lequel le cristal à obtenir est insoluble. Après fermeture hermétique du grand contenant, l'air compris va alors être saturé en contre-solvant et celui-ci va diffuser dans le pilulier (cas ou le contre solvant est plus volatile que le solvant). Les réactifs se trouvant être de moins en moins soluble dans cette solution contenant de plus en plus d'anti-solvant, une cristallisation lente peut alors se produire. Ce processus prend quelques heures à quelques jours. Après cette période on peut filtrer le contenu du pilulier, le laver, souvent avec le contre-solvant, et après séchage, les cristaux sont obtenus (Figure 2.2).

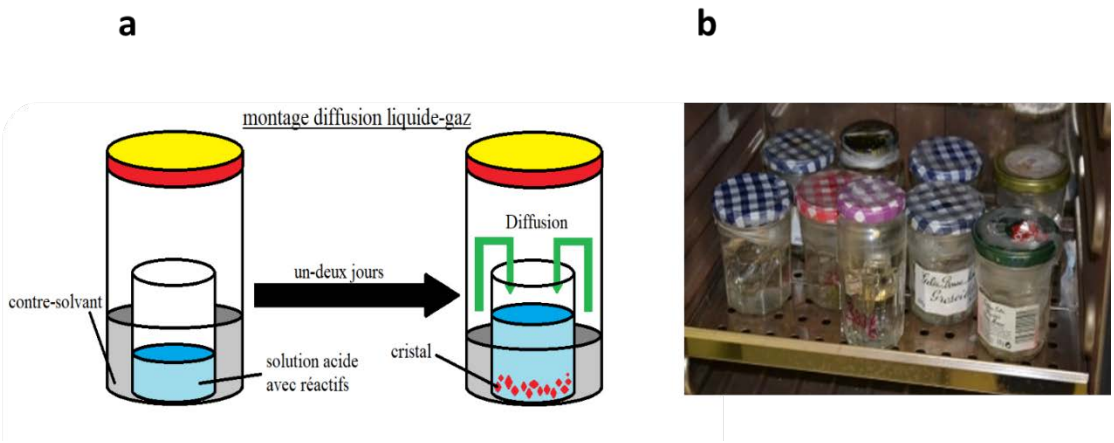
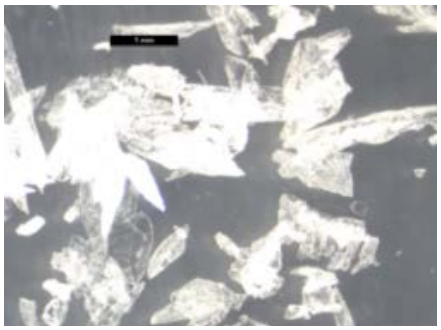


Figure 2. 2 : a) Principe d'une diffusion liquide-gaz; b) Expériences de diffusion liquide-gaz (le grand contenant est ici un pot de confiture).

Dans le cas de cristaux (2) et (5), $PbBr_2$ (50 mg (2) et 100 mg (5)) et du monochlorhydrate de L-ornithine (43 mg, 0,255 mmol (2) et 23 mg, 0.136 mmol (5)) ont été dissous dans de l'acide bromhydrique (3mL). La solution, qui a d'abord été agitée pendant quelques minutes à température ambiante jusqu'à dissolution complète, a été placée dans une atmosphère saturée de vapeur d'acétate d'éthyle. Après quelques heures/jours, de cristaux apparaissent. Ils sont filtrés, puis lavés et séchés.

Il faut noter que tous les cristaux obtenus, quel que soit la méthode de synthèse, sont de type plaquettes transparentes (Photographie 2.1).



Photographie 2. 1 : cristaux sous forme des plaquettes du composé (2).

- ***Synthèse de poudres cristallines par précipitation***

La précipitation consiste à former brutalement un solide sur le même principe que la diffusion liquide-gaz ou liquide-liquide. Tout d'abord une solution acide saturée avec les réactifs nécessaires à la formation du solide est préparée dans un bécher selon la même méthode vue précédemment. Ensuite il est versé rapidement dans le bécher une quantité de contre-solvant qui fait précipiter en un minimum de temps la poudre cristallisée. La poudre cristalline est ensuite filtrée, lavée avec du contre-solvant, et enfin séchée (Figure 2.3).

Figure 2. 3 : Exemple de synthèse d'une poudre cristalline par précipitation

2.1.3 Caractérisations des matériaux

Des analyses chimiques de certains éléments (C, O, N, H) des divers matériaux hybrides organique-inorganique **(1), (2), (3) et (4)** ont été réalisées. Les valeurs expérimentales de % molaire de (C, H, N, O) apparaissent très proches des valeurs théoriques attendues (Annexe 2.1). La technique de diffraction des rayons X par les poudres a également systématiquement été utilisée pour vérifier la pureté des matériaux.

Diffraction des rayons X sur poudres : La diffractométrie poudre consiste à envoyer des rayons X sur une poudre cristalline et à capter les rayons diffractés caractérisés par une intensité (I) et un angle de diffraction (2θ). La figure de diffraction correspondante, I= f(2θ), est le diffractogramme. Celui-ci est caractérisé par un certain nombre de pics, ou raies, de diffraction. La relation de Bragg $\lambda=2d.\sin(\theta)$ relie l'angle de diffraction (θ) à d qui est la distance réticulaire caractéristique d'une famille de plans atomiques d'un cristal. On rappelle qu'un cristal est un système périodique pour lequel une maille élémentaire caractérisée par a, b, c, α, β, γ, peut etre définie. Cette maille et son contenu (atomes) se répète un nombre infini de fois dans le cristal. On peut aussi définir des familles de plans d'atomes, appelées plans (hkl). Ces plans (hkl) sont définis à partir de la maille par 3 nombres h, k et l. Les distances réticulaires d(hkl) sont donc reliées à la maille d'un cristal. Or un cristal a une maille unique, ce qui a pour conséquence qu'un cristal (un composé cristallisé) aura un jeu de d(hkl) qui lui sera propre. Et comme les d(hkl) sont reliées aux angles de diffraction θ par la relation de Bragg, un composé cristallisé donnera un diffractogramme qui lui sera propre. La technique de diffraction des rayons X par les poudres est donc une technique d'identification du solide cristallisé. En résumé, un composé cristallisé aura un diffractogramme unique, et on se sert de cette propriété pour vérifier la pureté d'un produit. Tout d'abord, on peut calculer un diffractogramme théorique à partir de l'étude d'un monocristal (à l'aide d'un diffractomètre monocristal) qui conduit à la détermination de la maille et de son contenu. On pourra alors comparer le diffractogramme expérimental effectué sur la poudre cristallisée, constituée d'un très grand nombre de cristallites, au diffractogramme théorique. Si les diffractogrammes coïncident, on pourra considérer que la phase étudiée est pure.

Au laboratoire, les analyses par diffraction des rayons X sur poudre (XRPD) ont été effectuées à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre D8 Bruker (Cu Kα, l = 1,5418 Å) équipé d'un détecteur super rapide de type Vantec.

Les diffractogrammes des poudres précipitées des composés 1, 2, 3, 4 (Figure 2.4) sont comparés aux diffractogrammes théoriques. La très bonne correspondance des deux diffractogrammes, expérimental et théorique, indique que les composés sont obtenus en phase pure.

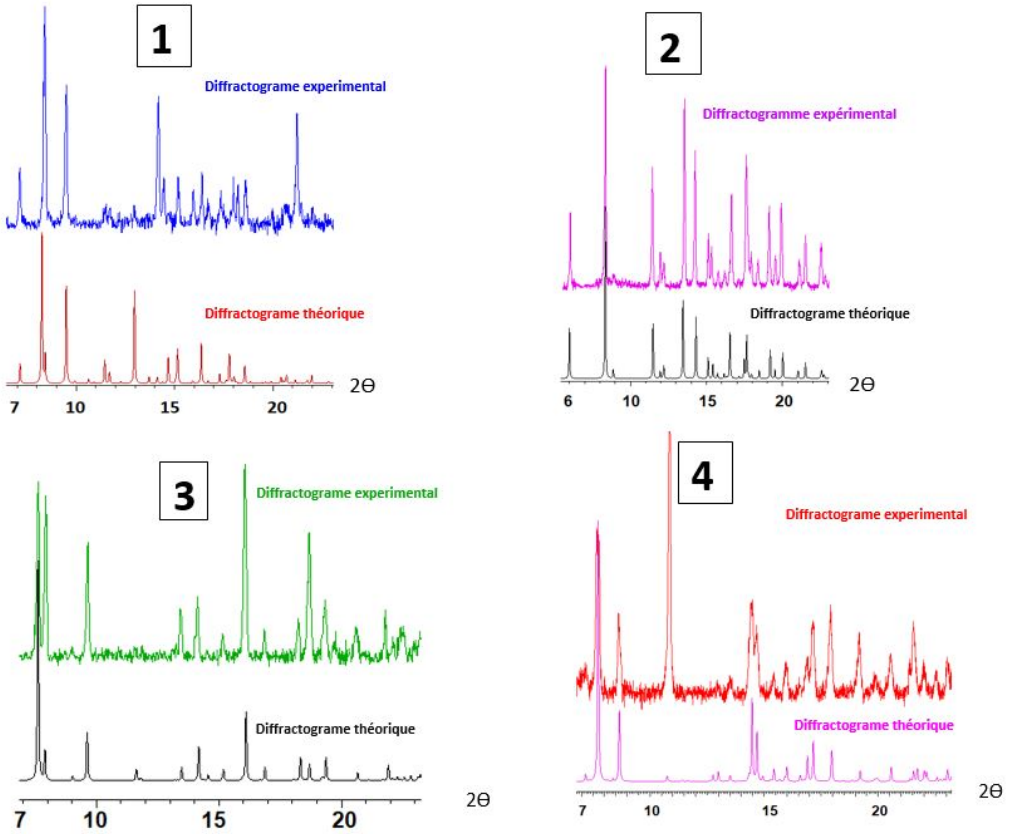


Figure 2. 4 : Diffractogrammes théoriques et expérimentaux des composés (1), (2) ,(3),(4).

2.2 Caractérisation structurale

Les données de diffraction des rayons X sur monocristal ont été enregistrées sur un diffractomètre Agilent Supernova avec une source au cuivre (CuKα- λ= 1,5418 Å). Dans la majorité des cas, l'enregistrement s'effectue à basse température (150 K), les monocristaux étant balayés par un courant d'azote.

Typiquement, les différentes étapes pour la détermination de la structure cristalline à partir de l'étude de diffraction des rayons X sur monocristal sont les suivantes :

- ***Sélection du monocristal***. La première étape consiste à choisir un monocristal de bonne qualité, qui ne présente pas de macles. Ce choix est effectué à l'aide d'un microscope à lumière polarisée. Après la

sélection, le cristal est positionné au centre d'une boucle très fine en nylon, maintenu grâce à une huile visqueuse.

- ***Centrage du cristal et détermination de la maille***. La boucle est ensuite placée sur une tête goniométrique, qui est elle-même placée au centre du goniomètre. Le cristal est centré de telle sorte que son barycentre coïncide avec le point de rencontre des axes de rotation du goniomètre. Quelques images de diffraction sont ensuite enregistrées. Un logiciel analyse la position des pics de diffraction et propose une maille dans laquelle tous les pics de diffraction devront être indexés (indexation (h k l)).

- ***Enregistrement des données***. Une fois la maille connue, toutes les raies de diffraction de l'espace indépendant, et jusqu'à un angle θ défini par l'expérimentateur, seront enregistrées. Le temps d'enregistrement dépendra de la taille de la maille et de sa symétrie (qui définissent le nombre d'images à enregistrer), et de la grosseur du cristal (qui définit le temps de pose de chaque image enregistrée).

- ***Traitement des données : résolution de la structure***. Après réduction des données et correction d'absorption par une méthode semi-empirique (programme SADABS), un fichier contenant toutes les données (h,k,l I(hkl)) est généré. Les résolutions de structure sont effectuées grâce au logiciel SHELX implanté dans l'interface graphique WingX. La première étape consiste en la détermination du groupe d'espace. Puis, les méthodes directes sont appliquées pour déterminer un premier modèle structural. L'affinement se poursuit (méthode des moindres carrés) afin de compléter le modèle structural (traitement anisotrope de l'agitation atomique pour tous les atomes non hydrogène).

2.2.1 Réseaux pérovskite 1D Pb_nBr_{4n+2} dans (1) : n= 2 ; (2) : n=3 ; (3) : n= 4 ; (4) : n=5

La lysine et l'ornithine étant des molécules chirales, nous avons eu la possibilité d'utiliser soit le mélange racémique (DL), soit un seul énantiomère (L) comme réactifs. Pour les deux molécules, différents composés hybrides ont été obtenus en fonction de leur nature, L ou DL. Il est à noter que pour chaque système, différentes stœchiométries de $PbBr_2$ / acide aminé ont été utilisées, mais seule la DL-lysine a conduit à deux composés différents. Le fait que différents composés aient été obtenus en partant de la forme racémique ou de la forme énantiomère n'est pas si surprenant car il est connu que des changements mineurs peuvent avoir une influence considérable sur le type de réseau halométalate formé. Par exemple, le cation phénéthylammonium (PEA^+) donne les pérovskites en couches <100> bien connues appelées PEPI ($(PEA)_2PbI_4$), tandis que le cation phènepropylammonium (PPA^+) ne donne pas ce type de pérovskite. En raison d'une chaîne alkyle plus longue d'une seule unité CH_2, il existe un arrangement dit « tête-bêche » des molécules de PPA^+ qui interagissent ensemble dans l'espace intercouche, entraînant ainsi une diminution de la densité de charge positive à l'interface organique-inorganique. En conséquence, il se forme le réseau non-pérovskite $Pb_2I_7^{3-}$ au lieu de réseau pérovskite $Pb_2I_8^{4-}$. Ici aussi, les différents empilements des molécules de type D et L dans (1), (4) et (5), ou des molécules L dans (2) et (3) impliquent la formation de différents réseaux anioniques. Tous les réseaux inorganiques dans les phases 1, 2, 3 et 4 sont des réseaux pérovskites (octaèdres partageant des sommets) appartenant à la série

Pb_nBr_{4n+2}. Ces réseaux 1-D peuvent être décrits à partir de la couche pérovskite $PbBr_4$ (type <100>, n = 1) en utilisant le concept de réduction dimensionnelle.[5] Ainsi, la coupe de cette couche dans le plan (110) (voir Figure 2.5) tous les deux (Pb_2Br_8), trois (Pb_3Br_{12}), quatre (Pb_4Br_{16}) ou cinq (Pb_5Br_{20}) octaèdres, ainsi que l'ajout de deux bromures, conduisent aux réseaux 1-D Pb_2Br_{10} (n = 2), Pb_3Br_{14} (n= 3), Pb_4Br_{18} (n = 4) et Pb_5Br_{22} (n = 5) respectivement, trouvés dans 1–4.

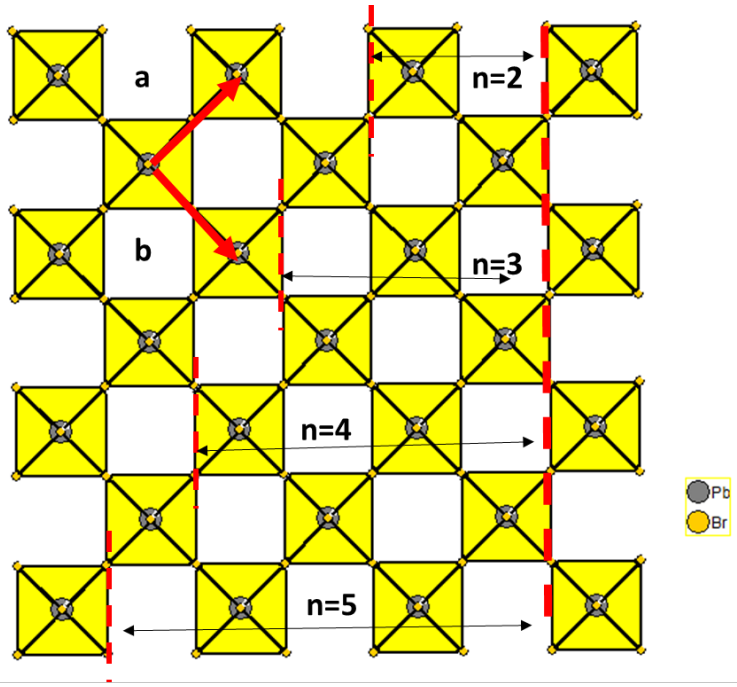


Figure 2. 5 : Description des réseaux 1-D pérovskite par le concept de réduction dimensionnelle de la couche pérovskite $PbBr_4$ (type <100>, n = 1): les coupes de cette couche dans le plan (110) tous les deux, trois, quatre ou cinq octaèdres, ainsi que l'ajout de deux bromures, débouchent sur les réseaux 1-D de la série Pb_nBr_{4n+2} (n=2,3,4,5) trouvés en 1-4.

Il faut noter que le réseau n = 2 est une chaîne bien connue d'octaèdres cis-connectés (généralement appelée PbX_5), telle que trouvée dans $(NH_3(CH_2)_2SS(CH_2)_2NH_3)PbI_5\ H_3O$.[6] Les membres n = 3, n = 4 et n = 5 de la série sont plus rares car ils ont été trouvés uniquement dans $(2\text{-méptH}_2)_4Pb_3Br_{10}$ (2-mépt: 2-méthylpentane-1,5-diamine),[7]

[5] E. G. Tulsky and J. R. Long, ibid.**2001**, *13*, 1149-1166.

[6] N. Mercier, A.-L. Barres, M. Giffard, I. Rau, F. Kajzar and B. Sahraoui, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 2100-2103.

[7] A. B. Corradi, A. M. Ferrari, G. C. Pellacani, A. Saccani, F. Sandrolini and P. Sgarabotto, *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, 716-721.

$(NH_3(CH_2)_2SS(CH_2)_2NH_3)_4Pb_3I_{14}.I_2$,[8] $(NH_3(CH_2)_2NH_3)_8(Pb_4Br_{18}).Br_6$ [9] et $(NH_3(CH_2)_2SS(CH_2)_2NH_3)_6Pb_5I_{22}.2H_2O$.[7]

2.2.2 Structures des matériaux à la base de cations ornithine : $(L\text{-}H_2Orn)_4[Pb_3Br_{14}]$ (2) et $(DL\text{-}H_2Orn)PbBr_4.2H_2O$ (5)

Dans le cas de l'acide aminé ornithine, l'énantiomère L conduit à la phase $(L\text{-}H_2Orn)_4[Pb_3Br_{14}].2H_2O$ (2) (Figure 2.6) tandis que le racémique DL conduit à la phase $(DL\text{-}H_2Orn)PbBr_4.2H_2O$ (5) constitué d'un réseau anionique centro-symétrique non pérovskite (Figure 2.7). Nous avons obtenu le réseau pérovskite et le non pérovskite ici juste en modifiant la stœchiométrie et le type de cation (de l'énantiomère au racémique) mais la synthèse se fait par diffusion liquide gaz et dans les mêmes conditions opératoire (température...).

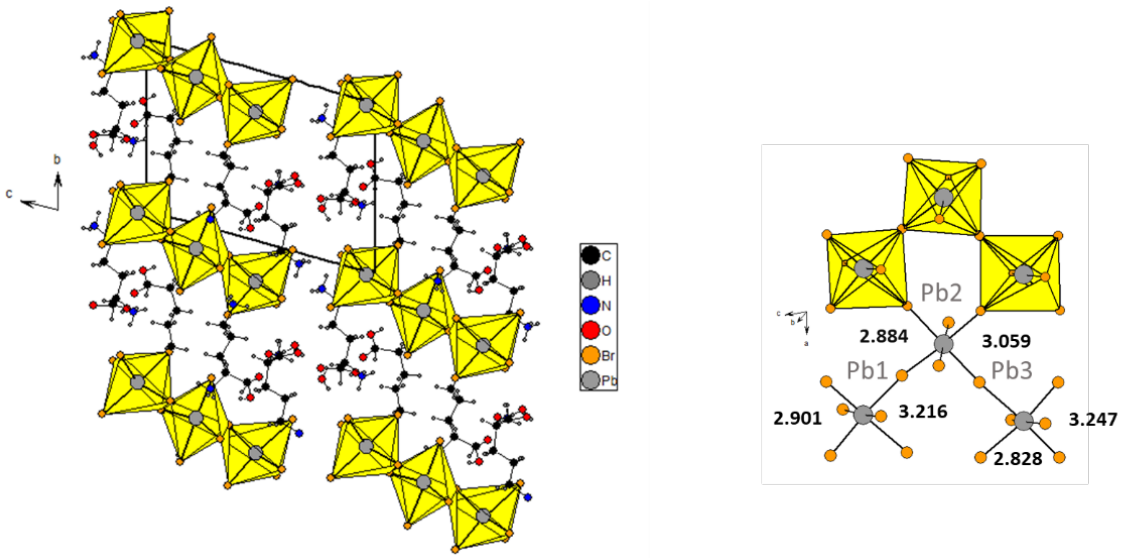


Figure 2. 6 : (a) Vue générale de la structure de $(L\text{-}H_2Orn)_4[Pb_3Br_{14}].2H_2O$ selon la chaîne inorganique; (b) vue d'une chaîne pérovskite avec indication de certaines longueurs de liaison.

$(L\text{-}H_2Orn)_4[Pb_3Br_{14}].2H_2O$ (2). La Figure 2.6 montre une vue générale de la structure de (2) selon l'axe de la chaîne Pb_3Br_{14} (direction a). Ce composé cristallise dans le groupe d'espace P1, avec en particulier quatre cations $L\text{-}H_2Orn^{2+}$ et trois ions Pb^{2+} trouvés dans l'unité asymétrique.[10] Deux rubans inorganiques consécutifs selon b, décalés l'un par rapport à l'autre par rapport au plan du ruban, sont séparés par quatre cations organiques. Nous pouvons clairement voir deux types de molécules. Les deux

---

[8] N. Louvain, W. Bi, N. Mercier, J.-Y. Buzaré, C. Legein and G. Corbel, *Dalton Transactions* **2007**, 965-970.

[9] S. Krishnamurthy, R. Naphade, W. J. Mir, S. Gosavi, S. Chakraborty, R. Vaidhyanathan and S. Ogale, *Advanced Optical Materials* **2018**, *6*, 1800751.

[10] M. Ben Haj Salah, N. Mercier, M. Allain, N. Zouari and C. Botta, *Journal of Materials Chemistry C* **2019**, *7*, 4424-4433.

molécules centrales ont leurs têtes ammonium qui pénètrent dans le feuillet inorganique, tandis que leur groupe CO_2H est situé à l'interface organique-inorganique, avec les fonctions OH dans le plan des bromures apicaux et interagissant avec ces bromures par liaison hydrogène. Les deux autres molécules ont un rôle différent. La tête ammonium non encombrée - ou plus spécifiquement le fragment ($CH_2NH_3^+$) qui est situé dans les rubans inorganiques et interagit par liaisons hydrogène NH_3^+…Br, avec des ions bromure de deux rubans adjacents. A l'autre extrémité de la molécule, les fonctions ammonium et CO_2H sont situés entre deux chaînes inorganiques (selon b) à la frontière de l'espace inter-feuillets, où se trouvent également les molécules d'eau. Le réseau de pérovskite présente des distorsions « hors du plan » assez importantes, ainsi que des déformations d'octaèdre avec des distances de liaison Pb – Br comprises entre 2,823 et 3,247 Å (Figure 2.6).

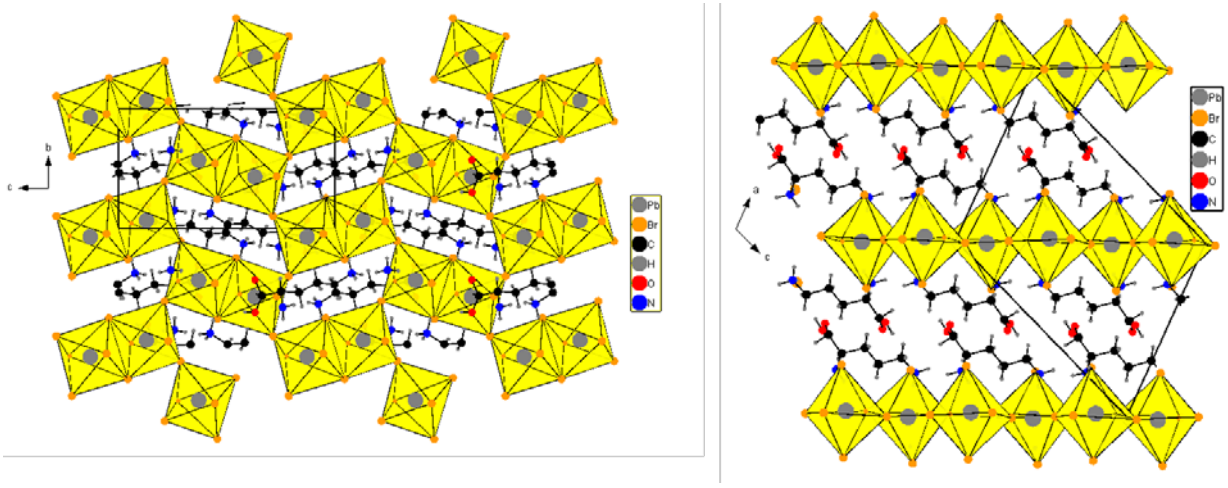


Figure 2. 7 : Vue générale de la structure de (DL-H_2Orn)[$PbBr_4$]. 2H_2O suivant a montrant un réseau inorganique 2D non-pérovskite (à gauche) ; Vue généréle suivant b montrant la localisatation des cations organiques entre les feuillets inorganiques (à droite).

(DL-H_2Orn)$PbBr_4$.2H_2O (5). La Figure 2.7 montre une vue générale de la structure du composé (5) selon la direction perpendiculaire aux plans $PbBr_4$ (direction a). Ce composé cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique $P2_1/n$, avec en particulier un cation H_2Orn^{2+} et un ion Pb^{2+} dans l'unité asymétrique. La symétrie du groupe d'espace implique que deux cations D-H_2Orn^{2+}et deux cations L-H_2Orn^{2+} soient présents dans la maille. Le réseau inorganique $PbBr_4$ de (5) est 2D, constitué d'octaèdres $PbBr_6$ connectés par sommets et par arêtes. Il n'est donc par de type pérovskite, mais on peut noter qu'il est isomère du réseau pérovskite n=1 de la série <100> (BX_4). Ce réseau halometalate peut aussi être considéré comme étant constitué de sous-réseaux pérovskite, qui sont des chaines d'octaèdres liées par sommet suivant la direction b (cis-connection), liés entre elles selon c par arêtes. Les cations organiques apparaissent couchés, parallèlement au plan des couches inorganiques, venant de localiser dans les vides du réseau $PbBr_4$ lorsque l'on regarde suivant a (Figure 2.7). Les données cristallographiques des composés (2) et (5) sont en Annexe 2.2.

2.2.3 Structures des matériaux à la base de cations lysine : (L-H_2Lys)$_6$[Pb_4Br_{18}]2Br.2H_2O (3), (DL-H_2Lys)$_3$[Pb_2Br_{10}]3H_2O (1) et (DL-H_2Lys)$_6$[Pb_5Br_{22}]4$H_2$0 (4)

Dans le cas de l'acide aminé lysine, les molécules L énantiomères conduisent à (L-H_2Lys)$_6$[Pb_4Br_{18}].2Br 2H_2O (3), tandis que le racémique conduit à (DL-H_2Lys)$_3$[Pb_2Br_{10}].3H_2O (1), et (DL-H_2Lys)$_6$[Pb_5Br_{22}] 4$H_2$0 (4).

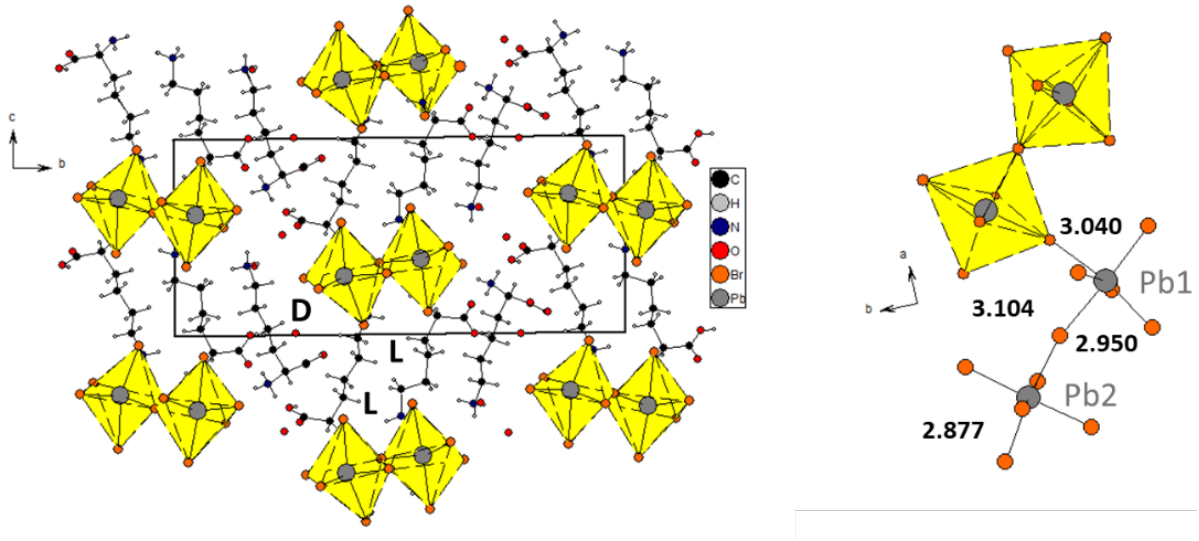


Figure 2. 8 : (a) Vue générale de la structure de (DL-H_2Lys)$_3$[Pb_2Br_{10}].3H_2O (1) selon la direction de la chaîne inorganique. Les lettres L et D indiquent la nature des trois cations chiraux H_2Lys^{2+} indépendants; (b) vue d'une chaîne pérovskite avec indication de quelques longueurs de liaison.

(DL-H_2Lys)$_3$[Pb_2Br_{10}].3H_2O (1). La Figure 2.8 montre une vue générale de la structure de (1) selon l'axe de la chaîne Pb_2Br_{10} (direction a). Malgré la présence des deux formes énantiomères, L et D, la structure cristallise dans le groupe d'espace énantiomorphique $P2_1$. En fait, deux cations L et un cation D H_2Lys^{2+} sont définis dans l'unité asymétrique, ce qui signifie que la maille contient deux fois plus de molécules L que les molécules D. Les molécules L relient entre elles les chaînes inorganiques $Pb_2Br_{10}^{4-}$ selon l'axe b, définissant ainsi des feuillets de pérovskite organique-inorganique dans le plan (a, c). Nous remarquons que les têtes d'ammonium sont situées dans les chaînes inorganiques à l'interface organique-inorganique, comme dans la chimie des pérovskites en couches, tandis que les groupes CO_2H sont dirigés vers l'espace inter-feuillets. Le troisième cation H_2Lys^{2+} (configuration D) se trouve également dans cet espace inter-feuillets, et vient contrebalancer la charge négative des feuillets organique-inorganique. Les molécules d'eau sont également situées dans cet espace inter-feuillet. Le réseau de pérovskite présente des distorsions du type « hors du plan » et « dans le plan », ainsi que des déformations des octaèdres avec des distances de liaison Pb-Br comprises entre 2,877 et 3,104 (Figure 2.8).

(L-H_2Lys)$_6$ [Pb_4Br_{18}].2Br.2H_2O (3). La Figure 2.9 montre une vue générale de la structure de matériau (3) le long de l'axe du ruban Pb_4Br_{18} (direction b). Ce composé cristallise dans le groupe spatial $P2_1$,

avec trois cations L-H_2Lys^{2+}, deux Pb^{2+}, 10 Br^- et 1 molécule d'eau dans l'unité asymétrique. Deux rubans inorganiques consécutifs selon a, décalés l'un par rapport à l'autre relativement au plan du ruban, sont séparés par six molécules organiques, définissant ainsi les feuillets organique – inorganique dans le plan (a, b). Les têtes d'ammonium des quatre molécules centrales interagissent avec les bromures à l'interface inorganique organique, reliant deux rubans pérovskite adjacents, tandis que les groupes CO_2H sont dirigés vers l'espace inter-feuillets. Les deux molécules externes ont une situation différente. Elles se situent grossièrement dans le plan des rubans, une tête d'ammonium se trouvant clairement dans l'espace entre les feuillets, interagissant avec les deux bromures équatoriaux appartenant aux rubans pérovskite adjacents et aux bromures libres situés dans l'espace entre les feuillets. Les molécules d'eau se trouvent également dans cet espace inter-feuillets. Un brome (Br7), qui présentait un désordre, a été dédoublé sur deux positions dont les taux d'occupation, après affinement, sont 0.47 (Br7A) et 0.53 (Br7B), respectivement. Le désordre d'un atome d'oxygène et d'un fragment CH_2-CH_2 d'une molécule a également été traité.

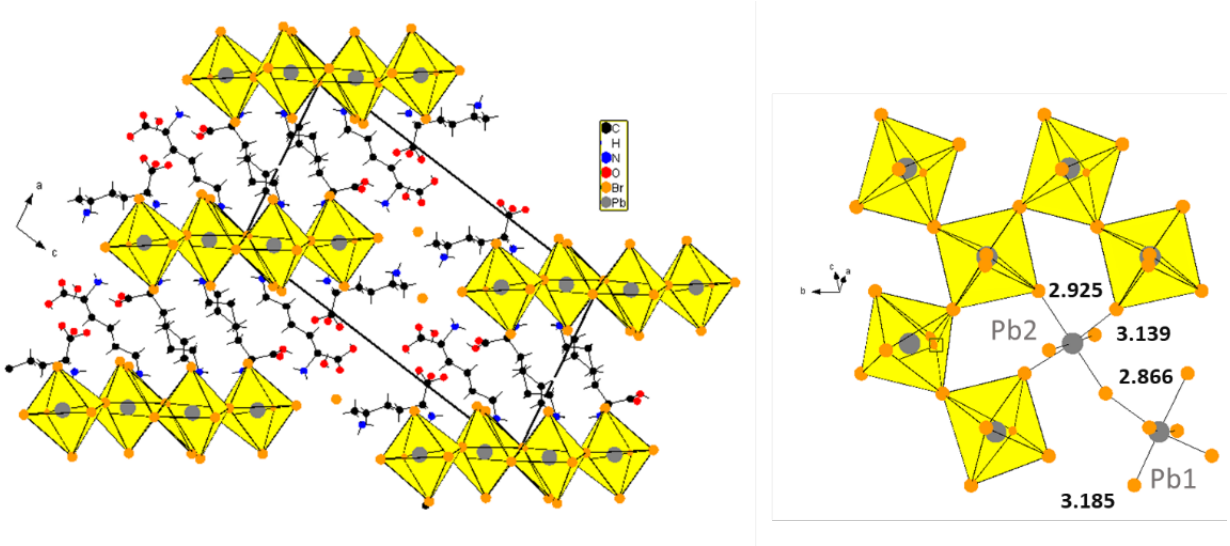


Figure 2. 9 : (a) Vue générale de la structure de (L-$H_2Lys)_6[Pb_4Br_{18}]$.2Br.2H_2O selon la direction de la chaîne inorganique; (b) vue d'un ruban pérovskite avec indication de quelques longueurs de liaison (un désordre affecte un bromure, un atome d'oxygène et le fragment central («CH_2 - CH_2») d'un dication organique).

(DL-H_2Lys)$_6$[Pb_5Br_{22}]4$H_2$0 (4). La figure 2.10 montre une vue générale de la structure de matériau (4) selon l'axe du ruban Pb_5Br_{22} (direction b). Contrairement à (1), qui est obtenu dans le même système DL-H_2Lys^{2+} / $PbBr_2$, (4) contient un nombre égal de molécules D et L, cristallisant ainsi dans un groupe d'espace centrosymétrique ($P2_1/c$). L'unité asymétrique contient en particulier 3 dications organiques et 3 ions Pb^{2+}, l'un d'eux étant situé sur un centre de symétrie (Pb1). Les rubans Pb_5Br_{22} sont reliés entre eux selon c par six molécules, définissant ainsi, comme dans 1-3, des feuillets organique-inorganique (ici dans le plan (b, c)). Mais il convient de noter que, contrairement à la situation rencontrée dans la structure de 3, il n'y a pratiquement pas de décalage de deux rubans consécutifs selon c, ce qui signifie

que les quatre molécules centrales sont prises en sandwich par des rubans inorganiques comme les molécules dans des pérovskites hybrides 2D. En revanche, les deux molécules externes sont situées dans l'espace inter-feuillets, leurs deux têtes ammonium se trouvant dans un même plan parallèle aux plans du ruban, l'une d'entre elles interagissant avec les bromures de deux rubans de feuillets adjacents.[9]

Les données cristallographiques des composés (1), (3) et (4) sont en annexe 2.2

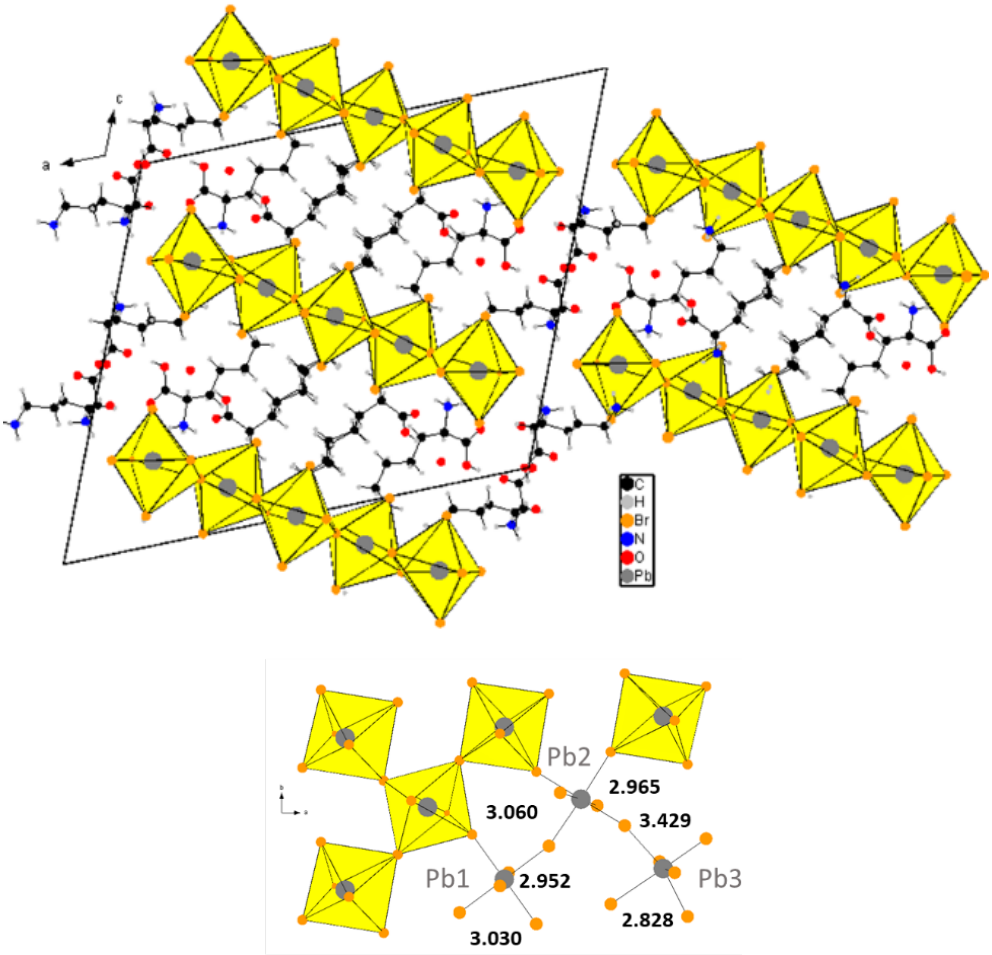


Figure 2. 10 : Vue générale de la structure de (DL-H_2Lys)$_6$[Pb_5Br_{22}]4H_2O le long de la direction de la chaîne inorganique (haut) et vue d'un ruban de pérovskite avec des longeurs de liaison sélectionnées (bas).

Conclusion

Les cations de type 1 (dications H_2Lys^{2+} ou H_2Orn^{2+}) ont donc conduit à la formation de cinq hybrides organique-inorganique dont 4 sont des PHs 1D bromoplombate appartenant à la série Pb_nBr_{4n+2} (n = 2–5). Ces matériaux ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre et monocristal, et nous présentons dans la suite leurs propriétés de luminescence.

2.3 Propriétés de luminescence des matériaux 1-5

2.3.1 Etude comparée des propriétés des poudres cristallisées des phases 1-5

➢ **Composés 1-4**. Les spectres d'émission de photoluminescence (PL) et les spectres d'excitation de photoluminescence (PLE) des poudres cristallisées de $(DL\text{-}H_2Lys)_3[Pb_2Br_{10}].3H_2O$ (1), $(L\text{-}H_2Orn)_4[Pb_3Br_{14}]_2H_2O$ (2), $(L\text{-}H_2Lys)_6[Pb_4Br_{18}].2Br.H_2O$ (3) et $(DL\text{-}H_2Lys)_6[Pb_5Br_{22}].4H_2O$ (4) sont représentés par les courbes supérieures de la Figure 2.11 de a à d pour les composés 1-4 respectivement. En partie inférieure apparaissent les spectres de phosphorescence et spectres d'excitation associés. Les principales propriétés d'émission sont résumées dans le tableau de l'annexe 2.3.

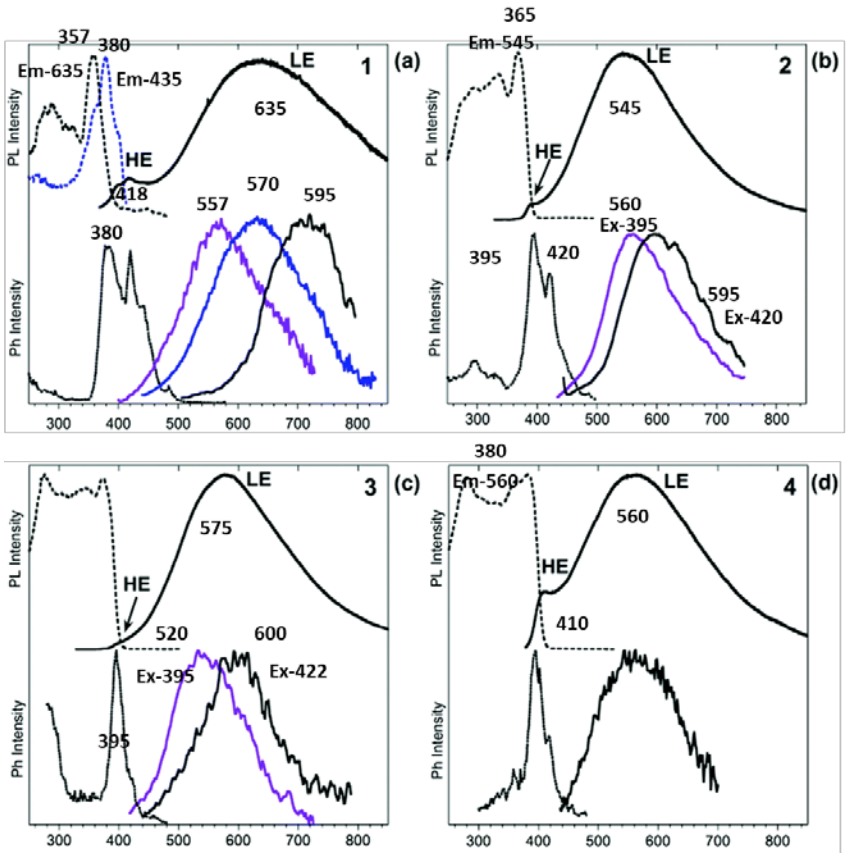


Figure 2. 11 : Spectres PLE et PL (exc. à 300 nm) (en haut) et spectres de phosphorescence et d'excitation de phosphorescence (en bas) des composés 1-4 (a – d) à température ambiante (RT).

On peut voir que les spectres d'émission des quatre composés présentent une bande large à faible énergie **(LE)** dans la région orange (les longueurs d'onde au maximum d'émission étant 635, 545, 575 et 560 nm pour 1, 2, 3 et 4, respectivement) qui domine le spectre, et une composante haute énergie **(HE)** dans le bleu, d'intensité assez faible, mais néanmoins plus forte pour le composé 1 (trois pics à 398, 418 et 440 nm) et le composé 4 (un pic à 410 nm).

Le pic principal de la PLE de l'émission dominante **(LE)** passe de 357 nm pour 1 à 380 nm pour 4, et peut être attribué à l'absorption de la partie pérovskite (de type FE, free-exciton).

Le composé 1 présente des spectres de PLE différents pour les émissions **LE** et **HE**, tandis que les autres composés présentent la même excitation pour les deux types d'émission.

Le rendement quantique de la photoluminescence (QY), assez faible pour le composé 1, est particulièrement élevé pour les composés 2 et 3, avec des valeurs de 13,5% et 27,7%, respectivement. (Annexe 2.3)

Des études de photoluminescence résolue dans le temps (TRPL : Time-Resolved Photoluminescence) ont également été menées. La durée de vie des émissions peut être interprétée comme le temps moyen pendant lequel le composé fluorescent reste à l'état excité et fournit donc des informations sur la dynamique des émissions. Selon la nature de l'état excité (état singulet ou triplet), la durée de vie peut être extrêmement différente, variant de ns à ms. Dans le cas où le temps de vie est très court (de l'ordre du ns), le processus d'émission est de la fluorescence, alors que lorsque le temps de vie est plus long (de l'ordre du ms), on parle de phosphorescence. Les deux phénomènes sont généralement résumés sous le terme de luminescence.

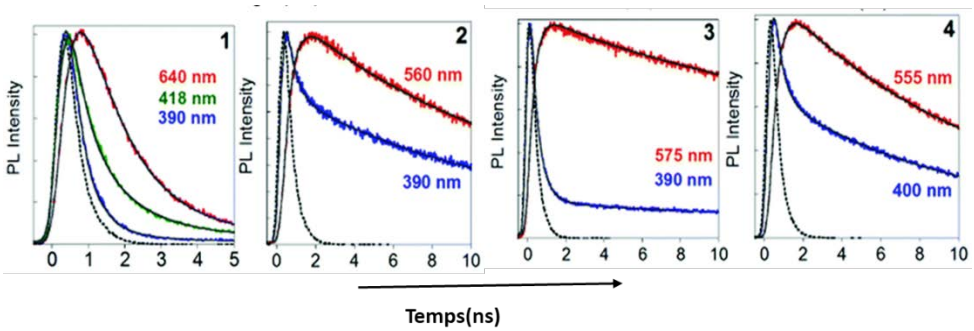


Figure 2. 12 : Mesures de temps de vie de la PL des quatre composés mesurés à température ambiante pour les émissions HE (lignes bleues, vertes) et LE (lignes oranges) avec des ajustements 3-exponentiels (lignes grises) et rapide (ligne pointillée noire), λex = 300 nm.

L'analyse TRPL montre donc un temps de décroissance des émissions de l'ordre du ns pour les composantes **HE**, tandis que l'émission dominante **LE** montre une durée de vie longue typique d'une phosphorescence (gamme de ms). Comme le montre la Figure 2.12, on observe un temps de croissance dans les premières nanosecondes de la composante **LE**, et en même temps une atténuation (quenching - décroissance rapide) de la composante **HE.** Ce comportement indique un processus ET [11] [12](transfert

[11] F. Villafiorita-Monteleone, A. Cappelli, M. Paolino, M. Colombo, E. Cariati, A. Mura, G. Bongiovanni and C. Botta, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 18986-18991.

[12] G. Bongiovanni, C. Botta, G. Di Silvestro, M. A. Loi, A. Mura and R. Tubino, *Chemical Physics Letters* **2001**, *345*, 386-394.

d'énergie) de la composante HE vers la composante **LE**. En excitant à haute énergie (λ= 300 nm), on observe également une composante de longue durée dans la région de la composante **HE** (voir courbes, Figure 2.12) à 390 et à 400 nm des composés 2–4 après le quenching initial.

La Figure 2.11 (partie basse des graphes) montre des spectres de phosphorescence (Ph) à RT des quatre composés. Ils apparaissent très similaires aux composantes **LE** des spectres de PL. Cependant, dans tous les cas, la phosphorescence est préférentiellement excitée à des longueurs d'onde légèrement décalées vers le rouge par rapport au spectre PLE de la composante **LE**.

Par exemple, l'intensité de phosphorescence du composé 2 est plus longue et plus élevée lorsqu'il est excité à 395 nm (Tav = 11 ms, λem = 560 nm) ou à 420 nm (Tav = 6 ms, λem = 595 nm), par rapport à l'excitation à 365 nm (Tav = 2,8 ms, λem = 560 nm) qui correspond au maximum du spectre PLE (voir Figure 2.11b et Figure 2.13a).

Un fait intéressant est que les positions des pics d'excitation de la phosphorescence correspondent à celles des pics d'excitation de la composante HE. Cela est évident dans le cas du composé 1, dont l'émission HE à 435 nm représente un pic d'excitation à 380 nm, correspondant bien au pic d'excitation de phosphorescence (voir Figure 2.11a et annexe 2.4).

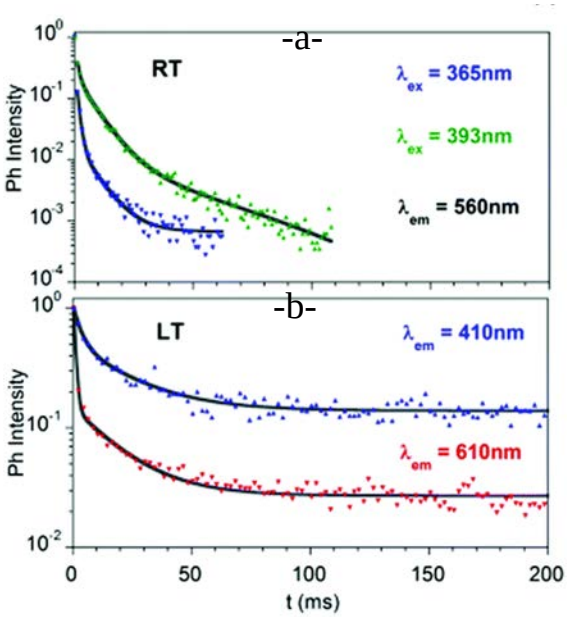


Figure 2. 13 : Temps de désintégration de Ph du composé 2 à la température ambiante (a), et à basse température (LT, 84 K) (b), λex = 300 nm).

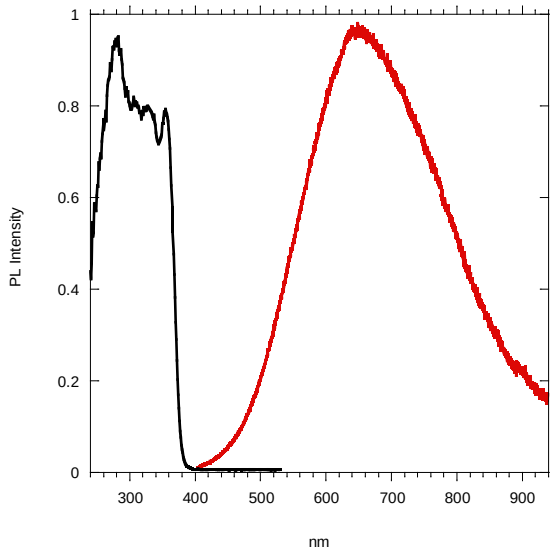


Figure 2.14 : Spectres PL et PLE du composé 5 à RT.

➢ **Composé 5**. Le matériau 5 présente des propriétés de luminescence similaires aux autres composés (Figure 2.14 à comparer avec Figure 2.11). On observe ainsi une émission bande large centré à 650 nm (composante **LE**). On note néanmoins l'absence de composante **HE**. Les propriétés d'émission de 1-5 ne semblent donc pas reliées à la nature du réseau, pérovskite (composés 1 à 4), ou non pérovskite (5). Les réseaux inorganiques bromoplombate de tous les composés présentent des distorsions qui pourraient expliquer l'émission de type bande large. On rappelle que l'origine de ce type d'émission a été attribuée aux excitons auto-piégés (STE) générés due à la déformabilité du réseau inorganique.

Les STE sont-ils vraiment la raison principale de cette émission ? Dans la partie suivante on s'intéressera à comprendre l'origine de cette émission bande large.

2.3.2 Rôle des cations organiques et étude détaillée du composé 2

➢ **Introduction.** Dans le domaine des pérovskites hybrides, le rôle des cations organiques se limite généralement à leur capacité à définir le réseau cristallin pérovskite, alors que les propriétés de luminescence sont associées au réseau inorganique. Néanmoins, l'implication directe des cations organiques dans le processus émissif de pérovskites hybrides a déjà été montrée. D. Mitzi avait reporté il y a une vingtaine d'années une pérovskite hybride contenant un cation organique dérivé du quaterthiophène qui était à l'origine des propriétés d'émission.[13] Plus récemment G. de Miguel et L. Camacho ont démontré que les pérovskites hybrides 1D avec des cations aromatiques polycycliques présentaient une photoluminescence intense attribuée aux cations organiques. Ils ont aussi montré qu'une phosphorescence efficace à température ambiante provenant de la désexcitation des états triplets

[13] K. Chondroudis and D. B. Mitzi, *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 3028-3030.

des cations organiques est obtenue pour un système à cations mixte.[14] George C. Papavassiliou avait aussi montré que la phosphorescence de certaines PHs était attribuée au transfert d'énergie des niveaux excitoniques associés à la composante inorganique vers les états triplets des cations organiques.[15] Le transfert d'énergie peut également avoir lieu de la partie organique à la partie inorganique. Ainsi S. Chakraborty et al [16] ont rapporté une classe de pérovskites hybrides présentant une phosphorescence à RT avec des maxima d'émission qui dépendent des parties organiques et inorganiques. Ils ont attribué ce comportement à un transfert d'énergie des niveaux moléculaires aux états excitoniques de la partie inorganique.

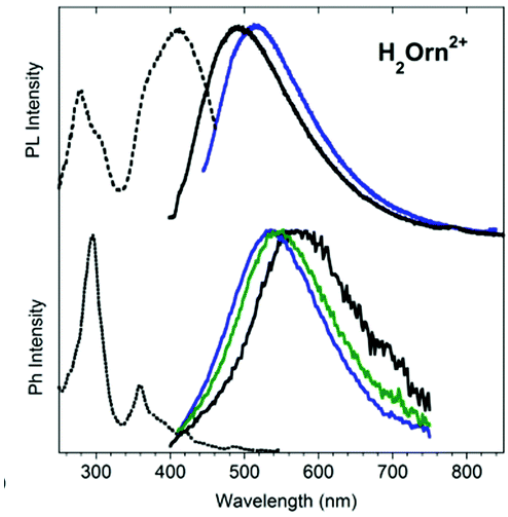


Figure 2. 15 : Spectres PLE et PL (en haut) et spectres d'excitation et de phosphorescence (en bas) de H_2Orn^{2+}.

➢ ***Propriétés d'émission des sels de bromure de H_2Orn^{2+} et H_2Lys^{2+}.*** Afin d'évaluer le rôle de la couche organique de nos matériaux dans les propriétés inhabituelles de phosphorescence à température ambiante (RTP), nous avons mesuré les propriétés d'émission des sels de bromure d'ornithine et de lysine (La synthèse des sels d'ornithine et de lysine a été décrite dans la partie 2.1.1) utilisés pour la synthèse des composés 1-5. Notons que la lysine et l'ornithine n'absorbent pas aux longueurs d'onde λ >250 nm et ne présentent aucune émission lorsqu'ils sont dissous en solution. [17] Cependant, lors de l'agrégation moléculaire (forte concentration ou état solide). Ils présentent une absorption à environ 250–380 nm.[18]

---

[14] G. García-Espejo, D. Rodríguez-Padrón, M. Pérez-Morales, R. Luque, G. de Miguel and L. Camacho, *Journal of Materials Chemistry C* **2018**, *6*, 7677-7682.

[15] G. C. Papavassiliou, G. A. Mousdis, G. Pagona, N. Karousis and M.-S. Vidali, *Journal of Luminescence* **2014**, *149*, 287-291.

[16] S. Krishnamurthy, P. Kour, A. Katre, S. Gosavi, S. Chakraborty and S. Ogale, *APL Materials* **2018**, *6*, 114204.

[17] X. Chen, W. Luo, H. Ma, Q. Peng, W. Z. Yuan and Y. Zhang, *Science China Chemistry* **2018**, *61*, 351-359.

[18] G.-P. Yong, Y.-M. Zhang, W.-L. She and Y.-Z. Li, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 18520-18522.

Les sels de bromure de H_2Orn^{2+} (Figure 2.15) et H_2Lys^{2+} (Annexe 2.5) présentent des propriétés d'émission similaires. Les poudres cristallisées de bromure de H_2Orn^{2+} présentent une fluorescence bleu-vert faible (480 nm, 3,96 ns) et une phosphorescence vert-jaune légèrement dépendante de la longueur d'onde d'excitation (λem = 535 nm, λex = 300 nm, Tav = 38,6 ms ; λem = 570 nm, λex = 390 nm, Tav = 22,9 ms). Les spectres de phosphorescence sont très similaires à ceux du composé 2 qui sont centrées à 560 nm (λex = 390 nm, Tav = 11 ms) et à 595 nm (λex = 420 nm, Tav = 6 ms) (voir Figure 2.11b), de sorte que la RTP des phases 1-5 puisse être raisonnablement associé à la composante organique.

Pour le composé 3 à base de lysine, la phosphorescence dépend de la longueur d'onde d'excitation. Elle est observée à 520 nm (durée de vie 5,34 ms (λex = 395 nm)) et à 600 nm (durée de vie 3,35 ms, (λex = 422 nm)) (Figure 2.11c). Il faut noter que les durées de vie sont beaucoup moins importantes que celles des sels de lysine (Tav 69 ms).[10]

- ***Discussion.*** La comparaison des profils d'excitation de la phosphorescence des matériaux 1-5 (maximum autour de 400 nm, Figure 2.11) et des sels de bromure de cations organiques (maximum vers 300 nm, Figure 2.15) met en évidence une voie d'excitation différente pour leur RTP, avec implication d'excitons inorganiques dans la phosphorescence des hybrides organique-inorganique.

Ces observations, combinées avec les résultats de TRPL, soutiennent l'hypothèse que la RTP de tous les composés provient de la couche organique après un transfert d'énergie (ET) efficace des excitons inorganiques, ce qui est comparable aux résultats rapportés récemment pour les systèmes pérovskites à cations mixtes.[19] Les durées de vie plus courtes mesurées pour la phosphorescence des hybrides 1-5, par rapport aux sels organiques, sont une conséquence d'un renforcement du couplage spin-orbite (SOC) dû à la présence du plomb (effet de l'atome lourd), qui augmente les taux de recombinaison radiative et non-radiative dans les hybrides 1-5.

Il est important de noter que, parmi les quatre composés 1-4, les plus émissifs (2,3) sont ceux qui ont des bandes **HE** plus faibles et des durées de vie plus longues de la phosphorescence (voir Figure 2.11 et Annexe 2.3). L'efficacité de l'ET joue donc un rôle important. Elle est plus élevée pour les composés les plus émissifs, comme il apparaît à partir des temps de croissance / de décroissance du **LE** / **HE** représenté sur la Figure 2.12 Ces observations confirment l'hypothèse selon laquelle l'émission est contrôlée à la fois par l'efficacité du transfert d'énergie de l'inorganique vers la composante organique et par la stabilisation des états triplets des cations organiques dans la structure cristalline des hybrides 1-5.

---

[19] A. Xie, T. H. Nguyen, C. Hettiarachchi, M. E. Witkowski, W. Drozdowski, M. D. Birowosuto, H. Wang and C. Dang, *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 16265-16273.

➢ ***Analyse détaillée de (L-H_2Orn)$_4$[Pb_3Br_{14}]$_2$$H_2O$ (2)***. Dans ce qui suit, nous analysons plus en détail le composé 2 en tant que prototype de cette classe de matériaux hybrides. À basse température (84 K, LT), l'intensité de la bande large (**LE**) augmente, alors que sa largeur totale à mi- hauteur (FWHM) diminue de 0,77 à 0, 49 eV. On note aussi un décalage vers le rouge à 570 nm (545 nm à RT), comme on peut le voir Figure 2.16.

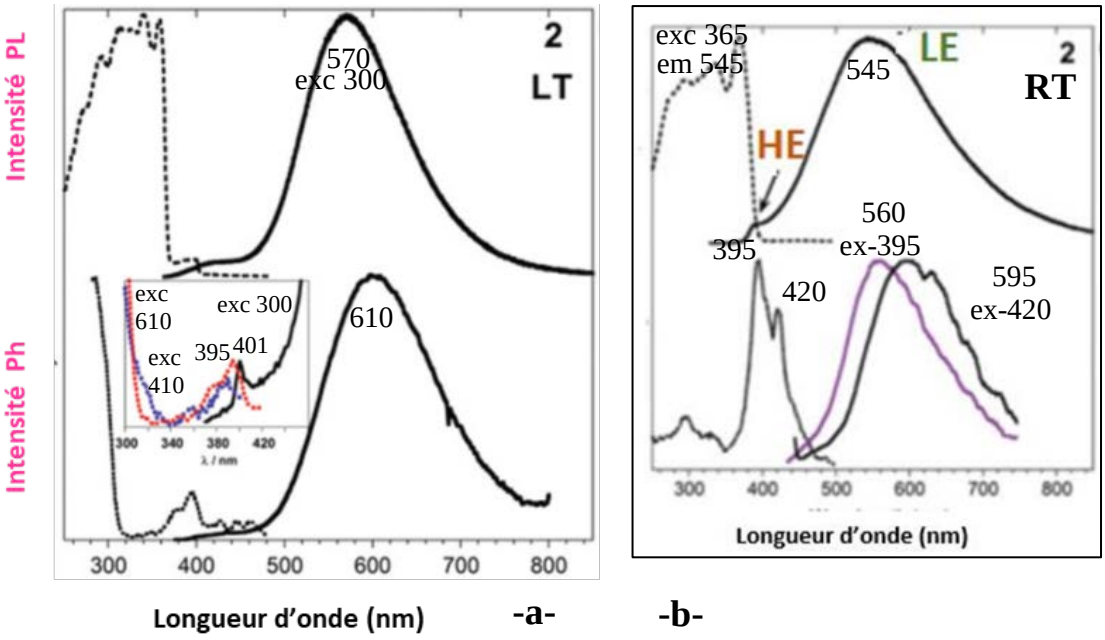


Figure 2. 16 : -a- Spectres PLE et PL (haut), et spectres Ph d'excitation et Ph (bas) de 2 à 84 K ; dans l'encadré l'élargissement de la région d'émission HE: excitation de la Ph (ligne pointillée rouge, λem = 610 nm; ligne pointillée bleue, λem = 410 nm ,retard 500 ms) et Ph (ligne continue noire) , λex = 300 nm) ; -b- pour rappel, propriétés de luminescence de 2 à RT (idem Figure 2.11b).

Le début du spectre PLE montre la présence d'une bande faible à environ 390 nm, proche de l'émission de la composante **HE**. Le spectre de phosphorescence montre un pic étroit et d'intensité faible à 401 nm (voir l'encadré de la figure 2.16), typique de l'émission d'excitons inorganiques, confirmant la présence d'une faible composante de longue durée de vie dans la région **HE** observé à la température ambiante.

Les profils d'excitation de phosphorescence **LE** (610 nm) et **HE** (401 nm) présentent le pic à 395 nm, observé à la température ambiante pour l'émission **LE**, alors que, comme pour H_2Orn^{2+}, le pic le plus important se trouve aux courtes longueurs d'onde (Figure 2.16).

En excitant à des longueurs d'onde courtes (300 nm), les durées de vie de l'émission à 610 et à 401 nm deviennent comparables, avec des valeurs de 11,8 et 19,1 ms, respectivement (voir Figure 2.13b). L'émission étroite de phosphorescence dans la région du pic **HE** du composé 2 pourrait être attribuée à la recombinaison radiative des états triplets (Tx) activés par un SOC très efficace à l'interface organique-

inorganique.[20] [21] Une autre hypothèse pourrait être la présence de défauts dans le réseau inorganique Pb_3Br_{14}, susceptibles d'être peuplés par transfert d'énergie à partir de niveaux de triplets de haute énergie et de longue durée de vie des cations organiques.

- ***Résumé de l'étude***. A partir de l'analyse spectroscopique présentée ici, deux observations importantes sont mises en évidence. Premièrement la RTP à large bande des hybrides 1-5 est très similaire à celui de leur partie organique et est activée par excitation de la composante inorganique. Deuxièmement, à LT, l'émission étroite de type **HE**, typique de la composante inorganique, a une durée de vie de l'ordre de la milliseconde, révélant ainsi sa nature de type état triplet, et préférentiellement activée par une excitation haute énergie de la composante organique.

Les propriétés d'émission de ces pérovskites 1D (1-4) et du composé 5 sont donc compatibles avec la présence d'un mécanisme complexe de photoexcitation impliquant à la fois les composantes inorganique et organique, où les processus de transfert d'énergie entre ces composantes jouent un rôle majeur. Les principales transitions observées pour le composé 2 à température ambiante (avec en plus l'émission de phosphorescence observée à basse température) sont représentées schématiquement Schéma 2.2.

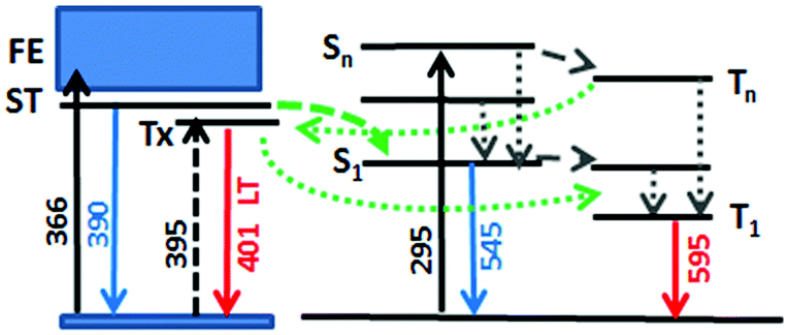


Schéma 2. 2 : Mécanisme proposé pour l'émission principale de fluorescence (flèche bleue) et de phosphorescence (flèche rouge) dans les cristaux du composé 2 à température ambiante. Les flèches en traits pleins et en pointillés indiquent les transitions permises ou faiblement permises, respectivement; les flèches vertes indiquent les processus de type ET et les flèches grises les processus de type IC ou ISC.

En excitant l'état singulet excitons libres (FE), ou de type self-trapped (ST) de la pérovskite, l'émission de type HE se produit à partir du niveau ST. Cette émission est faible dans les cristaux car un transfert d'énergie efficace de type Forster vers la couche organique produit l'émission intense (composante LE) de l'état S1 (545 nm) et de la RTP (595 nm) après des processus de type ISC (inter-system crossing) et IC.

---

[20] M. Braun, W. Tuffentsammer, H. Wachtel and H. C. Wolf, *Chemical Physics Letters* **1999**, *303*, 157-164.

[21] N. Kitazawa, M. Aono and Y. Watanabe, *Materials Chemistry and Physics* **2012**, *134*, 875-880.

En excitant sélectivement les états Tx triplets de la pérovskite, un transfert d'énergie vers les états triplets Tn de la couche organique produisent la RTP. Contrairement à des études précédentes dans lesquelles la RTP était obtenu en dopant les cations organiques des pérovskites avec des fluorophores organiques[22] ou en raison de la présence de couches organiques à cations mixtes[19], la RTP est issue de simples acides aminés non aromatiques utilisés ici pour synthétiser les composés 1-5.

À LT, une phosphorescence supplémentaire provenant des excitons (état triplet, Tx) associé à l'inorganique, se produit préférentiellement en excitant un niveau d'énergie élevé Sn de la composante organique. L'excitation à haute énergie favorise la population des états Tn à longue durée de vie qui transfèrent leur énergie à la composante inorganique.

Nous avons également préparé des films minces du composé 2, et étudiés leurs propriétés de luminescence. Ceci est présenté dans la partie suivante.

2.3.3 Propriétés de luminescence de films minces du composé 2, $(L\text{-}H_2Orn)_4[Pb_3Br_{14}]_2H_2O$

Une solution de DMSO contenant le composé 2 (C= 80 mg.ml $^{-1}$) est déposée par spin-coating sur un substrat de quartz. Après une étape de recuit à 130 °C pendant 30 min, un film mince presque transparent se forme. Son diffractogramme de diffraction des rayons X sur poudre correspond bien à celui calculé à partir de la structure de 2, ce qui montre que le composé 2 attendu a bien été préparé sous forme de film mince (Figure 2.17 a).

Les figures 2.17b-d montrent les propriétés d'émission du film mince. Le spectre PL à température ambiante (Figure 2.17c) présente un pic étroit à 404 nm (**HE)** typique de la composante inorganique et une bande large centrée à 565 nm (**LE)** qui présentent des intensités comparables, ce qui a pour conséquence l'émission de lumière blanche (la forte intensité de la composante **LE** des poudres cristallisées avait pour conséquence une émission dans le jaune). Contrairement aux cristaux, l'intensité relative des composantes bleue **(HE)**/orange**(LE)** dépend de la longueur d'onde d'excitation. La figure 2.17b donne les coordonnées de chromaticité CIE pour des longueurs d'onde d'excitation de 300 à 350 nm ((CIE de (0.38; 0.39) exc. 355 nm; (0.34; 0.35) exc. 340 nm; (0.29;0.26) exc. 320 nm; and (0.32; 0.27) exc. 300 nm)). L'émission étroite à 404 nm (HE) montre une excitation presque résonante à 402 nm alors que l'émission **LE** montre une PLE plus large avec un pic centré à 370 nm, comme pour les poudres cristallisées (voir Figure 2.11b).

[22] S. Yang, D. Wu, W. Gong, Q. Huang, H. Zhen, Q. Ling and Z. Lin, *Chemical science* **2018**, *9*, 8975-8981.

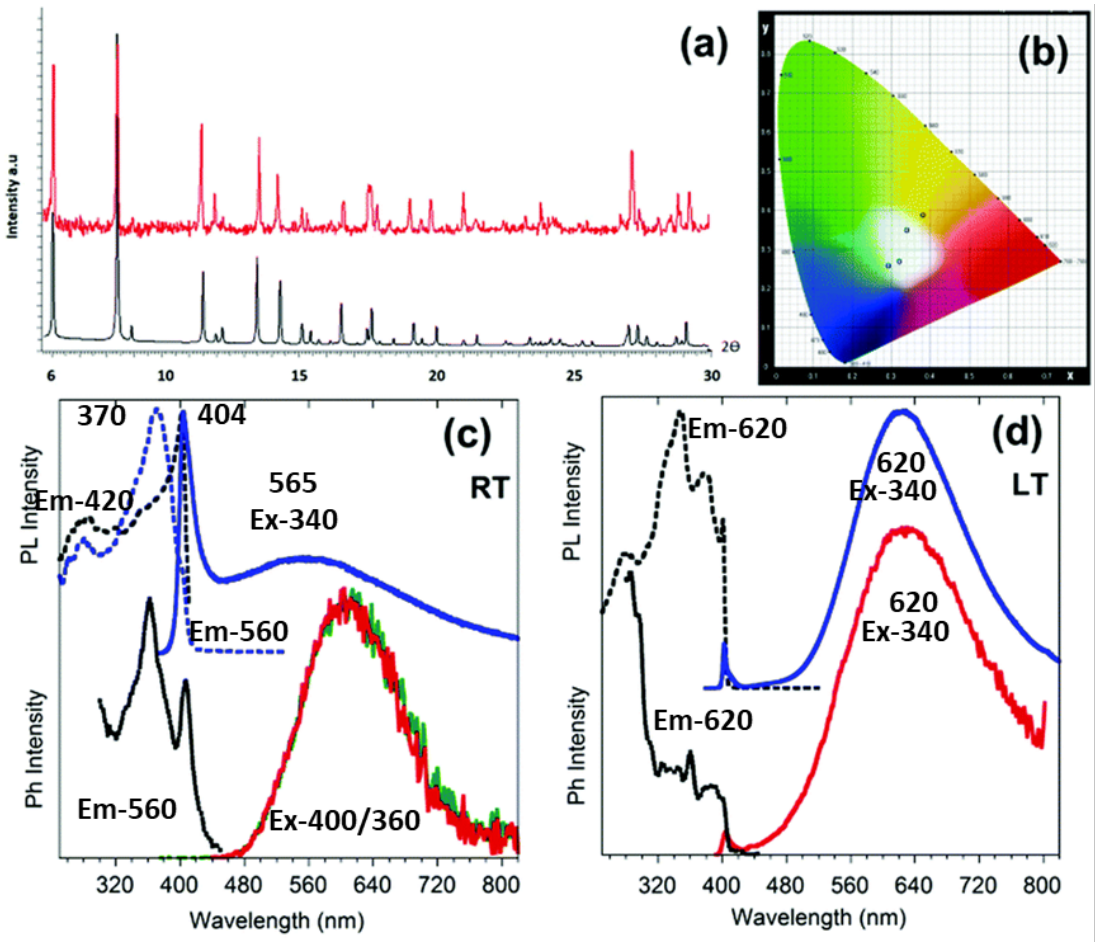


Figure 2. 17 : Film mince de composé 2 a) diffractogramme théorique (noir) et expérimental (rouge), b) Diagramme CIE avec les coordonnées de l'émission du film pour une excitation UV de 300 à 355 nm, à température ambiante (voir texte); c) spectres PLE et PL (en haut) et spectres d'excitation Ph et Ph (en bas) à la température ambiante ; (d) spectres PLE et PL (en haut) et spectres d'excitation Ph et Ph (en bas) à LT (84K).

L'analyse par microscopie de la fluorescence du film à température ambiante (Figure 2.18 a-c) révèle la présence de cristaux de différentes formes présentant couleurs d'émission différentes. Les plus petits cristaux en forme d'aiguilles émettent dans la région orange tandis que les plus grands, de forme irrégulière, affichent une émission bleuâtre qui devient orange lorsque la température est abaissée à 173 puis 120 K. L'étude à 84 K (Figure 2.17d) montre en effet que l'émission **LE** qui a une largeur de bande plus faible, est décalée vers le rouge (centrée à 620 nm) et a une intensité beaucoup plus forte par rapport à celle de la composante **HE**. Ceci peut être expliqué par une plus grande efficacité du transfert d'énergie de la composante inorganique vers la composante organique à basse température.

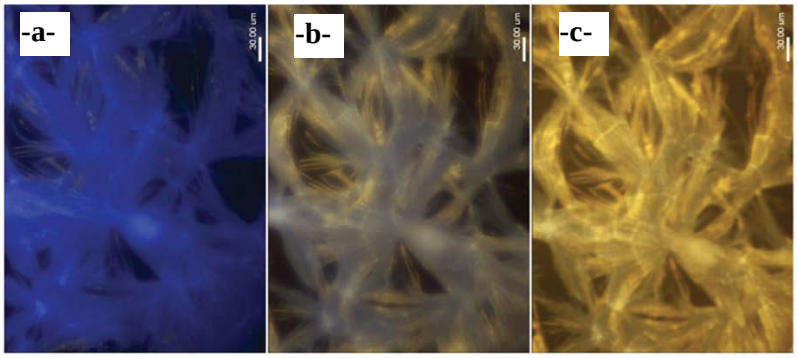


Figure 2. 18 : (a-c) Images de microscopie à fluorescence du film mince à RT (a), 173 K (b) et 120 K (c); les barres verticales correspondent à 30 mm.

2.4 Conclusion

Des hybrides à base de dications H_2Lys^{2+} ou H_2Orn^{2+} (deux cations de chaines alkyle simple) et de réseaux pérovskite 1D bromoplombate appartenant à la série Pb_nBr_{4n+2} (n= 2–5, composés 1-4), ou d'un réseau 2D $PbBr_4$ non pérovskite (composé 5) ont été préparés et caractérisés d'un point de vue structural, et leurs propriétés de luminescence ont été étudiées. À température ambiante, une émission jaune-orange à bande large (fluorescence et RTP) avec des rendements allant jusqu'à 28% est favorisée par un transfert d'énergie efficace du réseau inorganique aux molécules organiques. Le fait original, et quelque peu surprenant est que la partie organique qui est à l'origine de la luminescence, est constituée d'acides aminés non aromatiques.

À basse température (84 K), l'émission étroite dans le bleu, typique d'excitons inorganiques, présente une durée de vie longue, de l'ordre de la ms, ce qui est sans précédent, et qui révèle la présence d'excitons auto-piégés de type triplet, fournissant ainsi le premier exemple de phosphorescence double dans une pérovskite hybride.

Dans les films minces, l'efficacité de transfert d'énergie est réduite par la présence de défauts cristallins, augmentant ainsi l'intensité relative de l'émission bleue, et qui a pour conséquence de donner une émission de lumière blanche à température ambiante sous excitation UV.

3 Emission bande large de pérovskites hybrides 2D

Les systèmes étudiés dans cette partie sont des pérovskites hybrides bidimensionnelles monocouches (n=1) obtenus en utilisant les cations organiques de type 2 (cités dans l'introduction de ce chapitre). Les PHs 2D (n=1) obtenu en utilisant les cations organiques de formule générale HOOC-$(CH_2)_{n-1}$-NH_3^+ (n = 3 **(C3-acid)**, 4 **(C4-acid)**, 5 **(C5-acid)**, 6 **(C6-acid)**) sont: $(CO_2H\text{-}(CH_2)_2\text{-}NH_3)_2PbBr_4$ **(C3)** ; $(CO_2H\text{-}(CH_2)_3\text{-}NH_3)_2PbBr_4$ **(C4)** ; $(CO_2H\text{-}(CH_2)_4\text{-}NH_3)_2PbBr_4$ **(C5)** et $(CO_2H\text{-}(CH_2)_5\text{-}NH_3)_2PbBr_4$ **(C6)**. Une autre pérovskite hybride $(Et\text{-}OOC\text{-}(CH_2)_3\text{-}NH_3)_2PbBr_4$ (**C4-E**) a été obtenue de façon fortuite après estérification de la fonction acide de *C4-acid* en 4-amoniumbutanoate d'éthyle (Et-OOC-$(CH_2)_3$-NH_3^+).

Dans la suite, nous décrirons en partie 3.1 la synthèse des matériaux, puis l'étude structurale et les études optiques des PHs à base de cations HOOC-$(CH_2)_{n-1}$-NH_3^+ *(partie 3.2) et du cation* Et-OOC-$(CH_2)_3$-NH_3^+ *(partie 3.3).*

3.1 Synthèse chimique

3.1.1 Synthèse des cristaux

- ***Synthèse de C3 par la méthode solvothermale***

Ce terme désigne une réaction hétérogène ou les réactifs à l'état solide sont mis en présence d'un solvant dans un réacteur fermé appelé autoclave. Ce réacteur est constitué d'une cuve en téflon contenant le mélange réactionnel, introduit dans un cylindre d'acier fermé. L'ensemble est placé dans une étuve programmable, ce qui permet de contrôler la variation de la température tout au long de la synthèse. Le mélange est alors soumis à des conditions de température et de pression supérieures aux conditions standards à savoir 1 bar à température ambiante. Cette voie de synthèse est utilisée lorsque les réactifs sont difficilement solubles. La programmation de l'étuve permet un contrôle de la montée mais surtout de la descente en température, de cette façon on peut refroidir lentement le milieu afin de favoriser la croissance cristalline et ainsi d'obtenir des cristaux de bonne taille.

La Figure 2.19 montre un schéma et une photographie d'un autoclave utilisé pour les synthèses en conditions solvothermales. On note ici que le choix des températures, des vitesses de chauffage et de refroidissement et des temps de paliers jouent un rôle crucial dans la cristallisation. Cette technique a déjà permis d'obtenir des cristaux de type hybride organique-inorganique halometalate de bonne qualité.[23] Le composé C3 a été synthétisé avec cette technique. Les réactifs ont été disous dans 15 mL

[23] N. Louvain, N. Mercier and F. Boucher, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 879-888.

d'acétonitrile contenant 5 gouttes de HBr concentré. Les conditions de synthèse sont reportés Tableau 2.1.

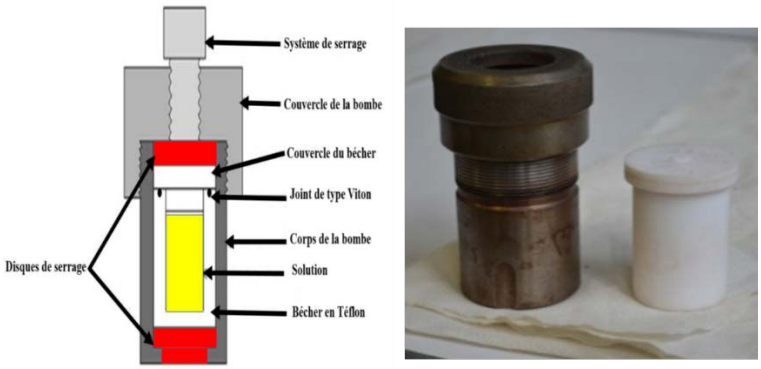


Figure 2. 19 : Schéma d'un autoclave utilisé pour les synthèses en conditions solvothermales(à gauche) ; Photographie d'un autoclave(à droite).

- ***Synthèse de C4, C5 et C6 par évaporation / refroidissement***

Cette méthode consiste à solubiliser les réactifs dans un solvant par action de la chaleur si cela est nécessaire. Une partie du solvant peut être évaporé afin d'obtenir une solution en limite de saturation. Lorsque les premiers cristaux apparaissent on peut alors arrêter le chauffage, fermer le système et laisser la cristallisation se faire lors d'un retour lent à température ambiante. Dans le cas de produits très solubles, il peut être nécessaire d'évaporer presque l'intégralité du solvant.

Les conditions de synthèse des matériaux C4, C5 et C6 sont résumées dans le Tableau 2.1. Ces composés cristallisent tous sous forme de plaquettes blanches. Notons que les cristaux du composé C5 sont sensibles à l'humidité.

composé	Code	$PbBr_2$	zwiterrion	HBr	ACN	Synthèse
$(CO_2H\text{-}(CH_2)_2\text{-}NH_3)_2PbBr_4$	C3	21.05 mg 0.058mmol	10.25mg 0.115mmol	5 gouttes	15mL	↗ → ↘ 80 °C 30min /1h/ 14h30
$(CO_2H\text{-}(CH_2)_3\text{-}NH_3)_2PbBr_4$	C4	42.1mg 0.115mmol	23.7mg 0.23mmol	10 gouttes	40mL	Δ pour solubiliser, évaporation puis refroidissement lente en système fermé
$(CO_2H\text{-}(CH_2)_4\text{-}NH_3)_2PbBr_4$	C5	47.01mg 0.128mmol	30mg 0.256mmol	10 gouttes	40ml	Evaporation ≈ sec
$(CO_2H\text{-}(CH_2)_5\text{-}NH_3)_2PbBr_4$	C6	42.22mg 0.115mmol	30.2mg 0.230mmol	10 gouttes	40ml	Evaporation ≈ sec

Tabelau 2. 1 : Synthèse des matériaux C3,C4,C5 et C6 par différentes methodes.

3.1.2 Synthèse de poudres cristallines par précipitation

Pour ces réactions, il suffit de dissoudre les réactifs dans HBr selon les proportions stœchiométriques notées dans le Tableau 2.1, chauffer jusqu'à solubilisation totale, puis provoquer la précipitation par l'ajout de contre solvant ACN (Acétonitrile).

Dans tous les cas, des poudres cristallines blanches sont obtenues. Les poudres cristallines sont ensuite filtrées, lavées avec du contre-solvant (ACN ou acétate d'éthyle), et enfin séchées.

3.1.3 Caractérisations des matériaux

Des analyses chimiques de certains éléments (C, O, N, H) des divers matériaux hybrides organique-inorganique ont été réalisées. Les valeurs expérimentales de % molaire de (C, H, N, O) apparaissent très proches des valeurs théoriques attendues (Annexe 2.6). La technique de diffraction des rayons X par les poudres a également systématiquement été utilisée pour vérifier la pureté des matériaux.

Les diffractogrammes des poudres précipitées des composés C3, C4 et C6 (Annexe 2.7) sont comparés aux diffractogrammes théoriques. La très bonne correspondance des deux diffractogrammes, expérimental et théorique, indique que les composés sont obtenus en phase pure. Le diffractogramme expérimental de C5 montre quelques raies comparable à ceux de C3, C4 et C6 indiquant certainement que la phase est pure.

3.2 Structures et propriétés de luminescence de C3, C4 et C6.

3.2.1 Caractérisation structurale

Une étude RX sur monocristal a été menée sur C3, C4 et C6 à basse température (150 K), les monocristaux étant balayés par un courant d'azote. Pour C5, la qualité et la faible stabilité des cristaux n'ont pas permis de déterminer la maille et la structure. Les données cristallographiques des PHs C3, C4 et C6 sont rassemblées à l'annexe 2.8

La Figure 2.20 présente une vue générale des trois structures selon une direction parallèle aux couches. Ces pérovskites hybrides sont de type 2D <100> n= 1 : les feuillets perovskites $PbBr_4$ alternent selon la direction perpendiculaire aux couches avec les feuillets organiques constitués de cations $HOOC(CH_2)_{n-1}NH_3^+$. Dans les trois structures les cations organiques interagissent entre eux *via* des liaisons hydrogène OH…O entre fonctions carboxyliques qui se font face. Il y a donc des dimères supramoléculaires qui sont formés. Une conséquence est l'inclinaison de ces dimères linéaires (ligne constituée par le grand axe des deux molécules partenaires) par rapport au plan des couches dans les structures de C4 et C6. Cette inclinaison est de 55° par rapport à la normale aux couches dans C4, et de 45° dans C6. Dans la structure de C3 incorporant le cation avec la plus petite chaine carbonée, il n'y a pas d'inclinaison des dimères, qui sont grossièrement perpendiculaires aux couches pérovskites.

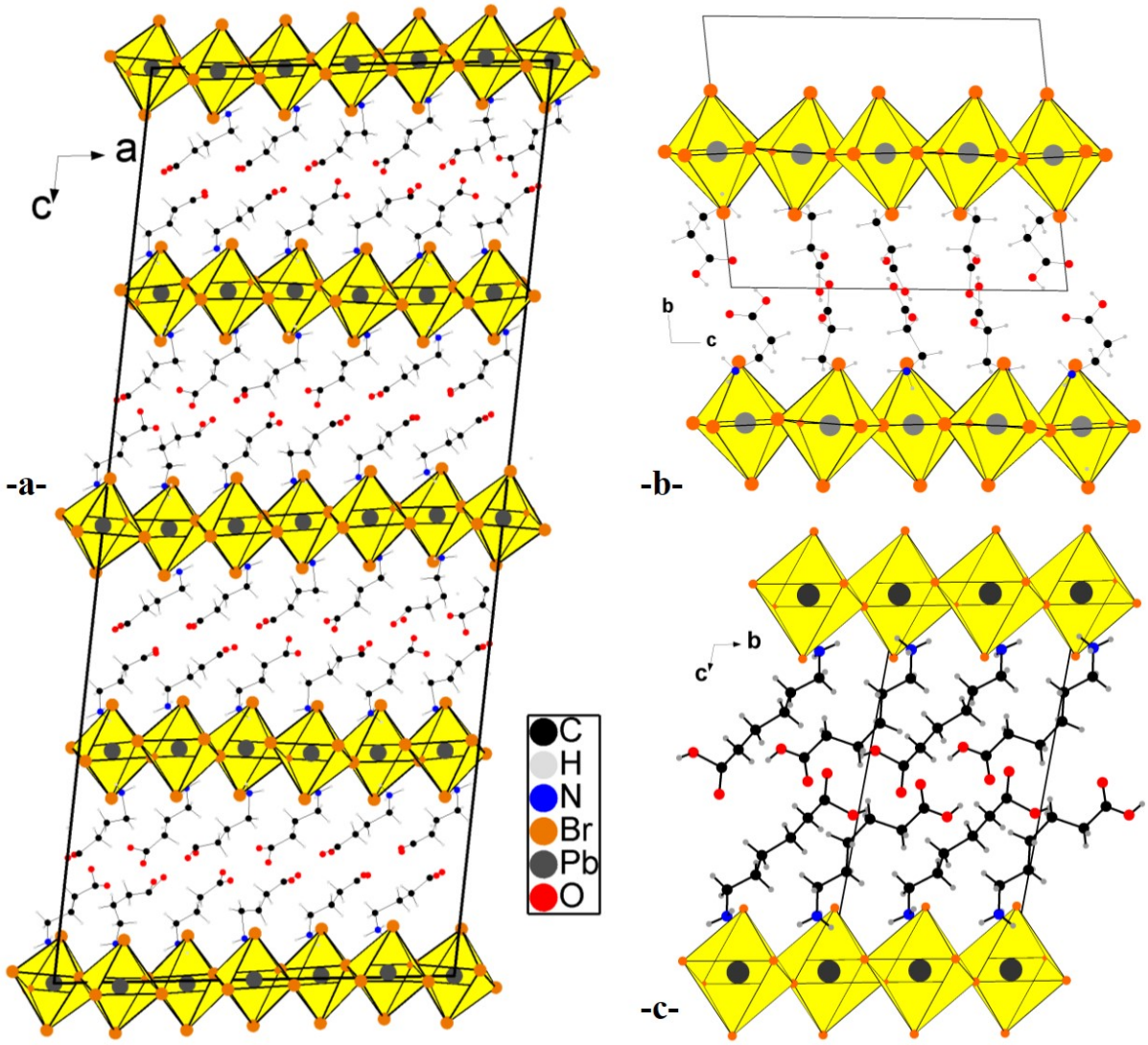


Figure 2. 20 : Vue générale des structure de ***$(CO_2H\text{-}(CH_2)_3\text{-}NH_3)_2PbBr_4$*** *-a-,* ***$(CO_2H\text{-}(CH_2)_2\text{-}NH_3)_2PbBr_4$*** *–b-, et* ***$(CO_2H\text{-}(CH_2)_5\text{-}NH_3)_2PbBr_4$*** *–c- selon une direction parallèle au plan des couches.*

Un fait structural important est la position du fragment $CH_2\text{-}NH_3^+$ à l'interface organique-inorganique. La Figure 2.21 montre des détails des structures mettant en avant la position de ce fragment $CH_2\text{-}NH_3^+$. Dans la structure de C3, on remarque que la tête ammonium et le CH_2 sont approximativement dans le plan des bromes apicaux. En conséquence, il y a très peu de distorsion out-of-plane (angle que fait la direction $Br_{apical}\text{-}Pb\text{-}Br_{apical}$ avec la normale à la couche pérovskite) dans cette structure. Au contraire dans les structures de C4 et C6, seule la tête ammonium est dans le feuillet pérovskite, la liasion $CH_2\text{-}NH_3^+$ étant approximativement perpendiculaire à la couche pérovskite. En conséquence, une forte distorsion out-of-plane est observée (Tableau 2.2).

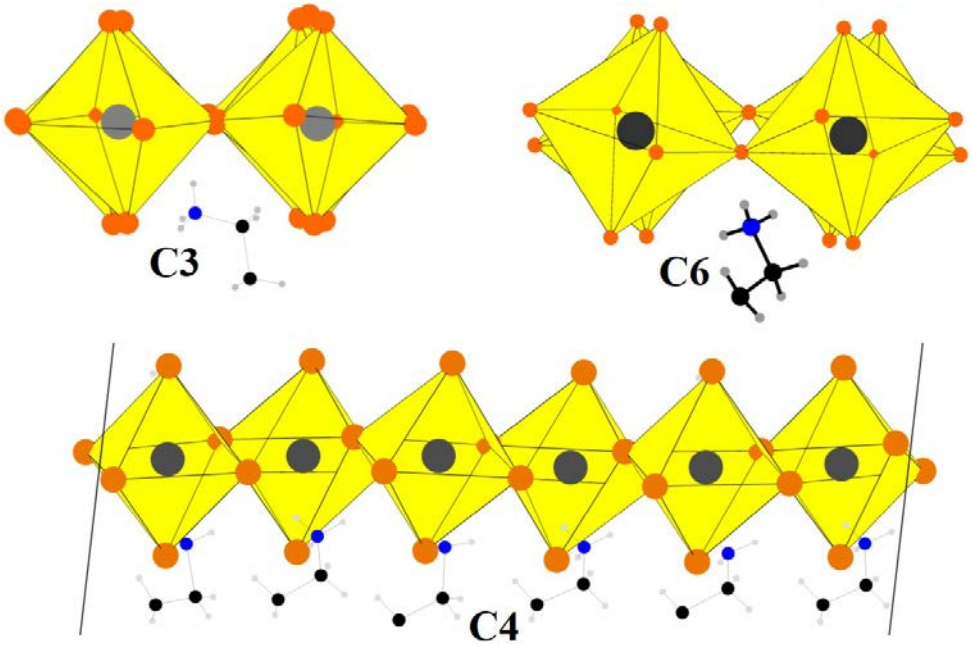


Figure 2. 21 : Vues partielles des structures de C3, C4 et C6 soulignant la position du fragment $CH_2CH_2NH_3^+$ à l'interface organique-inorganique et la distorsion out-of-plane des couches pérovskites.

Composés	Groupe d'espace	Paramètres de maille Å	distorsions		
			« in plane »	« out of plane »	Distances moyennes Pb-Br $_{apicaux}$
$(CO_2H-(CH_2)_2-NH_3)_2PbBr_4$	P-1	a=8.232;b=13.902; c=16.479	150°-154°	5°-6°	2.98Å
$(CO_2H-(CH_2)_3-NH_3)_2PbBr_4$	P21/c	a=24.626; b=8.054;c=56.358	140°-157°	27°	3.01Å
$(CO_2H-(CH_2)_5-NH_3)_2PbBr_4$	P-1	a=7.989; b=8.303;c=17.540	148°-151°	12°-14°	2.98Å

Tableau 2. 2 : Données cristllographiques, distorsions et longueur de liaisons dans C3,C4 et C6.

La Figure 2.22 montre les couches pérovskite des structures de C3, C4 et C6 suivant une direction perpendiculaire. La structure de C3 qui cristallise dans le groupe d'espace P-1 présente 3 atomes de plomb indépendants. Celle de C6 qui cristallise également en P-1 possède 2 atomes de plomb indépendants. Enfin celle de C4 cristallisant en $P2_1/c$ possède 7 atomes de plomb indépendants distribués sur deux couches. On peut apprécier tout d'abord sur cette figure les distorsions "in plane". Ce type de distorsion est caractérisé par l'angle Pb-X-Pb : une distorsion nulle équivaut à un angle 180°. On peut voir dans les 3 structures des distorsions in-plane importantes avec des angles Pb-Br-Pb inférieurs ou égaux à 150°. La dernière distorsion possible est celle de l'octaèdre lui-même. Néanmoins, on constate que dans les trois structures, les distances de liaison Pb-Br dans un octaèdre sont très proches, soulignant que les octaèdres sont assez réguliers (Figure 2.22 et Tableau 2.2).

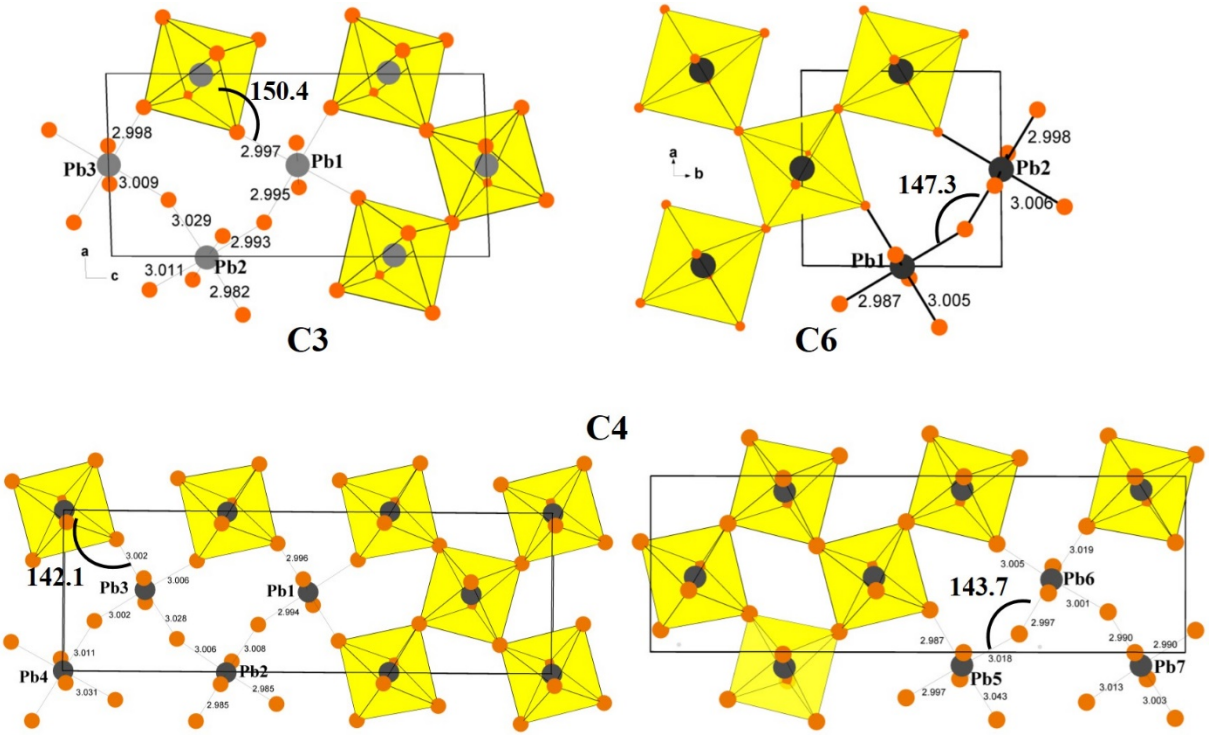


Figure 2. 22 : Vue des couches pérovskites $PbBr_4$ des structures de C3, C4 (2 couches car 7 atomes de plomb inépendants dans 2 couches différentes) et C6, soulignant la distorsion in-plane. L'angle de liaison Pb-Br-Pb le plus court pour chaque couche est indiqué. Les distances de liaison Pb-Br sont également indiquées.

3.2.2 Propriétés de luminescence de C4 et C6.

Parmi les composés synthétisés, seules deux présentent des propriétés de luminescence. Il s'agit des composés C4 et C6 qui émettent une lumière blanche, visible sous une lampe UV (voir photographie 2.2). On remarque donc que le composé dont les couches pérovskites présentent le moins de distorsions (C3) ne luminesce pas, alors que les composés ayant des couches à forte distorsion out-of-plane (C4, C6) luminescent. Il y a peut-être ici une relation structure-propriétés. Le composé C5, qui comme C3, est constitué de cations avec un nombre impair de carbones, ne luminescent pas. Il aurait été intéressant de connaitre sa structure pour voir si elle était comparable à celle de C3.

Photographie 2. 2 : Photographies des poudres de C4 à gauche et C6 à droite sous une lampe UV (Exciation à 360 nm); Les deux composés émettent de lumière blanche.

Après des études préliminaires à Angers, l'étude de luminescence a été menée par Chiara Botta à Milan. Le rendement quantique de photoluminescence pour ces matériaux est élevé allant jusqu'à 15.6% pour le C4 (excitation à 360 nm). Il est de 14.6% pour le composé C6 (excitation à 370 nm). C'est le

rendement le plus élevé reporté pour une telle pérovskite 2D qui émet de la lumière blanche. La structure du composé C4 a été déjà publié par Karunadasa et al, en mentionnant l'émission de lumière blanche, mais sans donner de spectre de PL ou PLE, ni de PLQE.[1]

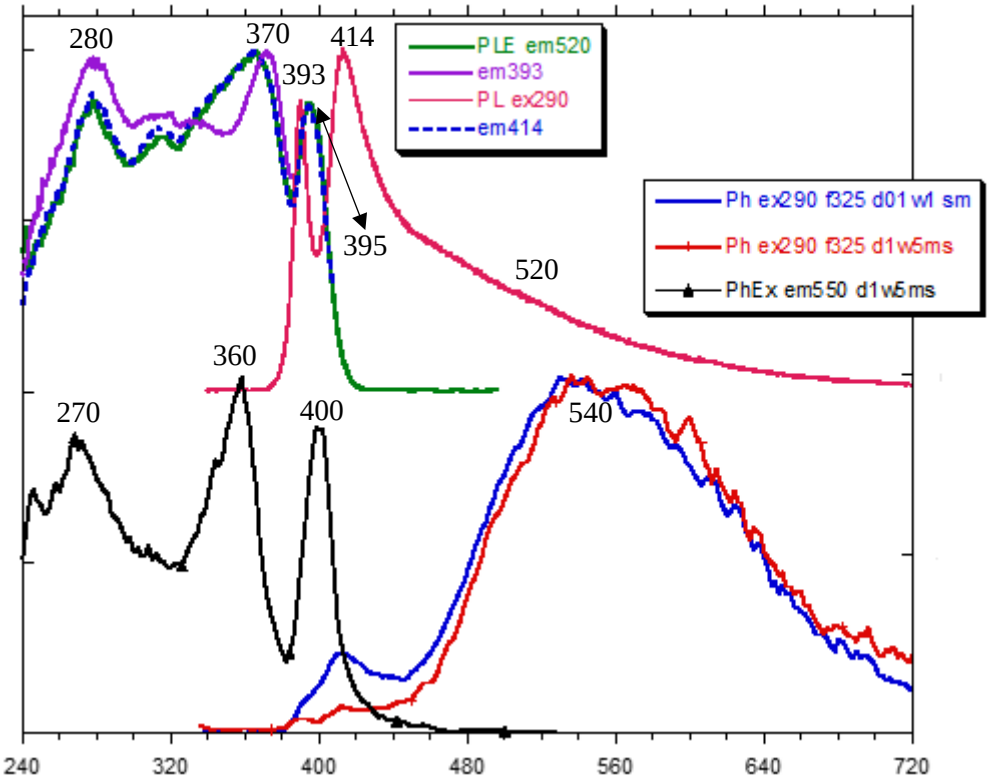


Figure 2.23 : Spectres PLE et PL (en haut) et spectres de phosphorescence et d'excitation de phosphorescence (en bas) du composé C4 à température ambiante (RT).

- **Luminescence de C4**

Les spectres d'émission de photoluminescence (PL) et les spectres d'excitations de photoluminescence (PLE) des poudres cristallisées de C4 sont présentés par les courbes supérieures de la Figure 2.23. Le spectre d'émission (PL, excitation à 290 nm)) présente un premier pic à 393 nm dans l'UV, et un deuxième pic présentant un maximum à 414 nm et une traine (bande large) s'étalant jusqu'à 600 nm.

La lumière émise a pour coordonnées CIE (0.22;0.21) c'est-à-dire correspondant à une lumière blanche avec une composante bleue dominante. Les spectres PLE ont été enregistrés pour des émissions à 393 nm et 414 nm (pics principaux) et à 520 nm correspondant au milieu de la bande large. Pour l'émission à 390, les principaux pics sont à 373 nm et 280 nm. Ils sont à 395 nm, 364 nm et 280 nm pour une émission à 414 nm. Enfin, le PLE pour l'émission à 520 nm est comparable au PLE de l'émission à 412 nm (Figure 2.23).

La Figure 2.23 (bas) montre des spectres de phosphorescence (Ph) à RT de C4 (excitation à 290 nm). L'émission principale est une bande large centrée à 540 nm avec une durée de vie d'environ 1,34 ms. Son profil d'excitation (courbe noire) est légèrement décalé vers le rouge par rapport à celui de

fluorescence (pic net à 400 nm) puis à 360 nm et à 270 nm. Des contributions plus faibles sont également observées dans le spectre de Ph à 410 et 390 nm avec des durées de vie plus courtes (0,41 et 0,33 ms), aux mêmes positions que les pics de fluorescence. La décroissance de la fluorescence ne montre pas les processus de transfert d'énergie (Annexe 2.9).

Afin d'évaluer le rôle de cation organique on a mesuré les propriétés d'émission de sel de bromure de C4-acid, (CO_2H-$(CH_2)_3$-NH_3)Br (Figure 2.24). Celui-ci est faiblement émissif, avec une fluorescence maximale à 357 nm (excitation 275, PLE à 340 et 284 nm) et à 418 nm (excitation 345 nm, PLE à 350 et 284 nm). La phosphorescence atteint son maximum à 500 nm (durée de vie environ 8, 5 ms) avec une excitation à 360 et 285 nm. Une composante phosphorescente plus rapide et plus faible est observé à 350 nm (identique à la fluorescence) avec une durée de vie de 0, 63 ms.

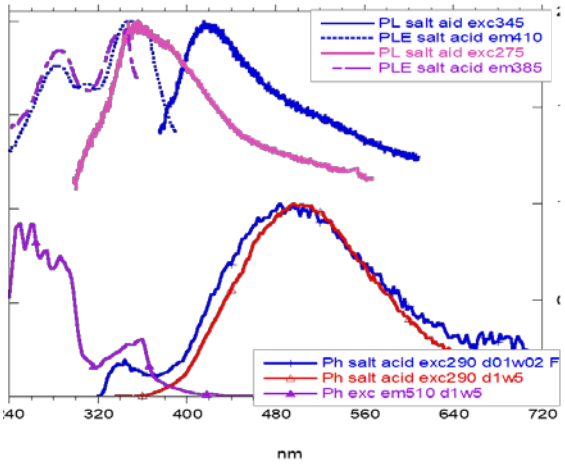


Figure 2.24 : A gauche : PL et PLE de sel de bromure de C4-acid, (CO_2H-$(CH_2)_3$-NH_3)Br(haut) et spectres de phosphorescence et d'excitation de phosphorescence (bas) à température ambiante

- **Luminescence de C6**

Les spectres d'émission de photoluminescence (PL), les spectres d'excitations de photoluminescence (PLE) et le spectre de phosphorescence des poudres cristallisées de C6 sont présentés Figure 2.25. Le spectre d'émission (PL, excitation à 300 et 375 nm) présente un premier pic à 390 nm dans l'UV, et un deuxième pic présentant un maximum à 408 nm. On observe ici que la traine (bande large) s'étendant dans le visible est moins importante que dans le cas du composé C4. La lumière émise a pour coordonnées CIE (0.20;018) c'est-à-dire correspondant à une lumière blanche faible avec une composante bleue dominante. Les spectres PLE ont été enregistrés pour des émissions à 390 nm et 408 nm (pics principaux) et 460 nm. Les deux PLE (em : 408 et 460 nm) ont des profils comparables avec une bande principale à 360 nm, comme observé pour C4. La phosphorescence principale (excitation à 290 nm) est une bande large centrée à 590 nm avec une durée de vie d'environ 0.98 ms. (Annexe 2.10).

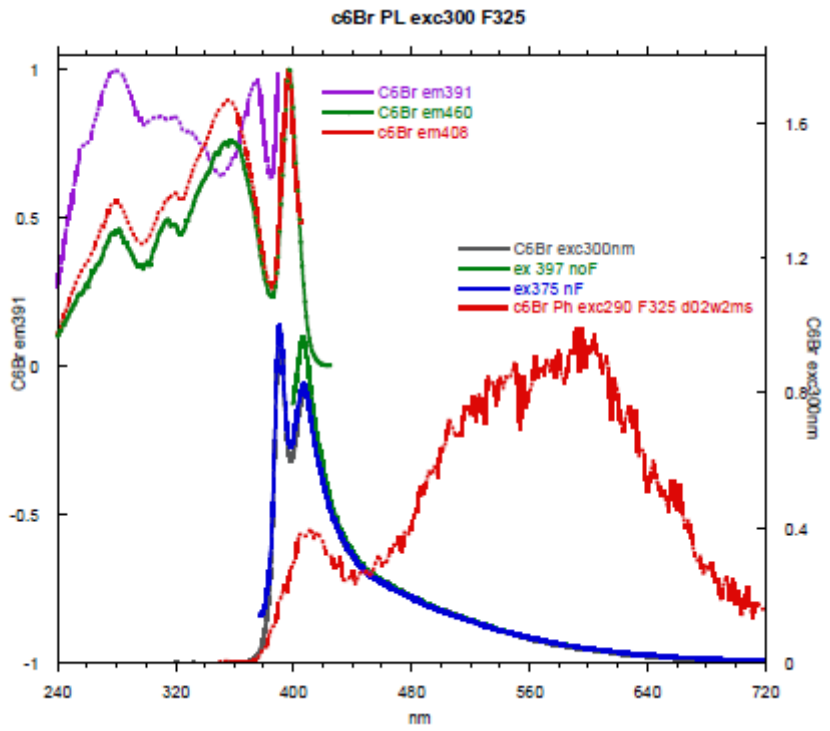


Figure 2. 25 : Spectres PLE (haut), PL et de phosphorescence du composé C6 à température ambiante.

➢ **Conclusion**

La contribution des cations organiques à l'émission de C4 et C6, si elle est présente, est très faible. Ces composés montrent une RTP, décalée vers le rouge par rapport à la fluorescence, qui peut être associé à la composante organique, mais sa contribution aux propriétés d'émission des pérovskites est peu importante. La raison du comportement différent de (PL) et de (Ph) de ces composés par rapport aux phases à base de lysine ou d'ornithine peut être lié à l'absence, dans le composé C4 et C6, de processus de transfert d'énergie rapide et efficace de l'inorganique à l'organique. Le composé C4 présente un rendement PLQY% de 15 % qui est très élevée et prometteur par rapport aux autres PHs connus, mais cependant avec une émission blanche de type « cold » en raison d'une composante bleue dominante. Des premiers essais de préparation de films minces montre que le composé se forme bien, et qu'il possède toujours sous forme de film une luminescence blanche. La fabrication de PeLEDs à partir de ces matériaux est envisageable.

3.3 Cas particulier de la PH 2D (n=1) avec le cation $^{+}H_3N$-$(CH_2)_3$-COO-Et

De façon fortuite, nous a obtenu une PH 2D (série <100>, n= 1) (Et-OOC-$(CH_2)_3$-$NH_3)_2PbBr_4$, résultant de l'estérification in-situ de l'espèce HOOC-$(CH_2)_3$-NH_3^+ en Et-OOC-$(CH_2)_3$-NH_3^+. Ce matériau présente également une luminescence blanche sous irradiation UV. Nous présentons dans la suite sa structure, ses propriétés de luminescence.

3.3.1 Synthèse chimique

- La pérovskite hybride (Et-OOC-$(CH_2)_3$-$NH_3)_2PbBr_4$ (**C4-E**) a été obtenue par diffusion liquide. Les réactifs ($PbBr_2$ (42.1mg;0.115mmol), C4-acid (23.7mg ; 0.230mmol) sont dissous dans du HBr concentré, et la diffusion lente du contre-solvant a permis la cristallisation de cristaux incorporant le cation Et-OOC-$(CH_2)_3$-NH_3^+. Il y a donc eu estérification de la fonction acide carboxylique durant la cristallisation, le groupement éthyle provenant de l'acétate d'éthyle.
- L'analyse chimique de certains éléments (C, O, N, H) de C4-E a été réalisée. Les valeurs expérimentales de % molaire de (C, H, N, O) apparaissent très proches des valeurs théoriques attendues (voir annexe 2.11). La technique de diffraction des rayons X par les poudres a également été utilisée pour vérifier la pureté du matériau : le diffractogramme de la poudre précipitée de C4-E correspond très bien au diffractogramme théorique (Annexe 2.12).

3.3.2 Etude structurale de C4-E

La Figure 2.26a montre une vue générale de la structure C4-E selon le plan des couches (direction a). On voit clairement la nature non-centrosymétrique et polaire de ce composé qui cristallise dans le système orthorhombique, groupe d'espace $Ccm2_1$ (a=8.270, b=34.825, c=8.2264) (données cristallographiques, annexe 2.13).

Les feuillets organiques sont en effet constitués de molécules très inclinées qui définissent un arrangement dit en arêtes de poisons, ces feuillets admettent un plan miroir en leur milieu, perpendiculaire à b. L'axe moléculaire principale est donc très incliné, faisant un angle de 60° avec la normale aux couches pérovskites, mais cela n'empêche pas, contrairement aux cas des composés C4 et C6, que le fragment CH_2-NH_3^+ soit contenu dans le feuillet inorganique (Figure 2.26b) comme pour le composé C3. En conséquence, il n'y a pas de distorsion out-of-plane. La Figure 2.26c montre une couche pérovskite vue suivant une direction perpendiculaire. On observe une assez forte distorsion in-plane avec un angle minimum de 141.4°. On peut aussi constater que les octaèdres, même si toutes les distance Pb-Br sont proches, présentent une asymétrie avec un angle Br-Pb-Br de 82.7° et l'angle opposé de 97.5°.

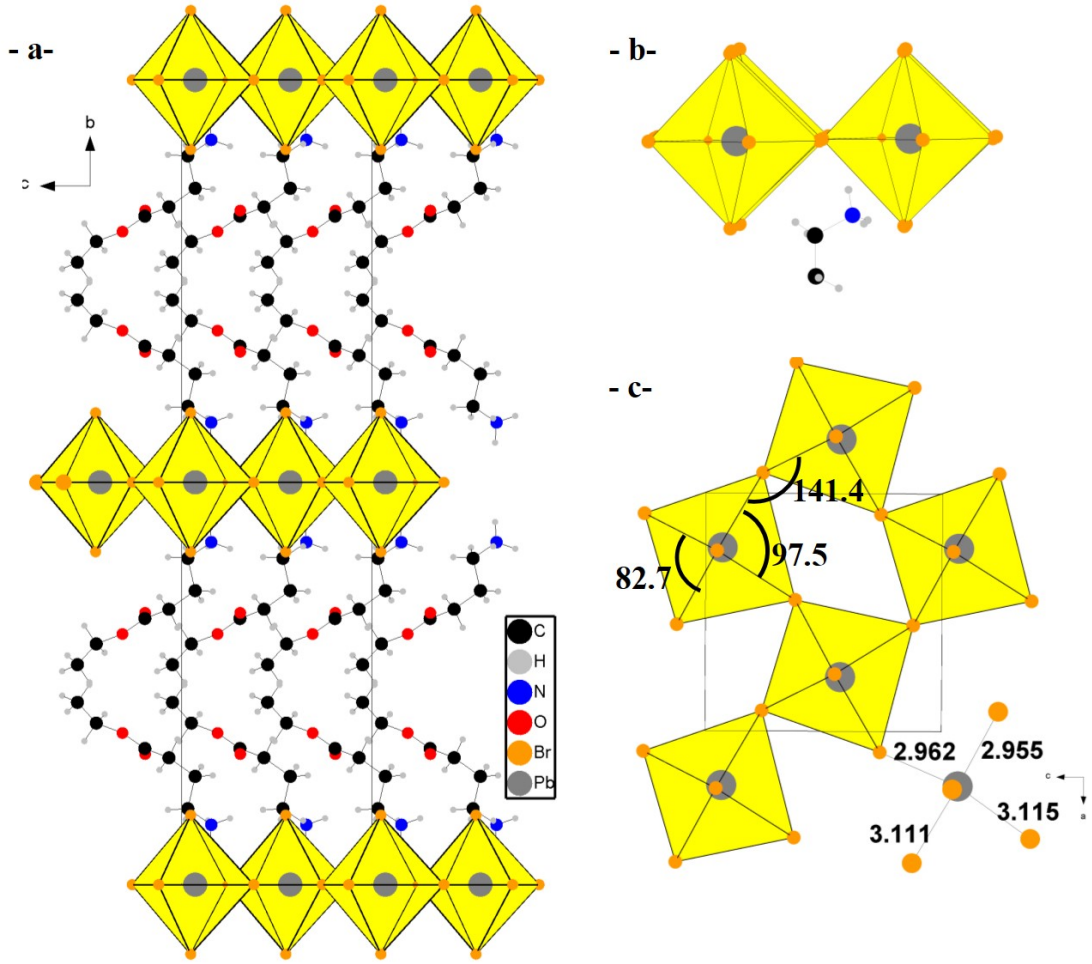


Figure 2.26 : -a- Vue générale de la structure de (Et-OOC-$(CH_2)_3$-$NH_3)_2PbBr_4$ (C4-E) ; -b- interface organique-inorganique ; -c- couche perovskite $PbBr_4$ montrant quelques distances et angles de liaison.

3.3.3 Propriétés de luminescence de C4-E

Les spectres PL et PLE de (Et-OOC-$(CH_2)_3$-$NH_3)_2PbBr_4$ **(C4-E)** sont présentés Figure 2.27. Le pic d'émission principal est à 434 nm, avec une composante bande large plus importante que celle observée pour le composé C4 allant jusqu'à 600 nm. Son profil d'excitation est composé d'un pic fin à 395nm et de deux bandes à 360 et 275nm. Deux autres émissions sont observées à 390 nm (comme dans le composé C4, mais d'intensité plus faible) et à 407 nm (épaulement), qui possèdent des profils d'excitation similaires. Pour le spectre de phosphorescence, l'émission principale est une bande assez large et de faible intensité ayant un maximum à 610nm (durée de vie d'environ 0,64 ms), avec un profil d'excitation légèrement décalé vers le rouge par rapport à celui à fluorescence. On observe en effet une raie fine à 401 nm et une bande à 358 nm. Là aussi, il apparait que l'organique ne participe pas aux propriétés de luminescence blanche observé pour ce composé C4-E.

Une comparaison des PL de C4 et C4-E montre des similitudes (bande large s'étendant dans tout le visible), mais aussi des différences, en particulier l'absence d'une raie forte à 390 nm dans C4-E et des rapports d'intensité différents entre le pic dans le bleu (414 nm dans C4, et 434 nm dans C4-E) et la

bande large. Une conséquence est une lumière blanche à forte composante bleue dans C4 (0.22;0.21), contrairement à C4-E (0.24;0.26).

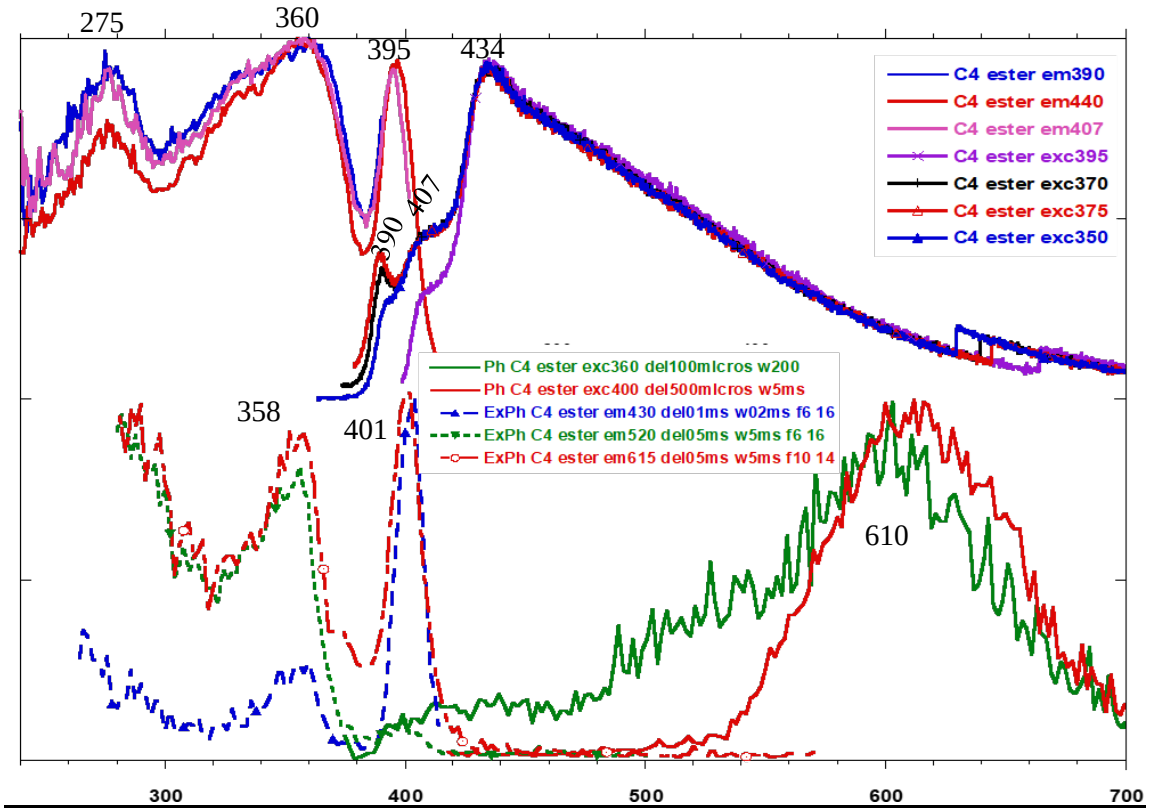


Figure 2.27 ; PL et PLE (haut) et spectres de phosphorescence et d'excitation de phosphorescence (bas) de (Et-OOC-$(CH_2)_3$-$NH_3)_2PbBr_4$ (C4-E= « C4 ester ») à température ambiante (RT) .

4 Conclusions

Un premier objectif de ce travail de thèse était la préparation de pérovskites 2D de type bromoplombate pour l'émission de la lumière blanche. Nous avions sélectionné pour cela deux familles de cations organiques (type1, type 2).

Avec les dications H_2Lys^{2+} ou H_2Orn^{2+} (deux cations constitués de chaines alkyle simple), quatres pérovskites hybrides 1D et une phase non-pérovskite ont été obtenues. Dans la structure des HP 1D, le réseau pérovskite 1D bromoplombate a pour formule Pb_nBr_{4n+2} avec n= 2–5 (composés 1-4). Dans la structure de l'autre hybride, le réseau non pérovskite 2D $PbBr_4$ est constitué d'octaèdres partageant sommets et arêtes (composé 5). Les cinq composés présentent une émission bande large à température ambiante, dans le jaune-orange, avec des rendements PLQE allant jusqu'à 28%. Nous avons montré que l'origine de la luminescence provenait de la fluorescence/phosphorescence des cations organiques suite à un transfert d'énergie efficace du réseau inorganique à la couche organique.

Avec les cations $HOOC(CH_2)_{n-1}NH_3^+$ (n= 3, 4, 5, 6) et le cation $Et\text{-}OOC(CH_2)_3NH_3^+$ (cations de type 2), nous avons obtenu une série de pérovskites hybrides 2D de type <100>, n= 1. Trois d'entre elles, C4, C6 et C4-E présentent des propriétés d'émission de lumière blanche. Les structures de C4 et C6 révèlent une distorsion out-of-plane forte, qui peut expliquer l'émission de lumière blanche due à des excitons auto piégés, comme déjà mentionné dans la littérature. La structure de C4-E ne révèle pas de distorsions out-of-plane, mais des distorsions octaédriques et de type in-plane, qui pourraient ici aussi contribuer à des processus de piégeage d'excitons. Enfin, notons que les PLQE pour ces trois composés sont élevés, allant jusqu'à 15%.

Annexe

Annexe 2.1 : Analyses chimiques élémentaires (C, N, O, H)

$Pb_2Br_{10}C_{18}H_{54}N_6O_9$(2) (1712.02): **(1)**

Valeurs calculées C, 12.66; H, 2.81; N, 4.92; O, 8.44.

Valeurs trouvées: C, 12.76; H, 2.98; N, 4.90; O, 7.54.

$Pb_3Br_{14}C_{20}H_{60}N_8O_{10}$ (2316.99): (2)

Valeurs calculées C, 10.35; H, 2.76; N, 4.83; O, 6.90.

Valeurs trouvées: C, 9.82; H, 2.36; N, 4.61; O, 6.60.

$Pb_4Br_{20}C_{26}H_{100}N_{12}O_{14}$ (3352.24): (3)

Valeurs calculées C, 12.88; H, 2.98; N, 5.01; O, 6.68.

Valeurs trouvées: C, 13.82; H, 3.09; N, 4.96; O, 6.46.

$Pb_5Br_{22}H_{104}C_{36}N_8O_{16}$ (3755.28): (4)

Valeurs calculées C, 11.52; H, 2.77; N, 4.57; O, 6.83.

Valeurs trouvées C, 11.48; H, 2.51; N, 4.26; O, 5.87.

Annexe 2.2 : Données cristallographiques des composés (1), (2), (3), (4) et (5)

$(C_6H_{16}N_2O_2)_3Pb_2Br_{10}$ .3H_2O (1)

Empirical formula	C18 H48 Br10 N6 O9 Pb2
Formula weight	1712.02
Temperature	150(10) K
Wavelength	1.54184 A
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21
Unit cell dimensions	a = 8.1393(3) A alpha = 90 deg.
	b = 25.2015(9) A beta = 91.088(3) deg.
	c = 10.9881(5) A gamma = 90 deg.
Volume	2253.50(15) A^3
Z, Calculated density	4, 2.514 Mg/m^3
Absorption coefficient	25.119 mm^-1
F (000)	1568
Theta range for data collection	3.508 to 72.633 deg.
Limiting indices	-10<=h<=8, -30<=k<=30, -11<=l<=13
Reflections collected / unique	9248 / 6698 [R(int) = 0.0636]
Completeness to theta = 69.000	99.5 %
Refinement method	Full-matrix least-squares onF^2
Data / restraints / parameters	6698 / 1 / 404
Goodness-of-fit on F^2	1.013
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0576, wR2 = 0.1458
R indices (all data)	R1 = 0.0684,wR2 = 0.1516
Extinction coefficient	0.00007(5)
Largest diff. peak and hole	2.190 and -2.268 e.A^-3

$(C_5H_{15}N_2O_2)_4Pb_3Br_{14}$.2$H_2O$ (2)

Empirical formula	C20 H64 Br14 N8 O10 Pb3
Formula weight	2317.10
Temperature	150(10) K
Wavelength	1.5418 A
Crystal system, space group	Triclinic, P 1
Unit cell dimensions	a = 8.274(5) A b = 11.580(5) c = 15.717(5)
	alpha = 71.769(5) deg. A beta = 77.947(5)deg., gamma = 72.105(5) deg.
Volume	1350.5(11) A^3
Z, Calculated density	1, 2.849 Mg/m^3
Absorption coefficient	30.423 mm^-1
F(000)	1056
Theta range for data collection	2.983 to 72.610 deg.
Limiting indices	-10<=h<=10, -14<=k<=13, -19<=l<=19 Reflections
collected / unique	22457 / 9754 [R(int) = 0.0482]
Completeness to theta = 70.000	99.4 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	9754 / 9 / 494
Goodness-of-fit on F^2	1.015
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0306, wR2 = 0.0738
R indices (all data)	R1 = 0.0325, wR2 = 0.0745
Absolute structure parameter	0.011(7)
Extinction coefficient	0.00015(2)
Largest diff. peak and hole	1.310 and -1.415 e.A^-3

$(C_6H_{16}N_2O_2)_6Pb_4Br_{18}.2Br.2H_2O$ (3)

Empirical formula	C36 H100 Br20 N12 O14 Pb4
Formula weight	3352.24
Temperature	150.0(1) K
Wavelength	1.54184 A
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21
Unit cell dimensions	a = 12.3316(4) A alpha = 90 deg.
	b = 8.0863(2) A beta = 101.621(3)deg.
	c = 23.0098(7) A gamma = 90 deg.
Volume	2247.44(12) A^3
Z, Calculated density	1, 2.477 Mg/m^3
Absorption coefficient	25.132 mm^-1
Crystal size	0.36x 0.097 x 0.042 mm
Theta range for data collection	3.032 to 72.403 deg.
Limiting indices	13<=h<=14, -6<=k<=9, -26<=l<=28
F(000)	1540
Reflections collected / unique	9202 / 5750 [R(int) = 0.0483]
Completeness to theta = 70.000	99.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.58612
Refinement method	Full-matrix least-squares onF^2Fo]
Data / restraints / parameters	5750 / 33 / 418
Goodness-of-fit on F^2	1.004
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0599, wR2 = 0.1649 [5471
R indices (all data)	R1 = 0.0621, wR2 = 0.1686
Absolute structure parameter	-0.027(14)
Largest diff. peak and hole	3.787 and -3.426 e.A^-3

$(C_6H_{16}N_2O_2)_6Pb_5Br_{22}$ .4H_2O (4)

Empirical formula	C36 H104 Br22 N12 O16 Pb5
Formula weight	3755.28
Temperature	150.0(1) K
Wavelength	1.54184 A
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/c
Unit cell dimensions	a = 26.7956(13) A alpha = 90 deg. b = 8.1729(3) A beta = 112.775(3)deg. c = 22.9805(11) A gamma = 90 deg.
Volume	4640.3(4) A^3
Z, Calculated density	2, 2.688 Mg/m^3
Absorption coefficient	28.828mm^-1
F(000)	3424
Crystal size	0.31x 0.084 x 0.062 mm
Theta range for data collection	3.578 to 72.669 deg.
Limiting indices	-32<=h<=28, -6<=k<=9, -28<=l<=28
Reflections collected / unique	18103 / 8948[R(int) = 0.0635]
Completeness to theta = 71.500	98.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.58612
Refinement method	Full-matrix least-squares onF^2Fo]
Data / restraints / parameters	8948 / 36 / 419
Goodness-of-fit on F^2	1.004
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0499, wR2 = 0.1100 [6517]
R indices (all data)	R1 = 0.0775, wR2 = 0.1248
Absolute structure parameter	-0.021(9)
Largest diff. peak and hole	2.326 and -2.762e.A^-3

$(C_5H_{15}N_2O_2)$ $PbBr_4$ .2H_2O (5)

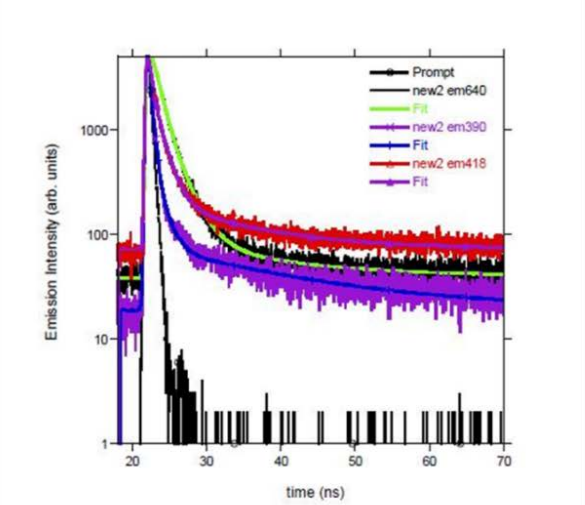
Empirical formula	C20 H60 Br16 N8 O8 Pb4
Formula weight	2648.01
Temperature	293(2) K
Wavelength	1.54184 A
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/n
Unit cell dimensions	a = 12.2446(3) A alpha = 90 deg. b = 8.1081(2) A beta = 111.525(2) deg. c = 15.7817(4) A gamma = 90 deg.
Volume	1457.54(7) A^3
Z, Calculated density	1, 3.017 Mg/m^3
Absorption coefficient	35.241 mm^-1
F(000)	1188
Crystal size	0.130 x 0.041 x 0.016 mm
Theta range for data collection	3.944 to 72.511 deg.
Limiting indices	-14<=h<=15, -9<=k<=6, -16<=l<=19
Reflections collected / unique	5674 / 2798 [R(int) = 0.0333
Completeness to theta = 67.684	99.5 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	2798 / 0 / 118
Goodness-of-fit on F^2	1.197
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0328, wR2 = 0.0852

R indices (all data)	R1 = 0.0368, wR2 = 0.1077
Extinction coefficient	0.00029(4)
Largest diff. peak and hole	1.850 and -3.260 e.A^-3

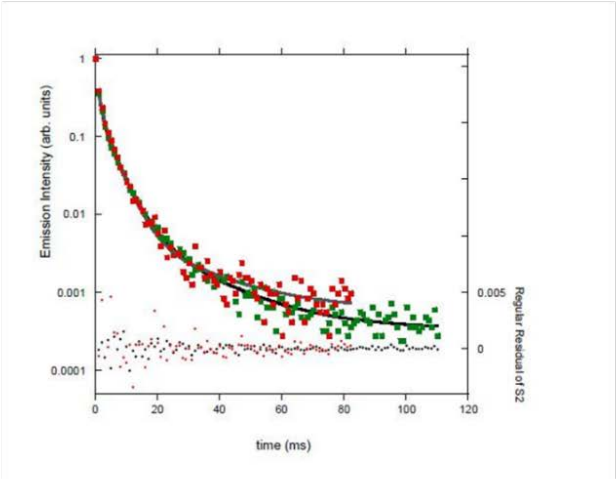
Annexe 2.3: Propriétés d'émissions de poudres cristallisées des PHs (1),(2),(3),(4) et de film mince du compose (2) et du sel de bromure des cations organiques (L-ornithine) et L-lysine).

	Abs λ_{max} (nm)	PL Excitation λ_{max} (nm)	PL Emission λ_{max} (nm)	QY (%)	PL τ_{av} (ns) exc300	Ph Excitation λ_{max} (nm)	Ph Emission λ_{max} (nm)	Phos τ_{av} (ms)
1		290,320, 356	635	0.10	< 0.3	380	570 (exc380)	4.66
		380, 402^{sh}	398,418,440		1.06 (418)	420	590 (exc408)	4.43
						440	630 (exc420)	
						480	710 (exc480)	
2 cryst		295,335,366	390	13.44	16.5	394	557 (exc393)	10.93
RT			545	6	97.8 (560)	421	595 (exc422)	5.99
							570 (exc365)	2.80
2 cryst		290,340,357,390	570		5.25 (410)	280, 395	400 (exc300)	19.09
LT		8			76.63 (570)		600 (exc300)	11.84
							590 (exc390)	
2 film	260,3	287,402	404,		3.13	362,406	610	1.26-
RT	388	284,371	560				595 (exc300)	2.46
2 film		277,316,388	402		3.82	287,395	403	5.47
LT		277, 348,376	620		48.64 (620)		620	4.87
		1						
3		275, 345, 375	390-420	27.7	20.4	395,	520(exc395)	5.34
			575	4	36.0 (575)	386, 422^{sh}	600 (exc422)	3.35
4		280,380	410,	8.50	12.3	395, 417	560	4.27
			560		3449 (555)			
H_2Orn^{2+}		275, 410-420	490-515	<0.1	3.9	295, 360	530-570	43
H_2Lys^{2+}		280, 365	390-415	<0.1	19.7-24.5	293, 360	515	69
			575		3.23 (575)		520 (Br salt)	6.2 (Br salt)

Annexe 2.4 : TR « Time-Resolved » PL et Ph du composé (1) à RT



TRPL du composé 1, à RT, exc 300 nm, emission à 640, 390 et 418nm, avec 3exp fits (418nm: <T>=0.31ns; Tav=1.06ns; 560nm: <T>=1.14ns; Tav=2.45 ns).

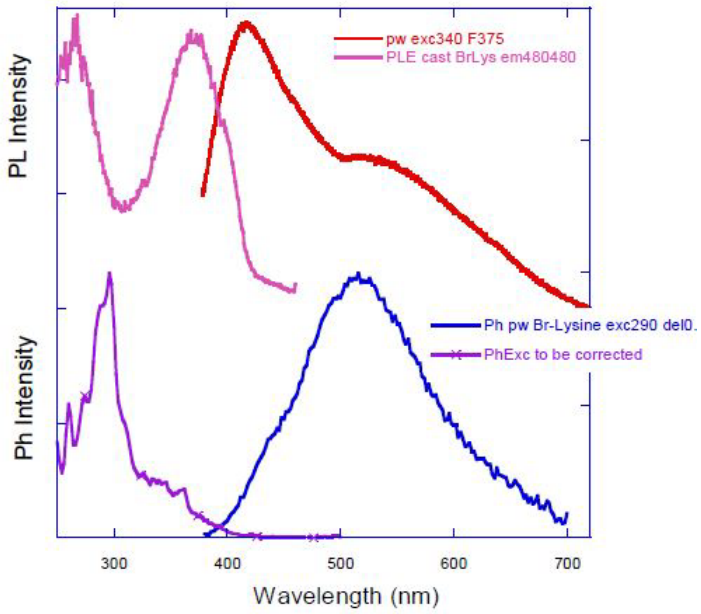


TR Ph du composé 1, à RT, exc 380 nm (emission at 600nm, Tav=4.66ms), exc 420 (émission à 640nm Tav=4.43ms).

TRPL du composé 1, à RT,exc 300nm,emission à 640,390 et 418 nm,avec 3exp fits (418nm,Tav=1.06 ns;560nm,Tav=2.45ns) (gauche); TR Ph du composé 1, à RT,exc 380nm,(emission à 600,Tav=4.66ms),

ex 420(émission à 640 nm,Tav=4.43ms) (droite).

Annexe 2.5 : Spectres PLE et PL (exc. à 340 nm) (en haut) et spectres de phosphorescence et d'excitation de phosphorescence (en bas) du bromure de lysine à RT.



Annexe 2.6 : Analyses chimiques élémentaires (C, N, O, H)

$(CO_2H\text{-}(CH_2)_2\text{-}NH_3)_2PbBr_4$: (C3)

Valeurs calculées C, 10.20; H, 2.26; N, 3.96; O, 9.06.

Valeurs trouvées: C, 10.79; H, 2.28; N, 3.90; O, 8.97.

$(CO_2H\text{-}(CH_2)_3\text{-}NH_3)_2PbBr_4$: (C4)

Valeurs calculées C, 10.09; H, 2.58; N, 3.81; O, 8.72.

Valeurs trouvées: C, 9.92; H, 2.46; N, 3.67; O, 8.69.

$(CO_2H\text{-}(CH_2)_4\text{-}NH_3)_2PbBr_4$: (C5)

Valeurs calculées C, 13.12; H, 3.14; N, 3.67; O, 8.39.

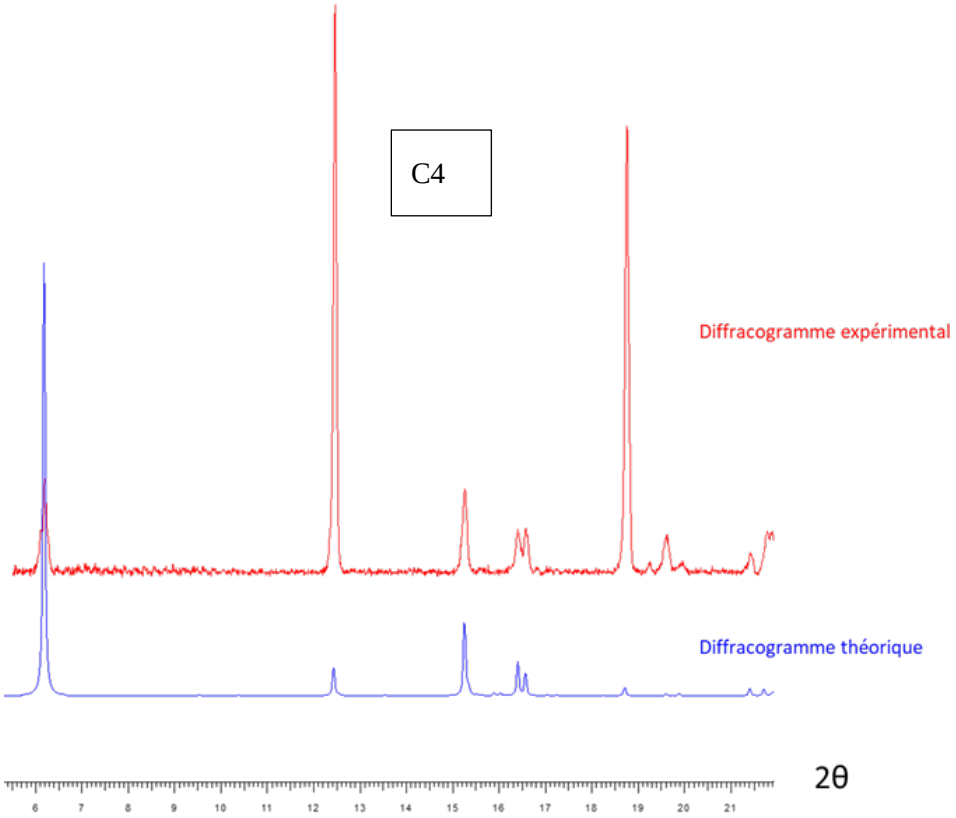
Valeurs trouvées: C, 12.97; H, 2.99; N, 3.21; O, 8.36.

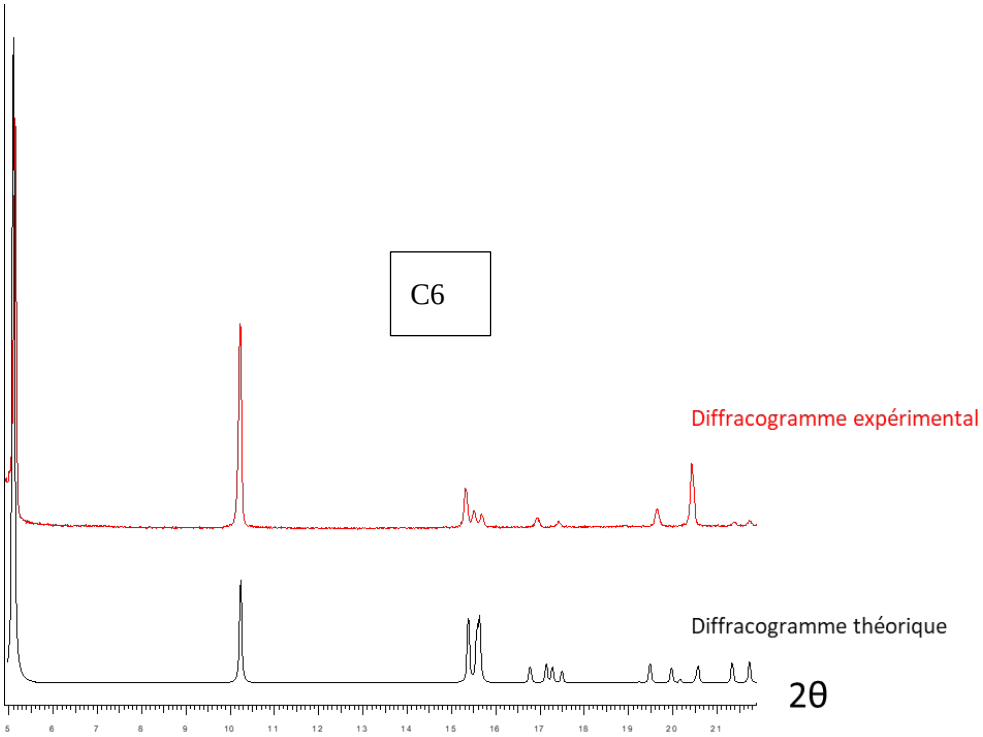
$(CO_2H\text{-}(CH_2)_5\text{-}NH_3)_2PbBr_4$: (C6)

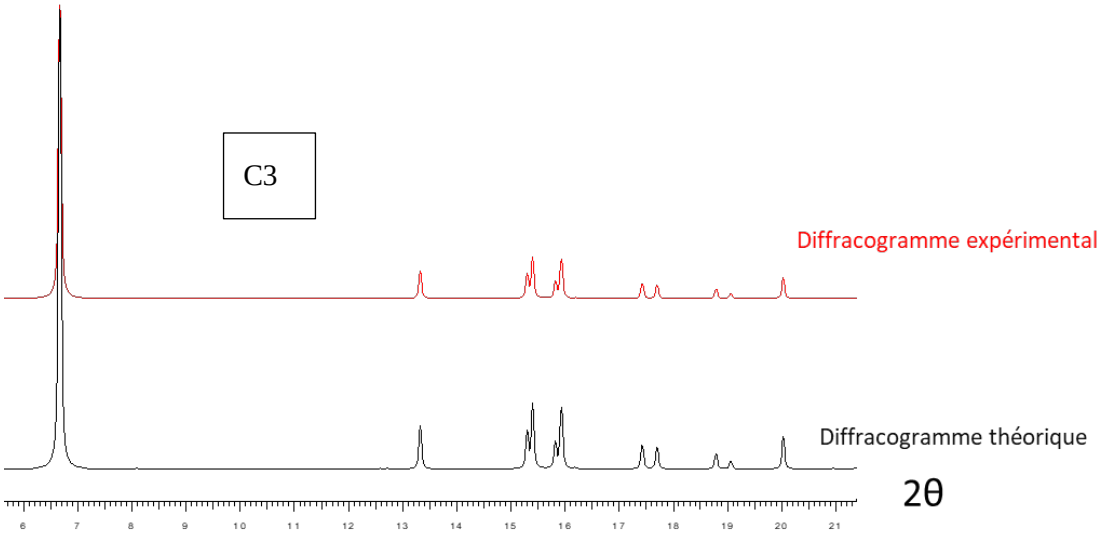
Valeurs calculées C, 18.22 ; H, 3.41; N, 3.54; O, 8.10.

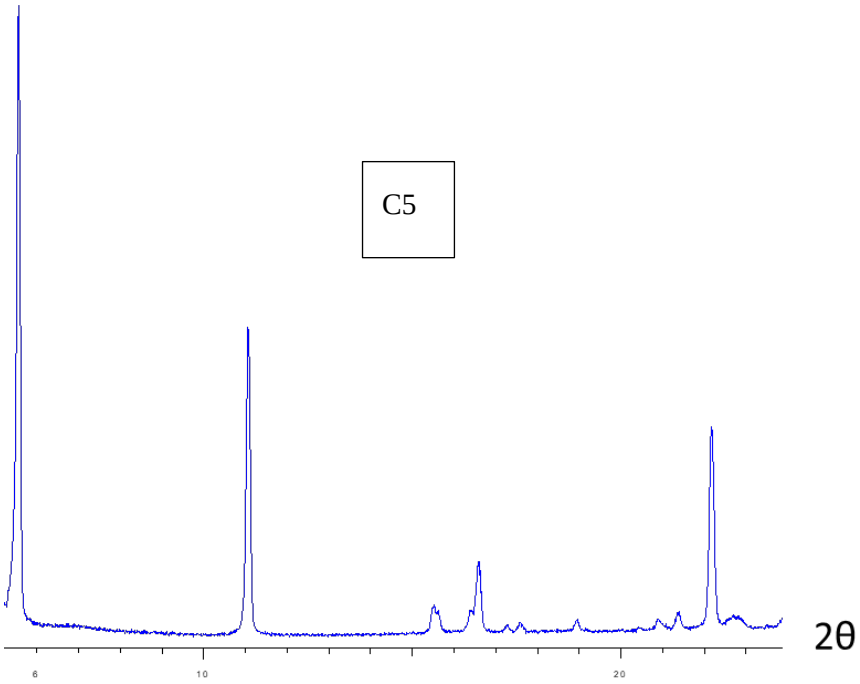
Valeurs trouvées C, 18.08; H, 3.11; N, 3.26; O, 7.87

Annexe 2.7 : Diffractogrammes théoriques et expérimentaux des poudres cristallisées de C3, C4, C5 et C6.






C3
Diffracogramme expérimental
Diffracogramme théorique
2θ
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21


C5
2θ
6
10
20

Annexe 2.8 : Données cristallographiques des composés (C3), (C4) et (C6)

$(CO_2H\text{-}(CH_2)_2\text{-}NH_3)_2PbBr_4$: (C3)

Empirical formula	C12 H32 Br8 N4 O8 Pb2
Formula weight	1414.07
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 A
crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 8.2320(10) A alpha = 96.252(7) deg.
	b = 13.9020(10) A beta = 90.117(6) deg.
	c = 16.4799(8) A gamma = 105.900(10) deg.
Volume	1802.0(3) A^3
Z, Calculated density	2, 2.606 Mg/m^3
Absorption coefficient	18.235 mm^-1
F(000)	1280
Crystal	0.036 x0.89 x 0.73 mm
Theta range for data collection	2.081 to 27.509 deg.
Limiting indices	-10<=h<=10, -18<=k<=17, -21<=l<=21
Reflections collected / unique	38749 / 8119 [R(int) = 0.0935]
Completeness to theta = 25.242	98.9 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	8119 / 18 / 313
Goodness-of-fit on F^2	1.146
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1098, wR2 = 0.2663
R indices (all data)	R1 = 0.1961, wR2 = 0.3211
Largest diff. peak and hole	4.894 and -4.882 e.A^-3

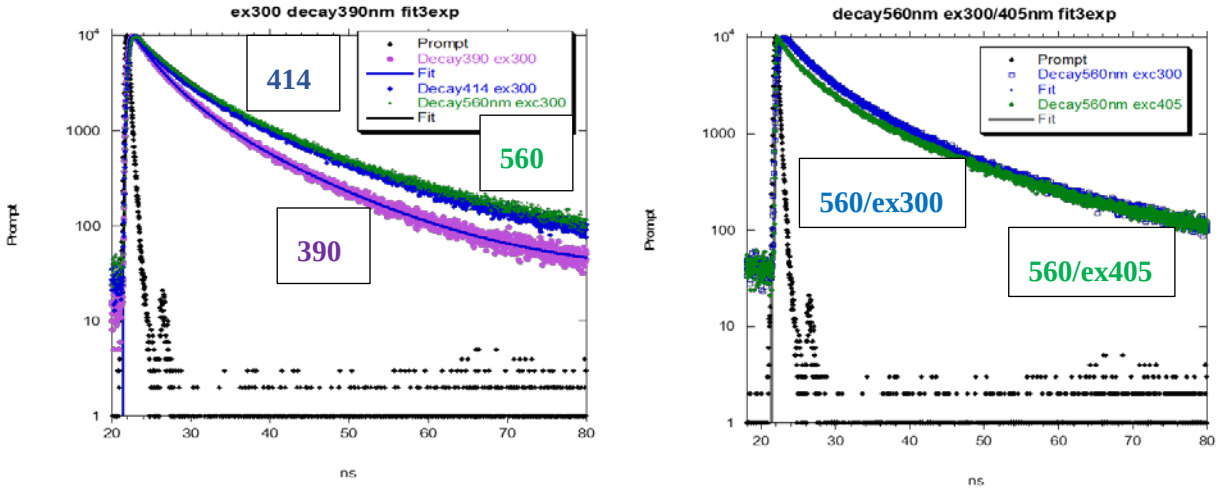
$(CO_2H\text{-}(CH_2)_3\text{-}NH_3)_2PbBr_4$: (C4)

Empirical formula	C8 H20 Br4 N2 O4 Pb
Formula weight	735.09
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/c
Unit cell dimensions	a = 24.7874(16) A alpha = 90 deg.
	b = 8.0789(4) A beta = 97.161(5) deg.
	c = 57.056(5) A gamma = 90 deg.
Volume	11336.6(13) A^3
Z, Calculated density	4, 2.584 Mg/m^3
Absorption coefficient	17.396 mm^-1
F(000)	8064
Crystal size	0.21 x 0.057 x 0.063 mm
Theta range for data collection	1.163 to 18.264 deg.
Limiting indices	-21<=h<=21, -7<=k<=7, -48<=l<=48
Reflections collected / unique	20812 / 7011 [R(int) = 0.0632]
Completeness to theta = 18.264	86.4 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	7011 / 0 / 435
Goodness-of-fit on F^2	1.029
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0827, wR2 = 0.2423
R indices (all data)	R1 = 0.1205, wR2 = 0.2621
Largest diff. peak and hole	2.609 and -2.546 e.A^-3

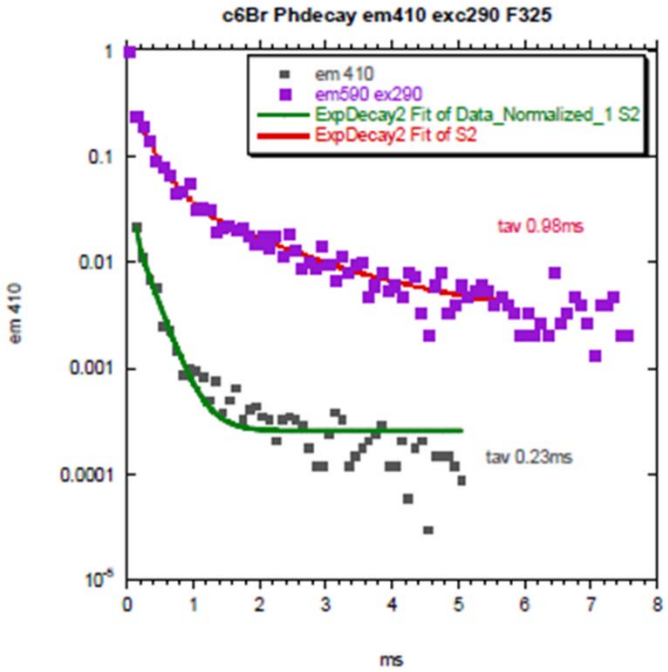
$(CO_2H\text{-}(CH_2)_5\text{-}NH_3)_2PbBr_4$: (C6)

Empirical formula	C12 H32 Br4 N0 O3 Pb
Formula weight	751.20
Temperature	293(2) K
Wavelength	1.54184 A
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 7.9884(6) A alpha = 101.113(4) deg. b = 8.3036(5) A beta = 91.557(5) deg. c = 17.5400(6) A gamma = 90.364(5) deg.
Volume	1141.15(12) A^3
Z, Calculated density	2, 2.186 Mg/m^3
Absorption coefficient	22.611 mm^-1
F(000)	700
Crystal size	0.28 x 0.063 x 0.073 mm
Theta range for data collection	2.568 to 79.130 deg.
Limiting indices	-10<=h<=8, -10<=k<=10, -21<=l<=22
Reflections collected / unique	18032 / 4697 [R(int) = 0.0830]
Completeness to theta = 67.684	99.2 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4697 / 0 / 160
Goodness-of-fit on F^2	1.076
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0557, wR2 = 0.1488
R indices (all data)	R1 = 0.0698, wR2 = 0.1752
Largest diff. peak and hole	2.226 and -3.232 e.A^-3

Annexe 2.9 : Composé C4 : Décroissance de la fluorescence du composé C4à RT



Annexe 2.10 : Composé C6 : Mesures de temps de vie de la Ph à température ambiante pour les émissions (410nm, 590nm) avec des ajustements 2-exponentiels (lignes vertes) et (ligne rouge), λex = 290nm.



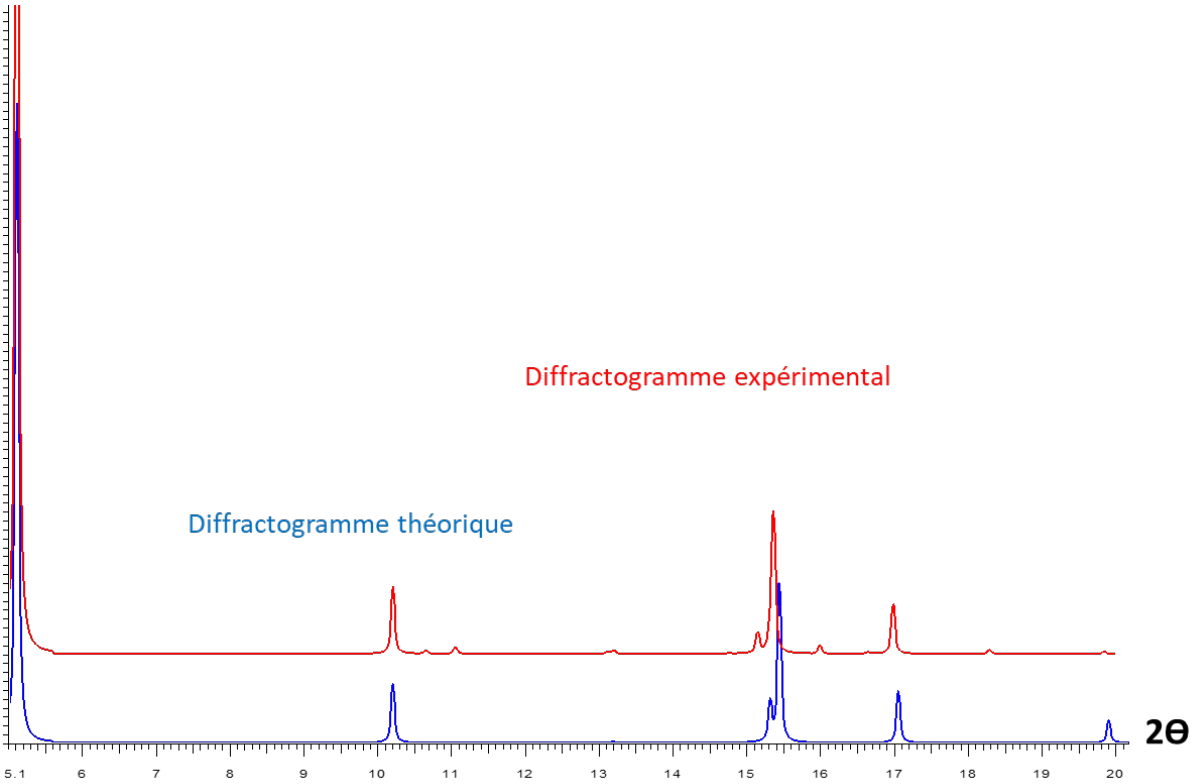
Annexe 2.11 : Analyses chimiques élémentaires (C, N, O, H)

$(Et\text{-}OOC\text{-}(CH_2)_3\text{-}NH_3)_2PbBr_4$ (**C4-E**)

Valeurs calculées C, 9.24; H, 3.59; N, 3.59; O, 8.21.

Valeurs trouvées: C, 9.06; H, 3.38; N, 3.45; O, 7.98.

Annexe 2.12 : Diffractogramme théorique et expérimental de C4-E



Annexe 2.13: Données cristallographiques des composés (C4-E)

Empirical formula	C12 H28 Br4 N2 O4 Pb
Formula weight	791.19
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Ccm21
Unit cell dimensions	a = 8.2708(8) A alpha = 90 deg.
	b = 34.825(3) A beta = 90 deg.
	c = 8.2264(5) A gamma = 90 deg.
Volume	2369.5(3) A^3
Z, Calculated density	4, 2.218 Mg/m^3
Absorption coefficient	13.881 mm^-1
F(000)	1472
Crystal size	0.32x 0.041 x0.016mm
Theta range for data collection	2.531 to 27.494 deg.
Limiting indices	-10<=h<=10, -36<=k<=45, -10<=l<=10
Reflections collected / unique	12795 / 2687 [R(int) = 0.0547]
Completeness to theta = 27.494	98.4 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	2687 / 1 / 112
Goodness-of-fit on F^2	1.090
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0379, wR2 = 0.0632
R indices (all data)	R1 = 0.0660, wR2 = 0.0705
Absolute structure parameter	0.041(17)
Largest diff. peak and hole	0.890 and -0.893 e.A^-3

.

Chapitre 3

Synthèse et luminescence de pérovskites hybrides 3D déficientes en plomb et brome et 2D de type <110>

Chapitre 3 : Synthèse et luminescence de pérovskites hybrides 3D déficientes en plomb et brome et 2D de type <110>

1 Introduction

Le contexte des résultats reportés dans ce chapitre est la découverte récente, en 2017, d'une nouvelle famille de pérovskites hybrides, appelée d-PHs (PH 3D déficientes en plomb et halogénures- équipe N. Mercier),[1 2] ou « hollow perovskites » (structures creuses, équipe M. G. Kanatzidis).[3 4 5]

Dans l'équipe de N. Mercier, Antonin Leblanc a synthétisé et caractérisé les premiers matériaux de la famille d-PH de type d-MAPI (PH 3D à base de méthyl ammonium (MA^+) déficientes en plomb et iode).[1] Le d-MAPI est une solution solide qui a pour formule générale $(HEA,MA)_{1+x}Pb_{1-x}I_{3-x}$, et plus précisément $(HEA)_{3.48x}(MA)_{1-2,48x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$($0\leq x\leq 0.20$), HEA^+ étant l'hydroxyléthylammonium. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été menée sur plusieurs monocristaux (plusieurs compositions de d-MAPI) révélant une structure cristalline comparable. Les enregistrements des données ont été réalisés à plusieurs températures comprises entre 100 et 300 kelvins, mais malheureusement aucun n'a permis de déterminer la position des cations organiques. L'analyse DRX a révélé que le d-MAPI cristallise dans la maille quadratique a=b=14.312Å, c=6.366Å, α=β=γ=90°, V=1303,9 $Å^3$. La résolution de structure a été effectuée dans le groupe d'espace P4/m conduisant à un réseau inorganique original : d'un point de vue coordination des octaèdres, le d-MAPI conserve un réseau 3D (voir Figure 3.1), et ce malgré l'incorporation d'un cation organique volumineux (le rayon ionique du cation HEA^+ est estimé supérieur à 3Å, ce qui est au-delà des limites imposées par le facteur de Goldschmidt ($1.64Å\leq R_A\leq 2.59Å$) pour la pérovskite 3D $APbI_3$). En fait, la présence des monocations HEA^+ a induit une substitution partielle et périodique d'atomes de plomb et d'iode aux coordonnées (0 ;0;1/2) et (0;0;0) de la maille quadratique, conduisant au réseau montré en Figure 3.1(b). Par conséquent, le réseau inorganique peut être décrit comme un réseau $[PbI_3]$ auquel x unités $(PbI)^+$ ont été retirées, générant le réseau inorganique $[Pb_{1-x}I_{3-x}]$. Lorsque x= 0.20, les cavités en (0,0) ne contiennent

---

[1] A. Leblanc, N. Mercier, M. Allain, J. Dittmer, V. Fernandez and T. Pauporté, *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 16067-16072.

[2] A. Leblanc, N. Mercier, M. Allain, J. Dittmer, T. Pauporté, V. Fernandez, F. Boucher, M. Kepenekian and C. Katan, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11*, 20743-20751.

[3] W. Ke, C. C. Stoumpos, I. Spanopoulos, L. Mao, M. Chen, M. R. Wasielewski and M. G. Kanatzidis, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 14800-14806.

[4] W. Ke, C. C. Stoumpos, M. Zhu, L. Mao, I. Spanopoulos, J. Liu, O. Y. Kontsevoi, M. Chen, D. Sarma, Y. Zhang, M. R. Wasielewski and M. G. Kanatzidis, *Science Advances* **2017**, *3*, e1701293.

[5] I. Spanopoulos, W. Ke, C. C. Stoumpos, E. C. Schueller, O. Y. Kontsevoi, R. Seshadri and M. G. Kanatzidis, *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140*, 5728-5742.

aucun atome de Pb et I et donc seulement des cations organiques, et lorsque 0<x<0.20 les cavités contiennent des atomes de Pb et I ainsi que des cations organiques (Figure 3.1 (c)).

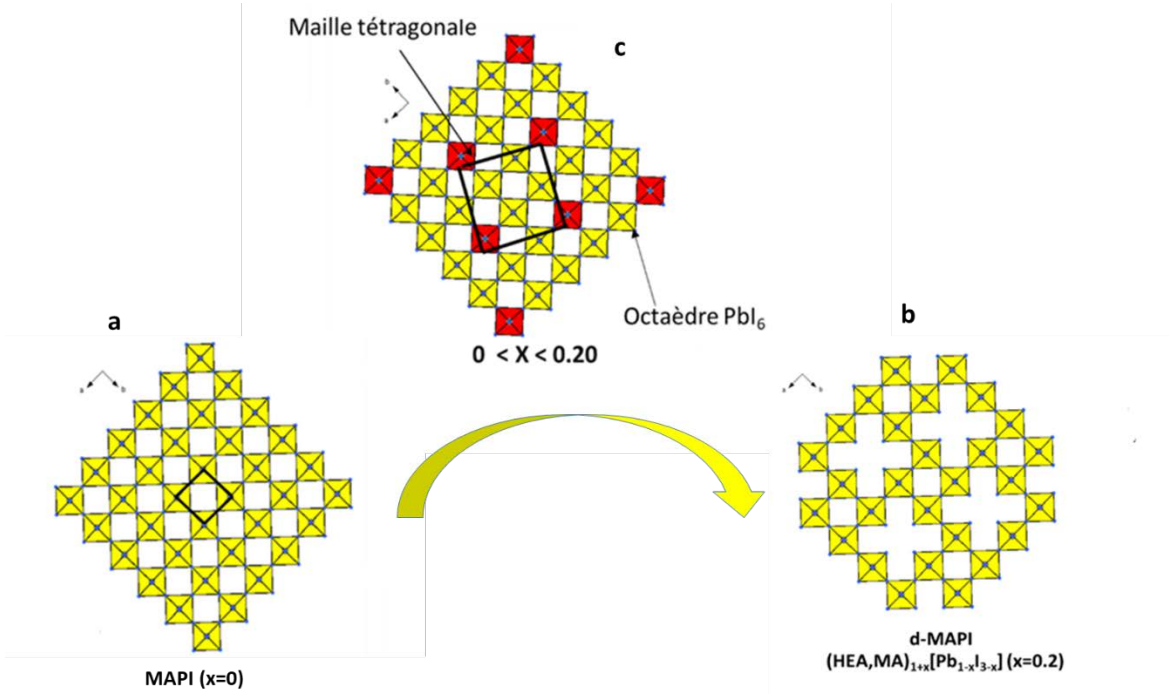


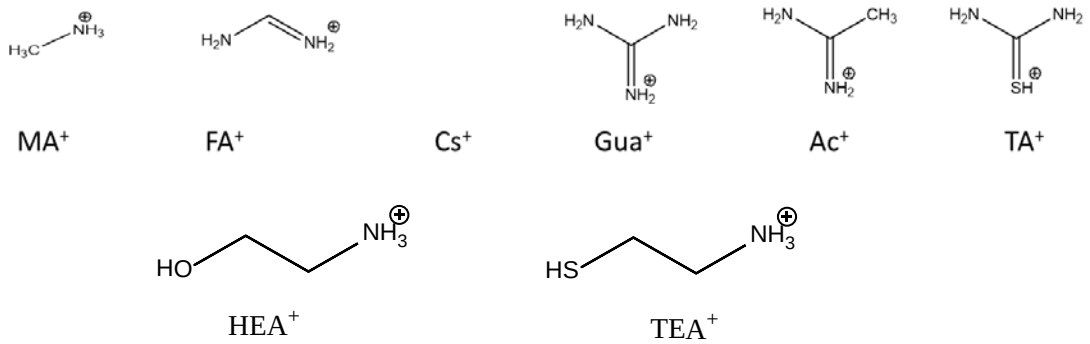
Figure 3. 1 : Projection selon l'axe c de la stucture cristalline de MAPI(a), d-MAPI $(HEA,MA)_{1+x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$ (x=0.20)(b) et d-MAPI $(HEA,MA)_{1+x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$avec 0< x<0.20 (les octaèdres rouges indiquent une occupation partielle par Pb^{2+} et I^-) (c) (a-c : les cations organiques n'ont pas été localisés).

La substitution total de MA^+ par le FA^+ (formamidinium) a été effectuée avec succès dans notre groupe par Antonin Leblanc en 2017-2018, conduisant à des PH déficientes en plomb et en iode d-α-FAPI, $(HEA,FA)_{1+x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$.[2] Dans le même temps, la solution solide homologue d-α-FAPI à base de thioéthylammonium TEA^+ substituant HEA^+, $(TEA,FA)_{1+x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$ a également été caractérisée. Cette nouvelle famille de PHs déficientes en plomb et iode (d-PHs) possède un potentiel important dans le domaine des PSCs.

- Notre objectif était de développer cette famille des d-PHs en substituant l'iode par le brome afin d'étudier les propriétés d'émission de la lumière de ces matériaux. On peut rappeler que les pérovskites 3D $APbBr_3$ luminescent faiblement à l'état de bulk alors que les pérovskites 2D bromées, en raison d'énergies d'excitons élevées, sont connues pour avoir des propriétés de luminescence. Il était alors intéressant d'étudier la luminescence de ces matériaux d-HP dont les structures se situent en quelque sorte intermédiaires des PHs 3D et des PHs 2D, avec pour objectif des applications PeLEDs.

Plusieurs systèmes ont été étudiés en combinant un « petit » cation inorganique (Cs^+) ou organique (MA^+, FA^+, Gua^+ (Guanidinium :$C(NH_2)^+$), Ac^+(Acétamidinium,H_3C-$C(NH_2)_2^+$), et

TA^+ (thiocarbamide mono-protonée : $HS\text{-}C(NH_2)_2^+$) et un « grand » cation organique (HEA^+ et TEA^+). Le schéma moléculaire de ces différents cations apparaît ci-dessous.



Des d-PHs sont obtenus sous forme de cristaux et de poudres cristallisées.

Les phases pures obtenues sont d-MAPbBr ($(MA,HEA)_{1+x}[Pb_{1-x}Br_{3-x}]$) (avec x=0.20 et 0.15) appelés respectivement $d_{(0.20)}$-MAPbBr et $d_{(0.15)}$-MAPbBr ; d-FAPbBr ($(FA,HEA)_{1+x}[Pb_{1-x}Br_{3-x}]$) (x=0.20) et d-GuaPbBr ($(Gua,HEA)_{1+x}[Pb_{1-x}Br_{3-x}]$) (x=0.20).

Les autres phases de d-PH sont obtenues dans un mélange de phases, souvent la phase 2D monocouche ($(A)_2PbBr_4$), soit la phase 3D $APbBr_3$). Les mailles cristallines attestent néanmoins de la phase d-HP. Ces composés sont: d-CsPbBr ($(Cs,HEA)_{1+x}[Pb_{1-x}Br_{3-x}]$), d-AcPbBr ($(Ac,HEA)_{1+x}[Pb_{1-x}Br_{3-x}]$), d-TAPbBr : ($(TA,HEA)_{1+x}[Pb_{1-x}Br_{3-x}]$) et d-MAPbBr-T ($(MA,TEA)_{1+x}[Pb_{1-x}Br_{3-x}]$).

Nous avons spécifiquement étudié les phases d-MAPbBr et d-FAPbBr. Des films minces, pour ces deux phases, ont également été réalisés et les propriétés de luminescence ont été étudiées. Des premiers essais de synthèse de NCs de ces d-PHs sont également reportés. Le domaine des nanocristaux (NCs) de pérovskites 3D, particulièrement de type $APbBr_3$ ($A=MA^+$, Cs^+) est un domaine émergent en raison des propriétés d'émission remarquables.

- Dans le système $A^+/A'^+/Pb/Br$, la formation des matériaux d-PH est en compétition avec la formation de PH 2D de la série <110> (m=2) inédites, de formule $(A)_2[(A')_2Pb_2Br_8]$. Si les PHs en couche de type <100> sont très nombreuses, les PH 2D de type <110> sont beaucoup plus rares. Ainsi, alors que des PeLEDs ont été préparées à partir de phases pures de PH 2D de type <100> ou à partir de mélanges de phases PH 2D (de type <100>) et de la PH 3D $APbBr_3$, aucune PeLED n'était connue avec comme matériau actif une PH de type <110>. Nous avons donc cherché à obtenir ces phases pures afin d'étudier leurs propriétés de luminescence sous forme de poudres cristallisées ou films minces. Les phases obtenues sont $(FA)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$, $(Gua)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$.

2 Synthèse

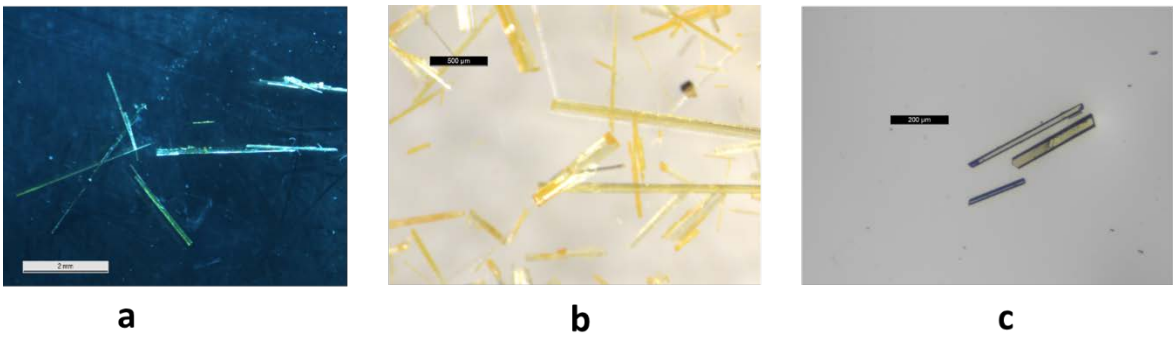
Tous les matériaux ont été préparés à partir de poudres de $PbBr_2$ (99%, Sigma Aldrich), HBr (40% eau, Sigma Aldrich), d'une solution aqueuse de méthylamine (40% massique, sigma Aldrich), d'éthanolalmine ($HO(CH_2)_2NH_2$) purifié par recristallisation (≥ 99%sigma Aldrich), de bromure de formamidinium (98%, Sigma Aldrich), bromure de guanidinium, bromure d'acétamidinium (98% greatcellsolar) et de bromure de césium (98%, Sigma Aldrich), ou de thiourée (98%, Sigma Aldrich). La synthèse des sels de bromure d'éthanolamine et de méthylamine sont décrites dans l'annexe 3.1.

2.1 Cristaux :

- Les cristaux de $d_{(0.20)}$-MAPbBr ; d-FAPbBr; d-CsPbBr, d-GuaPbBr, d-AcPbBr, d-TAPbBr, d-TEAPbBr ont été obtenus par diffusion lente liquide–gaz, avec pour solvant une solution d'acide bromhydrique aqueuse ($HBr_{(aq)}$) et pour anti-solvant l'acétate d'éthyle. Dans un premier temps, $PbBr_2$, ABr et A'Br sont dissout dans 3mL de HBr à température ambiante sous agitation, en accord avec les stœchiométries (3/1/3) ou (3/2/3) de $PbBr_2$/ABr/A'Br (voir Tableau 3.1). Ensuite la solution des précurseurs est placée dans un récipient clos saturé de vapeurs d'acétate d'éthyle. Après quelques heures de diffusion lente à température ambiante, les cristaux de d-PH sont obtenus. Les cristaux sont ensuite filtrés et séchés, toujours à température ambiante. Tous les cristaux de cette famille d-PH présentent la forme d'aiguilles très fines. Leur couleur varie de jaune foncé à jaune clair. (Photographie 3.1)

composés	$PbBr_2$	ABr	HEABr	cristaux
$d_{(0.20)}$-MAPbBr	3 équivalents 150 mg	MABr : 1 équivalent 15.12mg	3 équivalents 57.62mg	$MAPbBr_3$ (cubes orange) + d-$MAPbBr_3$ (aiguilles incolores)
d-FAPbBr	3 équivalents 150 mg	FABr : 1 équivalent 17.02mg	3 équivalents 57.62mg	$FAPbBr_3$ (cubes orange) + d-$FAPbBr_3$ (aiguilles jaunes)
d-CsPbBr	3 équivalents 150 mg	CsBr : 2 équivalents 38.13mg	3 équivalents 57.62mg	Aiguilles incolores de d-$CsPbBr_3$ + plaquettes transparentes de Cs_2PbBr_5
d-GuaPbBr	3 équivalents 150 mg	GuaBr : 2 équivalents 38.13mg	3 équivalents 57.62mg	aiguilles incolores de d-$GuaPbBr_3$
d-AcPbBr	3 équivalents 150 mg	AcBr : 2 équivalents 37.68mg	3 équivalents 57.62mg	aiguilles incolores d-$AcPbBr_3$ + plaquettes transparentes (n=1)
d-TAPbBr	3 équivalents 150 mg	TABr : 2 équivalents 15.12mg	3 équivalents 57.62mg	aiguilles incolores d-$TAPbBr_3$ + plaquettes transparentes (n=1)
			TEABr	
d-MAPbBr-T	3 équivalents 150 mg	MABr : 1 équivalent 15.12	3 équivalents 64.55mg	aiguilles incolores d-$TEAPbBr_3$ + plaquettes transparentes (n=1)

Tableau 3. 1 : Détails des masses et stochiométries utilisées pour la synthèse des cristaux .



Photographie 3. 1 : Photographies de cristaux de $d_{(0.20)}$-MAPbBr (a), d-FAPbBr (b) et d-GuaPbBr (c).

- Cristaux de $(FA)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$ et $(Gua)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$

Dans des conditions de synthèse équivalentes (température, diffusion liquide-gaz, nature du solvant et de l'anti-solvant), un changement de stœchiométrie provoque l'apparition d'une nouvelle phase de type $(A)_2[(A')_2Pb_2Br_8]$ qui est une PH 2D de la série <110> (m= 2). Il y a donc compétition lors de la cristallisation entre la formation d'une phase d-PH et d'une phase PH 2D. Un mélange de phases est souvent obtenu. En modifiant la stœchiométrie de façon optimum, des phases pures de PH 2D ont pu être obtenues. Les conditions de synthèse sont reportées au Tableau 3.2. On remarque que, dans des conditions de stœchiométrie comparable Pb/HEA, un excès de cation A^+ permet l'obtention de la phase PH 2D, alors qu'un défaut favorise plutôt la formation de la phase d-PH.

$(A')_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$ (A = FA et Gua) ont été synthétisé à température ambiante. Les sels de bromure ($PbBr_2$, FABr, GuaBr) ont tout d'abord été dissous dans une solution d'acide bromhydrique. La solution saturée résultante a été placée dans une atmosphère de vapeur saturée d'acétate d'éthyle, menant par un processus de diffusion liquide-gaz aux cristaux de $(A)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$.

Lorsque la solution saturée a été ajoutée directement dans une solution d'acétate d'éthyle, des poudres cristallisées pures des phases $(A)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$ ont été obtenues, comme indiqué par XRPD (Annexe 3.2). Des analyses chimiques de certains éléments (C, O, N, H) des deux PHs ont été réalisées. Les valeurs expérimentales de % molaire de (C, H, N, O) apparaissent très proches des valeurs théoriques attendues (Annexe 3.3).

composés	$PbBr_2$	ABr : FABr, GuaBr	HEABr
$(FA)_2(HEA)_2Pb_2Br_8$	0.89équivalents 350 mg	FABr : 1.53 équivalents 204mg	1 équivalent 150mg
$(Gua)_2(HEA)_2Pb_2Br_8$	0.89équivalents 350 mg	GuaBr : 1.53 équivalents 227.83mg	1 équivalent 150mg

Tableau 3. 2 : Détails des masses et stochiométries utilisées pour la synthèse des cristaux de $(A)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$.

2.2 Poudres cristallisées : synthèse et caractérisations

➢ ***Synthèse.***

Les composés $d_{(0.20)}$-MAPbBr, d-FAPbBr et d-GuaPbBr avec une composition $(A,HEA)_{1,2}[Pb_{0.80}Br_{2.80}]$ ont pu être obtenus rapidement, en grande quantité, et en phase pure par précipitation immédiate, ce qui n'est pas été possible pour d-CsPbBr, d-TAPbBr, d-MAPbBr-T et d-AcPbBr. D'autre part, une autre composition a été préparée dans le système MA/HEA/Pb/Br : $d_{(0.15)}$-MAPbBr $(MA, HEA)_{1.15}[Pb_{0.85}Br_{2.85}]$. La solution des précurseurs est préparée par ajout de $PbBr_2$, de méthylamine ou du sel ABr et du sel A'Br dans HBr (aq) en accord avec les stœchiométries 3/1/3 et 3/2/3 pour $d_{(0.20)}$-MAPbBr et $d_{(0.15)}$-MAPbBr respectivement; 3/1/3 (d-FAPbBr) et 3/2/3 pour les autres d-PHs. Cette solution est ensuite agitée pendant 20 minutes à température ambiante jusqu'à dissolution complète. Toujours à température ambiante en une seule fois, une solution d'acétate d'éthyle (pure et entre 10-20 mL) est additionnée à la solution des précurseurs, provoquant une précipitation immédiate. Les poudres précipitées sont ensuite filtrées, lavées à l'acétate d'éthyle pur (3 fois minimum pour assurer l'élimination totale de HBr), puis séchées à 60 °C pendant 30 minutes dans une étuve. La couleur des poudres précipitées est jaune à l'exception de celle de $(MA,HEA)_{1,15}[Pb_{0.85}Br_{2.15}]$ qui est orange (photographie 3.2), traduisant une plus grande quantité de Pb et Br dans la structure (x= 0.15).

Photographie 3.2 : Photo des deux compostions de d-MAPbBr$_3$: $d_{(0.20)}$-MAPbBr (poudre jaune) et $d_{(0.15)}$-MAPbBr (poudre orange).

- **XRPD.**

Dans un premier temps nous avons comparé les diffractogrammes des poudres cristallisées de $d_{(0.20)}$-MAPbBr et $d_{(0.15)}$-MAPbBr à celui de la pérovskite 3D $MAPbBr_3$ préalablement synthétisée. Les mesures sont réalisées en conditions ambiantes à l'air libre. Le diffractogramme expérimental de $MAPbBr_3$ correspond parfaitement au diffractogramme théorique (maille cubique a=b=c =5.93 Å, groupe d'espace Pm-3m), confirmant ainsi que la phase est pure. Les diffractogrammes expérimentaux de d-$_{(0.20)}$MAPbBr et $d_{(0.15)}$-MAPbBr sont donc comparés à celui de $MAPbBr_3$ (Figure 3.2(a)). On observe la présence d'un léger décalage vers les bas angles pour la plupart des raies, mais également la présence de trois raies de diffraction situées entre 5° et 13° (2Θ). Ces trois raies sont typiques de la maille quadratique de d-PHs (a=b=13.6592Å, c= 5.9408Å, α=β=γ=90°, V=1108.4 $Å^3$ pour d-$_{(0.20)}$MAPbBr), et sont attribuées aux plans réticulaires (010), (110) et (020), respectivement. On note également un décalage des raies des deux phases d-MAPbBr, avec des raies à plus bas angles pour la phase la plus riche en plomb (d-0.15), qui traduit une maille légèrement plus grande. Dans un deuxième temps, les diffractogrammes de poudre des phases d-PH sont comparés au diffractogramme théorique issue de la résolution de structure sur monocristal. La très bonne correspondance des diffractogrammes théorique et de la phase d-0.20, indique que le composé d-0.20 est obtenu en phase pure et que le cristal étudié a une formulation correspondant bien à la poudre d-0.20 (Voir Figure 3.2 (b)). Des observations similaires (bon accord des diffractogrammes théoriques et expérimentaux) sont constatées pour les phases d-FAPbBr et d-GuaPbBr (Annexe 3.4).

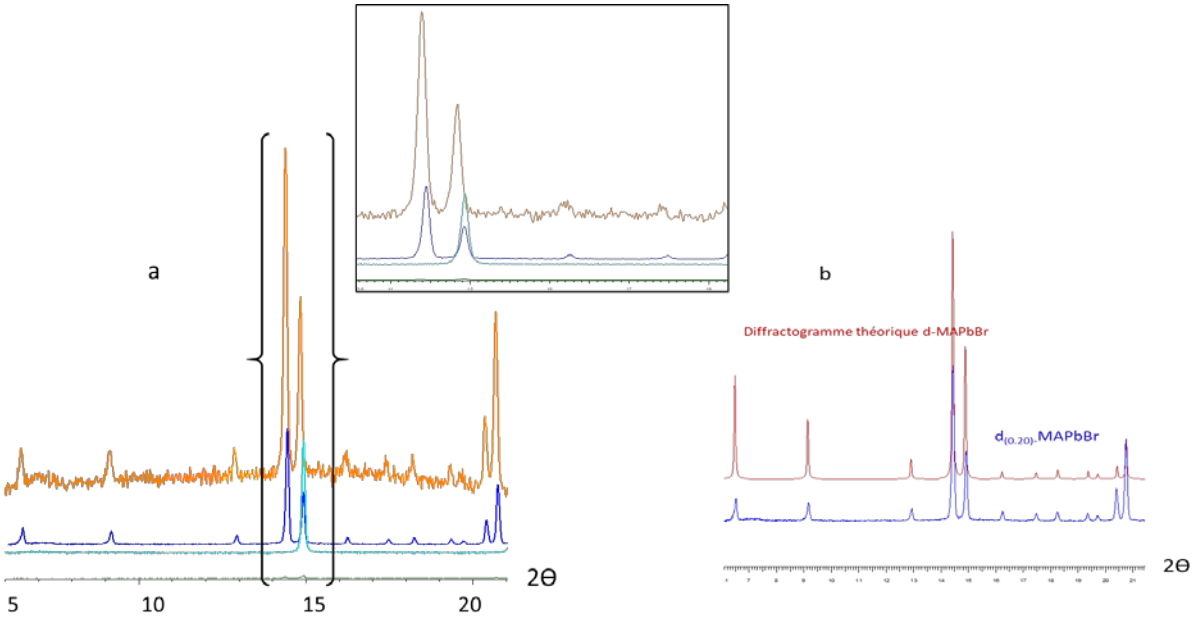


Figure 3. 2 : Diffractogrammes des poudres cristallisées de $d_{(0.20)}$MAPbBr (bleu foncé), $d_{(0.15)}$MAPbBr (orange) et $MAPbBr_3$ (bleu clair) (a). Superposition du diffractogramme expérimental de $d_{(0.20)}$MAPbBr et du diffractogramme théorique issu de l'analyse RX d'un cristal de d-MAPbBr (b) .

Spectroscopie RMN ^{1}H (solution)

Les spectres RMN ^{1}H en solution de $(HEA)_2PbBr_4$, $MAPbBr_3$, $d_{(0.20)}MAPbBr$, d-FAPbBr et d-GuaPbBr ont été réalisés. Les tubes RMN ont été préparés par dissolution de 95 mg minimum des poudres précipitées dans 0.5 mL de diméthylsulfoxide deutéré (DMSO-d_6). Le spectre RMN de $(HEA)_2PbBr_4$, a révélé 5 signaux : un signal de solvant (2.53 ppm), et 4 signaux attribués au cation HEA^+ : un signal à 7.84 ppm (groupement NH_3^+), un à 4.78 ppm (groupement HO), et deux à 3.55 et 2.82 ppm (les deux groupements CH_2 du HEA^+) (Annexe 3.5). $MAPbBr_3$ a révélé 4 signaux : un signal de solvant (2.53 ppm), un signal du à de l'eau (3.36 ppm), un signal du groupement (NH_3^+) du cation MA^+ (7.50 ppm) et un signal à 2.40 ppm attribué au groupement (CH_3) du MA^+ (Annexe 3.5). Le spectre RMN ^{1}H de $d_{(0.20)}MAPbBr$ montre les signaux de MA^+ et de HEA^+ un signal à 7.75 ppm (groupement NH_3^+ du HEA^+, un à 5.22 ppm (groupement HO), un à 7.64 ppm (groupement NH_3^+ du MA^+) et deux à 3.57 et 2.85 ppm (les deux groupements CH_2 du HEA^+). L'intégration des signaux respectifs du MA^+ et HEA^+ a permis de déduire le rapport moléculaire HEA^+/MA^+. Ainsi, pour le spectre RMN ^{1}H du composé $d_{(0.20)}MAPbBr$ (Figure 3.3), l'intégration du signal CH_3 du MA^+ est fixé à 3 (soit une molécule de MA^+), et les intégrations relatives des signaux CH_2 du HEA^+ sont de 6.77 soit 3.38 molécule de HEA^+ pour 1 molécule de MA^+ conduisant à un rapport HEA^+/MA^+= 3.38.

Le spectre RMN ^{1}H de d-FAPbBr (Annexe3.5) conduit à un rapport HEA^+/FA^+= 3.51.

D'après l'étude RMN en solution (rapport HEA^+/MA^+), les formules complètes sont déduites : $(MA)_{0.27}(HEA)_{0.93}[Pb_{0.8}Br_{2.8}]$ et $(FA)_{0.26}(HEA)_{0.94}[Pb_{0.8}Br_{2.8}]$.

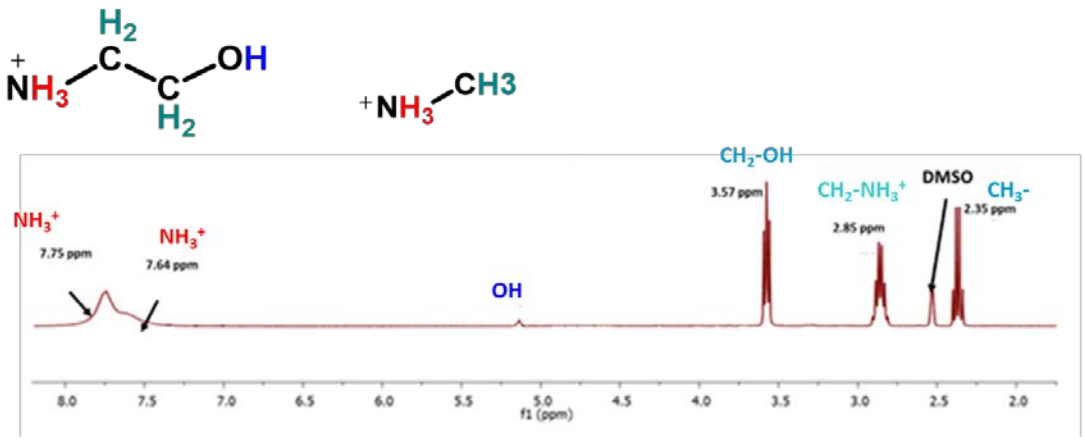


Figure 3. 3 : Spectre RMN ^{1}H en solution de $d_{(0.20)}$-MAPbBr

3 Structures cristallines

3.1 Etudes structurales de $d_{(0.20)}$-MAPbBr, d-FAPbBr et d-GuaPbBr

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été menée sur des monocristaux de $d_{(0.20)}$MAPbBr, d-FAPbBr et d-GuaPbBr. Les structures de $d_{(0.20)}$MAPbBr et d-FAPbBr révèlent pour la première fois pour des d-PHs les cations organiques HEA^+. Les enregistrements des données ont été réalisés à plusieurs températures comprises entre 100 et 300 kelvins. Nous donnerons ici les résultats des enregistrements à 150 K qui nous a permis de déterminer convenablement la position des cations organiques.

- ***Etude structurale de $d_{(0.20)}$-MAPbBr***

L'analyse de DRX a révélé que $d_{(0.20)}$-MAPbBr cristallise dans la maille quadratique a=b=13.6592Å, c=5.9408, α=β=γ= 90°, V=1108.4 $Å^3$ (voir annexe 3.6). La résolution de structure a été effectuée dans le groupe d'espace P4/m conduisant au réseau inorganique 3D Pb_4Br_{14} comparable à celui trouvé pour le composé iodé d-MAPI, et 4 cations HEA^+ par maille. L'origine de la maille se situe au centre du site cubique (site n°1) ou le petit cation MA^+ est attendu, mais il n'a pas pu être défini ici (Figure 3.4(a)). Notons qu'un désordre sur un atome de brome (Br(2)) a été traité (dédoublement en Br(2A) avec taux d'occupation 0.38 et Br(2B) avec taux d'occupation 0.62). Le réseau inorganique pérovskite 3D qui est déficient en Pb^{2+} et en Br^- aux coordonnées (1/2 ;1/2 ;1/2) et (1/2 ;1/2 ;0), peut être considéré comme étant $[Pb_{1-x}Br_{3-x}]$ avec x= 0.20. Ce réseau présente donc des cavités unidirectionnelles selon z en (½ x, 1/2 y) ne contenant que des cations organiques dans les sites n°2 et n°3 (Figure 3.4(c))

Les cations HEA^+ localisés au sein de la structure occupent les sites n°2 (Figure 3.4(b)). Les atomes d'hydrogène des fonctions alcool semblent dirigés vers le centre de la cavité du réseau inorganique et interagissent via des liaisons hydrogène avec des bromures terminaux du réseau inorganique, OH…Br (d (H…Br) = 3.262 Å (rayons van der Waals H et Br, 1.20 et 2.0 respectivement), et avec des oxygènes de molécules voisines (d (H…OH) = 3.080 Å)

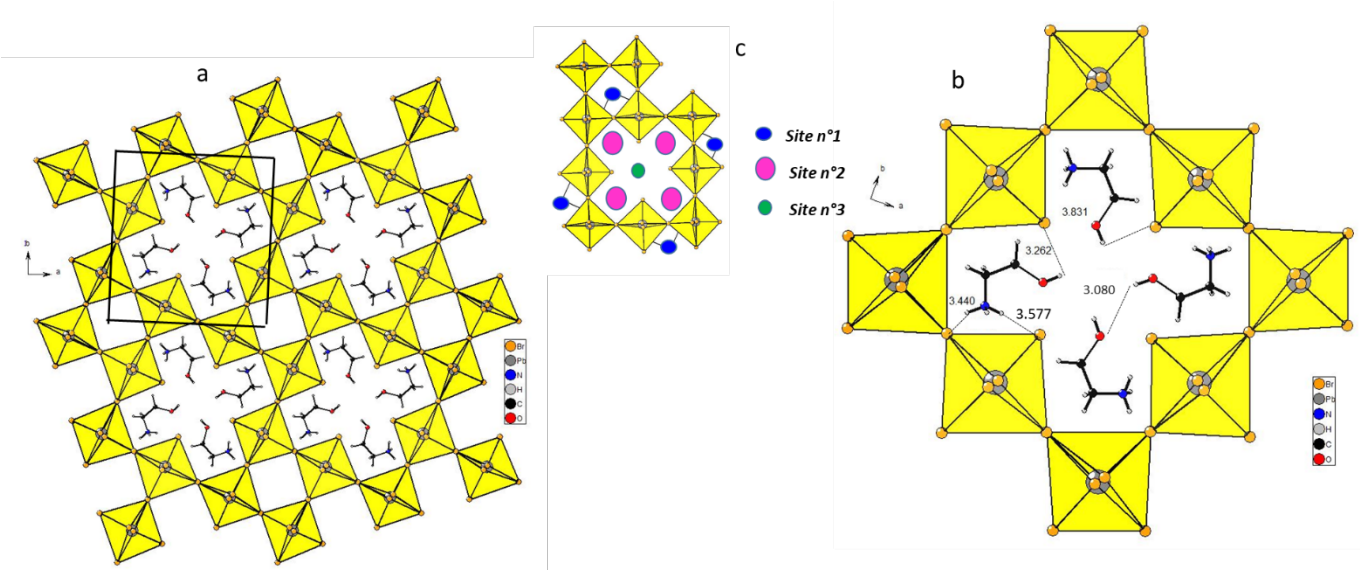


Figure 3. 4 : Vue générale de la structure de $d_{(0.20)}$-MAPbBr projetée suivant l'axe c (a); (c) Détail de la structure montrant les trois types de sites cristallographiques ou sont attendus les cations organiques : site n°1 (cubique), site n°2 (ou se trouve la vacance de Pb^{2+}) et site n°3 (b) Liaisons hydrogène à l'interface organique-inorganique mettant en évidence la localisation des cations organiques HEA^+ et montrant la les liaisons hydrogène H….Br et H….OH.

Il faut noter que le positionnement du cation HEA^+ dans le creux de trois octaèdres du réseau (en projection, Figure 3.4(a)) est identique à celui observé dans la structure des composés $(A)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$ (A= FA, Gua). Ces pérovskites hybrides 2D appartenant à la série <110> (m= 2) seront décrits dans la deuxième partie de ce chapitre.

Aux 4 HEA^+ qui occupent le site n°2, on peut dire que le site n°1 (cubique) est très probablement occupé par un cation MA^+, ce qui conduit à une formule (par maille) $(HEA)_4(MA)_1[Pb_4Br_{14}]$. Un sixième cation, sur le site n°3 est donc attendu $(HEA, MA)^+$ pour compenser la charge négative -6 du réseau inorganique $[Pb_4Br_{14}]$. L'analyse RMN en solution effectué sur une poudre cristallisée pure de $d_{(0.20)}$-MAPbBr a révélé un rapport HEA/MA de 3.38. Comme pour les poudres, la composition de ce cristal est donc $(MA)_{0.27}(HEA)_{0.93}[Pb_{0.8}Br_{2.8}]$, ce qui veut dire que le site n° 3 est occupé statistiquement par les deux cations MA^+ ou HEA^+ (0.35 MA^+ pour 0.65 HEA^+).

- ***<u>Etude structurale de d-FAPbBr</u>***

La d-PH $(HEA,FA)_{1+x}[Pb_{1-x}Br_{3-x}]$(x=0.20), d-FAPbBr cristallise dans la maille tétragonale a=b=13.7863 Å, c= 5.9771Å, α=β=γ= 90°, V =1136 $Å^3$, avec donc un volume légèrement supérieur à celui de $d_{(0.20)}$-MAPbBr (1106 $Å^3$). La structure a été résolue dans le groupe d'espace P4/m (données cristallographiques annexe 3.6), révélant ainsi un réseau inorganique $[Pb_4Br_{14}]$ que l'on peut écrire $[Pb_{0.8}Br_{2.8}]$ comme pour le cristal $d_{(0.20)}$-MAPbBr. Un désordre sur un brome (Br(4)) est également traité en dédoublant la position en Br(4A) et Br(4B), l'affinement conduisant à un taux d'occupation

0.25 et 0.75 respectivement. Comme pour la structure de $d_{(0.20)}$-MAPbBr, les cations organiques HEA^+ occupent les 4 sites n°2 (projection de la structure d-FAPbBr (voir annexe 3.7). Les fonctions alcool de 4 HEA^+ sont dirigées vers le centre de la cavité alors que les fonctions ammoniums sont logées dans les creux du réseau inorganique. L'analyse chimique (RMN en solution) a ici également révélé un rapport HEA/FA de 3.51 conduisant à la composition $(FA)_{0.26}(HEA)_{0.93}[Pb_{0.8}Br_{2.8}]$. Cela indique ici aussi que si le site n°1 est occupé par FA^+ et le site n°2 par HEA^+, le site n°3 est statistiquement occupé par les deux cations.

- ***Etude structurale de d-GuaPbBr***

La d-PH d-GuaPbBr, présente une maille et une structure (réseau inorganique) identiques à celles $d_{(0.20)}$-MAPbBr (voir annexe 3.7) sauf que les cations organiques n'ont pas pu être localisés. Il faut noter qu'il n'existe pas de phases cubiques $GuaPbBr_3$. L'introduction de Gua^+ dans cette phase est peut-être rendu possible par les cavités voisines de ce site et la possibilité de distorsions des octaèdres.

- ***Spectroscopie RMN à l'état solide de d-APbBr (A= MA, FA, Gua)***

L'incorporation des cations organiques HEA^+, FA^+, Gua^+ et MA^+ a été vérifiée par RMN ^1H,^{13}C et ^{207}Pb à l'état solide sur le composé témoin $MAPbBr_3$ et les composés $d_{(0.20)}$-MAPbBr, d-FAPbBr et d-GuaPbBr. Ces mesures RMN ont été réalisées par Jens Dittmer à l'institut IMMM au Mans.

Les spectres ^1H de $MAPbBr_3$ et $d_{(0.20)}$-MAPbBr (Figure 3.5(a)) présentent les mêmes signaux larges associés aux MA^+, mais également des signaux supplémentaires à 4.3 et 4.6 ppm correspondant aux groupements CH_2OH et $CH_2NH_3^+$ du cation HEA^+ respectivement. Le spectre ^1H de d-GuaPbBr montre des lignes nettes atypiques qui peuvent indiquer la présence d'eau (signal élevé de 6,5 ppm).

Concernant les spectres RMN ^{13}C, comme attendu, $MAPbBr_3$ montre un seul signal à (32-33ppm) correspondant au groupement CH_3. Dans les spectres de $d_{(0.20)}$-MAPbBr et d-FAPbBr, les signaux associés au cation HEA^+ (61,3, 44,8 ppm) sont dominants, mais on voit bien également le signal à 33 ppm du MA^+ et celui à 155 ppm du FA^+ pour les deux phases, respectivement, ce qui indique bien la présence des deux cations MA^+ et HEA^+ ou FA^+ et HEA^+ dans les structures. La présence de signaux des CH_2 du cation HEA^+ aussi étroits que celui du CH_3 de MA^+ révèle que ces deux cations ont des mobilités comparables dans la structure à température ambiante (Figure 3.5(b)). On peut noter aussi que d-FAPbBr présente un épaulement pour la raie à 61.3 ppm du HEA^+, et pour $d_{(0.20)}$-MAPbBr, des doubles pics. Cela traduit certainement la présence de deux types de HEA^+ ayant des environnements différents dans la structure cristalline. Le grand pic pourrait correspondre aux HEA^+ présents dans les sites n° 2, et les petits pics aux HEA^+ situés dans les sites n°3. Un signal à 157 ppm environ était attendu pour le guanidinium présent dans $(Gua, HEA)_{1+x}Pb_{1-x}Br_{3-x}$, mais il est très difficilement détectable (on le voit que en mode statique (Figure 3.5(c)). Il est très possible que ce cation soit statique dans la

structure, contrairement aux deux autres, conduisant à un élargissement du signal qui réduit donc considérablement son intensité.

Une intégration des signaux permet une quantification : pour $(MA,HEA)_{1+x}Pb_{1-x}Br_{3-x}$, le rapport est : HEA/MA = 3.22, alors que pour $(FA, HEA)_{1+x}Pb_{1-x}Br_{3-x}$, le rapport HEA/FA = 3.57. Ces valeurs sont en bon accord avec les rapports trouvés à partir des études de RMN en solution (3.38 et 3.51, respectivement). Pour Gua, l'absence de signal rend la quantification impossible.

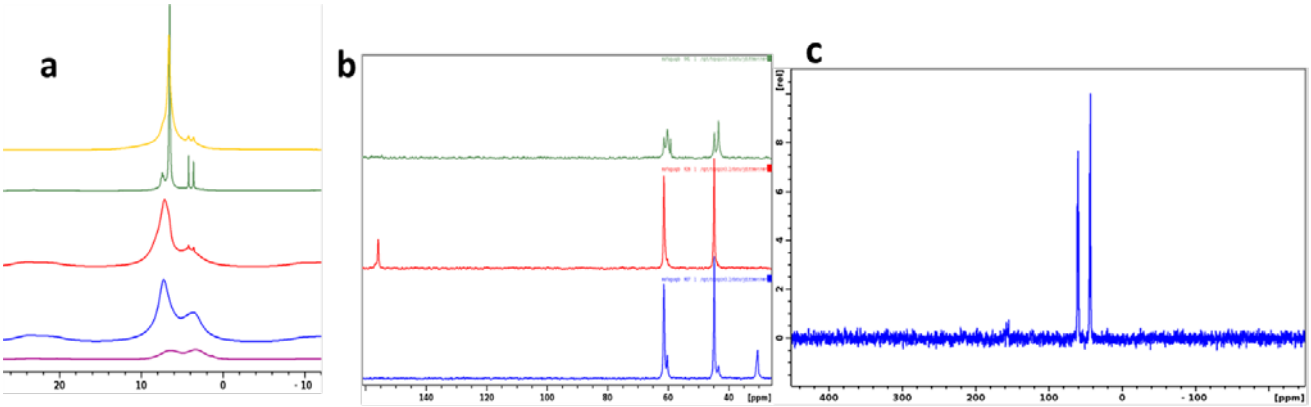


Figure 3. 5 : (a) Spectres ^{1}H de **$MAPbBr_3$**, **$(MA,HEA)_{1+x}Pb_{1-x}Br_{3-x}$** , **$(FA,HEA)_{1+x}Pb_{1-x}Br_{3-x}$**), et**$(Gu,HEA)_{1+x}Pb_{1-x}Br_{3-x}$**, tous à 5 kHz MAS, et **$(Gu,HEA)_{1+x}Pb_{1-x}Br_{3-x}$** en mode statique*; **(b)** ^{13}C **de** $(MA,HEA)_{1+x}Pb_{1-x}Br_{3-x}$, $(FA,HEA)_{1+x}Pb_{1-x}Br_{3-x}$ et $(Gu,HEA)_{1+x}Pb_{1-x}Br_{3-x}$; (c) Spectre d'excitation directe ^{13}C de (Gu, HEA) 1 + xPb1-xBr_{3-x}, perspective différente,signal de guanidinium à environ 157 ppm.*

Pour la RMN ^{207}Pb, les signaux des pérovskites bromées sont plus étroits que ceux des pérovskites iodées étudiés précédemment (d-MAPI)[1], et permettent une certaine différenciation (Figure 3.6). Le composé de référence « 3D » $MAPbBr_3$ montre un seul signal. Au contraire, les composés à deux cations de type d-PH montrent des doubles signaux assez larges. Cela pourrait être dû à une anisotropie de décalage chimique (CSA), ou à la présence d'au moins deux sites de Pb différents. Il faut noter que la cristallographie ne voit qu'un seul atome de plomb indépendant dans la maille. Dans l'hypothèse de différents sites, il pourrait être intéressant de mieux les séparer par MAS (une rotation rapide à 60 kHz pourrait être une option; en revanche, la sensibilité plus faible due au volume d'échantillon beaucoup plus petit dans des rotors de 1,3 mm pourrait empêcher l'observation des signaux…).

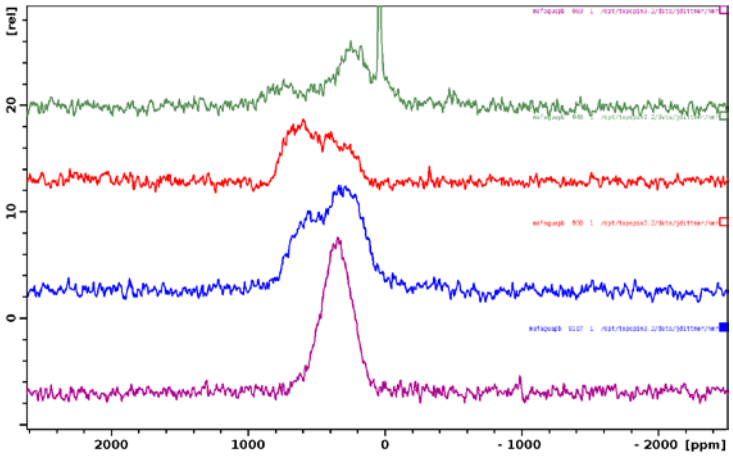


*Figure 3. 6 : Spectres RMN solide ^{207}**Pb** de* **$MAPbBr_3$, $(MA,HEA)_{1+x}Pb_{1-x}Br_{3-x}$ $(FA,HEA)_{1+x}Pb_{1-x}Br_{3-x}$** *et* **$(Gu,HEA)_{1+x}Pb_{1-x}Br_{3-x}$**

➢ Etude structurale de d-CsPbBr, d-AcPbBr, d-TAPbBr et d-MAPbBr-T

Les cristaux de d-CsPbBr, d-AcPbBr, et d-TAPbBr présentent des mailles comparables à celles de d-MAPbBr ou d-FAPbBr (voir annexe 3.8). La résolution de structure (résultats non donnés dans ce manuscrit) a conduit à voir le réseau pérovskite Pb_4Br_{14}, mais pas les cations organiques. Pour la phase contenant du Cs^+, le cation est vu dans le site n°3, mais pas dans le site n°1 cubique ou il est attendu… D'autres études devront être menées dans le futur pour confirmer l'existence de d-CsPbBr.

La d-PH $(TEA,MA)_{1+x}[Pb_{1-x}Br_{3-x}]$ (d-MAPbBr-T) termine cette série des d-PHs bromoplombates. Sa maille est ici aussi quadratique avec a=b=13.7442Å, c=5.963, α=β=γ=90°, V=1126,4Å. La structure est résolue dans le groupe d'espace P-4 (reliabilité 9.41%, voir annexe 3.9). Le cristal étudié de d-MAPbBr-T présente le réseau inorganique déficient $[Pb_{1-x}Br_{3-x}]$, avec x=0.20 (soit $[Pb_{0.80}Br_{2.80}]$, ou $[Pb_4Br_{14}]$), et les positions des cations organiques TEA^+ et MA^+ n'ont pas pu être définies. Il est très probable que les cations TEA^+ occupent le site n°2, et le cation MA^+ le site n°1. Alors que la maille des composés d-PH iodoplombate d-MAPI-T et d-α-FAPI-T [2] est du type 8/8/12 comparable au MAPI ou α-FAPI (incorporation des cations TEA^+ avec vacances non-ordonnées de Pb^{2+} et I^-), le composé d-MAPbBr-T présente la surstructure quadratique typique des d-PH (maille « 14/14/6 »). Ceci montre bien que le cation TEA^+ peut s'incorporer au sein de ces deux réseaux halogénoplombates, certainement préférentiellement dans les sites n°2.

➢ Conclusion

Ces d-PHs se définissent comme des pérovskites hybrides halogénées 3D qui possèdent des lacunes de Pb^{2+} et d'X^- (X= I ou Br) au sein de réseau inorganique $[Pb_{1-x}I_{3-x}]$. Ces lacunes ou cavités sont provoquées par l'incorporation des cations organiques $R\text{-}NH_3^+$ ($R=X\text{-}(CH_2)_2$ avec X=HS ou OH). Au

lieu de provoquer une réduction de dimensionnalité du réseau pérovskite, l'incorporation de ces cations se fait par la substitution de x unités $(PbBr)^+$, ce qui a permis de conserver un réseau pérovskite 3D. Ces cavités peuvent adopter une certaine auto-organisation, conduisant à des cavités unidirectionnelles et une surstructure tétragonale (maille de type « 14/14/6 »).

4 Propriétés de luminescence de d-MAPbBr et d-FAPbBr

Les d-PHs $d_{(0.20)}$-MAPbBr et d-FAPbBr montrent une luminescence verte en bulk et sous forme de films minces plus importante que les pérovskites 3D bien connues $MAPbBr_3$[6] [7] et $FAPbBr_3$ (ne luminescent pas sous une lampe UV avec λ =360 nm).[8] Dans cette partie, les propriétés de luminescence de ces d-PHs sont présentées. Des premiers essais de synthèse de NCs ($d_{(0.20)}$-MAPbBr) et leurs propriétés d'émission sont également reportés.

4.1 Luminescence de $d_{(0.20)}$-MAPbBr

4.1.1 $d_{(0.20)}$-MAPbBr poudre/film mince

La poudre précipitée de $d_{(0.20)}$-MAPbBr présente une émission assez forte de lumière verte (Figure3.7 (a)) quand celle-ci est placée sous une lampe UV (λ=360nm). Malgré une structure 3D, les d-PHs luminescent donc bien à température ambiante sous forme de bulk, contrairement aux composé de référence 3D $MAPbBr_3$ (luminescence faible)[7]. De nombreux essais de préparation de films minces par spin-coating de $d_{(0.20)}$-MAPbBr ont également été réalisés.

Les substrats sont d'abord préparés. Du PEDOT est déposé en utilisant un filtre en nylon de diamètre 0.45 mm suivi d'une étape de spin coating (rampe 1500rpm/25s) puis de recuit (15 min à 130°C). D'autre part, la solution des précurseurs a été préparée par la dissolution de 80 mg de d-$MAPbBr_3$ (x=0.20) dans 0.5mL DMF anhydre. On dépose alors 75ul de solution préparée sur le substrat, suivi de l'étape de spin coating (rampe 1500rpm/25s). La dernière étape consiste en un recuit de 20 minutes à T=120°C. Un film obtenu est présenté à la Figure3.7(b). La DRX poudre du film confirme bien la présence de la phase $d_{(0.20)}$-MAPbBr, en particulier avec la présence des trois raies à bas angles (gamme 6-13° 2θ) typiques de la maille « 14/14/6 » (Figure 3.7(c)).

---

[6] A. Xie, T. H. Nguyen, C. Hettiarachchi, M. E. Witkowski, W. Drozdowski, M. D. Birowosuto, H. Wang and C. Dang, *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 16265-16273.

[7] N. Droseros, G. Longo, J. C. Brauer, M. Sessolo, H. J. Bolink and N. Banerji, *ACS Energy Letters* **2018**, *3*, 1458-1466.

[8] L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, F. Bertolotti, N. Masciocchi, A. Guagliardi and M. V. Kovalenko, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 14202-14205.

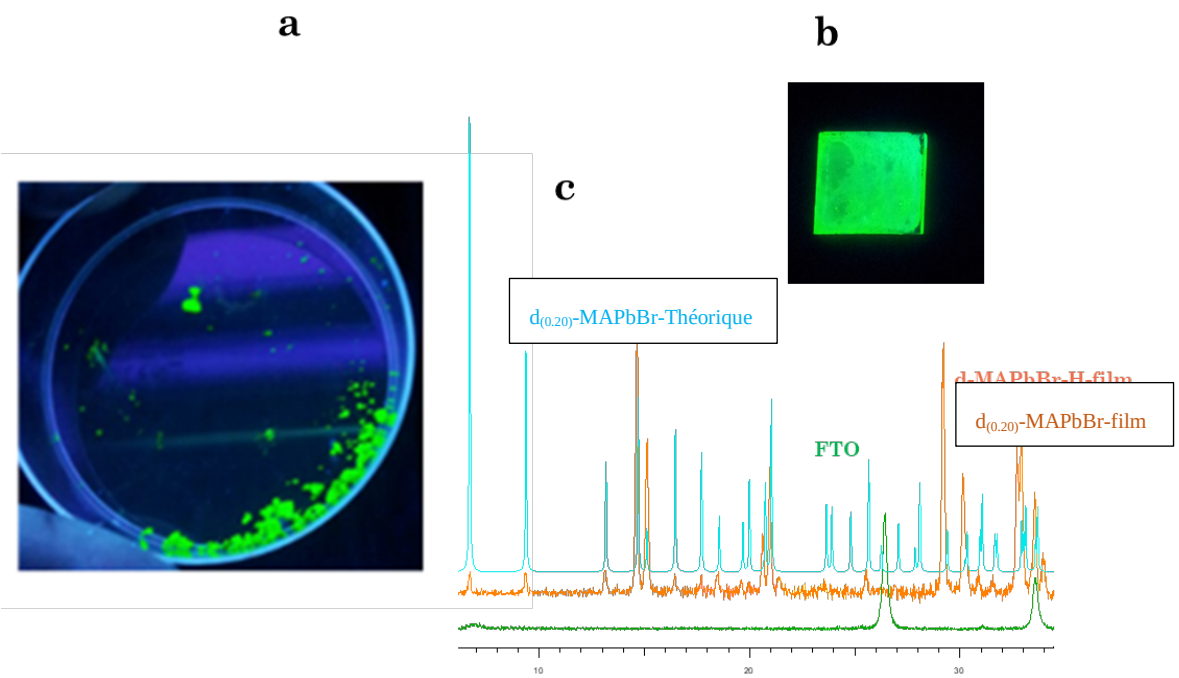


Figure 3. 7 : Photographie sous une lapme UV de (a) la poudre cristallisée de $d_{(0.20)}$-MAPbBr et (b) d'un film mince de $d_{(0.20)}$-MAPbBr; (c) DRX poudre : superpposition du diffractogramme de la phase $d_{(0.20)}$-MAPbBr sous forme de film (orange), du diffractogramme théorique (bleu), et celui du substrat FTO (vert).

4.1.2 $d_{(0.20)}$-MAPbBr sous forme de nanocristaux (NCs)

➢ **Introduction**

Les nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux (en anglais quantum dots) sont des nanoparticules semi-conductrices généralement dont les dimensions sont inférieures à 100 nm. Elles sont constituées d'un cœur inorganique, dont la surface est recouverte par une fine couche de molécules organiques appelées ligands ou surfactants.[9]

La réduction de taille, en plus d'augmenter considérablement le rapport surface/volume, induit un confinement quantique exploitable pour des propriétés optoélectroniques. Ainsi pour un même composé, de nombreuses propriétés physiques diffèrent entre les nanocristaux et le matériau massif.[10]

Les nanocristaux pérovskites à base d'halogénure de plomb $APbX_3$ sont notamment caractérisés par une émission étroite dans le domaine du visible avec une largeur à mi-hauteur inférieure à 100 meV (20 nm),

[9] L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C. H. Hendon, R. X. Yang, A. Walsh and M. V. Kovalenko, *Nano Letters* **2015**, *15*, 3692-3696.

[10] M. V. Kovalenko, L. Protesescu and M. I. Bodnarchuk, *Science* **2017**, *358*, 745-750.

par exemple pour $MAPbBr_3$ qui luminesce dans le vert à 530 nm [11] [12] (Figure 3.8(a)). De plus ils présentent un rendement quantique de photoluminescence (PLQE) élevé allant de 50% pour $CsPbCl_3$ et jusqu'à 100% pour $CsPbBr_3$ ou $MAPbBr_3$.[13]

L'émission dans le visible peut être modulée en fonction de la composition des nanocristaux (nature de cation A^+, mélange d'anions Cl^- : Br^- ou Br^- : I^- de leur taille et leur forme (Figure.3.8(b)).[13]

Les nanocristaux pérovskites sont également peu sensibles aux défauts comme les matériaux massifs homologues. Une étude théorique a montré que les défauts ponctuels à la surface des nanocritaux sont nombreux puisque leur énergie de formation est faible et que les NCs présentent une grande surface spécifique. Cependant, il y a peu de défauts au cœur de ces NCs. Cette grande tolérance aux défauts est à l'origine de leur forte photoluminescence. De plus, la luminescence des NCs ne requiert pas une passivation de leur surface contrairement aux NCs semi-conducteurs conventionnels tels que CdSe et InP.

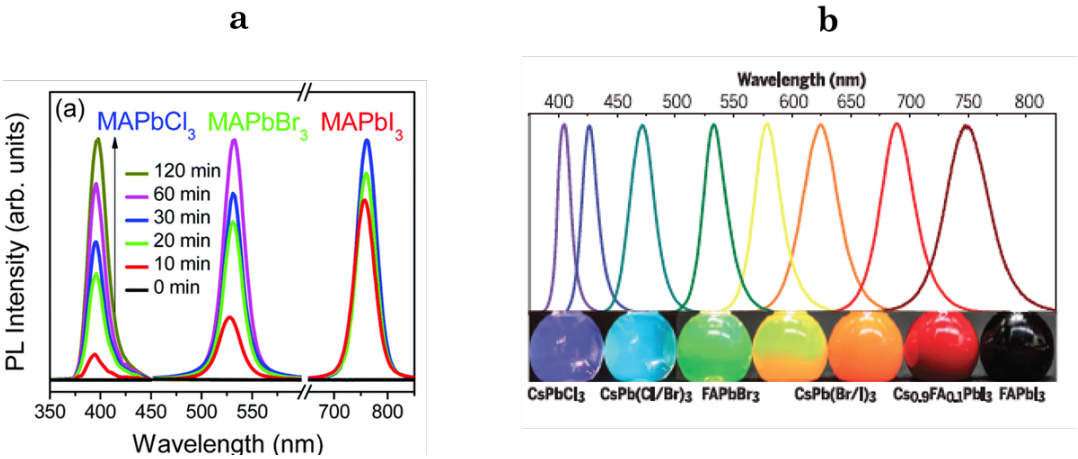


Figure 3. 8 : (a) Spectres de photoluminiscence de $MAPbX_3$(NCs) ; (b) Spectres d'émission de solutions colloidales de NCs pérovskites $APbX_3$ avec diverses compositons.

➢ ***Synthèse***

Plusieurs méthodes de synthèse ont été développées pour contrôler la taille, la forme et la composition des nanocristaux pérovskites halogénés. On distingue principalement deux méthodes: celle par injection à chaud largement utilisée pour la synthèse de nanocristaux inorganiques [6] et le procédé par précipitation

[11] S. Gonzalez-Carrero, L. Francés-Soriano, M. González-Béjar, S. Agouram, R. E. Galian and J. Pérez-Prieto, *Small* **2016**, *12*, 5245-5250.

[12] D. M. Jang, D. H. Kim, K. Park, J. Park, J. W. Lee and J. K. Song, *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4*, 10625-10629.

[13] J. Shamsi, A. S. Urban, M. Imran, L. De Trizio and L. Manna, *Chemical Reviews* **2019**, *119*, 3296-3348.

en présence de ligands employé pour la synthèse des nanocristaux pérovskites hybrides[14]. La méthode par injection à chaud, conduite sous atmosphère inerte, consiste en la précipitation contrôlée des ions Cs^+, Pb^{2+} et X^- sous la forme de nanocristaux $CsPbX_3$ en faisant réagir à 180 °C l'oléate de césium avec PbX_2 dans un solvant à haut point d'ébullition, l'octadécène. Un mélange équivolumique de ligands organiques, typiquement l'acide oléique et l'oleylamine, est ajouté dans le solvant afin de solubiliser PbX_2 et de stabiliser colloïdalement les nanocristaux formés. Le procédé de synthèse par précipitation est encore plus rapide à mettre en œuvre. Pour cela, un bon solvant (tel que le diméthylformamide) contenant les précurseurs (tels que CH_3NH_3Br et $PbBr_2$) et des ligands organiques (l'acide oléique et l'oleylamine) est injecté sous vive agitation dans un mauvais solvant (le toluène). D'après Zhang et coll,[15] le processus de cristallisation des nanocristaux est régi par la sursaturation induite par le changement de solubilité lors du mélange de solvants. L'oleylamine contrôle la cinétique de cristallisation, ce qui détermine principalement la taille des nanocristaux, tandis que l'acide oléique joue un rôle important dans la suppression des effets d'agrégation entre les particules et contribue à leur stabilité colloïdale.

Le procédé de synthèse des NCs de d-MAPbBr s'effectue par précipitation. Nous avons mis dans 5ml de DMF (diméthylformamide) les précurseurs (MABr, HEABr et $PbBr_2$ avec la stœchiométrie 3/1/3) et des ligands organiques (l'acide oléique et l'oleylamine). Une petite quantité de cette solution est alors injectée sous agitation dans 10 ml le toluène à T=60°C (Figure 3.9(a)). En parallèle, les NCs des composés de référence $MAPbBr_3$ et $(HEA)_2PbBr_4$ ont été préparés pour comparaison avec d-MAPbBr. Trois cycles de centrifugation ont été menés pour purifier les composés. Les solutions colloïdales sont montrées en Figure 3.9(b). On voit clairement des couleurs de solution différentes, en particulier une couleur orange attendue pour la suspension de $MAPbBr_3$, alors que la solution de d-$MAPbBr_3$ est jaune, comme les poudres correspondantes, ce qui est en faveur de la formation de d-MAPbBr sous forme de nanocristaux.

- ***Préparation des films du d-$_{(0.20)}$MAPbBr NCs***

Les substrats sont d'abord préparés. Du PEDOT est déposé en utilisant un filtre en nylon de diamètre 0.45 mm suivi d'une étape de spin coating (rampe 1500rpm/25s) puis de recuit (15 min à 130°C). D'autre part, la solution des NCs de d-MAPbBr a été déposé (90ul) sur le substrat, suivi de l'étape d'évaporation à température ambiante. Le dépôt de d-MAPbBr en suspension a été fait par drop-casting.

---

[14] H. Huang, A. S. Susha, S. V. Kershaw, T. F. Hung and A. L. Rogach, *Advanced Science* **2015**, *2*, 1500194.

[15] F. Zhang, H. Zhong, C. Chen, X.-g. Wu, X. Hu, H. Huang, J. Han, B. Zou and Y. Dong, *ACS Nano* **2015**, *9*, 4533-4542.

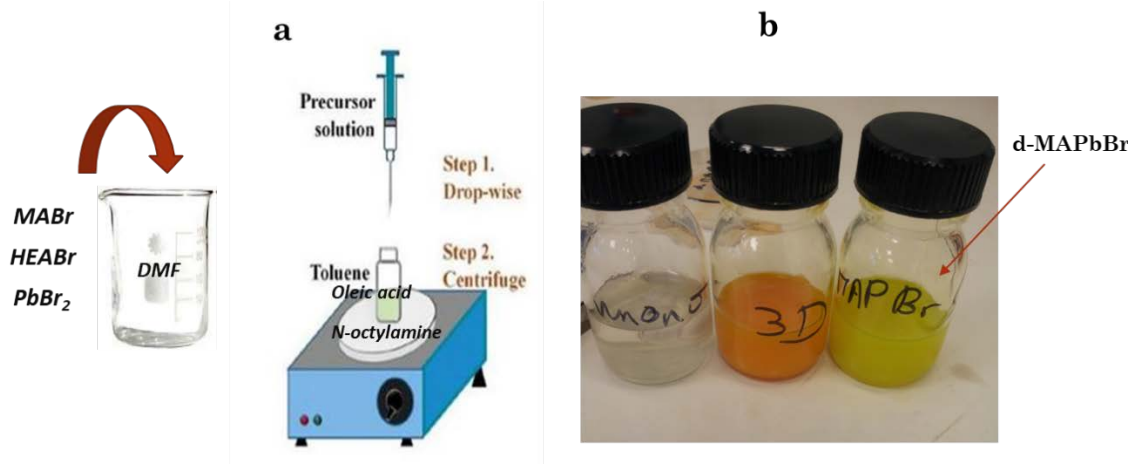


Figure 3. 9 : (a) Méthode de synthèse de NCs de $d_{(0.20)}$-MAPbBr; (b) Photographie des suspensions de colloides de $MAPbBr_3$(3D) , $(HEA)_2PbBr_4$(mono) et d-MAPbBr.

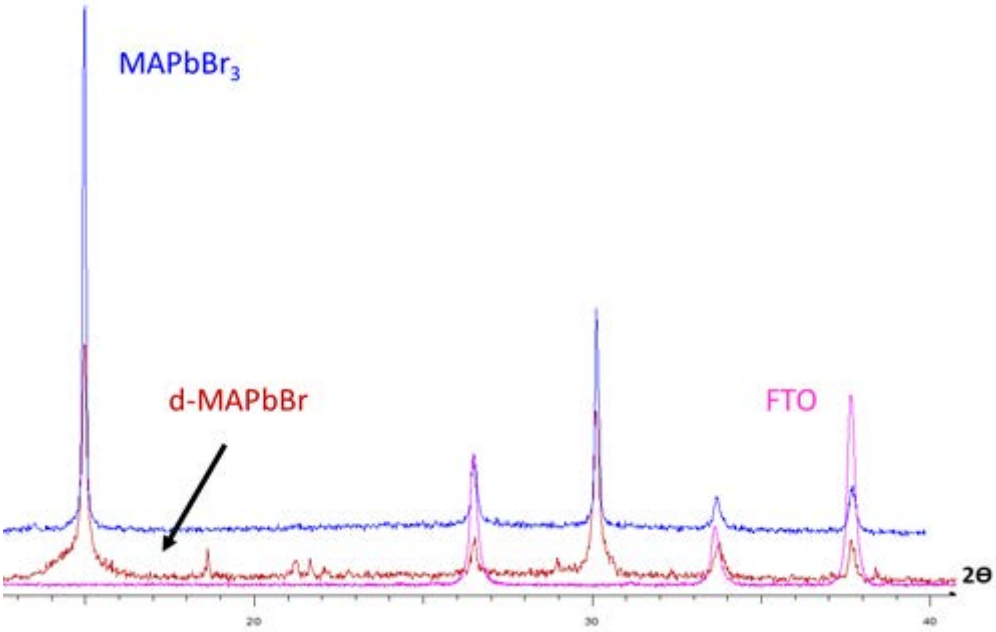
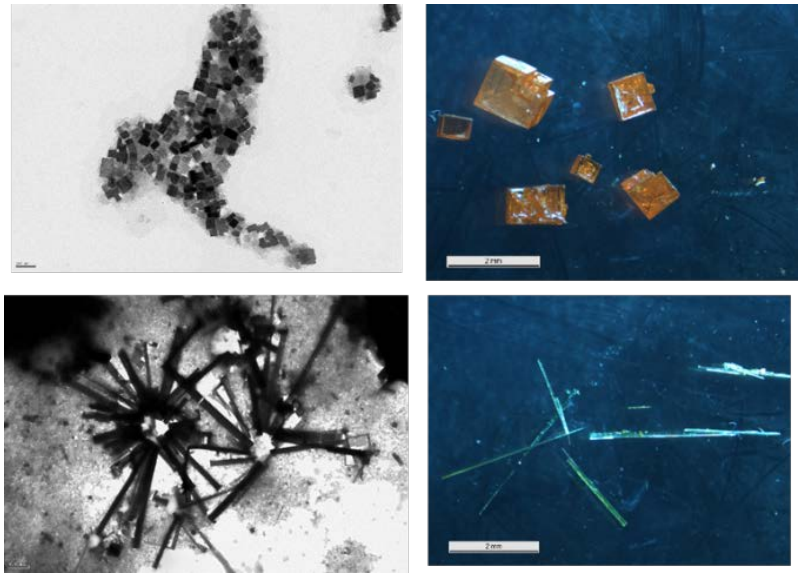


Figure 3. 10 : DRX poudre de NCs de $MAPbBr_3$ (ligne bleue); d-MAPbBr (ligne rouge) et du substrat FTO (rose).

- ***<u>Caractérisations des films minces de NCs de d-MAPbBr.</u>***

Le diffractogramme poudre de films minces de la référence $MAPbBr_3$ et de la phase d-$MAPbBr_3$ (Figure 3.10) sont semblables avec la présence de deux raies fortes à 15° et 30° 2θ. Ces raies sont communes aux deux phases attendues, $MAPbBr_3$ et d-$MAPbBr_3$, mais on note l'absence d'autres raies typiques des d-PH aux bas angles. Cela peut poser question sur la nature du film mince d-PH.

Une étude d'EDX sur les films minces des deux phases a été faite. Cela a conduit à des rapports de Br/Pb= 3 pour la référence $MAPbBr_3$ alors qu'un rapport Br/Pb de 3.35 est obtenu pour le composé d-PH, ce qui correspond à un réseau inorganique ayant pour formule $Pb_{0.85}Br_{2.85}$ donc proche de la formule attendue $Pb_{0.80}Br_{2.80}$ (annexe 3.10). Enfin, une étude MET a été effectué sur des échantillons de NCs de $MAPbBr_3$ et d-MAPbBr. Une goutte de suspension est prélevée, mis sur un support, et séché à température modérée pour éliminer le solvant. L'étude révèle la présence de cubes pour $MAPbBr_3$ de taille approximative 50 nm (photographie 3.2 en haut à gauche), ce qui est attendu car les cristaux à l'échelle micro- ou millimétrique sont également des cubes. Des aiguilles fines sont trouvées pour l'échantillon d-$MAPbBr_3$, la taille approximative des aiguilles étant entre 300 nm et 1µm de longueur et à peu près 30 nm de section (Photographie 3.3 en bas à gauche), ce qui est cohérent avec la forme des cristaux de type aiguille observée à l'échelle micro- ou millimétrique. Ces différentes analyses, couleur de la suspension, résultats EDX et MET indiquent que les nanocristaux de d-$MAPbBr_3$ se forment bien.



Photographie 3. 3 : Photographies sous un microscope optique de $MAPbBr_3$ (cubes oranges en haut à droite) et d-MAPbBr (aiguilles jaunes en bas à droite) et photos de MET (microscope electronique à transmission) de $MAPbBr_3$ (cubes en haut à gauche)et d-MAPbBr (aiguilles en bas à gauche)

- ***Luminescence.***

On observe une luminescence verte intense des nanocristaux du composé d-$MAPbBr_3$ (Figure 3.11 (a)). Des mesures de PL qui ont été réalisées sur la référence $MAPbBr_3$ et $d_{(0.20)}$-MAPbBr par l'équipe de M. Kovalenko, montrent une émission étroite dans le vert, comparable à $MAPbBr_3$ (Figure 3.11(b)).

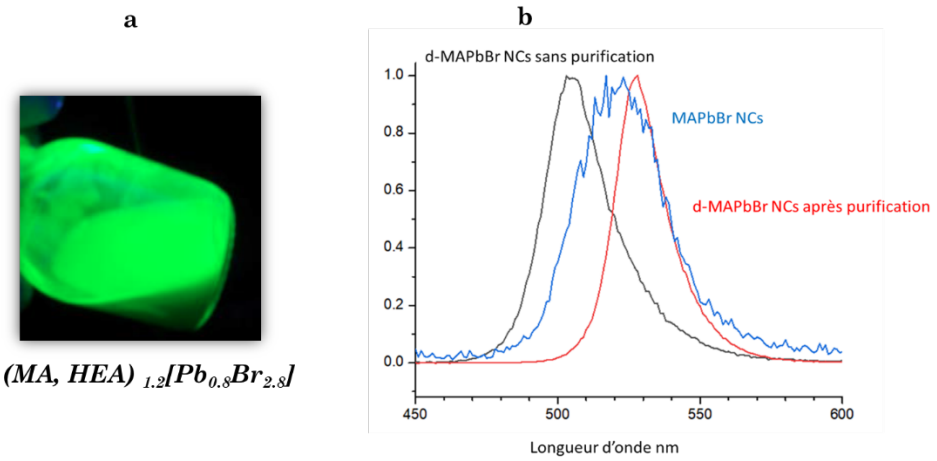


Figure 3. 11 : (a) Photographie de d-MAPbBr en suspension sous lumière UV; (b)Spectre d'emission de NCs de $MAPbBr_3$ et de d-MAPbBr avant et aprés centrifugation.

4.2 Luminiscence de d-FAPbBr

4.2.1 d-FAPbBr en bulk

Le composé $(FA,HEA)_{1+x}[Pb_{1-x}Br_{3-x}]$ (x=0.20), d-FAPbBr présente une émission de la lumière verte quand il est mis sous une lampe UV, alors que $FAPbBr_3$ dans les mêmes conditions ne luminesce pas (sous une lampe UV avec λ=360nm).

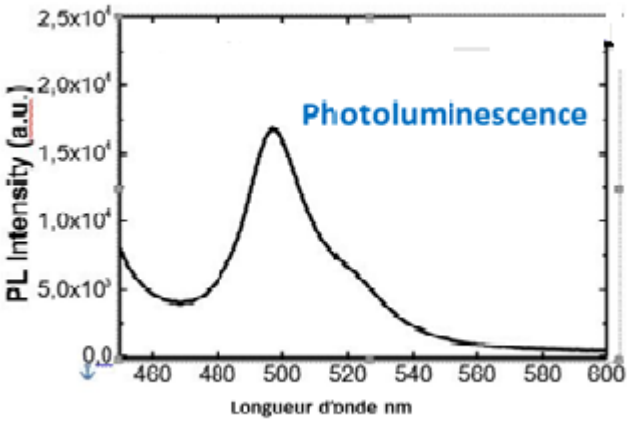


Figure 3. 12 : Spectre PL de d-FAPbBr sous forme de poudre cristallisée (λex=320nm)

Le spectre d'émission de photoluminescence (PL) de poudre cristallisée de d-FAPbBr est présenté Figure 3.12. Il présente une bande s'étendant entre 480 et 540 nm centrée à 500 nm.

4.2.2 d-FAPbBr en film mince

De nombreux films minces de d-FAPbBr ont été réalisés. La solution des précurseurs a été préparée par la dissolution de 90 mg de d-$FAPbBr_3$ dans 0.7 mL de DMSO anhydre. On dépose 80 µl de solution préparée sur le substrat, et on applique les paramètres du spin coating (ramp à 2000 jusqu'à 4000 rpm/1min) puis de recuit (15 min à 150°C). D'autre part, un film de $d_{(0.20)}$-MAPbBr a été préparé. La solution des précurseurs est obtenue par dissolution de 80 mg de $d_{(0.20)}$-MAPbBr dans 0.5mL DMF anhydre. On dépose alors 75ul de solution préparée sur le substrat, suivi de l'étape de spin coating (rampe 1500rpm/25s). La dernière étape consiste en un recuit de 20 minutes à T=120°C.

Nous avons constaté que le composé d-FAPbBr est plus stable et présente une luminescence verte plus intense que le composé $d_{(0.20)}$-MAPbBr. Un test de stabilité relative a été réalisé afin de comparer la stabilité des films minces de $d_{(0.20)}$-MAPbBr et d-FAPbBr en conditions ambiantes, c'est-à-dire à l'air libre, à température ambiante, à la lumière du soleil, et sans aucune protection. Après un certain temps le film de $d_{(0.20)}$-MAPbBr se dégrade alors que le d-FAPbBr résiste encore contre l'humidité.

La figure 3.13(a) représente le spectre du PL des films de d-FAPBr. On observe une bande d'émission forte étroite centrée à 515 nm. La diffraction des rayons X par les poudres appliquées sur le film montre que la phase d-FAPbBr est bien formée avec la présence de raies spécifiques à bas angles (Figure 3.13(b)).

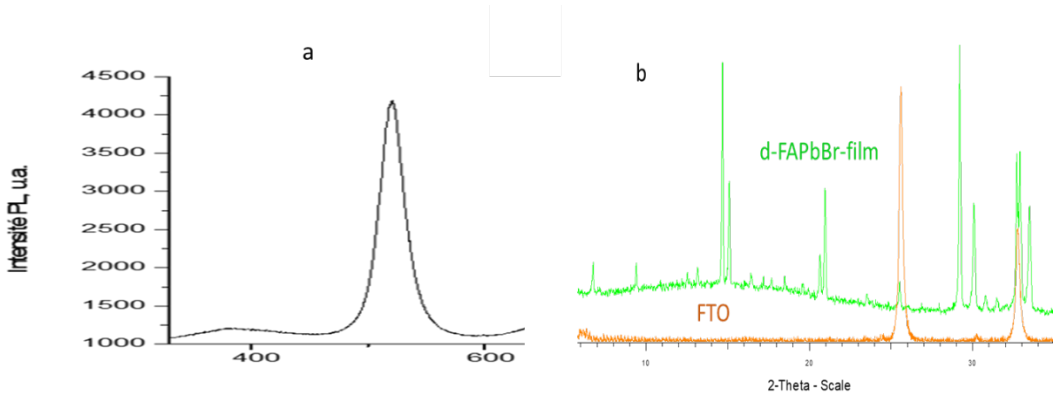


Figure 3. 13 : (a) Spectre de photoluminescence (PL) d'un film du d-FAPbBr ;(b) diffractogramme expérimental d'un film de d-FAPbBr(λex=320nm).

Conclusion

Nous avons montré que des d-PHs à réseau bromoplombate, $(A,A')_{1+x}Pb_{1-x}Br_{3-x}$, pouvaient être préparés. Comme pour les PHs à l'iode, le cation organique le plus volumineux (A') est HEA^+ et TEA^+. En ce qui concerne le petit cation organique (A), un choix plus important a permis d'obtenir des d-PH, FA^+ et MA^+ comme pour les phases iodés, mais aussi Gua^+ et certainement Cs^+, $Acet^+$. Des expériences supplémentaires seront nécessaires pour préparer en phase pure et caractériser ces dernières phases.

Alors que les PH 3D $MAPbBr_3$ ou $FAPbBr_3$ ne présentent pas de luminescence à l'état de bulk, nous avons montré que ces phases 3D déficientes en Pb er Br présentaient une luminescence en bulk à température ambiante. Des films minces ont également été préparés et présentent toujours ces propriétés de luminescence. La prochaine étape sera la réalisation de PeLEDs avec ces matériaux (collaboration en cours avec C. Botta et Umbero Giovanella, Milan).

5 Pérovskites hybrides 2D $(A)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$ (A= FA, Gua)

Des cristaux et des poudres cristallisées des phases $(A)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$ (A= FA ou Gua) ont été obtenus (voir partie 2 synthèse). Ce sont des pérovskites hybrides 2D appartenant à la série <110> dont le réseau inorganique a pour formule générale B_mX_{3m+2}. Les feuillets inorganiques ont donc ici une épaisseur de deux octaèdres (m= 2). Les poudres cristallisées présentent des propriétés d'émission diverses en fonction de la nature du cation A. Une luminescence orange faible est observée quand A= Gua. C'est le composé $(FA)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$ qui présente des propriétés de luminescence les plus intéressantes (émission forte dans le vert). Dans la suite, nous présenterons donc principalement la structure et les propriétés de luminescence de ce composé. Nous montrerons en particulier un effet de luminescence mécanochromique réversible, et ainsi que les premières diodes électroluminescentes préparées à partir d'une pérovskite hybride 2D de type <110>.

5.1 Etude structurale

On rappelle ici que deux grandes séries de réseaux de pérovskite en couches (2D) sont connues. De loin, la plus courante est la série <100> où le réseau inorganique B_nX_{3n+1} (B: Pb(II), Sn(II); X = I^-, Br^-, Cl^-; n≥1, nombre de couches) peut être décrit à partir de coupes de la structure de pérovskite 3D ABX_3 dans des plans perpendiculaires à la direction <100>. L'autre série principale est la série <110>, où le réseau inorganique B_mX_{3m+2} (m>1) peut être décrit à partir de coupes de la structure ABX_3 dans des plans perpendiculaires à la direction <110>. Les pérovskites en couches appartenant à la série <110> sont assez rares par rapport à leurs congénères de la série <100>. Si une série d'hybrides d'iodostannate $(IFA)_2(MA)_mSn_mI_{3m+2}$ (m=2-4, MA: méthylammonium, IFA: iodoformamidinium) a été reportée il y a 25 ans,[16] peut être une vingtaine de phases seulement (de type m = 2) ont été découvertes depuis. La formulation de ces hybrides est soit $(A)_4B_2I_8$, $(A)_2(A')_2B_2X_8$ ou $(A'')_2B_2X_8$ (A et A' sont des monocations, A'' est un dication ; B(II), Pb ou Sn). Un seul cas a été reporté pour la première catégorie, $(Gua)_4B_2I_8$ (Gua, guanidinium), les autres composés connus appartenant aux deux autres catégories.[17]

[16] D. Mitzi, S. Wang, C. Feild, C. Chess and A. Guloy, *Science* **1995**, *267*, 1473-1476.

[17] B. Saparov and D. B. Mitzi, *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 4558-4596.

Les composés décrits ici, $(A)_2(HEA)_2Pb_2Br_8$, appartiennent donc à la deuxième catégorie, incorporant les cations A^+ et HEA^+ séparant les feuillets $Pb_2Br_8^{4-}$.

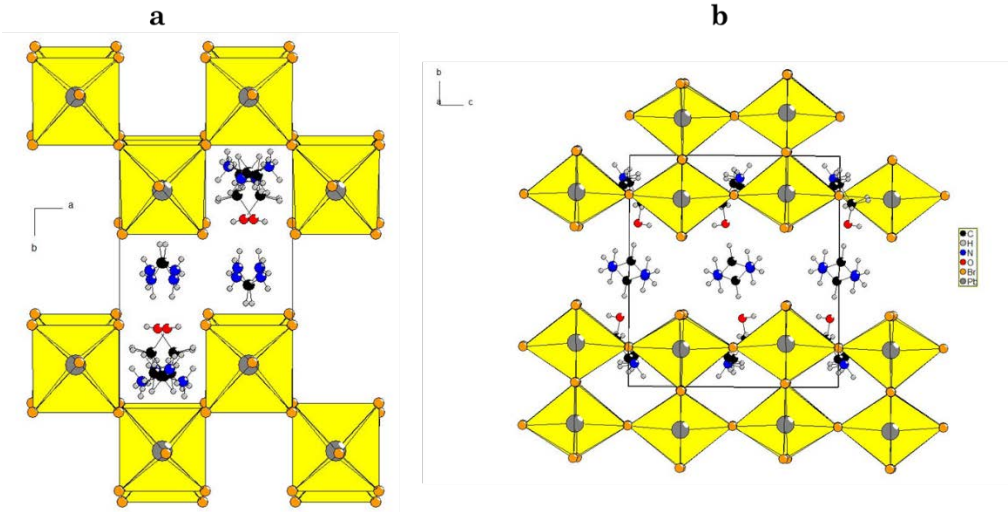


Figure 3. 14: Structure cristalline de $(FA)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$ vue suivant l'axe c (a) et suivant l'axe a (b) montrant que le plus grand cation HEA^+ est situé dans la couche pérovskite, tandis que les plus petits cations FA^+ se trouvent dans l'espace intercouche.

- ***$(FA)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$***

Il convient de noter que HEA^+ seul en présence de Pb^{2+} et de X^- conduit à des pérovskites hybride 2D monocouche (n= 1) de type <100>, $(HEA)_2PbX_4$ (X = I, Br).[18] D'autre part, nous avons vu précédemment dans ce chapitre que dans le système Pb-I ou Pb-Br, un mélange de cations HEA^+ et FA^+ ou HEA^+ et Gua^+ permet de stabiliser le réseau pérovskite 3D déficient en plomb et halogénure (d-PH).

Une vue générale de la structure de $(FA)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$ (Figure 3.14) met en évidence à la fois la nature en couches de la structure et les positions des deux cations, situés respectivement dans l'espace intercouche pour FA^+ et dans les creux du réseau inorganique pérovskite pour HEA^+.[19] Il est assez surprenant de noter que le plus gros cation HEA^+ ne se trouve pas dans l'espace intercouche. Par exemple dans $(IFA)_2(MA)_2B_2X_8$(B = Pb, Sn)[16] [20]le plus gros cation iodoformamidinium occupe l'espace intercouche, tandis que le plus petit cation MA^+ est situé dans les creux du réseau inorganique. Cependant, il faut noter que l'environnement des cations HEA^+ dans la structure de $(FA)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$ est comparable à celui rencontré dans le composé d-$FAPbBr_3$. Le squelette

[18] N. Mercier, S. Poiroux, A. Riou and P. Batail, *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 8361-8366.

[19] M. Ben Haj Salah, N. Mercier, M. Allain, N. Zouari, U. Giovanella and C. Botta, *European Journal of Inorganic Chemistry https://doi.org/10.1002/ejic.201900779*.

[20] Q. Wang, C. Jiang, P. Zhang and T. W. Hamann, *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 14177-14185.

de HEA^+ constitué de quatre atomes non-H peut donc se replier pour remplir les cavités du réseau pérovskite et interagir par les fonctions OH et NH_3^+ avec les bromures, en particulier les bromures terminaux. Une caractéristique structurale principale de $(FA)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$, qui est commune à tous les pérovskites hybrides de type m = 2, est l'interaction des cations situés dans l'espace intercouche (ici FA^+) avec des bromures terminaux de deux couches pérovskite adjacentes. Ceci est certainement un point clé pour la formation d'une telle couche pérovskite, et explique pourquoi la distance intercouche est toujours courte dans des pérovskites 2D de type <110>, ici légèrement supérieure au double du rayon de van der Waals de Br^- (d(Br… Br) = 4,50 Å). La Figure 3.15 montre les liaisons hydrogène à l'interface organique-inorganique. Nous voyons clairement que HEA^+ interagit avec les bromures terminaux par l'intermédiaire de liaisons hydrogène assez fortes NH… Br (d (H… Br) = 2,662 Å) et OH… .Br (d (H… .Br) = 2,404 Å), ainsi qu'avec des bromures pontant (d (H… Br) = 2,446 Å). En ce qui concerne FA^+, on compte également des interactions assez fortes de l'hydrogène avec des distances NH… Br (terminaux) de l'ordre de 2,605 à 2,784 Å. Les données cristallographiques de $(FA)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$ sont en annexe 3.11.

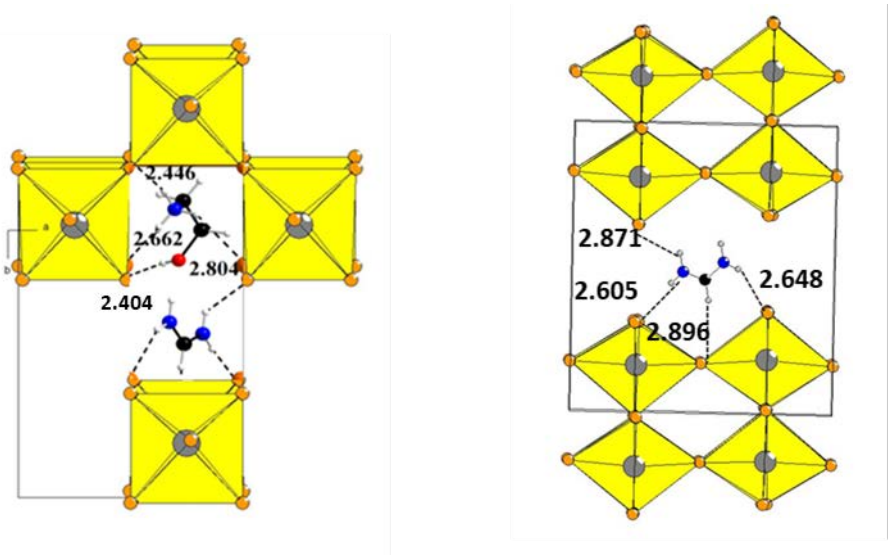


Figure 3. 15 : Vue partielle de $(FA)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$ selon c (à gauche) selon a (à droite) montrant les liaisons hydrogène à l'interface organique-inorganique et soulignant que FA^+ interagit avec les deux couches adjacentes.

$(Gua)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$ La structure de la phase pérovskite 2D <110> lorsque le cation formamidinium est substitué par le guanidinium (Gua^+), est comparable à la structure de $(FA)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$ (données cristallographiques, voir annexe 3.11). Le cation HEA^+ prend place dans le feuillet pérovskite, alors que le cation Gua^+ comme FA^+ dans la phase $(FA)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$ est localisé dans l'espace intercouche (Figure 3.16). On note la aussi des

interactions entre les hydrogènes de ces cations (fonctions OH, NH_3 et NH_2) et les ions bromures. Nous voyons clairement que HEA^+ interagit avec les bromures terminaux par l'intermédiaire de liaisons hydrogène assez fortes NH… Br (d (H… Br) = 2,546 Å) et OH… Br (d (H… .Br) = 3.478 Å). En ce qui concerne FA^+, on compte également des interactions de l'hydrogène avec des distances NH… Br (terminaux) de l'ordre de 2,973 à 3.278 Å.

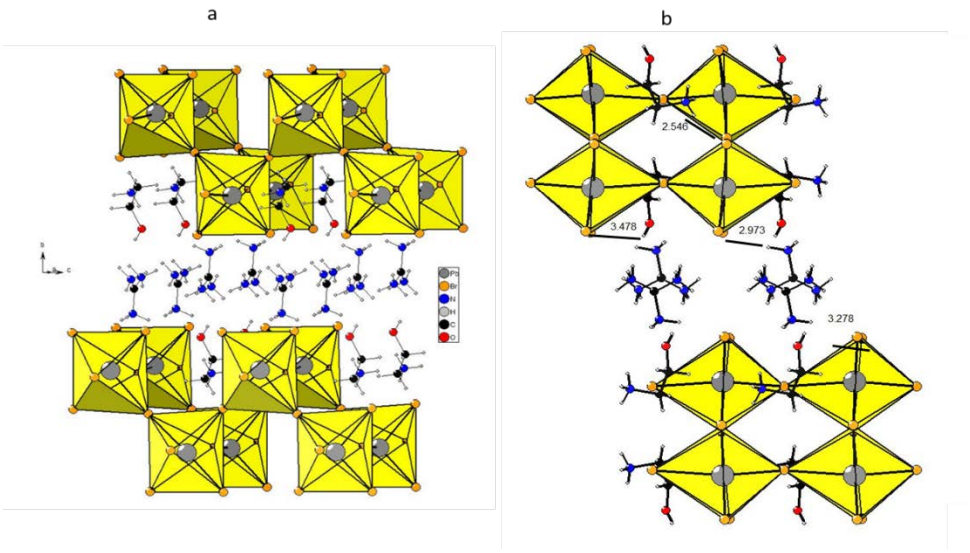


Figure 3. 16 : Vue en perspective de la stucture du $(Gua)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$(a) et Vue suivant c (b).

5.2 Propriétés de luminescence de $(FA)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$

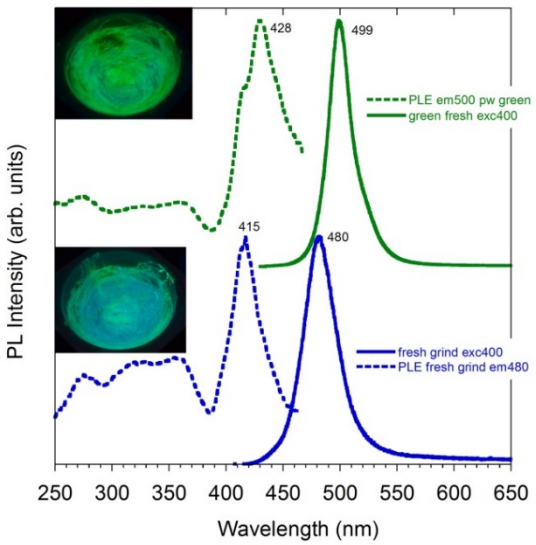


Figure 3. 17 : Spectres PL (traits continus) et PLE (traits pointillés) de poudres cristallisées de $(FA)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$ avant broyage (haut) et après broyage (bas) (Excitation à 400 nm, émission au maximum PL). Les photographies montrent la poudre éclairée par une lampe UV, avant (haut) et après (bas) broyage.

Les spectres d'émission et d'excitation et de photoluminescence de poudres cristallisées de $(FA)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$ sont illustrés à la figure 3.12 pour l'échantillon initial (en haut) et broyé (en bas). Comme le montrent les images des poudres éclairées par une lampe UV (voir l'encadré de la Figure .3.12), la couleur d'émission passe du vert au bleu lors du broyage de la poudre. Les maxima des spectres PL et PLE se décalent vers le bleu d'environ 90 à 100 meV lors du broyage : le maximum du spectre PL se décale de 499 (émission verte) à 480 nm (émission bleue), alors que celui du PLE se décale de 428 à 415 nm. Le broyage a également un effet sur la largeur de bande d'émission à mi-hauteur (FWHM) qui augmente de 119 à 176 meV. Le rendement quantique de photoluminescence de la poudre cristallisée initiale est de 6%, alors que ce rendement chute à 0,3% après broyage. On note également une modification du temps de vie moyen, de 93,3 ns pour la phase initiale à 8,0 ns pour la phase broyée (Annexe 3.12). La diffraction des rayons X sur poudre permet de voir une légère amorphisation de l'échantillon qui est très souvent la conséquence d'un broyage. Et il faut noter que certains composés présentent après broyage une absence totale de raies de diffraction.[21] Ici, le broyage de la poudre cristallisée de $(FA)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$ provoque un élargissement des raies de diffraction, la largeur à mi-hauteur (FWHM) moyen passant de 0,06° à 0,12°, ce qui indique une perte de cristallisation. Le phénomène de méchanochromisme de luminescence est réversible : l'émission verte initiale peut être rétablie environ une heure après avoir placé l'échantillon dans une atmosphère saturée de vapeur d'acétone ou après quelques jours dans des conditions ambiantes. Cela s'accompagne également d'une recristallisation de l'échantillon, comme le montre une réduction des FWHM des raies de diffraction (Figure 3.18).

[21] O. Toma, M. Allain, F. Meinardi, A. Forni, C. Botta and N. Mercier, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 7998-8002.

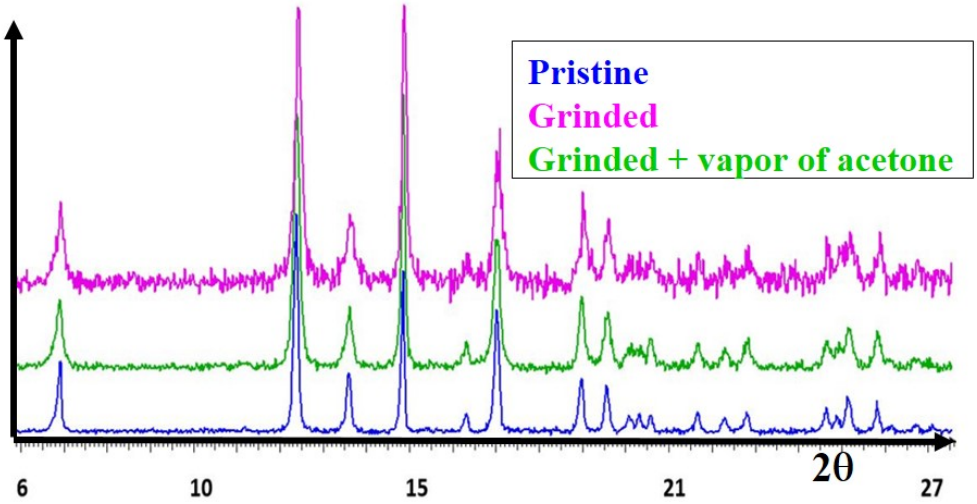


Figure 3. 18 : DRX poudre de $(FA)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$ à l'état initial (bleu), broyé (rose) et broyé puis placé dans des vapeurs d'acétone (vert).

Électroluminiscence de $(HEA)_2(FA)_2Pb_2Br_8$

Des films minces de $(FA)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$ ont été préparés par spin-coating sur différents substrats à partir du composé solubilisé dans du DMSO. En fonction des substrats, le pic de PL est légèrement décalé, ce qui a déjà été observé pour des films minces de type pérovskite.[22] Préparé sur un support de quartz traité, le composé présente une pic à 490 nm (FWHM de 193 meV, τav= 25 ns) alors que lorsque le support est du PEDOT : PSS, le composé présente un pic à 515 nm ((FWHM de 146 meV, τav= 85 ns) (Figure 3.19). Le film déposé sur quartz évolue dans le temps (Figure 3.20). Après quelques jours, le pic se décale à 520 nm alors que le spectre d'absorption (pic excitonique à 430 nm) et le spectre PLE restent inchangés. Après 21 jours, il y a encore un léger shift dans le spectre PL, mais le spectre d'absorption et le spectre PLE sont très différents des spectres initiaux : on voit la disparition du pic excitonique à 430 nm et l'apparition d'une bande à 530 nm sur le spectre d'absorption. La couleur du film a également changé. Il y a eu décomposition de la pérovskite 2D en $FAPbBr_3$ (confirmé par DRX poudre). Les films déposés sur PEDOT sont beaucoup plus stables et on n'observe pas d'évolution avec le temps. Il convient de noter que la préparation de couches minces de pérovskites hybrides appartenant à la série <110> (m> 1) est rare, un exemple récent étant un composé iodure pour application de PSC.[20] [23]

[22] M. D. Smith, B. A. Connor and H. I. Karunadasa, *Chemical Reviews* **2019**, *119*, 3104-3139.

[23] Z. Cheng and J. Lin, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 2646-2662.

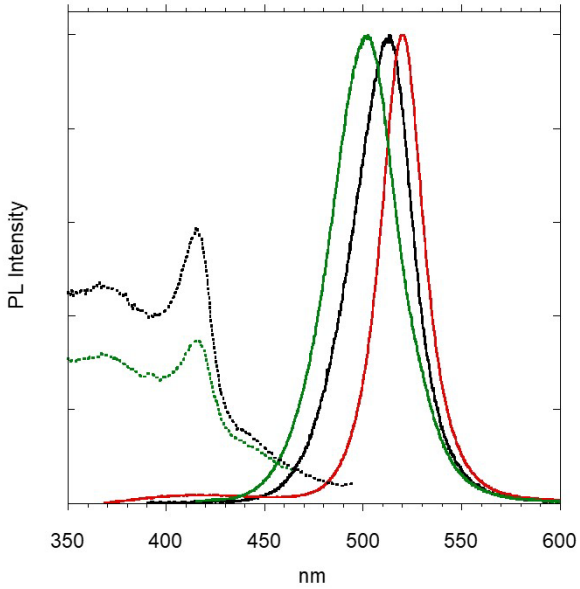


Figure 3. 19 : Spectres PL (lignes pleines) et PLE (lignes pointillées) d'un film mince de $(FA)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$ déposé sur du quartz (trait vert, initial et trait noir après 3 jours à l'air libre) et sur du PEDOT :PSS (trait rouge)

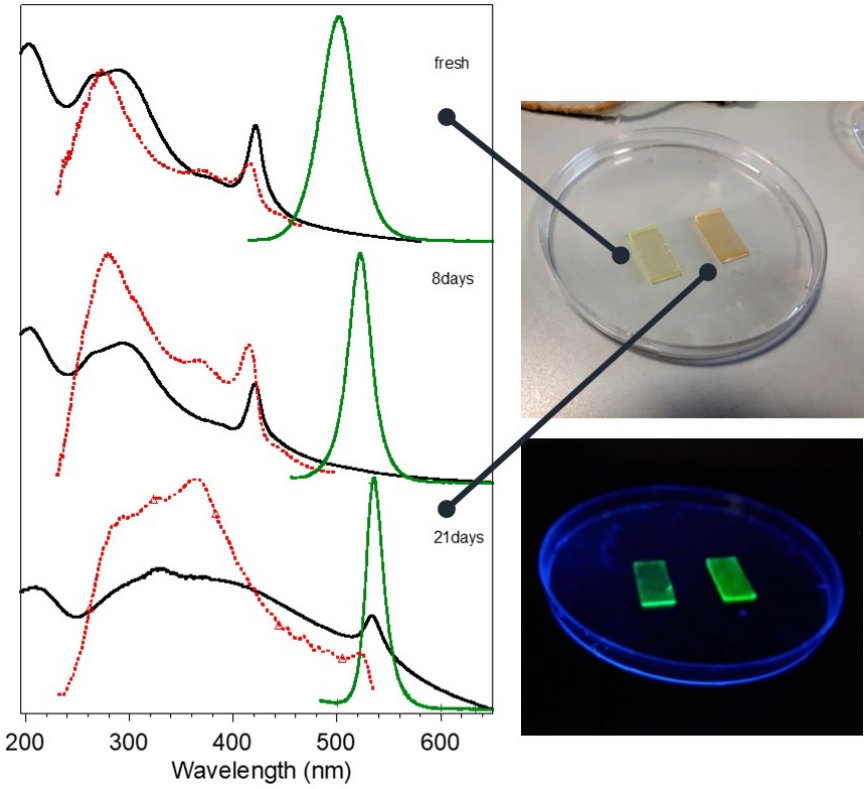


Figure 3. 20: Spectre d'absorption (lignes noires pleines), PL (lignes vertes pleines) et PLE (lignes rouges pointillées) d'un film mince de $(FA)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$ déposé par spin-coating sur un substrat de quartz : film initial (haut), après huit jours (milieu) et après trois semaines (bas) en conditions ambiantes (excitation à 405nm; emission aux maximum du PL). Les photographies montrent les films en lumière naturelle (haut) et sous UV (bas)

Le diffractogramme de diffraction des rayons X du film déposé sur le PEDOT confirme la nature de la phase attendue $(FA)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$ (Figure 3.21), mais il faut noter l'extinction des raies de

diffraction (002) à 14,78 ° et (004) à 29,8 ° (2θ), et l'intensité croissante de certaines autres, comme la raie (010) à 6,7 ° 2θ. Cela révèle un phénomène d'orientation préférentielle, indiquant notamment que l'axe c qui est la direction des chaînes d'octaèdres $PbBr_6$ à sommet partagés, se trouve dans le plan du substrat, et l'axe b, perpendiculaire au plan des couches, préférentiellement perpendiculaire au substrat.

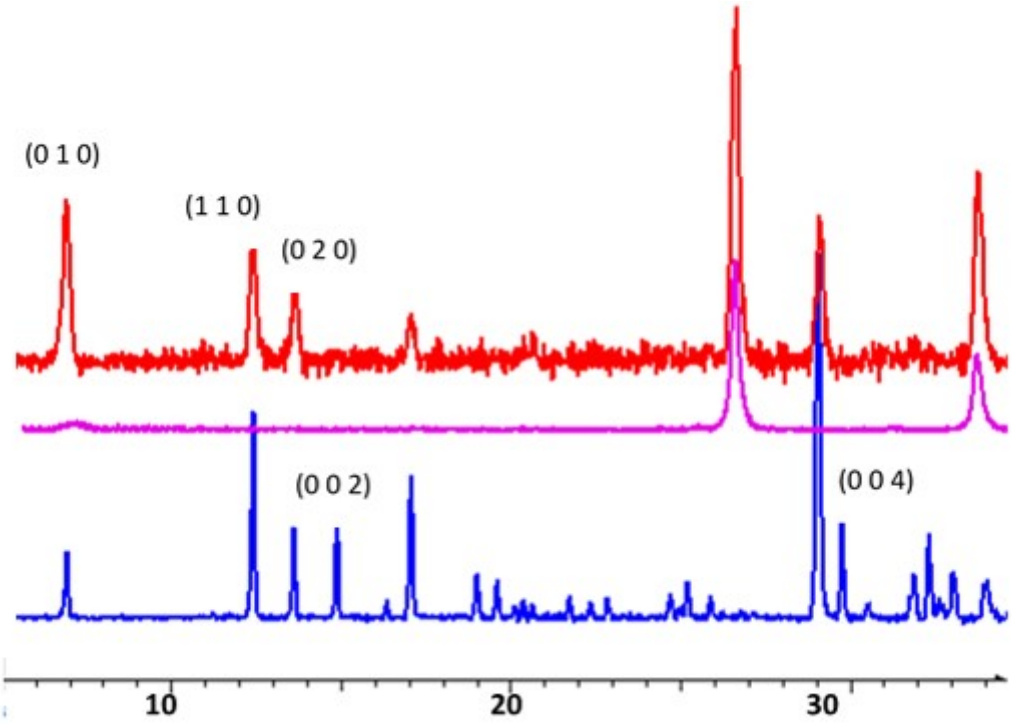


Figure 3. 21 : Diffractogramme d'un film mine (ligne rouge) et d'une poudre cristallisée (ligne bleue) de $(FA)_2(HEA)_2Pb_2Br_8$ (en rose : diffractogramme du substrat seul ITO/PEDOT-PSS)

Sur la figure 3.22, les spectres d'absorption et d'émission des films sont donnés ainsi que le spectre d'électroluminescence (EL). L'architecture de la cellule est la suivante : verre PELED / ITO / PEDOT: PSS / $(FA)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$ / TPBI / Ba / Al. Le spectre EL affiche un pic étroit centré à 515 nm, correspondant bien à la PL enregistrée sur le même appareil. Le rendement EQE est faible, égal à 0.01%. Au-delà d'une optimisation possible de la cellule, il faut noter que ce rendement faible, comme pour les premières cellules à base de pérovskites 2D de type <100>, peut être lié à une orientation défavorable des couches pérovskite parallèles au substrat, alors qu'une orientation des couches pérovskite perpendiculaires au substrat serait favorable.[13]

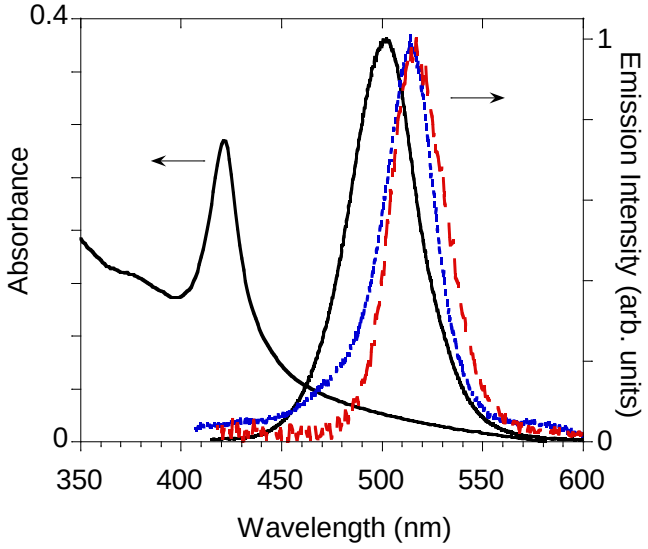


Figure 3. 22 : Spectres d'absorption et de PL (lignes noires pleines) d'un film de $(FA)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$ déposée par centrifugation sur un substrat de quartz. Electroluminescence (ligne pointillée rouge) et PL (ligne pointillée bleue) avec structure de depot verre / ITO / PEDOT: PSS / $(FA)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$ / TPBI / Ba / Al (excitation 390 nm, tension de fonctionnement 3,5 V)

Conclusion

Les structures de pérovskites hybrides en couches appartenant à la série <110> basée sur le réseau Pb_2Br_8 (m = 2), du cation hydroxyéthylammonium (présent dans les couches pérovskites) et du cation FA^+ ou Gua^+ (présents dans l'intercouche) ont été décrites, et les propriétés de luminescence du composé $(FA)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$ ont été reportées.

$(FA)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$ présente des propriétés de luminescence mécanochromiques, l'émission verte étant transformée en émission bleue après broyage de l'échantillon, la réversibilité du processus étant obtenue lorsque l'échantillon broyé est placé dans une atmosphère saturée d'acétone.

Pour la première fois, des PeLED à base d'une pérovskite en couches <110> comme matériau actif sont également démontrés.

L'efficacité quantique externe d'environ 0,01% est aussi faible que celle rapportée pour les premières PeLED basées sur de pérovskites en couches <100>. Ceci peut être attribué à la mauvaise orientation préférentielle des couches de pérovskite parallèles au substrat.[24]

[24] H. Hu, T. Salim, B. Chen and Y. M. Lam, *Scientific reports* **2016**, *6*, 33546.

Une autre étape pourrait consister à préparer des matériaux de type 2D-3D basés sur une telle pérovskite m = 2 et la pérovskite 3D $FAPbBr_3$, une stratégie qui a permis d'obtenir des PeLED avec EQE élevées basées sur des pérovskites en couches <100>.

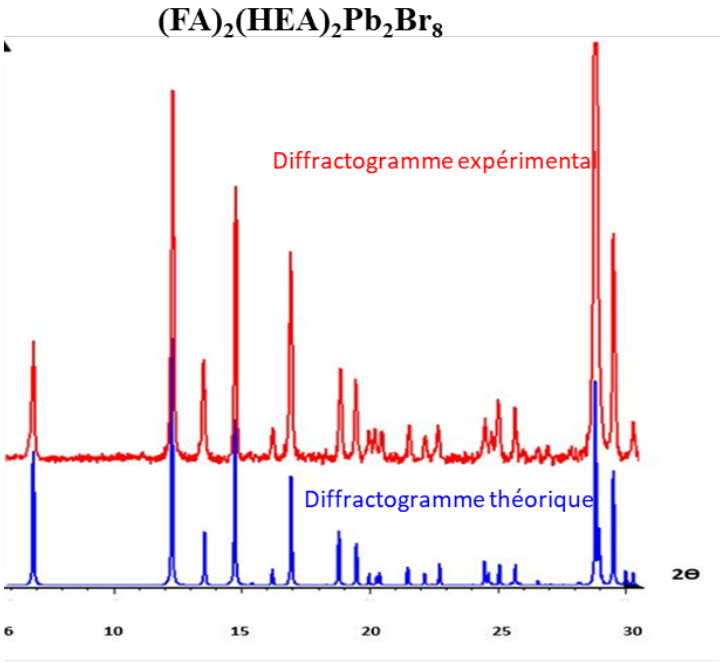
Annexe

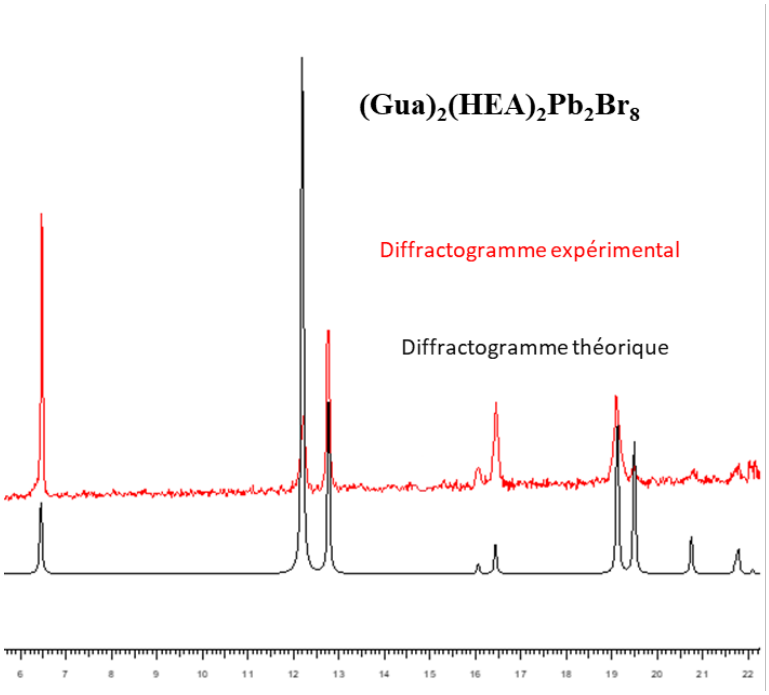
Annexe 3.1 : Synthèse des sels de bromure de méthylamine et éthanolamine

MABr : MAPbBr a été synthétisé par réaction de la méthylamine avec l'acide HBr. D'abord, la méthylamine a été dissoute dans l'éthanol absolu agitée et refroidie à 0 ° C avec l'addition goutte à goutte d'acide. La solution réactionnelle a été agitée pendant 2 h. Ensuite, une evaporation rotative a été appliquée pour évaporer le solvant avec une pression de 0,1 MPa à 45 ° C. Le précipité a été lavé trois fois avec de l'éther diéthylique et séché sous vide (60 ° C, 5 h) pour utilisation ultérieure.

HEABr (bromure d'éthanolamine) : HEABr a été synthétisé par réaction de l'hydroxyéthylamine $HOC_2H_4NH_2$ avec l'acide HBr. Tout d'abord, l'hydroxyéthylamine a été dissoute dans de l'éthanol absolu et refroidie à 0 ° C. Puis, sous une agitation, HBr a été ajouté lentement. La solution réactionnelle a été agitée pendant 2 h. Ensuite, une evaporation rotative a été appliquée pour évaporer le solvant avec une pression de 0,1 MPa à 45 ° C, donnant un solide blanc. Le précipité a été lavé trois fois avec l'éther diéthylique et séché sous vide (60 ° C, 5 h).

Annexe 3.2 : Diffractogrammes théoriques et expérimentaux (poudres cristallisées) $(FA)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$ et $(Gua)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$

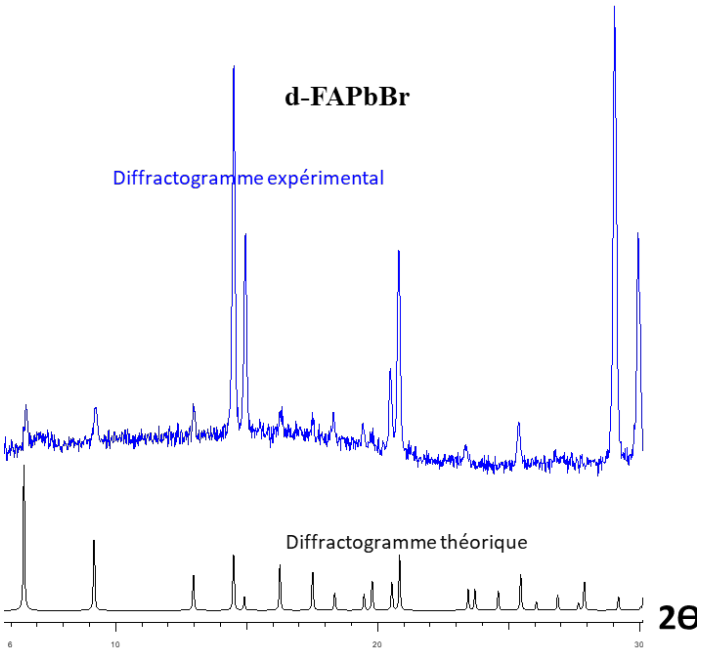


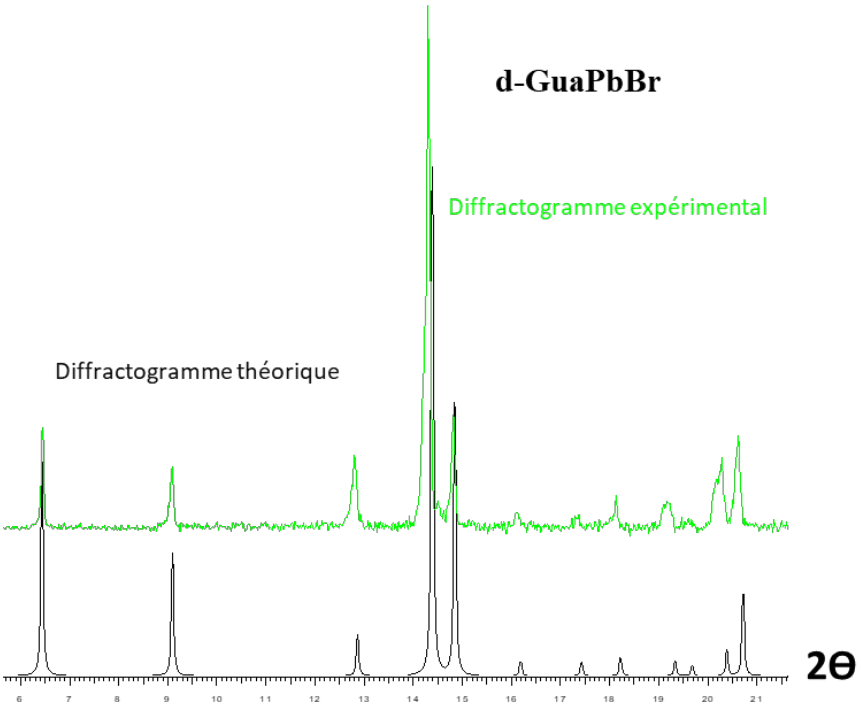


Annexe 3.3 : Analyses chimiques élémentaires (C, N, O, H) de $(A)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$(A= Gua ou FA)

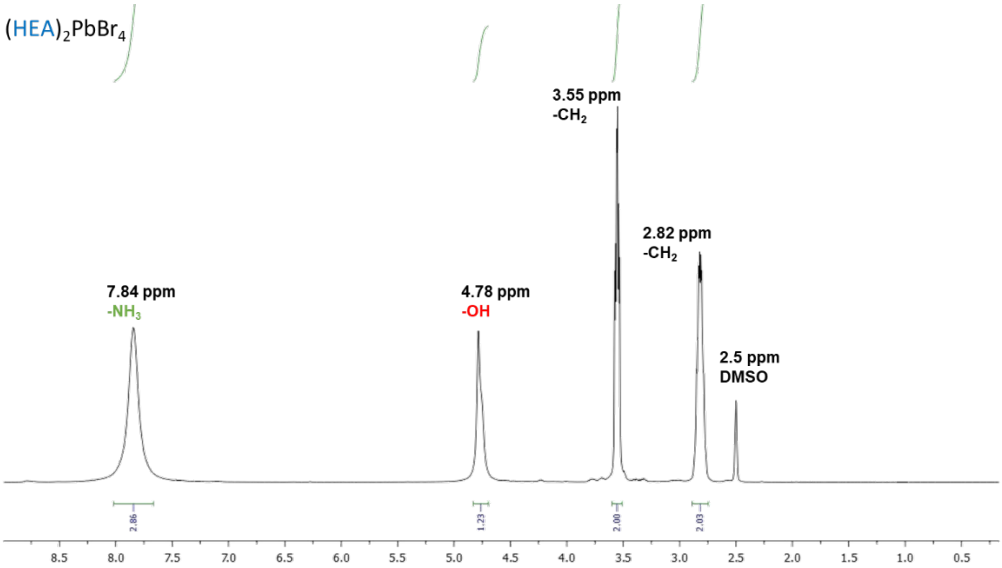
$(C_3N_3H_{14}O)_2Pb_2Br_8$ $(FA)_2(HEA)_2Pb_2Br_8$	C%	N%	O%	H%
Valeurs calculées	5.87	6.87	2.62	2.29
Valeurs trouvées	5.46	6.77	2.31	1.93
$(C_3N_4H_{16}O)_2Pb_2Br_8$ $(Gua)_2(HEA)_2Pb_2Br_8$	C%	N%	O%	H%
Valeurs calculées	5.74	8.93	2.55	2.55
Valeurs trouvées	5.69	8.16	2.43	2.33

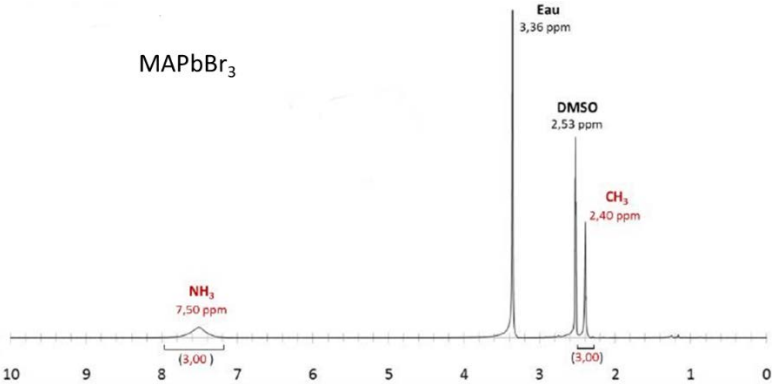
Annexe 3.4 : Diffractogrammes théoriques et expérimentaux (poudres cristallisées) de d-FAPbBr et d-GuaPbBr

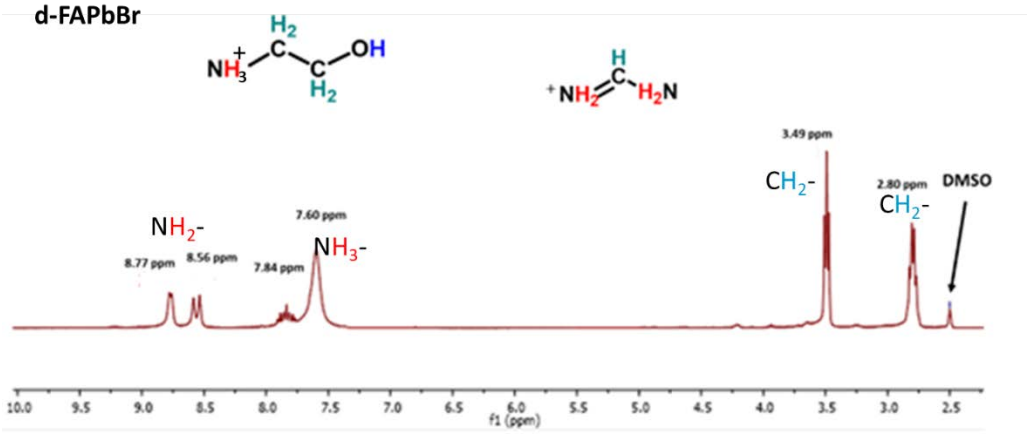




Annexe 3.5 : RMN ^{1}H en solution des phases $(HEA)_2PbBr_4$, $MAPbBr_3$ et d-FAPbBr







Annexe 3.6 : Données cristallographiques de $d_{(0.20)}$MAPbBr, d-FAPbBr et d-GuaPbBr

$d_{(0.20)}$MAPbBr

Empirical formula	C11 H46 Br14 N6 O5 Pb4
Formula weight	818.10
Temperature	293(2) K
Wavelength	1.54184 A
Crystal system, space group	Tetragonal, P 4/m
Unit cell dimensions	a = 13.6592(2) A alpha = 90 deg.
	b = 13.6592(2) A beta = 90 deg.
	c = 5.9408(2) A gamma = 90 deg.
Volume	1108.40(5) A^3
Z, Calculated density	1, 6.128 Mg/m^3
Absorption coefficient	93.704 mm^-1
F(000)	1740
Theta range for data collection	3.235 to 72.379 deg.
Limiting indices	-15<=h<=11, -16<=k<=16, -7<=l<=6
Reflections collected / unique	2226 / 1628 [R(int) = 0.0170]
Completeness to theta = 67.684	99.6 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	1628 / 0 / 78
Goodness-of-fit on F^2	1.101
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0741, wR2 = 0.2070
R indices (all data)	R1 = 0.0767, wR2 = 0.2140
Absolute structure parameter	0.57(5)
Extinction coefficient	0.00011(8)
Largest diff. peak and hole	5.668 and -4.236 e.A^-3

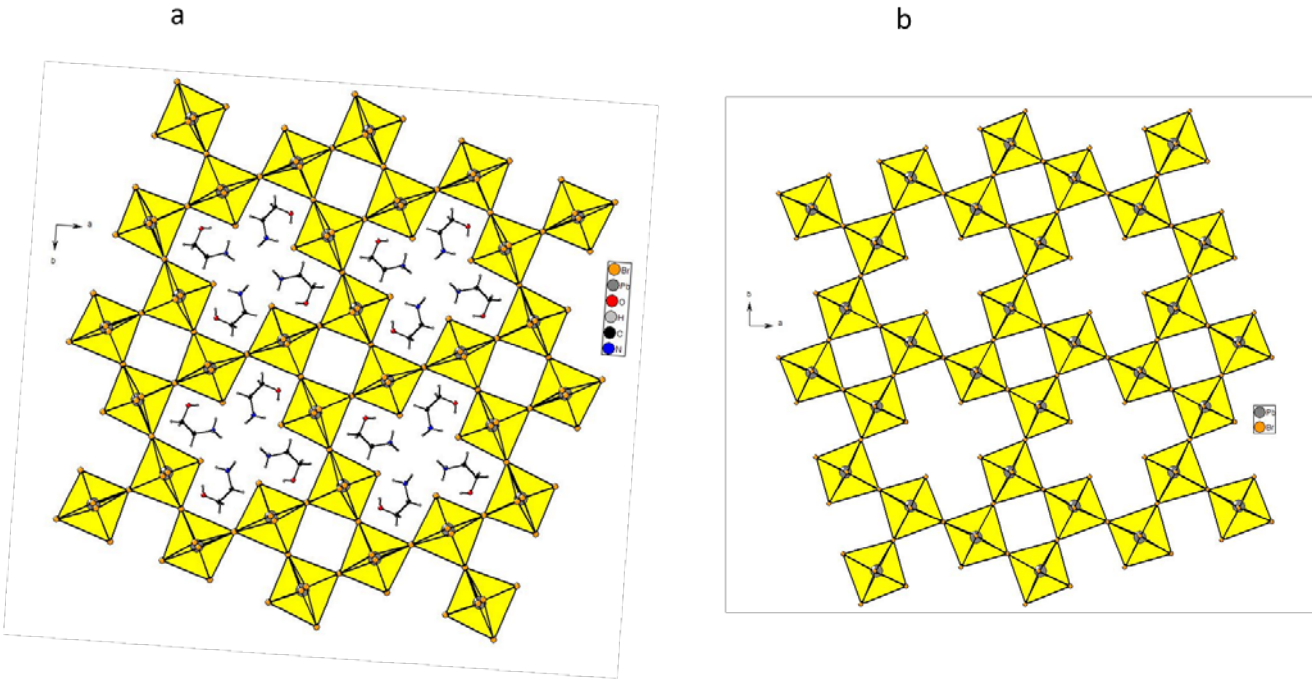
d-FAPbBr

Empirical formula	C16 H32 Br14 N16 O8 Pb4
Formula weight	2683.89
Temperature	298(2) K
Wavelength	1.54184 A
Crystal system, space group	Tetragonal, P 4/m
Unit cell dimensions	a = 13.6346(3) A alpha = 90 deg.
	b = 13.6346(3) A beta = 90 deg.
	c = 5.9622(2) A gamma = 90 deg.
Volume	1108.39(6) A^3
Z, Calculated density	1, 4.021 Mg/m^3
Absorption coefficient	46.433 mm^-1
F(000)	1192
Theta range for data collection	3.241 to 72.742 deg.
Limiting indices	-13<=h<=13, -12<=k<=16, -7<=l<=6
Reflections collected / unique	2100 / 1181 [R(int) = 0.0307]
Completeness to theta = 67.684	99.5 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	1181 / 0 / 13
Goodness-of-fit on F^2	3.133
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0891, wR2 = 0.2510
R indices (all data)	R1 = 0.090, wR2 = 0.2630
Largest diff. peak and hole	9.967 and -7.728 e.A^-3

d-GuaPbBr

Empirical formula	C10 H48 Br14 N6 O4 Pb4
Formula weight	446.33
Temperature	293(2) K
Wavelength	1.54184 A
Crystal system, space group	Tetragonal, P -4
Unit cell dimensions	a = 13.7555(4) A alpha = 90 deg.
	b = 13.7555(4) A beta = 90 deg.
	c = 5.9617(3) A gamma = 90 deg.
Volume	1128.04(9) A^3
Z, Calculated density	1, 3.285 Mg/m^3
Absorption coefficient	43.244 mm^-1
F(000)	960
Theta range for data collection	3.213 to 75.467 deg.
Limiting indices	-12<=h<=15, -17<=k<=7, -7<=l<=5
Reflections collected / unique	2311 / 1783 [R(int) = 0.0285]
Completeness to theta = 67.684	99.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	1783 / 0 / 68
Goodness-of-fit on F^2	1.118
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0856, wR2 = 0.2618
R indices (all data)	R1 = 0.0918, wR2 = 0.2792
Absolute structure parameter	0.48(4)
Largest diff. peak and hole	3.949 and -2.912 e.A^-3

Annexe 3.7 : Projection selon l'axe c de la structure d-FAPbBr(a) et d-GuaPbBr(b)



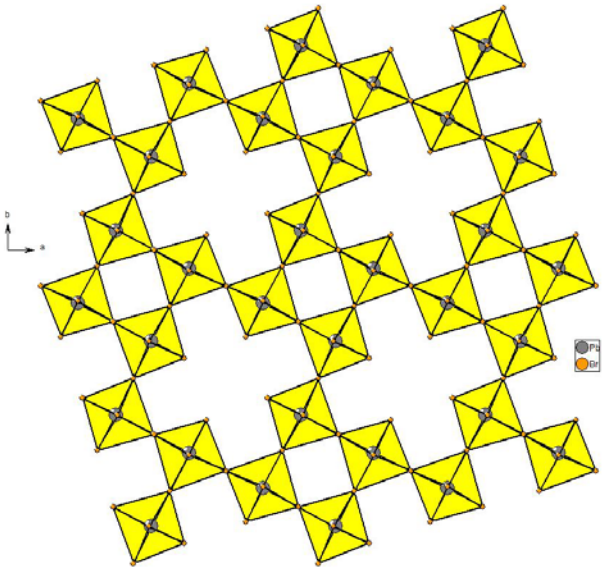
Annexe 3.8 : Mailles cristallines des phases d-APbBr (A=Ac$^+$,TA$^+$,Cs$^+$)

d-CsPbBr : a=b=13.8301Å,c=6.0147Å V=1150,4Å^3;α=β=γ=90° ; quadratique

d-AcPbBr : a=b=13.9472Å,c=6.0538Å V=1177,6Å^3;α=β=γ=90° ; quadratique

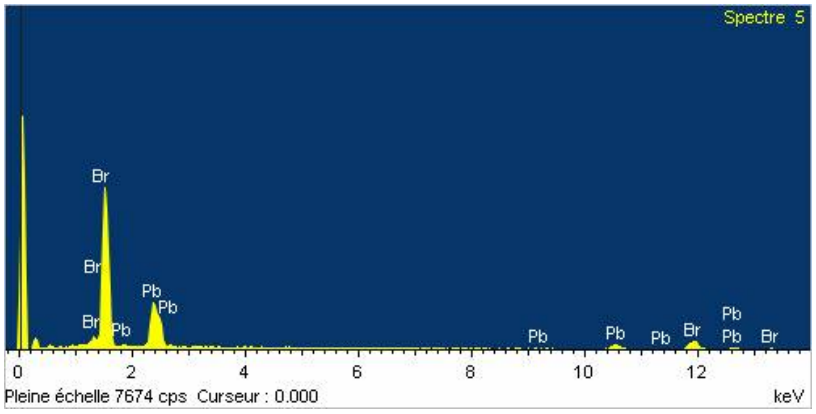
d-TAPbBr : a=b=13.8366Å,c=6.0189Å V=1152,6Å^3;α=β=γ=90° ; quadratique

Annexe 3.9 : Projection suivant c de la stuture d-TEAPbBr



Annexe 3.10 : microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX) du

d-*(MA, HEA)* $_{1+x}$ *[Pb*$_{1-x}$*Br*$_{3-x}$*]*



Br / Pb = 3.35 ;*(MA, HEA)*$_{1.15}$*[Pb*$_{0.85}$*Br*$_{2.85}$*]*

Annexe 3.11 : Données cristallographiques de (A)$_2$[(HEA)$_2$Pb$_2$Br$_8$](A=FA ou Gua)

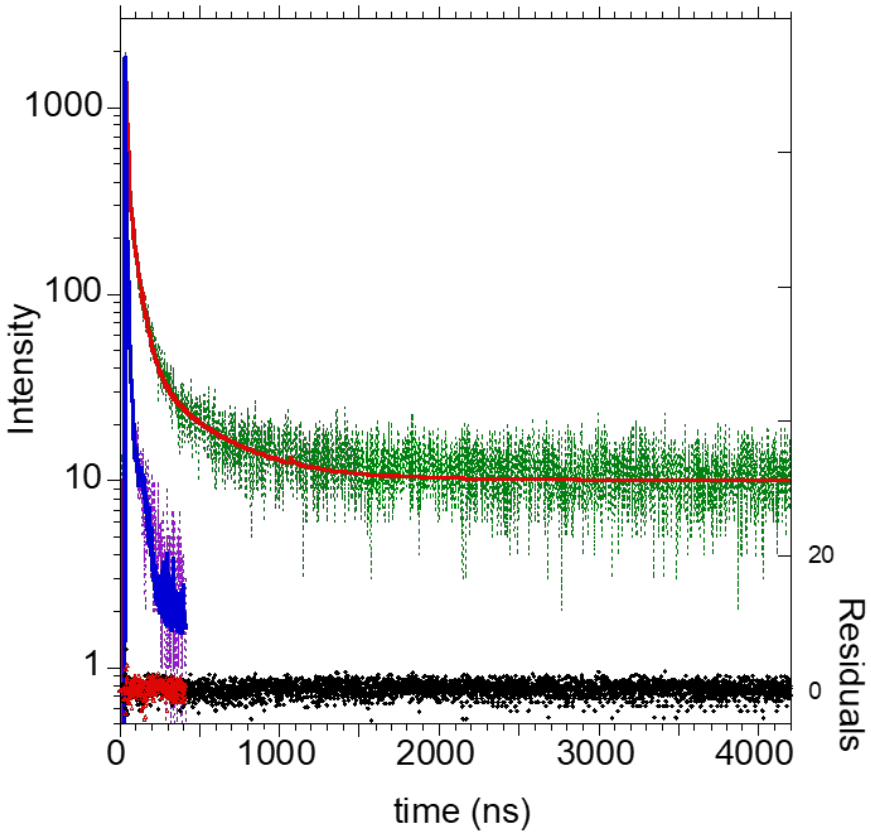
(FA)$_2$[(HEA)$_2$Pb$_2$Br$_8$]

Empirical formula	C6 H26 Br8 N6 O2 Pb2
Formula weight	1267.99
Temperature	149.9(4) K
Wavelength	1.54184 A
Crystal system, space group	Monoclinic, P 2/n
Unit cell dimensions	a = 8.5511(3) A alpha = 90 deg.
	b = 13.1578(5) A beta = 93.163(3) deg.
	c = 11.9963(5) A gamma = 90 deg.
Volume	1347.69(9) A^3
Z, Calculated density	2, 3.125 Mg/m^3
Absorption coefficient	38.021 mm^-1
F (000)	1128
Crystal size	0.177 x 0.076 x 0.033 mm
Theta range for data collection	3.359 to 76.418 deg.
Limiting indices	-10<=h<=10, -14<=k<=16, -14<=l<=11
Reflections collected / unique	6910 / 2754 [R(int) = 0.0538]
Completeness to theta = 75.000	98.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.35113
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	2754 / 0 / 132
Goodness-of-fit on F^2	1.130
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0528, wR2 = 0.1574 [2495 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0576, wR2 = 0.1627
Largest diff. peak and hole	5.745 and -1.986 e.A^-3

$(Gua)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$

Empirical formula	C4 H18 Br8 N3 O2 Pb2
Formula weight	446.33
Temperature	293(2) K
Wavelength	1.54184 A
Crystal system, space group	Tetragonal, P -4
Unit cell dimensions	a = 13.7555(4) A alpha = 90 deg.
	b = 13.7555(4) A beta = 90 deg.
	c = 5.9617(3) A gamma = 90 deg.
Volume	1128.04(9) A^3
Z, Calculated density	2, 3.285 Mg/m^3
Absorption coefficient	43.244 mm^-1
F(000)	960
Theta range for data collection	3.213 to 75.467 deg.
Limiting indices	-12<=h<=15, -17<=k<=7, -7<=l<=5
Reflections collected / unique	2311 / 1783 [R(int) = 0.0285]
Completeness to theta = 67.684	99.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	1783 / 0 / 68
Goodness-of-fit on F^2	1.118
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0856, wR2 = 0.2618
R indices (all data)	R1 = 0.0918, wR2 = 0.2792
Absolute structure parameter	0.48(4)
Largest diff. peak and hole	3.949 and -2.912 e.A^-3

Annexe 3.12 : Le temps de vie de PL d'une poudre de **$(FA)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$** avant broyage (points verts, émission à 500 nm) et après (points roses, émission à 490 nm). Excitation à 407 nm.



Chapitre 4

Luminescence mécanochromique de composites « pérovskite hybride»

Chapitre 4 : Luminescence mécanochromique de composites « pérovskite hybride »

1 Introduction/rappels

Nous avons étudié au chapitre 2 des pérovskites hybrides bidimensionnelles monocouches (n=1), en utilisant les cations organiques de formule générale $HOOC(CH_2)_{n-1}NH_3^+$ [n = 3, 4, 5, 6] et les PHs $(CO_2H(CH_2)_{n-1}NH_3)_2PbBr_4$ [n = 3 (C3), 4 (C4), 5 (C5), 6 (C6)] ont été obtenues. Certains d'entre eux présentent une luminescence de type lumière blanche, avec des rendements quantiques de photoluminescence (PLQE) élevés, allant jusqu'à 15%.

Notre objectif initial était de synthétiser des PHs 2D (n=2) bromoplombate à partir de ces cations $HOOC(CH_2)_{n-1}NH_3^+$: $(HOOC(CH_2)_{n-1}NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2Br_7$ et de caractériser leurs propriétés de luminescence.

Avec le cation $HO_2C(CH_2)_3NH_3^+$, mais en substituant le brome par l'iode, la pérovskite hybride bidimensionnelle $(HO_2C(CH_2)_3NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2I_7$ avait été obtenue.[1] Le composé cristallise dans le groupe d'espace non centrosymétrique C2cb. La partie inorganique consiste en un réseau bicouche ordonnée d'octaèdres PbI_6 déformés, à partage de sommets incorporant les cations $CH_3NH_3^+$. Ces feuillets pérovskite sont séparés par des feuillets organiques constitués des cations $HO_2C(CH_2)_3NH_3^+$ (Figure 4.1).

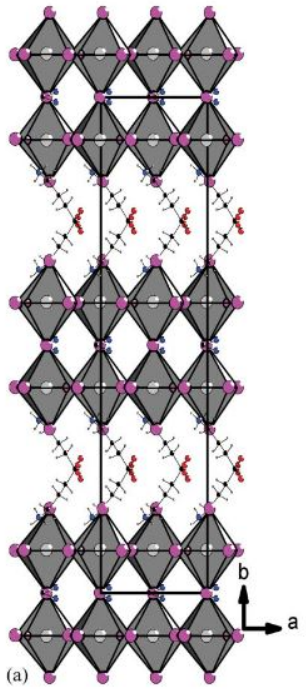


Figure 4. 1 : strucure crsiatlline de $(HO_2C(CH_2)_3NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2I_7$

Dans les mêmes conditions de synthèse de cristaux, la PH 2D (n=2) bromoplombate ne se forme pas : la mise en solution des réactifs conduit, après diffusion liquide-gaz, à un mélange de cristaux incolores de $(HO_2C(CH_2)_3NH_3)_2PbBr_4$ (C4) [2] et de cristaux orange de $CH_3NH_3PbBr_3$.[3]

Une synthèse rapide par précipitation conduit aussi à un mélange des deux phases (C4 et $MAPbBr_3$). Cependant, cet échantillon présente des propriétés très différentes de chacune des phases. C'est la raison pour laquelle nous appellerons cet échantillon un composite que l'on écrira C4/3D-MA. Nous verrons

---

[1] N. Mercier, *CrystEngComm* **2005**, *7*, 429-432.

[2] M. D. Smith, A. Jaffe, E. R. Dohner, A. M. Lindenberg and H. I. Karunadasa, *Chemical science* **2017**, *8*, 4497-4504.

[3] J. M. Kadro in *From Single-Crystals to High-Throughput*, EPFL, **2018**.

tout d'abord qu'il présente une luminescence orange alors que C4 donne une luminescence blanche, et $MAPbBr_3$ ne luminesce pas(avec une longueur d'onde λ=360nm). Nous verrons aussi que ce composite présente un effet mécano-chromique luminescent : lorsqu'on écrase facilement (avec une spatule) la poudre, la luminescence passe d'orange à vert très prononcé sans que la couleur de notre composé à la lumière ordinaire (ambiante) change. Dans la suite, la synthèse et les caractérisations de ce composite, ainsi que ses propriétés de luminescence et de luminescence mécano-chromiques sont présentées.

- **Rappel**. Nous rappelons ici que les pérovskites 2D et 3D présentent des propriétés optiques spécifiques liées à leur structure et leur nature bidimensionnelle et tridimensionnelle.

Les pérovskites 3D présentent des énergies d'excitons relativement faibles, ce qui entraîne de faibles taux de recombinaison radiative. Par exemple, les poudres cristallisées de $MAPbBr_3$ ou de $FAPbBr_3$ émettent faiblement. Afin d'obtenir des pérovskites 3D émissifs, une stratégie a consisté à confiner les porteurs de charge dans l'espace, et ceci a été réalisé en réalisant des nano cristaux ou quantum dots (QD). Les nanocristaux pérovskites à base d'halogénure de plomb $APbX_3$ sont notamment caractérisés par une émission étroite dans le domaine du visible avec une largeur à mi-hauteur inférieure à 100 meV/20 nm dans le vert à 530 nm ($MAPbBr_3$).[4] De plus ils présentent un rendement quantique élevé allant de 50% ($CsPbCl_3$)[5] et jusqu'à 100% ($CsPbBr_3$, $MAPbBr_3$).[6] [7] La figure 4.2a montre les spectres d'absorption et d'émission de QD-$MAPbBr_3$ sous forme des films minces. On peut observer que ces films présentent une PL centré à 530 nm. L'encadré de la figure 4.2a est une image de nan cristaux de $MAPbBr_3$ en suspension. Nous avions indiqué au chapitre 2 que le film mince de $(FA)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$ se décomposait à l'air après une vingtaine de jour en $FAPBBr_3$.[8] La Figure 4.2b montre les spectres d'absorbance, PL et PLE du film montrant en particulier l'émission à 530 nm.

---

[4] J. Shamsi, A. S. Urban, M. Imran, L. De Trizio and L. Manna, *Chemical Reviews* **2019**, *119*, 3296-3348.

[5] G. Nedelcu, L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, M. J. Grotevent and M. V. Kovalenko, *Nano Letters* **2015**, *15*, 5635-5640.

[6] N. R. E. L. B. R.-C. E. National Renewable Energy Laboratory in *Accessed 17 December 2018.https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/pv-efficiency-chart.20181214.pdf., Vol.* **2019**.

[7] D. Chen and X. Chen, *Journal of Materials Chemistry C* **2019**, *7*, 1413-1446.

[8] M. Ben Haj Salah, N. Mercier, M. Allain, N. Zouari, U. Giovanella and C. Botta, *European Journal of Inorganic Chemistry https://doi.org/10.1002/ejic.201900779.*

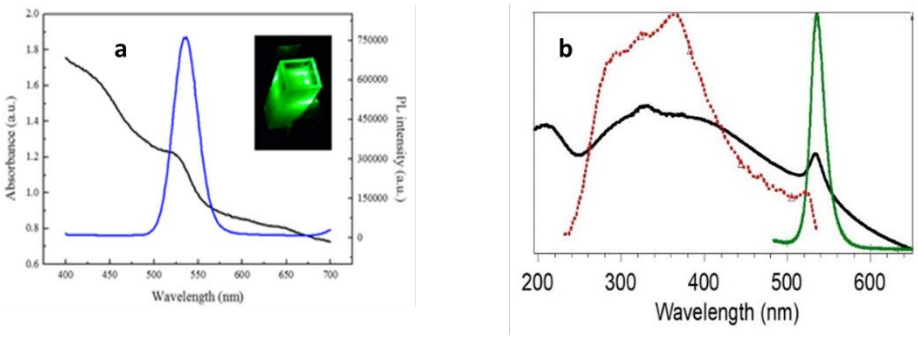


Figure 4. 2 : (a) Absorbance (noir), et PL (bleu) d'un film de nanocristaux de $MAPbBr_3$, et photo d'une suspension sous lumière UV [4]; (b) Absorbance (noir), et PL (vert) et PLE (rouge) d'un film de $FAPbBr_3$.

Les pérovskites 2D, en raison d'énergies de liaison élevées des excitons (dans la gamme de 100 à 300 meV), liées aux effets de confinement quantique et diélectrique, donnent lieu le plus souvent à une émission étroite à la température ambiante, la longueur d'onde d'émission pouvant être modifiée en fonction de la nature de l'halogène. Ils peuvent également émettre une émission bande large (« lumière blanche ») [9] en raison d'un phénomène d'excitons auto-piégés, lié à la souplesse et aux distorsions du réseau inorganique. C'est le cas de $(HO_2C(CH_2)_3NH_3)_2PbBr_4$ (C4) qui a été décrit au chapitre 2. Nous redonnons ici les spectres PL/PLE et de phosphorescence de ce composé (Figure 4.3) que l'on pourra comparer facilement aux spectres obtenus dans le cas des composites C4/3D-MA.

[9] M. D. Smith, B. A. Connor and H. I. Karunadasa, *Chemical Reviews* **2019**, *119*, 3104-3139.

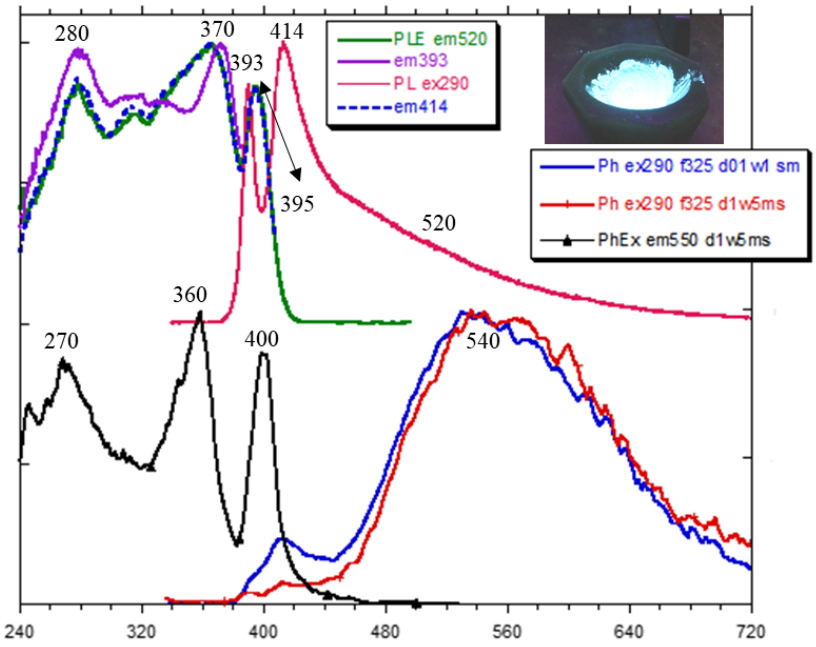


Figure 4. 3 : Spectres PLE et PL (en haut) et spectres de phosphorescence et d'excitation de phosphorescence (en bas) du composé C4 à température ambiante (RT); Encadré : photographie d'une poudre de C4 sous UV.

On rappelle que le spectre d'émission (PL, excitation à 290 nm) présente un premier pic à 393 nm dans l'UV, et un deuxième pic présentant un maximum à 414 nm et une traine (bande large) s'étalant jusqu'à 600 nm. Les spectres PLE qui ont été enregistrés pour des émissions à 393 nm et 414 nm (pics principaux) et à 520 nm correspondant au milieu de la bande large, ont des profils comparables. La Figure 4.3 (bas) montre des spectres de phosphorescence (Ph) à RT de C4 (excitation à 290 nm). L'émission principale est une bande large centrée à 550 nm. L'étude du sel $(HO_2C(CH_2)_3NH_3)Br$ montre également une phosphorescence comparable, indiquant que la partie organique est responsable de la phosphorescence observée pour le composé C4. Cependant dans ce composé C4, il apparait également que la contribution de la phosphorescence de la partie organique à l'émission de lumière blanche est négligeable.

2 Synthèse et caractérisations du composite C4/3D-MA

2.1 Synthèse

Les échantillons ont été préparés par précipitation. Deux stœchiométries différentes ont été essayées. Une première avec 2 équivalents de $HO_2C(CH_2)_3NH_2$, 1 équivalent de MABr et 2 équivalents de $PbBr_2$ (stœchiométrie 2-1-2) et une seconde 2-2-3. La première correspond formellement à la formule brute de la pérovskite bicouche $((HO_2C(CH_2)_3NH_3)_2(MA)Pb_2Br_7$ et la seconde à la formule de la pérovskite tricouche $((HO_2C(CH_2)_3NH_3)_2(MA)_2Pb_3Br_{10}$. Les réactifs sont dissous dans du HBr concentré et le contre-solvant qui provoque la précipitation est l'acétate d'éthyle. Un solide orange est récupéré et analysé par diffraction X et RMN du solide (voir ci-dessous). Il s'avèrera que le produit récupéré est un

mélange de phases, ou composite, constitué de $(HO_2C(CH_2)_3NH_3)_2PbBr_4$ (C4) et de $CH_3NH_3PbBr_3$. L'analyse chimique (C, O, N, H) montre que la stœchiométrie des deux phases solides correspond à la stœchiométrie en solution. Ainsi, pour la stœchiométrie « 2-1-2 », le mélange de 1 $(HO_2C(CH_2)_3NH_3)_2PbBr_4$ pour 1 $CH_3NH_3PbBr_3$ est attendu. Cela conduite à des % massique en C, O, N et H de 6.99, 2.28, 3.26 et 1.74, respectivement, qui peuvent être comparés aux valeurs expérimentales : 6.47, 2.33, 3.22, et 1.66, respectivement.

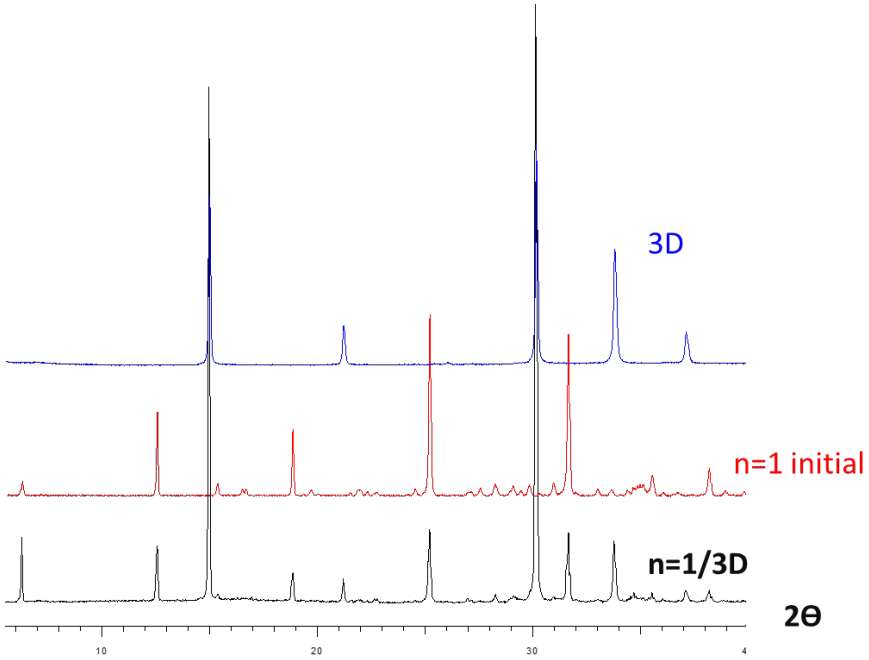


Figure 4. 4 : Diffraction des rayons X sur poudre de la phase $MAPbBr_3$(bleu), de la phase 2D C4 (rouge) et du composite C4/3D-MA (noir) montrant que ce dernier est le mélange des deux autres phases.

2.2 Caractérisations DRX et RMN du solide

La diffraction des rayons X sur poudre des produits précipités montre bien qu'il s'agit d'un mélange de deux solides connus : $(MA)PbBr_3$ et $(HO_2C(CH_2)_3NH_3)_2PbBr_4$ (C4) (voir Figure 4.4). En particulier, aucune raie supplémentaire, qui pourrait indiquer la présence de la pérovskite bicouche par exemple, est présente sur le diffractogramme.

RMN du solide. Selon les DRX, le composite C4/3D-MA est la somme des deux phases $(HO_2C(CH_2)_3NH_3)_2PbBr_4$ et $CH_3NH_3PbBr_3$. Cependant, une faible quantité d'impureté, comme la perovskite bicouche, pourrait ne pas être détectée. Nous avons donc également caractérisé par RMN ^{1}H,^{13}C et ^{207}Pb à l'état solide, les composés témoin $MAPbBr_3$ et C4 ainsi que le composite C4/3D-MA. Ces mesures RMN ont été réalisées par Jens Dittmer à l'institut IMMM au Mans

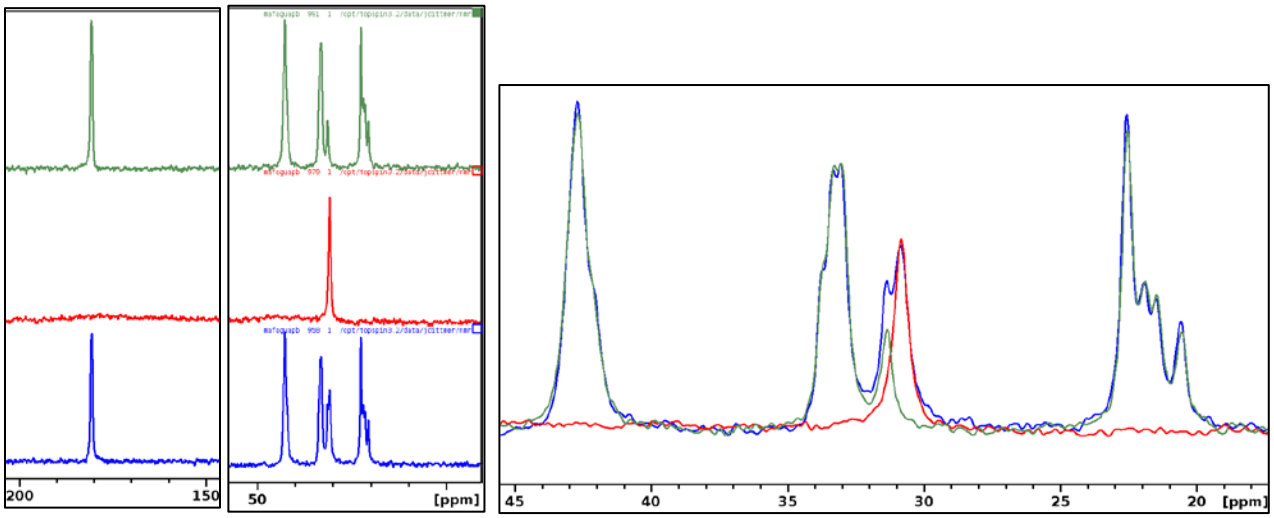


Figure 4. 5 : Spectre d'excitation directe ^{13}C de composite n=1/3D (bleu), «3D» (rouge) et «n = 1» (vert): spectres séparés (gauche) et superposés (droite, gamme 0-45 ppm).

Le spectre de la pérovskite monocouche (en vert, Figure 4.5) est constitué de quatre signaux principaux, l'un associé au carbonyle vers 180 ppm, les trois autres associés aux carbones aliphatiques dans la gamme 20-50 ppm. Cependant, les signaux aliphatiques montrent des sous-structures, ce qui peut être certainement relié à la présence de plusieurs molécules indépendantes dans la structure cristalline. Le spectre de l'échantillon C4/3D-MA reproduit exactement les caractéristiques des deux phases, indiquant qu'il se compose bien de ces deux phases distinctes (voir superposition, Figure 4.5). Une insertion d'un des cations dans l'autre structure (par exemple MA^+ dans structure du C4 pourrait donner la bicouche) aurait été reflétée par des signaux supplémentaires.

3 Propriétés de luminescence et MCL du composite C4/3D-MA

Nous avons vu que le composite pouvait être préparé par précipitation à partir des réactifs en solution. Le composite peut également être obtenu à l'état solide : un mélange des poudres présentes dans un ependorf pendant quelques dizaines de secondes conduit à un solide orange qui présente une luminescence orange sous irradiation UV (Figure 4.6), et subit un également un changement de luminescence quand il est soumis à une contrainte. Ceci lève l'ambigüité d'une possible impureté ou dopage des phases obtenues par précipitation.

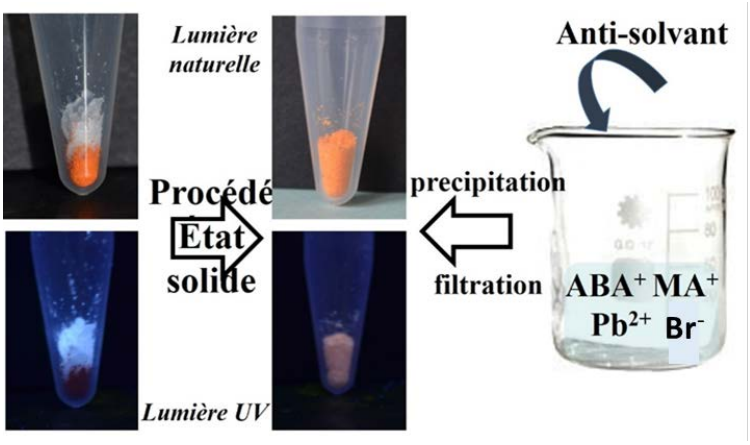


Figure 4. 6 : Représentation du procédé "solution"($ABA^+ = HO_2C(CH_2)_3NH_3^+$) et du procédé "solide" qui conduit au composite C4/3D-MA. Photographies sous lumière naturelle (le solide blanc est $(HO_2C(CH_2)_3NH_3)_2PbBr_4$, le solide orange est $MAPbBr_3$) et sous lumière UV.

3.1 PL et PLE du composite C4/3D-MA avant et après broyage

3.1.1 Luminescence avant broyage

La Figure 4.7 montre les spectres de PL, PLE (partie supérieure) et de phosphorescence (partie inférieure) du composite C4/3D-MA obtenu à partir du procédé en solution (réaction de précipitation) et du procédé à l'état solide.

On constate que le spectre d'émission de photoluminescence (PL) pour les deux échantillons est comparable et très différent du spectre d'émission de la phase seule C4 (voir Figure 4.3) : le pic principal à 414 nm présent dans le spectre de C4 a disparu, alors que la bande large centrée autour de 500 nm a été énormément réduite (une traine est toujours présente, avec même un pif faible à 440 nm dans le spectre de C4 obtenu par le procédé en solution). Par contre, on note que le pic fin à 390 nm est présent à la fois dans le spectre de C4 et celui du composite. Ce qui est nouveau dans le spectre du composite est la bande large dans le rouge avec un maximum autour de 570-580 nm. Les spectres d'excitations de photoluminescence (PLE) pour une émission à 570 nm et 390 nm présentent des profils comparables (pics principaux à 390 et 360 nm) et qui ressemblent au profil des PLE observé pour le C4 seul (Figure 4.3), même si une bande principale est à 360 nm, alors qu'elle est à 370 nm pour C4.

Les spectres de phosphorescence (Ph) présentés en bas de Figure 4.7 font apparaitre une bande large centrée à 570-580 nm (durée de vie dans la gamme 2-2.5 ms) qui se superpose parfaitement avec la bande large observée dans le spectre PL. Le spectre d'excitation correspondant présente un profil comparable au profil de l'excitation de luminescence (maximum à 360 et 390 nm), ce qui est différent de ce qui avait été observé pour le C4 seul (1ère raie décalée vers le rouge à 400 nm, Figure 4.3). Cette phosphorescence, également observé pour des sels de bromure du cation organique (C4-acide,Br), peut

être raisonnablement attribuée à la composante organique de la partie C4 du composite. Il semble donc que le mélange des deux phases, C4 et $MAPbBr_3$, et l'interface créée entre les deux composants a pour conséquence de supprimer l'émission de lumière blanche de type fluorescence (bande à 414 nm et bande large dans la gamme 400-600) et de favoriser une émission à temps de vie longue, de type phosphorescence, provenant des cations $HO_2C(CH_2)_3NH_3^+$.

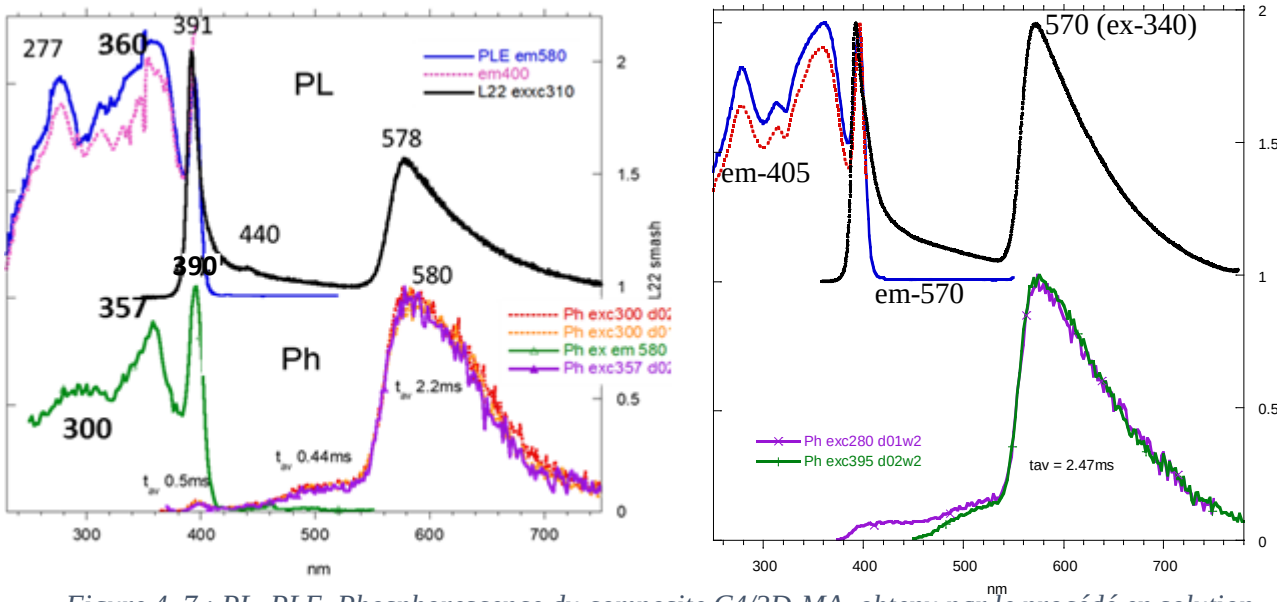


Figure 4. 7 : PL, PLE, Phosphorescence du composite C4/3D-MA obtenu par le procédé en solution (à gauhce) et par le procédé à l'état solide (à droite).

3.1.2 Luminescence après broyage

Une très légère pression appliquée sur la poudre cristallisée du composite, par exemple à l'aide d'une spatule, entraîne un changement de couleur d'émission rapide, de l'orange au vert. Une contrainte (broyage) prolongée accentue l'intensité de l'émission verte. Il faut tout de même noter que la sensibilité au changement est plus importante dans le cas du composite obtenu par le procédé en solution que par le procédé à l'état solide. Ce phénomène de luminescence mécanochromique est certainement lié à une modification des interactions moléculaires à l'interface entre les deux composants, C4 et $MAPbBr_3$ du composite.

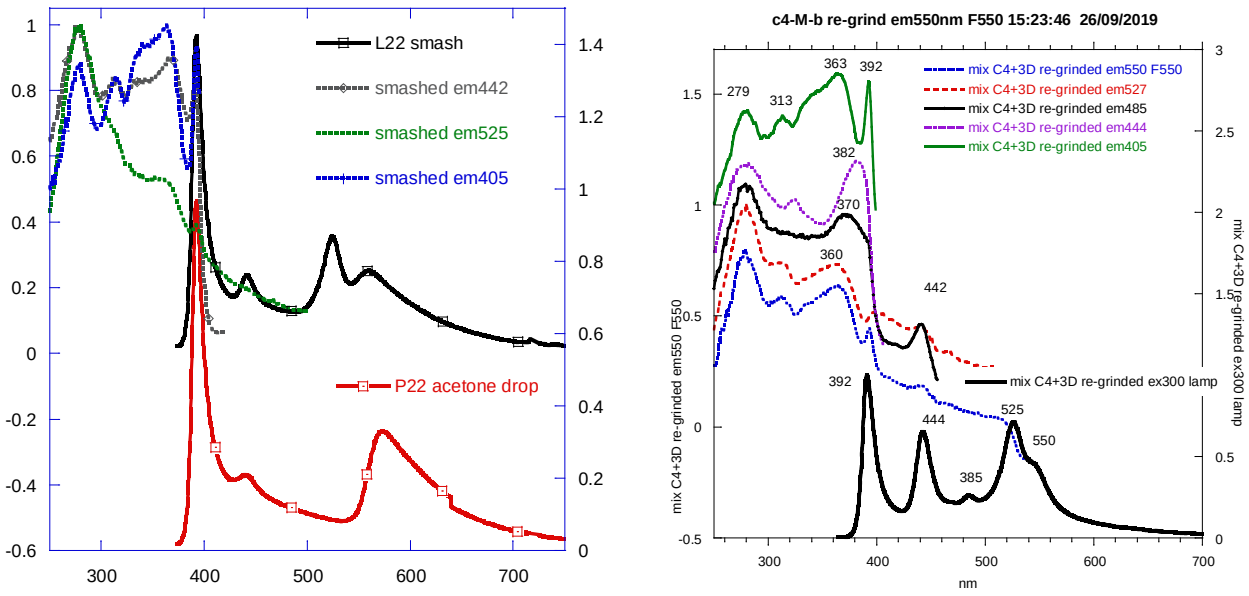


Figure 4. 8 : PL, PLE, Phosphorescence du composite C4/3D-MA après broyage, obtenu par le procédé en solution (à gauche – le spectre rouge est celui obtenu après ajout/évaporation d'acetone) et par le procédé à l'état solide (à droite).

La Figure 4.8 donne les spectres des échantillons écrasées ou broyés (spectre noir) pour les échantillons issus des deux procédés. Le spectre de luminescence d'un échantillon légèrement broyé (procédé solution) fait apparaitre plusieurs pics d'émission. Trois ont déjà été observés pour l'échantillon initial, à 390, 442 (mais plus intense ici) et 560 nm (bande large légèrement décalée vers le bleu par rapport la bande initiale à 570 nm). Le pic nouveau est celui observé à 525 nm responsable de la couleur verte, et typique de l'émission de $MAPbBr_3$. D'autre part, la croissance de cristaux dans ce système conduit à des cristaux qui s'interpénètrent comme on peut le voir ci-dessous (Figure 4.9). Le spectre de fluorescence est comparable à celui de la poudre de composite légèrement broyé, avec une bande à 400 nm, une bande à 530 nm et un épaulement vers le rouge. La photographie sous lumière UV montre clairement que la composante bleue provient des parties C4 et la composante verte provient de $MAPbBr_3$.

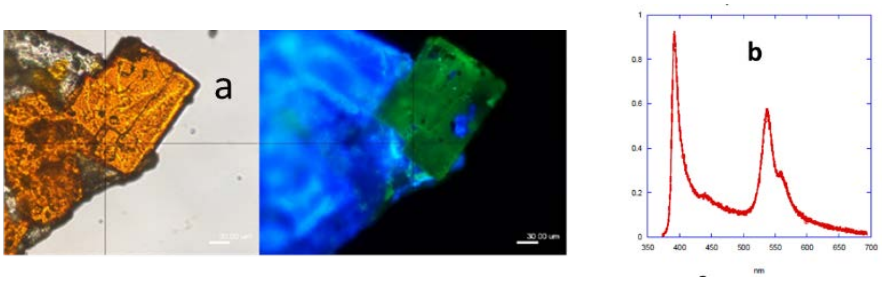


Figure 4. 9 : (a) Photographies en lumière naturelle (gauche) et sous UV (droite) de cristaux de C4 et $MAPbBr_3$ qui ont co-cristallisés; (b) Spectre PL des cristaux montrant un maximum à 400 et 530 nm avec un épaulement à 550 nm.

Le spectre d'excitation pour l'émission à 525 nm présente un profil différent des autres (PLE de l'émission à 442 et 405 nm), avec un maximum à 280 nm, et un épaulement à 360 nm. Il faut noter que le PLE de pérovskites $APbBr_3$ présente un PLE différent (voir Figure 4.2b). Cela suggère un chemin d'excitation différent. Il est possible qu'un transfert d'énergie de la composante C4 à la composante $MAPbBr_3$ se produise, provoquant l'émission de $MAPbBr_3$. Ce phénomène dit de "funneling" [10] est bien connu dans les systèmes appelés 2D-3D. Si une stratégie pour provoquer la luminescence de $MAPbBr_3$, non luminescent à l'état de bulk, est la préparation de QDs, comme déjà évoqué, une autre stratégie consiste en la préparation de films minces en présence d'un grand cation (A').[11] La conséquence est la formation de $MAPbBr_3$ et de phases pérovskites multicouches $(A')_2(MA)_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$. Le plus souvent, il s'agit de phases 2D à grand n. Des exemples avec n= 2 et n=3 sont connus (Figure 4.10).[12] A notre connaissance, il n'y a aucun exemple de mélange d'une phase monocouche (n=1) et phase 3D. Il faut aussi dire que ces systèmes 2D-3D sont toujours obtenus sous forme de films minces. Le principe de 'funneling' est illustré Figure 4.10 : après absorption dans l'UV, l'énergie est transféré du matériau à plus grand gap (n petit) vers le/les matériaux à plus petit gap (grand n), et donc jusqu'à la phase 3D ABX_3 (n infini). On peut voir Figure 4.10, d'après le spectre d'absorption que les phases n=1,2,3 sont majoritaires, alors que la luminescence provient essentiellement de la phase 3D (n=∞).

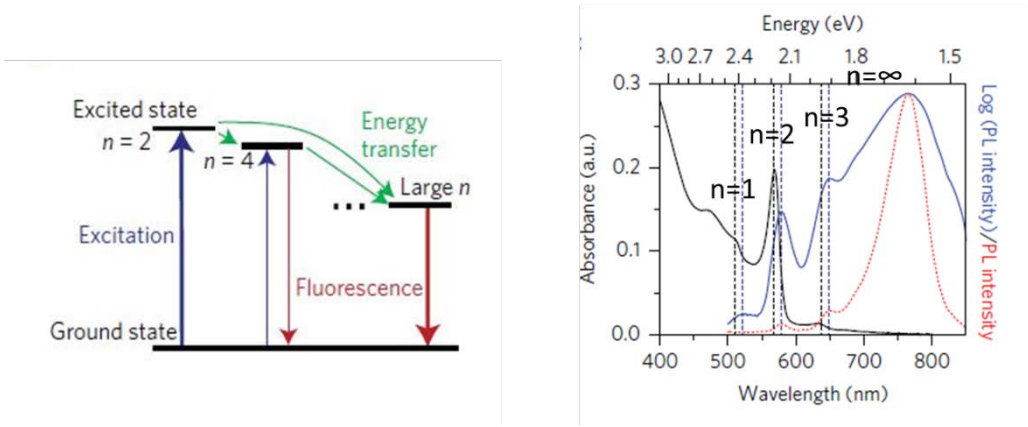


Figure 4. 10 : Transfert d'énergie (funelling effect) dans un système 2D-3D (gauche): exemple du système FA/Pb/I décrit,[11] droite: spectre d'absorbance (noir) et de PL (rouge).

---

[10] L. N. Quan, Y. Zhao, F. P. García de Arquer, R. Sabatini, G. Walters, O. Voznyy, R. Comin, Y. Li, J. Z. Fan, H. Tan, J. Pan, M. Yuan, O. M. Bakr, Z. Lu, D. H. Kim and E. H. Sargent, *Nano Letters* **2017**, *17*, 3701-3709.

[11] N. Wang, L. Cheng, R. Ge, S. Zhang, Y. Miao, W. Zou, C. Yi, Y. Sun, Y. Cao, R. Yang, Y. Wei, Q. Guo, Y. Ke, M. Yu, Y. Jin, Y. Liu, Q. Ding, D. Di, L. Yang, G. Xing, H. Tian, C. Jin, F. Gao, R. H. Friend, J. Wang and W. Huang, *Nature Photonics* **2016**, *10*, 699.

[12] X.-K. Liu and F. Gao, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9*, 2251-2258.

Pour le composite obtenu par le procédé à l'état solide, et après broyage, le spectre est un peu plus complexe, mais on retrouve la bande à 444 nm (plus forte ici), et les bandes à 392, 525 et 550. Il y a aussi une bande à 485 nm. L'épaulement à 550 nm doit venir de l'échantillon initial. On remarque que le pic fin à 392 nm est uniquement associé à l'émission à 392, et que les émissions à 444, 485 et 525 nm ont des excitations dans la gamme 360-380 nm et à 280 nm. Comme déjà évoqué l'émission à 525 nm provient très certainement de $MAPbBr_3$. Des études supplémentaires seront nécessaires pour mieux comprendre cette émission multi-bandes, et les transferts d'énergie potentiels qui ont permis la luminescence de $MAPbBr_3$, qui, on le rappelle, ne luminesce pas en bulk, seul.

3.2 Effet mécano-chromique luminescent (MCL) / réversibilité

3.2.1 Effet MCL

Les composés à propriété MCL sont des matériaux intelligents dont la couleur d'émission change lorsqu'une force mécanique telle que le broyage est appliqué. Certains de ces matériaux peuvent également retrouver leur émission initiale lors de l'exposition à des vapeurs ou par effet de chauffage. La plupart des matériaux MCL sont des composés organiques de type AIE [13] (Aggregation Induced Emission), principalement des dérivés du pyrène [14] [15] et de l'anthracène [16] [17] dont les changements d'émission sont généralement accompagnés d'une amorphisation de l'échantillon, due à leur flexibilité conformationnelle et à des modifications faciles des interactions intermoléculaires faibles (pi – pi, liaison hydrogène). Des matériaux de type complexes métallique, ou polymère de coordination, en particulier avec les métaux Au, Ag, Ir, mais aussi Bi et Pb sont également connus pour avoir des propriétés MCL, qui est également attribué à des déformations des polyèdre de coordination du métal provoquées par la contrainte extérieure.[18] Dans le cas du composite étudié ici, il semble que tout soit dans l'interface entre les deux composants de ce composite. Interface qui tout d'abord permettrait la phosphorescence des cations organiques (dans l'orange), et qui permettrait après broyage, via un probable transfert d'énergie de la partie 2D vers la partie $MAPbBr_3$, et la luminescence de ce dernier.

---

[13] C. Botta, S. Benedini, L. Carlucci, A. Forni, D. Marinotto, A. Nitti, D. Pasini, S. Righetto and E. Cariati, *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4*, 2979-2989.

[14] Y. Sagara, T. Mutai, I. Yoshikawa and K. Araki, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 1520-1521.

[15] Y. Sagara, T. Komatsu, T. Ueno, K. Hanaoka, T. Kato and T. Nagano, *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 5277-5284.

[16] Y. Dong, B. Xu, J. Zhang, X. Tan, L. Wang, J. Chen, H. Lv, S. Wen, B. Li, L. Ye, B. Zou and W. Tian, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 10782-10785.

[17] L. Bu, M. Sun, D. Zhang, W. Liu, Y. Wang, M. Zheng, S. Xue and W. Yang, *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1*, 2028-2035.

[18] O. Toma, M. Allain, F. Meinardi, A. Forni, C. Botta and N. Mercier, *Angewandte Chemie* **2016**, *128*, 8130-8134.

L'effet MCL est illustrée à la Figure 4-11. Une poudre de composite émet une luminescence orange pale. Après application d'une contrainte à l'aide d'une spatule, une lumière verte forte est émise (Figure 4.11a. Le phénomène est très sensible. Pour l'illustrer, on voit Figure 4.11b qu'un crayon muni d'une mine «$MAPbBr_3$» peut écrire facilement sur une feuille une fois plongé dans une encre «C4(n=1) ». Très peu de produit est nécessaire pour avoir une luminescence verte forte, comme en atteste la photographie en lumière naturelle.

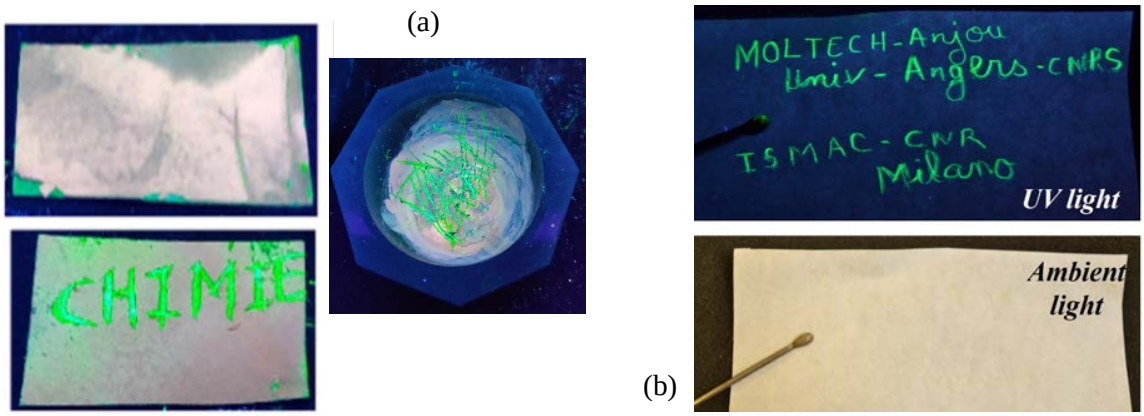


Figure 4.11: (a) Photographies sous lumière UV d'une poudre de composite C4/3D-MA avant (haut gauche) et après (bas gauche et droite) écriture; (b) Photographies sous UV et sous lumière du jour d'un papier filtre sur lequel un texte est écrit à partir du composite C4/3D-MA.

3.2.2 Réversibilté

Le processus de changement de couleur d'émission est réversible. Alors qu'une contrainte sur l'échantillon permet le changement de couleur d'émission, de l'orange au vert, quelques gouttes de solvant acétone appliquées sur la poudre cristallisée permettent de retrouver la luminescence orange une fois le solvant évaporé. Le processus réversible peut être répété plusieurs fois comme le montre la Figure 4.12. Les spectres ont été enregistrés sur un même échantillon. Le broyage se fait dans un mortier. La poudre broyée, après enregistrement, est remis dans le mortier dans lequel on va également mettre quelques gouttes d'acétone. On constate, au fur à mesure des cycles une baisse globale des intensités émises. On peut également constater que l'échantillon broyé fait apparaitre une raie principale d'émission vers 540 nm, comme attendu, mais aussi une raie vers 475 nm (raie déjà vue pour un échantillon broyé, Figure 4.9b), alors qu'il ne présente pas de raie à 444 nm comme observé pour les échantillons moins broyés (études précédentes).

Quatre solvants avaient été testé pour la réversibilité: l'acétone, l'éthanol, l'éther diéthylique et l'acétate d'éthyle. Seule l'acétone permet la réversibilité du phénomène. D'autre part, des vapeurs d'acétone permettent aussi la réversibilité au bout de un à deux jours.

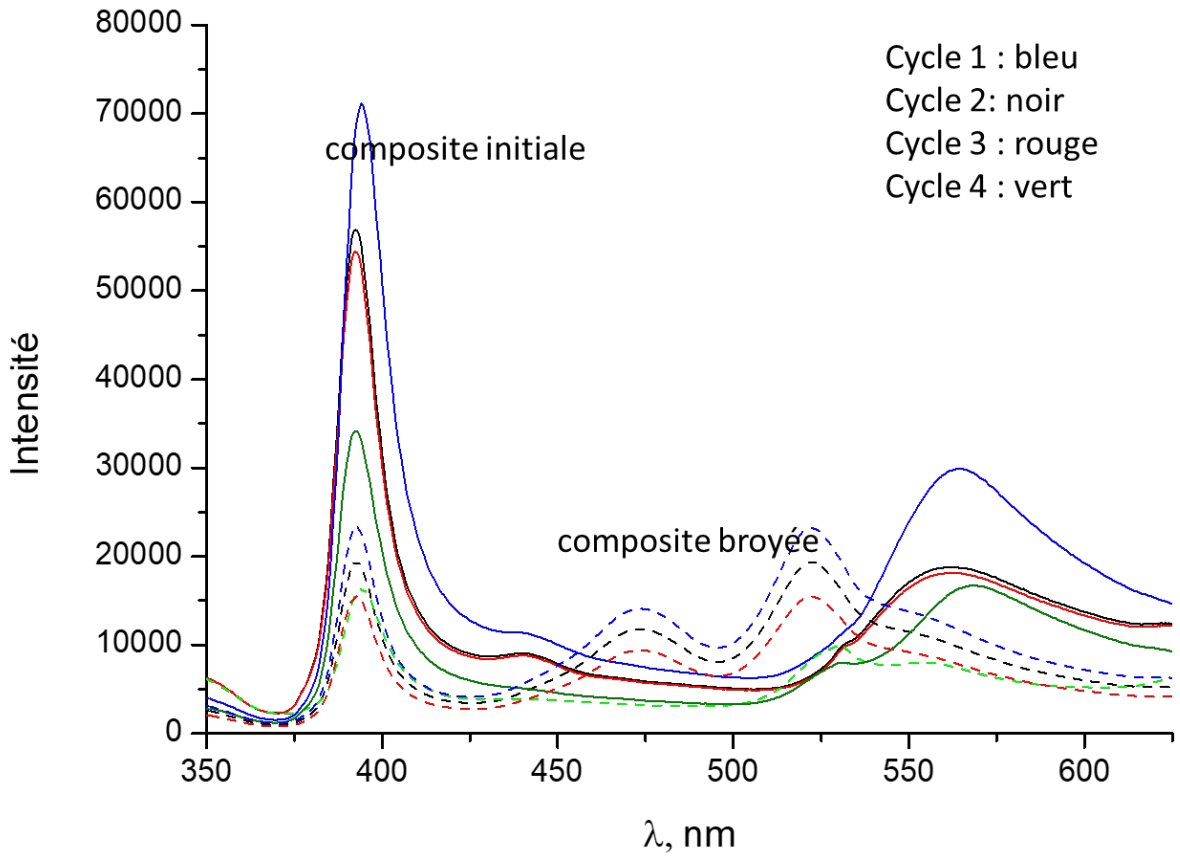


Figure 4. 12 : Spectres de PL du composite C4/3D-MA broyé et après l'ajout d'acétone, et ce pour quatre cycles.

On a également testé l'effet de la température qui est connu pour être un paramètre courant permettant le retour à l'état initial dans les matériaux MCL. Un premier test sur un banc Köfler a montré qu'il n'y avait pas de réversibilité (perte de luminescence vers 140°C et décomposition de notre compose). Le placement dans un four pendant une durée plus longue n'a pas permis également le retour à l'état initial. Une DSC a été effectuée avant et après broyage de notre solide et ne révèle pas de changement dans la gamme 20-130°C. Un pic faible révélant une réaction endothermique (peut être un changement de phase dans le compose C4) est observé à 80°C sur les deux graphes (Figure 4.13).

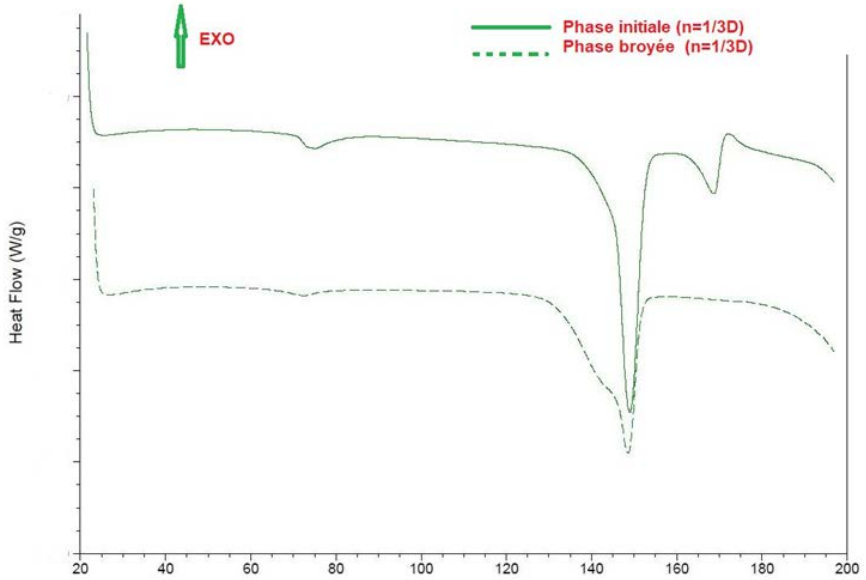


Figure 4. 13 : Analyse thermodifférentielle DSC du composite C4/3D-MA avant et après broyage

Nous avons également effectué des expériences de diffraction des rayons X par les poudres sur le composite initial, fortement broyé, puis après réversibilité (Figure 4.14). On voit clairement une amorphisation de l'échantillon après broyage (élargissement des raies), et une recristallisation impliquée par l'acétone (raie de forte intensité et fines).

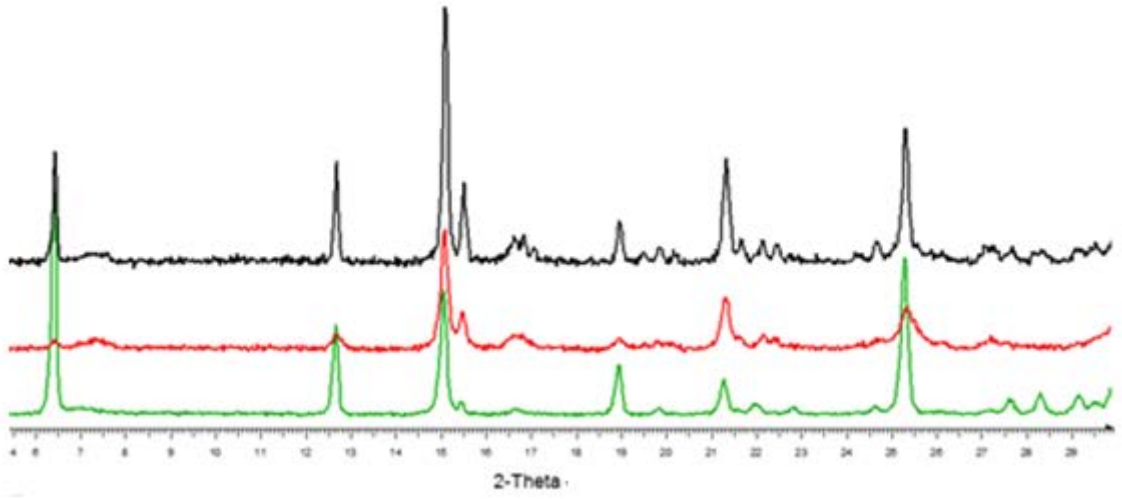


Figure 4. 14 : Diffraction des rayons X sur poudre du composite C4/3D-MA avant broyage (vert); après broyage fort (rouge) et après ajout/évaporation d'acétone (noir) .

3.3 Influence de différents paramètres

L'effet de luminescence mécano-chromique est observable sur le mélange du composé 3D $(MA)PbBr_3$ et de la pérovskite hybride monocouche $(C_4\text{-acide})_2PbBr_4$. Que se passerait-il si on changeait des paramètres de ce système, c'est à dire si on substituait les cations MA^+ ou $HO_2C(CH_2)_3NH_3^+$ par

d'autres cations organiques, Pb^{2+} par Sn^{2+}, Br^- par un autre halogénure ..? Sont reportées ci-dessous les études préliminaires qualitatives qui ont été effectuées.

Substitution du MA$^{\pm}$ par FA$^{\pm}$

Le premier paramètre modifié est le petit cation MA^+. Pour se faire, nous avons changé le méthyl-ammonium par du formamidinium ($H_2N\text{-}CH{=}NH_2^+$). Ce cation est différent mais assez proche de MA^+ en terme de taille. La précipitation a été faite dans les conditions usuelles (acide : HBr, contre-solvant : acétate d'éthyle). La diffraction des rayons X sur la poudre confirme la présence d'un mélange de la phase 3D $FAPbBr_3$ avec la phase C4: composite C4/3D-FA (Figure 4.15(a)). La poudre est légèrement plus foncée que le mélange initial, présentant toujours la luminescence orange (spectre PL comparable au PL du composite C4/3D-MA), avec l'effet mécano-chromique luminescent qui permet de passer à une émission verte (Figure 4.15(b)). Le changement du petit cation par un autre légèrement différent semble modifier la couleur du produit mais n'inhibe pas l'effet de luminescence mécano-chromique.

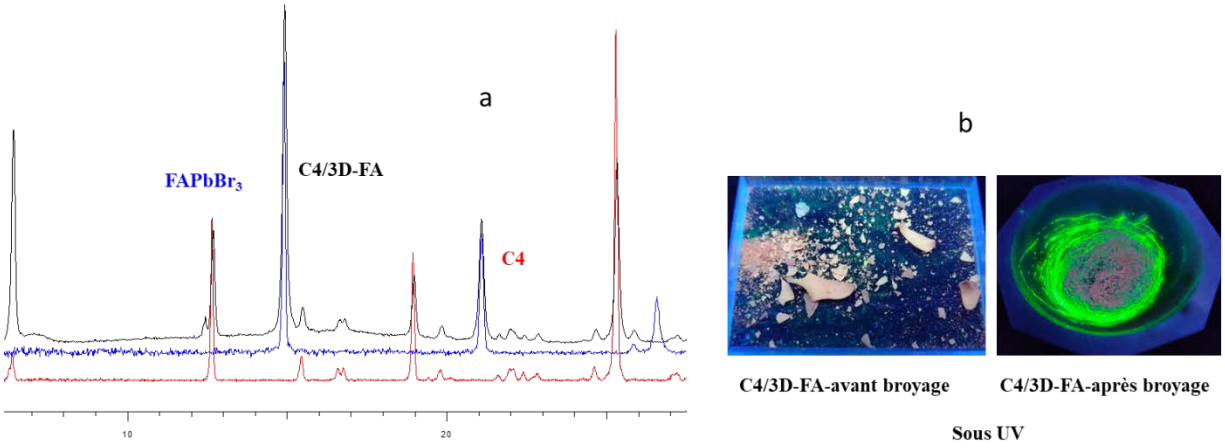


Figure 4. 15 : (a)Diffractogrammes des poudres de C4/3D-FA (noir), $FAPbBr_3$(bleu) et C4(rouge).(b) Photographies sous UV d'une poudre du C4/3D-FA avant et après broyage. (c) comparaison des couleurs des solides n=1/3D avec FA (gauche) et MA (droite).

Substitution de $HO_2C(CH_2)_3NH_3^{\pm}$ par $HO_2C(CH_2)_4NH_3^{\pm}$ ou $HO_2C(CH_2)_5NH_3^+$

Le second paramètre qui été modifié est le grand cation. Deux essais ont permis d'étudier cela. Un premier avec le cation $HO_2C(CH_2)_5NH_3^+$, le second avec le cation $HO_2C(CH_2)_4NH_3^+$, cations de formule $^+H_3N(CH_2)_{n-1}COOH$ avec n=5 ou 6. Après précipitation dans les mêmes conditions que pour le composite C4/3D-MA, les solides obtenus sont tous les deux oranges et les DRX montre qu'il s'agit de la somme de la phase 3D MAPbBr3 et de la PH monocouche C5 ou C6 (Figure 4.17(c)). Une différence notable a été mise en évidence lors du test de luminescence sous UV. Le solide C5/3D-MA ne luminesce pas contrairement au solide C6/3D-MA qui luminesce orange (Figure 4.16). Mais l'effet de luminescence mécano-chromique est toujours observable pour les deux phases.

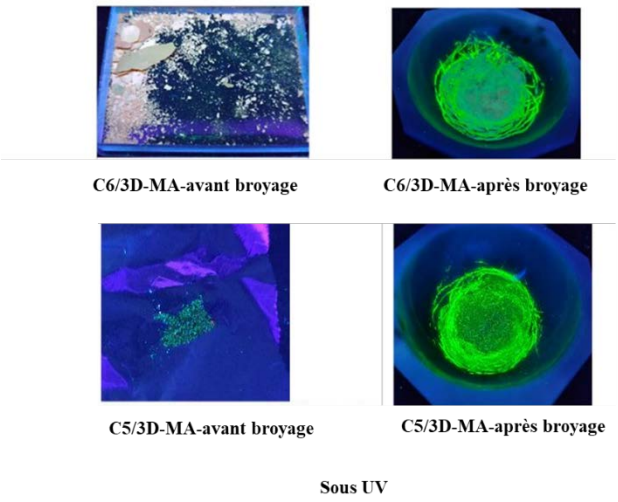


Figure 4. 16 : photos des poudres cristallisées des composites C6/3D-MA et C5/3D-MA avant et aprés broyage.

Ainsi avec C6/3D-MA on passe d'une luminescence orange à verte après écrasement et avec C5/3D-MA, on a une apparition de la luminescence verte lors d'un écrasement. La Figure 4.17(a) montre les spectres PL, PLE et Ph de la phase initiale C6/3D-MA et le spectre PL après broyage. On a toujours cette bande large centrée vers 570 nm, très certainement due à la phosphorescence des cations organiques, mais aussi la bande à 444 nm, ici assez forte. Après broyage, la bande principale, responsable de l'émission verte, est centrée à 550 nm (Figure 4.17(b)).

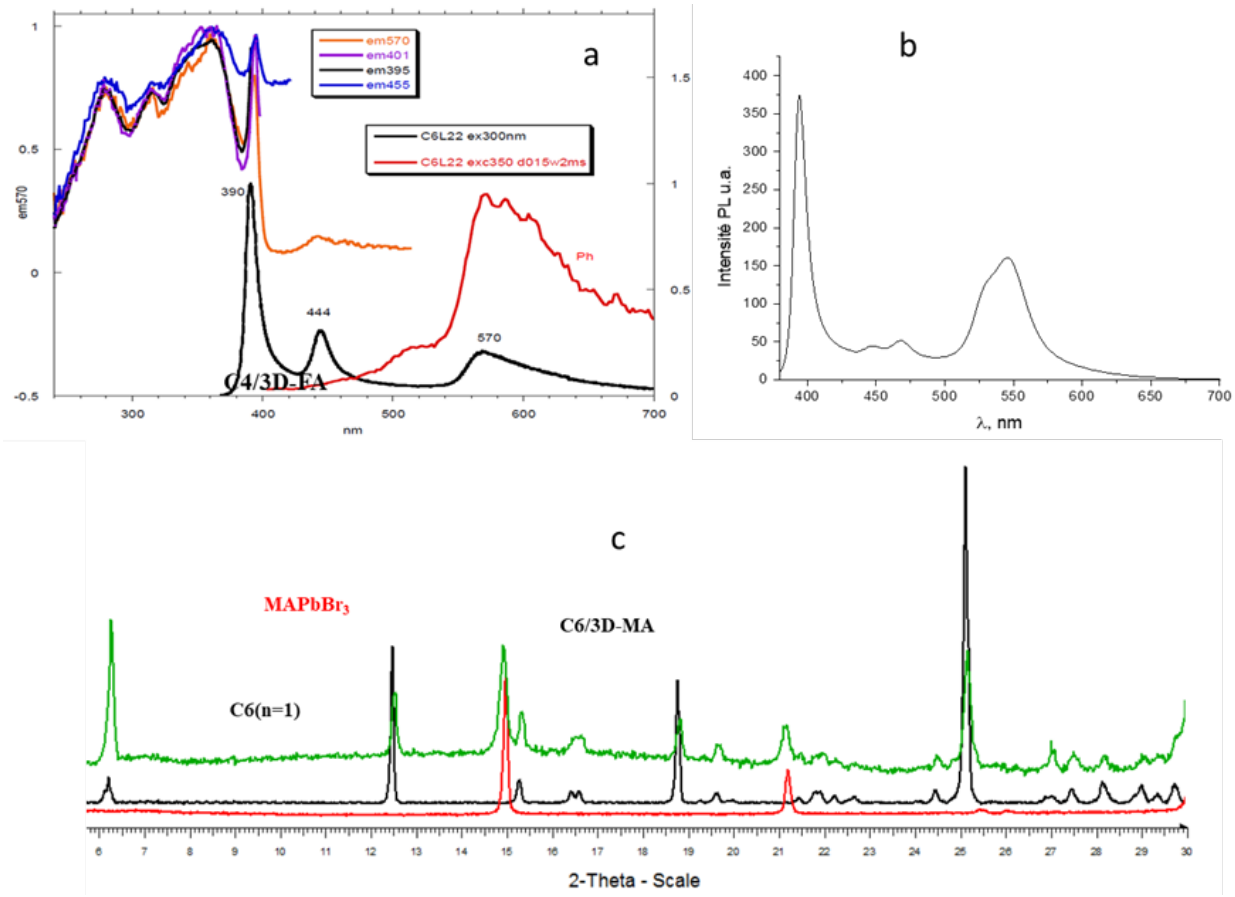


Figure 4. 17 : (a)PL (noir), PLE (spectres en haut) et Phosphorescence (rouge) du composite C6/3D-MA avant broyage, (b) PL du composite après broyage et (c) Diffractogrammes poudres de C6/3D-MA(vert),$MAPbBr_3$(rouge) et C6 (noir).

3.4 Conclusion

Il a été possible d'observer et d'étudier un phénomène inédit. Tout d'abord, on a pu voir que le mélange d'une phase pérovskite 3D et d'une phase pérovskite 2D (n=1) avait des propriétés de luminescence bien différentes des réactifs. A la fois la luminescence blanche n'est plus présente avec l'absence de la bande principale à 414 nm qui s'étendait jusqu'à 600 nm pour la pérovskite 2D. D'autre part, une nouvelle bande large dans le rouge, centrée à 570 nm, est observée, et attribuée à la phosphorescence des cations organiques $^{+}H_3N(CH_2)_{n-1}COOH$. Ce résultat est lié à l'interface créé entre les deux phases qui forment ce composite. Puis, on a montré qu'un phénomène de luminescence mécano-chromique très sensible, et sans précédent dans le domaine des pérovskites, avait lieu. Une contrainte appliquée sur le composite permet la luminescence verte associée à la phase 3D $MAPbBr_3$. La phase 3D ne luminesce pas à l'état de bulk, mais il avait été montré que dans des systèmes 2D-3D sous forme de films minces (mélange de phases 2D (multi n) et de la PH 3D), un transfert d'énergie de la phase 2D de plus grand gap vers la PH 3D provoquait la luminescence de cette dernière. Ici, il y a très certainement un transfert d'énergie de la phase 2D, n=1, vers la phase 3D. Ce phénomène est schématisé Figure 4.18. Des études

supplémentaires seront nécessaires pour comprendre au mieux l'origine des émissions multiples observées (444, 485 nm,..) et les chemins de désexcitation.

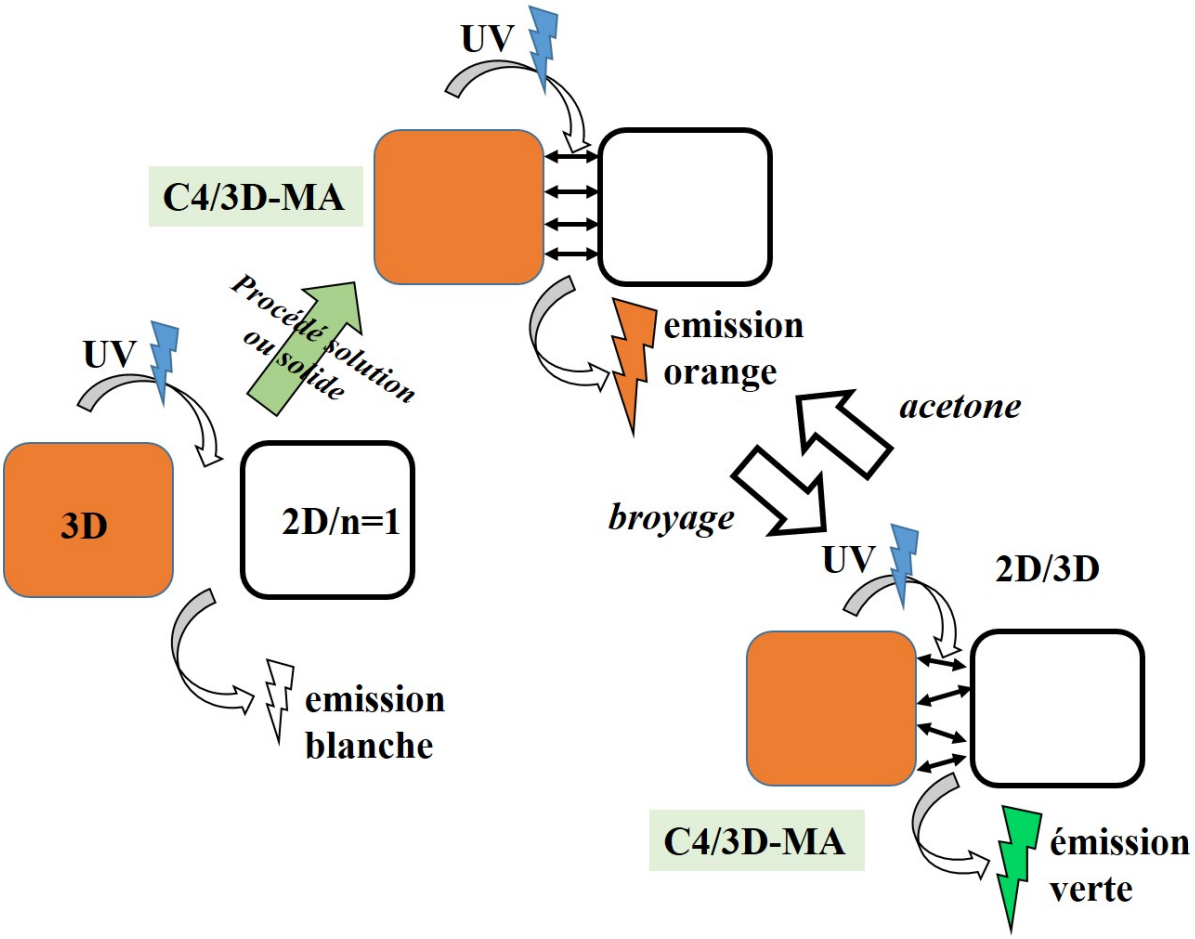


Figure 4. 18 : Schéma montrant le phénomène observé : un mélange de PH 3D et de PH 2D (n=1) conduit à un composite (ici C4/3D-MA) qui présente des propriétés de luminescence différentes des réactifs et un effect de luminescence mécano-chromique.

Conclusion générale

Le travail de recherche de cette thèse concernait la recherche de nouveaux matériaux de type pérovskite hybride ayant des propriétés de luminescence, en particulier pour des applications PeLED.

Un premier objectif concernait la recherche de matériaux à émission bande large de type lumière blanche. Ces résultats ont été décrits au chapitre 2.

Avec une première catégorie de cations organiques (type 1, dications H_2Lys^{2+} ou H_2Orn^{2+}), cinq composés hybrides organique-inorganique dont 4 de type PH à réseau bromoplombate 1D appartenant à la série Pb_nBr_{4n+2} (n = 2–5) ont été découverts. Ces matériaux présentent une émission dans le visible de type bande large avec des rendements de photoluminescence allant jusqu'à 28%. Nous avons montré que, de façon originale, c'est la partie organique qui est à l'origine de cette luminescence. Un transfert d'énergie efficace du réseau inorganique aux molécules organiques a en effet pour conséquence la fluorescence et phosphorescence de ces dernières. Ceci est assez surprenant puisque les cations organiques (acides aminés à longue chaine alkyl) ne sont pas aromatiques. D'autre part, nous montrons qu'à basse température (84 K), une émission due à des excitons auto-piégés de type triplet était présente, fournissant ainsi le premier exemple de phosphorescence double dans une pérovskite hybride. Il est également montré que dans les films minces, l'efficacité de transfert d'énergie est réduite par la présence de défauts cristallins, augmentant ainsi l'intensité relative de l'émission bleue, et qui a pour conséquence de donner une émission de lumière blanche à température ambiante sous excitation UV.

Avec une deuxième catégorie de cations organiques (type 2, $HOOC(CH_2)_{n-1}NH_3^+$ (n = 3 (C3-acid), 4 (C4-acid), 5 (C5-acid), 6 (C6-acid) et $EtOOC(CH_2)_3NH_3^+$), des pérovskites hybrides bidimensionnelles de type <100> monocouche (n=1) sont obtenus : $(CO_2H(CH_2)_2NH_3)_2PbBr_4$ (C3), $(CO_2H(CH_2)_3NH_3)_2PbBr_4$ (C4), $(CO_2H(CH_2)_4NH_3)_2PbBr_4$ (C5), $(CO_2H(CH_2)_5NH_3)_2PbBr_4$ (C6) et $(EtOOC(CH_2)_3NH_3)_2PbBr_4$ (C4-E). Nous avons montré que les composés C4, C6 et C4-E présentaient une émission bande large dans le visible de type lumière blanche avec des rendements de photoluminescence élevés, allant jusqu'à 15%. La luminescence est du type fluorescence, associée à la partie inorganique. On note cependant que l'émission blanche est de type « cold » en raison d'une composante bleue dominante. La luminescence blanche de C4 et C6 peut être reliée à une distorsion « *out-of-plane* » importante, comme suggéré par Karunadasa pour ce type de matériaux. Et il faut noter que le composé C3 qui ne présente pas ce type de distorsion n'a pas de propriété de luminescence. Par contre il faut noter que C4-E qui, comme C3, n'a pas de distorsion « *out-of-plane* », émet une lumière blanche. Ce résultat pourrait être corrélé à la distorsion de l'octaèdre $PbBr_6$ dans cette structure.

Un deuxième objectif concernait la synthèse de matériaux de type d-PH et l'étude de leurs propriétés de luminescence. Nous montrons que ces phases peuvent être préparées, mais que dans le même système chimique, des PH 2D de type <110> luminescents pouvaient être également obtenus. Ces résultats ont été décrits au chapitre 3.

Des phases d-PHs, $(A,A')_{1+x}Pb_{1-x}Br_{3-x}$ ont été préparées (A^+= MA^+, FA^+, Gua^+ ; A'^+= HEA^+, TEA^+). La résolution de structure par diffraction des rayons X sur monocristal révèle pour la première fois pour cette famille de PHs, la localisation des cations organiques HEA^+ dans le réseau pérovskite 3D. Nous avons montré que ces phases 3D déficiente en Pb et Br présentaient une luminescence en bulk à température ambiante, au contraire des PH 3D connues, comme $MAPbBr_3$ ou $FAPbBr_3$. Il est aussi montré que des films minces ayant toujours ces propriétés de luminescence peuvent également être préparés soit par *spin-coating* d'une solution contenant les réactifs, soit par *drop-casting* d'une suspension de nanocrsitaux. La prochaine étape sera la préparation de PeLEDs.

Les phases $(A)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$ (A^+= FA^+, Gua^+) ont été obtenues en phase pure. Nous avons montré que $(FA)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$ présente des propriétés de luminescence mécano-chromiques, l'émission verte étant transformée en émission bleue après broyage de l'échantillon, et la réversibilité du processus étant obtenue lorsque l'échantillon broyé est placé dans une atmosphère saturée d'acétone. D'autre part, pour la première fois, des PeLED à base d'une pérovskite en couches <110> comme matériau actif ont été réalisées. L'efficacité faible observée peut être reliée à une orientation défavorable des couches pérovskite sur le substrat. Une perspective serait la préparation de systèmes 2D-3D à base de ce type de pérovskite <110>.

Le chapitre 4 est consacré à l'étude des propriétés de luminescence et de luminescence mécano-chromique d'un composite constitué d'une PH 2D et d'une PH 3D.

Nous avons montré que le mélange de la phase pérovskite 3D $MAPbBr_3$ et de la phase pérovskite 2D C4, obtenu par un procédé en solution ou un procédé à l'état solide, possédait des propriétés de luminescence très différentes de celles des réactifs. Ce composite C4/3D-MA présente en effet une luminescence orange alors que C4 a une luminescence blanche, et $MAPbBr_3$ ne luminesce pas. Cette luminescence qui est assocciée à la phosphorescence des cations organiques $CO_2H(CH_2)_3NH_3^+$ est le résultat de l'interface créé entre les deux phases qui forment ce composite. D'autre part, il est montré qu'un phénomène de luminescence mécano-chromique (MCL) très sensible, et sans précédent dans le domaine des pérovskites, avait lieu. Une contrainte appliquée sur le composite provoque une luminescence verte intense associée à la phase 3D $MAPbBr_3$. Cette émission est très certainement corrélée à un transfert d'énergie de la phase 2D, n=1, vers la phase 3D, comme observé dans les systèmes 2D-3D. Ce résultat offre de nombreuses perspectives, à la fois d'un point de vue pratique pour la recherche de matériaux MCL mais aussi dans le domaine des PeLEDs, et d'autre part d'un point de vue fondamental dans la

compréhension des phénomènes qui ont lieu aux interfaces dans ce domaine des pérovskites hybrides.

Liste d'abréviations

PH: Pérovskite hybride

PHs: Pérovskites hybrides

d-PH: Pérovskite hybride déficiente

d-PHs: Pérovskites hybrides déficientes

STE: exciton autopiégé (self-trapped exciton)

FE: exciton libre (free exciton)

RT: Température ambiante (room temperature)

LT: Basse température (Low temperature)

PL: Photoluminescence

PLE: Excitation de photoluminescence

HE: Haute énergie (high energie)

LE: Faible énergie (Low energie)

ET: Transfert d'énergie (energie transfert)

NCs: Nanocristaux

QDs: Quantum dots

TRPL: Time-Resolved Photoluminescence

RTP: Photoluminescence à temperature ambiante

Tx: Etat triplet

Ph: Phosphorescence

ISC: Inter-system crossing

PLQY: Rendement quantique de la photoluminescence

EQE: Rendement quantique de l'électroluminescence

SOC: couplage spin-orbite

PV: Photovoltaïque

CIE: Coordonnées de chromaticité

PSCs: Cellule solaire à base de Pérovskites

LED: Diode électroluminescente

PeLEDs: Des diodes électroluminescentes à base de pérovskites hybrides

FWHM: Largeur à mi-hauteur

MA: méthylammonium

MABr: Bromure de méthylammonium

HEA: Ethanolamine

HEABr: Bromue d'éthanolamine

FA: Formamidinium

FABr: Bromure de formamidinium

Gua: Guanidinium

GuaBr: Bromure de guanidinium

(PPA^+): Phènepropylammonium

ACN: Acétonitrile

HBr: acide bromhydrique

2-méptH$_2$: 2-mépt: 2-méthylpentane-1,5-diamine

H_2Orn^{2+}: Sel de bromure d'ornithine

H_2Lys^{2+}: Sel de bromure de lysine

DL/L H_2Lys: DL/L –lysine

DL/L H_2Orn: DL/L ornithine

PEA^+: (phényléthylammonium)

BA^+: (butylammonium)

Références

Chapitre 1

[1] L. N. Quan, B. P. Rand, R. H. Friend, S. G. Mhaisalkar, T.-W. Lee and E. H. Sargent, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 7444-7477.

[2] D. B. Mitzi, K. Chondroudis and C. R. Kagan, *IBM J. Res. Dev.* **2001**, *45*, 29-45.

[3] D. B. Mitzi, *Chemistry of Materials* **1996**, *8*, 791-800.

[4] T. Kataoka, T. Kondo, R. Ito, S. Sasaki, K. Uchida and N. Miura, *Physical Review B* **1993**, *47*, 2010-2018.

[5] C. R. Kagan, D. B. Mitzi and C. D. Dimitrakopoulos, *science* **1999**, *286*, 945-947.

[6] W. Bi, N. Louvain, N. Mercier, J. Luc, I. Rau, F. Kajzar and B. Sahraoui, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1013-1017.

[7] N. Louvain, N. Mercier and F. Boucher, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 879-888.

[8] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai and T. Miyasaka, *J. Amer. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050-6051.

[9] in **2018/https//www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/pv-efficiency-chart.20181214.pdf**.

[10] T. Ishihara, J. Takahashi and T. Goto, *Solid State Communications* **1989**, *69*, 933-936.

[11] X. Hong, T. Ishihara and A. V. Nurmikko, *Solid State Commun.* **1992**, *84*, 657-661.

[12] D. B. Mitzi, C. Feild, W. Harrison and A. Guloy, *Nature* **1994**, *369*, 467.

[13] A. Brehier, R. Parashkov, J.-S. Lauret and E. Deleporte, *Applied physics letters* **2006**, *89*, 171110.

[14] M. Era, S. Morimoto, T. Tsutsui and S. Saito, *Applied Physics Letters* **1994**, *65*, 676-678.

[15] T. Hattori, T. Taira, M. Era, T. Tsutsui and S. Saito, *Chemical Physics Letters* **1996**, *254*, 103-108.

[16] K. Chondroudis and D. B. Mitzi, *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 3028-3030.

[17] V. K. Ravi, G. B. Markad and A. Nag, *ACS Energy Letters* **2016**, *1*, 665-671.

[18] V. S. Chirvony, S. González-Carrero, I. Suárez, R. E. Galian, M. Sessolo, H. J. Bolink, J. P. Martínez-Pastor and J. Pérez-Prieto, *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 13381-13390.

[19] I. Levchuk, A. Osvet, X. Tang, M. Brandl, J. D. Perea, F. Hoegl, G. J. Matt, R. Hock, M. Batentschuk and C. J. Brabec, *Nano Lett.* **2017**, *17*, 2765-2770.

[20] E. R. Dohner, E. T. Hoke and H. I. Karunadasa, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 1718-1721.

[21] E. R. Dohner, A. Jaffe, L. R. Bradshaw and H. I. Karunadasa, *American Chemical Society* **2014**, *136*, 13154-13157.

[22] R. Li, C. Yi, R. Ge, W. Zou, L. Cheng, N. Wang, J. Wang and W. Huang, *Applied Physics Letters* **2016**, *109*, 151101.

[23] G. Rose in *De novis quibusdam fossilibus quae in montibus Uraliis inveniuntur*, Schade, **1839**.

[24] H. Kay, P. Bailey and J. A. Crystallographica, **1957**, *10*, 219-226.

[25] D. Weber in *CH3NH3PbX3, ein Pb(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur / CH3NH3PbX3, a Pb(II)-System with Cubic Perovskite Structure, Vol. 33* **1978**, p. 1443.

[26] J. Geusic, S. Kurtz, L. Van Uitert and S. Wemple, *Applied Physics Letters* **1964**, *4*, 141-143.

[27] V. M. Goldschmidt, *Springer Science and Business Media LLC* **1926**, *14*, 477-485.

[28] B. Saparov and D. B. Mitzi, *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 4558-4596.

[29] S. Burger, M. Ehrenreich and G. Kieslich, *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6*, 21785-21793.

[30] C. Li, X. Lu, W. Ding, L. Feng, Y. Gao and Z. Guo, *Acta Crystallographica Section B* **2008**, *64*, 702-707.

[31] Z. Li, M. Yang, J.-S. Park, S.-H. Wei, J. J. Berry and K. Zhu, *Chemistry of Materials* **2016**, *28*, 284-292.

[32] N. Onoda-Yamamuro, T. Matsuo and H. Suga, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1990**, *51*, 1383-1395.

[33] C. Motta, F. El-Mellouhi, S. Kais, N. Tabet, F. Alharbi and S. Sanvito, *Nature communications* **2015**, *6*, 7026.

[34] S. N. Ruddlesden and P. Popper, **1958**, *11*, 54-55.

[35] D. B. Mitzi, *Progress in Inorganic Chemistry* **1999**, 1-121.

[36] D. Mitzi, S. Wang, C. Feild, C. Chess and A. Guloy, *Science* **1995**, *267*, 1473-1476.

[37] Y. Tabuchi, K. Asai, M. Rikukawa, K. Sanui and K. Ishigure, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2000**, *61*, 837-845.

[38] A. Yangui in *Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb: émission de lumière blanche*, thèse de doctorat Paris Saclay, **2016**.

[39] X.-H. Zhu, N. Mercier, A. Riou, P. Blanchard and P. Frère, *Chem. Commun.* **2002**, 2160-2161.

[40] D. B. Mitzi, K. Liang and S. Wang, *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 321-327.

[41] C. Raptopoulou, A. Terzis, G. A. Mousdis and G. C. Papavassiliou, *Zeitschrift für Naturforschung B* **2002**, *57*, 645-650.

[42] K. Tanaka, R. Ozawa, T. Umebayashi, K. Asai, K. Ema and T. Kondo, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2005**, *25*, 378-383.

[43] S. Wang, D. B. Mitzi, C. A. Feild and A. Guloy, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 5297-5302.

[44] N. Louvain, W. Bi, N. Mercier, J.-Y. Buzaré, C. Legein and G. Corbel, *Dalton Transactions* **2007**, 965-970.

[45] H. Barkaoui, H. Abid, A. Yangui, S. Triki, K. Boukheddaden and Y. Abid, *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 24253-24261.

[46] E. Samet Kallel, H. Boughzala, A. Driss and Y. Abid, *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* **2008**, *64*, m921-m921.

[47] S. Elleuch, H. Boughzala, A. Driss and Y. Abid, *Acta Crystallographica Section E* **2007**, *63*, m306-m308.

[48] A. Trigui, H. Abid, A. Mlayah and Y. Abid, *Synthetic Metals* **2012**, *162*, 1731-1736.

[49] M. D. Smith, B. L. Watson, R. H. Dauskardt and H. I. Karunadasa, *Chemistry of Materials* **2017**, *29*, 7083-7087.

[50] G.-E. Wang, G. Xu, M.-S. Wang, L.-Z. Cai, W.-H. Li and G.-C. Guo, *Chemical Science* **2015**, *6*, 7222-7226.

[51] I. Spanopoulos, W. Ke, C. C. Stoumpos, E. C. Schueller, O. Y. Kontsevoi, R. Seshadri and M. G. Kanatzidis, *J. Amer. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 5728-5742.

[52] W. Ke, C. C. Stoumpos, I. Spanopoulos, M. Chen, M. R. Wasielewski and M. G. Kanatzidis, *ACS Energy Letters* **2018**, *3*, 1470-1476.

[53] A. Leblanc, N. Mercier, M. Allain, J. Dittmer, V. Fernandez and T. Pauporté, **2017**, *56*, 16067-16072.

[54] A. Leblanc, N. Mercier, M. Allain, J. Dittmer, T. Pauporté, V. Fernandez, F. Boucher, M. Kepenekian and C. Katan, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11*, 20743-20751.

[55] G. C. Papavassiliou, I. B. Koutselas, D. J. Lagouvardos, J. Kapoutsis, A. Terzis and G. J. Papaioannou, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1994**, *253*, 103-112.

[56] D. B. Mitzi, *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14*, 2355-2365.

[57] L. Pedesseau, D. Sapori, B. Traore, R. Robles, H.-H. Fang, M. A. Loi, H. Tsai, W. Nie, J.-C. Blancon, A. Neukirch, S. Tretiak, A. D. Mohite, C. Katan, J. Even and M. Kepenekian, *ACS Nano* **2016**, *10*, 9776-9786.

[58] C. M. S. Torres, J. Portal, J. Maan and R. A. Stradling in *Optical Properties of Narrow-Gap Low-Dimensional Structures, Vol. 152* Springer Science & Business Media, **2012**.

[59] E. Deleporte, *Photoniques* **2017**, 40-43.

[60] D. Delagebeaudeuf and N. T. Linh, *IEEE Transactions on Electron Devices* **1982**, *29*, 955-960.

[61] G. Parker and C. Mead, *Physical Review* **1969**, *184*, 780.

[62] M. T. Hirsch, J. Wolk, W. Walukiewicz and E. Haller, *Applied physics letters* **1997**, *71*, 1098-1100.

[63] Q. Zhang, L. Chu, F. Zhou, W. Ji and G. Eda, *Advanced Materials* **2018**, *30*, 1704055.

[64] G. Munschy, *Physica Status Solidi (b)* **1972**, *53*, 377-384.

[65] H. P. Hjalmarson, H. Büttner and J. D. Dow, *Physical Review B* **1981**, *24*, 6010.

[66] S. Nagapetyan, Y. I. Dolzhenko, E. Arakelova, V. Koshkin, Y. T. Struchkov and V. Shklover, *ZHURNAL NEORGANICHESKOI KHIMII* **1988**, *33*, 2806-2812.

[67] G. C. Papavassiliou and I. B. Koutselas, *Synthetic Metals* **1995**, *71*, 1713-1714.

[68] D. B. Mitzi, K. Chondroudis and C. R. Kagan, *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, 6246-6256.

[69] T. Sheikh, A. Shinde, S. Mahamuni and A. Nag, *ACS Energy Letters* **2018**, *3*, 2940-2946.

[70] T. Umebayashi, K. Asai, T. Kondo and A. Nakao, *Physical Review B* **2003**, *67*, 155405.

[71] D. Wang, B. Wen, Y.-N. Zhu, C.-J. Tong, Z.-K. Tang and L.-M. Liu, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8*, 876-883.

[72] Y.-Q. Zhao, Q.-R. Ma, B. Liu, Z.-L. Yu, J. Yang and M.-Q. Cai, *Nanoscale* **2018**, *10*, 8677-8688.

[73] T. Ishihara, J. Takahashi and T. Goto, *Physical review B* **1990**, *42*, 11099.

[74] Y. Zhang, R. Wang, Y. Li, Z. Wang, S. Hu, X. Yan, Y. Zhai, C. Zhang and C. Sheng, *The journal of physical chemistry letters* **2018**, *10*, 13-19.

[75] D. Liang, Y. Peng, Y. Fu, M. J. Shearer, J. Zhang, J. Zhai, Y. Zhang, R. J. Hamers, T. L. Andrew and S. Jin, *ACS Nano* **2016**, *10*, 6897-6904.

[76] P. Cai, Y. Huang and H. J. Seo, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2019**, *10*, 4095-4102.

[77] K. Thirumal, W. K. Chong, W. Xie, R. Ganguly, S. K. Muduli, M. Sherburne, M. Asta, S. Mhaisalkar, T. C. Sum, H. S. Soo and N. Mathews, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 3947-3953.

[78] T. Ishihara, *Journal of Luminescence* **1994**, *60-61*, 269-274.

[79] T. Hayashi, T. Kobayashi, M. Iwanaga and M. Watanabe, *Luminescence Journal* **2001**, *94-95*, 255-259.

[80] M. D. Smith, A. Jaffe, E. R. Dohner, A. M. Lindenberg and H. I. Karunadasa, *Chemical Science* **2017**, *8*, 4497-4504.

[81] M. D. Smith and H. I. Karunadasa, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 619-627.

[82] K. Song and R. T. Williams in *Self-trapped excitons, Vol. 105* Springer Science & Business Media, **2013**.

[83] M. Iwanaga, J. Azuma, M. Shirai, K. Tanaka and T. Hayashi, *Physical Review B* **2002**, *65*, 214306.

[84] T. Hu, M. D. Smith, E. R. Dohner, M.-J. Sher, X. Wu, M. T. Trinh, A. Fisher, J. Corbett, X. Y. Zhu, H. I. Karunadasa and A. M. Lindenberg, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2016**, *7*, 2258-2263.

[85] M. D. Smith, B. A. Connor and H. I. Karunadasa, *Chemical Reviews* **2019**, *119*, 3104-3139.

[86] Y. Y. Li, C. K. Lin, G. L. Zheng, Z. Y. Cheng, H. You, W. D. Wang and J. Lin, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3463-3469.

[87] L. Mao, Y. Wu, C. C. Stoumpos, M. R. Wasielewski and M. G. Kanatzidis, *J. Amer. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5210-5215.

[88] A. Yangui, D. Garrot, J. S. Lauret, A. Lusson, G. Bouchez, E. Deleporte, S. Pillet, E. E. Bendeif, M. Castro, S. Triki, Y. Abid and K. Boukheddaden, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 23638-23647.

[89] A. Yangui, S. Pillet, A. Lusson, E.-E. Bendeif, S. Triki, Y. Abid and K. Boukheddaden, *J. Alloys Compd.* **2017**, *699*, 1122-1133.

[90] A. Yangui, S. Pillet, A. Mlayah, A. Lusson, G. Bouchez, S. Triki, Y. Abid and K. Boukheddaden, *The Journal of Chemical Physics* **2015**, *143*, 224201.

[91] Z. Yuan, C. Zhou, Y. Tian, Y. Shu, J. Messier, J. C. Wang, L. J. Van De Burgt, K. Kountouriotis, Y. Xin and E. Holt, *Nature Communications* **2017**, *8*, 14051.

[92] M. Era, S. Morimoto, T. Tsutsui and S. Saito, *Applied physics letters* **1994**, *65*, 676-678.

[93] X.-K. Liu and F. Gao, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9*, 2251-2258.

[94] J. Shamsi, A. S. Urban, M. Imran, L. De Trizio and L. Manna, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 3296-3348.

[95] X. Yang, X. Zhang, J. Deng, Z. Chu, Q. Jiang, J. Meng, P. Wang, L. Zhang, Z. Yin and J. You, *Nature communications* **2018**, *9*, 570.

[96] A. Krishna, S. Gottis, M. K. Nazeeruddin and F. Sauvage, *Advanced Functional Materials* **2019**, *29*, 1806482.

[97] Y. Chen, S. Yu, Y. Sun and Z. Liang, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9*, 2627-2631.

[98] M. Yuan, L. N. Quan, R. Comin, G. Walters, R. Sabatini, O. Voznyy, S. Hoogland, Y. Zhao, E. M. Beauregard and P. Kanjanaboos, *Nature nanotechnology* **2016**, *11*, 872.

[99] J. Byun, H. Cho, C. Wolf, M. Jang, A. Sadhanala, R. H. Friend, H. Yang and T.-W. Lee, *Advanced Materials* **2016**, *28*, 7515-7520.

[100] J. Liu, J. Leng, K. Wu, J. Zhang and S. Jin, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 1432-1435.

[101] S. Zhang, C. Yi, N. Wang, Y. Sun, W. Zou, Y. Wei, Y. Cao, Y. Miao, R. Li, Y. Yin, N. Zhao, J. Wang and W. Huang, *Advanced Materials* **2017**, *29*, 1606600.

[102] X. Dai, Z. Zhang, Y. Jin, Y. Niu, H. Cao, X. Liang, L. Chen, J. Wang and X. Peng, *Nature* **2014**, *515*, 96.

[103] Y. Yang, Y. Zheng, W. Cao, A. Titov, J. Hyvonen, J. R. Manders, J. Xue, P. H. Holloway and L. Qian, *Nature Photonics* **2015**, *9*, 259.

[104] Z.-K. Tan, R. S. Moghaddam, M. L. Lai, P. Docampo, R. Higler, F. Deschler, M. Price, A. Sadhanala, L. M. Pazos, D. Credgington, F. Hanusch, T. Bein, H. J. Snaith and R. H. Friend, *Nature Nanotechnology* **2014**, *9*, 687.

[105] G. Li, Z.-K. Tan, D. Di, M. L. Lai, L. Jiang, J. H.-W. Lim, R. H. Friend and N. C. Greenham, *Nano Letters* **2015**, *15*, 2640-2644.

[106] H. Cho, S.-H. Jeong, M.-H. Park, Y.-H. Kim, C. Wolf, C.-L. Lee, J. H. Heo, A. Sadhanala, N. Myoung and S. Yoo, *Science* **2015**, *350*, 1222-1225.

[107] L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C. H. Hendon, R. X. Yang, A. Walsh and M. V. Kovalenko, *Nano Letters* **2015**, *15*, 3692-3696.

[108] J. Tang, K. W. Kemp, S. Hoogland, K. S. Jeong, H. Liu, L. Levina, M. Furukawa, X. Wang, R. Debnath and D. Cha, *Nature materials* **2011**, *10*, 765.

[109] Z. Ning, O. Voznyy, J. Pan, S. Hoogland, V. Adinolfi, J. Xu, M. Li, A. R. Kirmani, J.-P. Sun, J. Minor, K. W. Kemp, H. Dong, L. Rollny, A. Labelle, G. Carey, B. Sutherland, I. Hill, A. Amassian, H. Liu, J. Tang, O. M. Bakr and E. H. Sargent, *Nature Materials* **2014**, *13*, 822.

Chapitre 2

[1] E. R. Dohner, A. Jaffe, L. R. Bradshaw and H. I. Karunadasa, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 13154-13157.

[2] T. Hu, M. D. Smith, E. R. Dohner, M.-J. Sher, X. Wu, M. T. Trinh, A. Fisher, J. Corbett, X.-Y. Zhu and H. I. Karunadasa, *The journal of physical chemistry letters* **2016**, *7*, 2258-2263.

[3] M. D. Smith, A. Jaffe, E. R. Dohner, A. M. Lindenberg and H. I. Karunadasa, *Chemical science* **2017**, *8*, 4497-4504.

[4] S. Sourisseau, N. Louvain, W. Bi, N. Mercier, D. Rondeau, F. Boucher, J.-Y. Buzaré and C. Legein, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 600-607.

[5] E. G. Tulsky and J. R. Long, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1149-1166.

[6] N. Mercier, A.-L. Barres, M. Giffard, I. Rau, F. Kajzar and B. Sahraoui, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 2100-2103.

[7] A. B. Corradi, A. M. Ferrari, G. C. Pellacani, A. Saccani, F. Sandrolini and P. Sgarabotto, *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, 716-721.

[8] N. Louvain, W. Bi, N. Mercier, J.-Y. Buzaré, C. Legein and G. Corbel, *Dalton Transactions* **2007**, 965-970.

[9] S. Krishnamurthy, R. Naphade, W. J. Mir, S. Gosavi, S. Chakraborty, R. Vaidhyanathan and S. Ogale, *Advanced Optical Materials* **2018**, *6*, 1800751.

[10] M. Ben Haj Salah, N. Mercier, M. Allain, N. Zouari and C. Botta, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 4424-4433.

[11] F. Villafiorita-Monteleone, A. Cappelli, M. Paolino, M. Colombo, E. Cariati, A. Mura, G. Bongiovanni and C. Botta, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 18986-18991.

[12] G. Bongiovanni, C. Botta, G. Di Silvestro, M. A. Loi, A. Mura and R. Tubino, *Chemical Physics Letters* **2001**, *345*, 386-394.

[13] K. Chondroudis and D. B. Mitzi, *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 3028-3030.

[14] G. García-Espejo, D. Rodríguez-Padrón, M. Pérez-Morales, R. Luque, G. de Miguel and L. Camacho, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 7677-7682.

[15] G. C. Papavassiliou, G. A. Mousdis, G. Pagona, N. Karousis and M.-S. Vidali, *Journal of Luminescence* **2014**, *149*, 287-291.

[16] S. Krishnamurthy, P. Kour, A. Katre, S. Gosavi, S. Chakraborty and S. Ogale, *APL Materials* **2018**, *6*, 114204.

[17] X. Chen, W. Luo, H. Ma, Q. Peng, W. Z. Yuan and Y. Zhang, *Science China Chemistry* **2018**, *61*, 351-359.

[18] G.-P. Yong, Y.-M. Zhang, W.-L. She and Y.-Z. Li, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 18520-18522.

[19] H. Hu, F. Meier, D. Zhao, Y. Abe, Y. Gao, B. Chen, T. Salim, E. E. M. Chia, X. Qiao, C. Deibel and Y. M. Lam, *Advanced Materials* **2018**, *30*, 1707621.

[20] M. Braun, W. Tuffentsammer, H. Wachtel and H. C. Wolf, *Chemical Physics Letters* **1999**, *303*, 157-164.

[21] N. Kitazawa, M. Aono and Y. Watanabe, *Materials Chemistry and Physics* **2012**, *134*, 875-880.

[22] S. Yang, D. Wu, W. Gong, Q. Huang, H. Zhen, Q. Ling and Z. Lin, *Chemical science* **2018**, *9*, 8975-8981.

[23] N. Louvain, N. Mercier and F. Boucher, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 879-888.

Chapitre 3

[1] A. Leblanc, N. Mercier, M. Allain, J. Dittmer, V. Fernandez and T. Pauporté, *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 16067-16072.

[2] A. Leblanc, N. Mercier, M. Allain, J. Dittmer, T. Pauporté, V. Fernandez, F. Boucher, M. Kepenekian and C. Katan, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11*, 20743-20751.

[3] W. Ke, C. C. Stoumpos, I. Spanopoulos, L. Mao, M. Chen, M. R. Wasielewski and M. G. Kanatzidis, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 14800-14806.

[4] W. Ke, C. C. Stoumpos, M. Zhu, L. Mao, I. Spanopoulos, J. Liu, O. Y. Kontsevoi, M. Chen, D. Sarma, Y. Zhang, M. R. Wasielewski and M. G. Kanatzidis, *Science Advances* **2017**, *3*, e1701293.

[5] I. Spanopoulos, W. Ke, C. C. Stoumpos, E. C. Schueller, O. Y. Kontsevoi, R. Seshadri and M. G. Kanatzidis, *J. Amer. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 5728-5742.

[6] A. Xie, T. H. Nguyen, C. Hettiarachchi, M. E. Witkowski, W. Drozdowski, M. D. Birowosuto, H. Wang and C. Dang, *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 16265-16273.

[7] N. Droseros, G. Longo, J. C. Brauer, M. Sessolo, H. J. Bolink and N. Banerji, *ACS Energy Letters* **2018**, *3*, 1458-1466.

[8] L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, F. Bertolotti, N. Masciocchi, A. Guagliardi and M. V. Kovalenko, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 14202-14205.

[9] L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C. H. Hendon, R. X. Yang, A. Walsh and M. V. Kovalenko, *Nano Letters* **2015**, *15*, 3692-3696.

[10] M. V. Kovalenko, L. Protesescu and M. I. Bodnarchuk, *Science* **2017**, *358*, 745-750.

[11] S. Gonzalez-Carrero, L. Francés-Soriano, M. González-Béjar, S. Agouram, R. E. Galian and J. Pérez-Prieto, *Small* **2016**, *12*, 5245-5250.

[12] D. M. Jang, D. H. Kim, K. Park, J. Park, J. W. Lee and J. K. Song, *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4*, 10625-10629.

[13] J. Shamsi, A. S. Urban, M. Imran, L. De Trizio and L. Manna, *Chemical Reviews* **2019**, *119*, 3296-3348.

[14] H. Huang, A. S. Susha, S. V. Kershaw, T. F. Hung and A. L. Rogach, *Advanced Science* **2015**, *2*, 1500194.

[15] F. Zhang, H. Zhong, C. Chen, X.-g. Wu, X. Hu, H. Huang, J. Han, B. Zou and Y. Dong, *ACS Nano* **2015**, *9*, 4533-4542.

[16] D. Mitzi, S. Wang, C. Feild, C. Chess and A. Guloy, *Science* **1995**, *267*, 1473-1476.

[17] B. Saparov and D. B. Mitzi, *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 4558-4596.

[18] N. Mercier, S. Poiroux, A. Riou and P. Batail, *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 8361-8366.

[19] M. Ben Haj Salah, N. Mercier, M. Allain, N. Zouari, U. Giovanella and C. Botta, *European Journal of Inorganic Chemistry* https://doi.org/10.1002/ejic.201900779.

[20] Q. Wang, C. Jiang, P. Zhang and T. W. Hamann, *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 14177-14185.

[21] O. Toma, M. Allain, F. Meinardi, A. Forni, C. Botta and N. Mercier, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 7998-8002.

[22] M. D. Smith, B. A. Connor and H. I. Karunadasa, *Chemical Reviews* **2019**, *119*, 3104-3139.

[23] Z. Cheng and J. Lin, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 2646-2662.

[24] H. Hu, T. Salim, B. Chen and Y. M. Lam, *Scientific reports* **2016**, *6*, 33546.

Chapitre 4

[1] N. Mercier, *CrystEngComm* **2005**, *7*, 429-432.

[2] M. D. Smith, A. Jaffe, E. R. Dohner, A. M. Lindenberg and H. I. Karunadasa, *Chemical science* **2017**, *8*, 4497-4504.

[3] J. M. Kadro in *From Single-Crystals to High-Throughput*, EPFL, **2018**.

[4] J. Shamsi, A. S. Urban, M. Imran, L. De Trizio and L. Manna, *Chemical Reviews* **2019**, *119*, 3296-3348.

[5] G. Nedelcu, L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, M. J. Grotevent and M. V. Kovalenko, *Nano Letters* **2015**, *15*, 5635-5640.

[6] D. Aldakov and P. Reiss, *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123*, 12527-12541.

[7] D. Chen and X. Chen, *Journal of Materials Chemistry C* **2019**, *7*, 1413-1446.

[8] M. Ben Haj Salah, N. Mercier, M. Allain, N. Zouari, U. Giovanella and C. Botta, *European Journal of Inorganic Chemistry* https://doi.org/10.1002/ejic.201900779.

[9] M. D. Smith, B. A. Connor and H. I. Karunadasa, *Chemical Reviews* **2019**, *119*, 3104-3139.

[10] L. N. Quan, Y. Zhao, F. P. García de Arquer, R. Sabatini, G. Walters, O. Voznyy, R. Comin, Y. Li, J. Z. Fan, H. Tan, J. Pan, M. Yuan, O. M. Bakr, Z. Lu, D. H. Kim and E. H. Sargent, *Nano Letters* **2017**, *17*, 3701-3709.

[11] N. Wang, L. Cheng, R. Ge, S. Zhang, Y. Miao, W. Zou, C. Yi, Y. Sun, Y. Cao, R. Yang, Y. Wei, Q. Guo, Y. Ke, M. Yu, Y. Jin, Y. Liu, Q. Ding, D. Di, L. Yang, G. Xing, H. Tian, C. Jin, F. Gao, R. H. Friend, J. Wang and W. Huang, *Nature Photonics* **2016**, *10*, 699.

[12] X.-K. Liu and F. Gao, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9*, 2251-2258.

[13] C. Botta, S. Benedini, L. Carlucci, A. Forni, D. Marinotto, A. Nitti, D. Pasini, S. Righetto and E. Cariati, *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4*, 2979-2989.

[14] Y. Sagara, T. Mutai, I. Yoshikawa and K. Araki, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 1520-1521.

[15] Y. Sagara, T. Komatsu, T. Ueno, K. Hanaoka, T. Kato and T. Nagano, *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 5277-5284.

[16] Y. Dong, B. Xu, J. Zhang, X. Tan, L. Wang, J. Chen, H. Lv, S. Wen, B. Li, L. Ye, B. Zou and W. Tian, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 10782-10785.

[17] L. Bu, M. Sun, D. Zhang, W. Liu, Y. Wang, M. Zheng, S. Xue and W. Yang, *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1*, 2028-2035.

[18] O. Toma, M. Allain, F. Meinardi, A. Forni, C. Botta and N. Mercier, *Angewandte Chemie* **2016**, *128*, 8130-8134.

Données cristallographiques

$(C_6H_{16}N_2O_2)_3Pb_2Br_{10}$ .3H_2O (1)

Bond lengths [A] and angles [deg]

C(1)-N(1)	1.48(4)
C(1)-C(2)	1.54(4)
C(1)-H(1A)	0.9700
C(1)-H(1B)	0.9700
C(2)-C(3)	1.55(4)
C(2)-H(2A)	0.9700
C(2)-H(2B)	0.9700
C(3)-C(4)	1.56(4)
C(3)-H(3A)	0.9700
C(3)-H(3B)	0.9700
C(4)-C(5)	1.51(4)
C(4)-H(4A)	0.9700
C(4)-H(4B)	0.9700
C(5)-N(2)	1.48(3)
C(5)-C(6)	1.55(4)
C(5)-H(5)	0.9800
C(6)-O(1)	1.23(3)
C(6)-O(2)	1.28(3)
C(7)-C(8)	1.49(4)
C(7)-N(3)	1.54(4)
C(7)-H(7A)	0.9700
C(7)-H(7B)	0.9700
C(8)-C(9)	1.53(4)
C(8)-H(8A)	0.9700
C(8)-H(8B)	0.9700
C(9)-C(10)	1.46(4)
C(9)-H(9A)	0.9700
C(9)-H(9B)	0.9700
C(10)-C(11)	1.54(4)
C(10)-H(10A)	0.9700
C(10)-H(10B)	0.9700
C(11)-N(4)	1.46(4)
C(11)-C(12)	1.55(5)
C(11)-H(11)	0.9800
C(12)-O(4)	1.20(4)
C(12)-O(3)	1.30(4)
C(13)-O(5)	1.21(3)
C(13)-O(6)	1.25(3)
C(13)-C(14)	1.53(4)
C(14)-N(5)	1.45(3)
C(14)-C(15)	1.50(4)

C(14)-H(14)	0.9800
C(15)-C(16)	1.54(4)
C(15)-H(15A)	0.9700
C(15)-H(15B)	0.9700
C(16)-C(17)	1.47(5)
C(16)-H(16A)	0.9700
C(16)-H(16B)	0.9700
C(17)-C(18)	1.51(6)
C(17)-H(17A)	0.9700
C(17)-H(17B)	0.9700
C(18)-N(6)	1.52(4)
C(18)-H(18A)	0.9700
C(18)-H(18B)	0.9700
N(1)-H(1C)	0.8900
N(1)-H(1D)	0.8900
N(1)-H(1E)	0.8900
N(2)-H(2C)	0.8900
N(2)-H(2D)	0.8900
N(2)-H(2E)	0.8900
N(3)-H(3C)	0.8900
N(3)-H(3D)	0.8900
N(3)-H(3E)	0.8900
N(4)-H(4C)	0.8900
N(4)-H(4D)	0.8900
N(4)-H(4E)	0.8900
N(5)-H(5A)	0.8900
N(5)-H(5B)	0.8900
N(5)-H(5C)	0.8900
N(6)-H(6A)	0.8900
N(6)-H(6B)	0.8900
N(6)-H(6C)	0.8900
O(2)-H(2)	0.8200
O(3)-H(3)	0.8200
O(6)-H(6)	0.8200
BR1-PB1	2.983(3)
BR1-PB2	3.104(3)
BR2-PB2	2.973(3)
BR3-PB1	2.950(3)
BR4-PB2#1	3.032(3)
BR4-PB1	3.040(3)
BR5-PB1	2.975(3)
BR6-PB1	3.039(3)
BR7-PB2	3.051(3)
BR8-PB1	2.994(3)
BR9-PB2	2.877(3)
BR11-PB2	2.978(3)
PB2-BR4#2	3.032(3)
N(1)-C(1)-C(2)	110(2)
N(1)-C(1)-H(1A)	109.7
C(2)-C(1)-H(1A)	109.7

N(1)-C(1)-H(1B)	109.7
C(2)-C(1)-H(1B)	109.7
H(1A)-C(1)-H(1B)	108.2
C(1)-C(2)-C(3)	108(2)
C(1)-C(2)-H(2A)	110.1
C(3)-C(2)-H(2A)	110.1
C(1)-C(2)-H(2B)	110.1
C(3)-C(2)-H(2B)	110.1
H(2A)-C(2)-H(2B)	108.4
C(2)-C(3)-C(4)	107(2)
C(2)-C(3)-H(3A)	110.2
C(4)-C(3)-H(3A)	110.2
C(2)-C(3)-H(3B)	110.2
C(4)-C(3)-H(3B)	110.2
H(3A)-C(3)-H(3B)	108.5
C(5)-C(4)-C(3)	114(2)
C(5)-C(4)-H(4A)	108.8
C(3)-C(4)-H(4A)	108.8
C(5)-C(4)-H(4B)	108.8
C(3)-C(4)-H(4B)	108.8
H(4A)-C(4)-H(4B)	107.7
N(2)-C(5)-C(4)	110(2)
N(2)-C(5)-C(6)	107(2)
C(4)-C(5)-C(6)	109(2)
N(2)-C(5)-H(5)	110.0
C(4)-C(5)-H(5)	110.0
C(6)-C(5)-H(5)	110.0
O(1)-C(6)-O(2)	125(3)
O(1)-C(6)-C(5)	123(2)
O(2)-C(6)-C(5)	112(2)
C(8)-C(7)-N(3)	108(2)
C(8)-C(7)-H(7A)	110.0
N(3)-C(7)-H(7A)	110.0
C(8)-C(7)-H(7B)	110.0
N(3)-C(7)-H(7B)	110.0
H(7A)-C(7)-H(7B)	108.4
C(7)-C(8)-C(9)	113(3)
C(7)-C(8)-H(8A)	109.1
C(9)-C(8)-H(8A)	109.1
C(7)-C(8)-H(8B)	109.1
C(9)-C(8)-H(8B)	109.1
H(8A)-C(8)-H(8B)	107.8
C(10)-C(9)-C(8)	110(2)
C(10)-C(9)-H(9A)	109.6
C(8)-C(9)-H(9A)	109.6
C(10)-C(9)-H(9B)	109.6
C(8)-C(9)-H(9B)	109.6
H(9A)-C(9)-H(9B)	108.1
C(9)-C(10)-C(11)	116(2)
C(9)-C(10)-H(10A)	108.4

C(11)-C(10)-H(10A)	108.4
C(9)-C(10)-H(10B)	108.4
C(11)-C(10)-H(10B)	108.4
H(10A)-C(10)-H(10B)	107.4
N(4)-C(11)-C(10)	110(2)
N(4)-C(11)-C(12)	107(2)
C(10)-C(11)-C(12)	114(2)
N(4)-C(11)-H(11)	108.7
C(10)-C(11)-H(11)	108.7
C(12)-C(11)-H(11)	108.7
O(4)-C(12)-O(3)	127(3)
O(4)-C(12)-C(11)	121(3)
O(3)-C(12)-C(11)	112(3)
O(5)-C(13)-O(6)	128(3)
O(5)-C(13)-C(14)	119(3)
O(6)-C(13)-C(14)	113(2)
N(5)-C(14)-C(15)	115(2)
N(5)-C(14)-C(13)	109(2)
C(15)-C(14)-C(13)	113(2)
N(5)-C(14)-H(14)	106.4
C(15)-C(14)-H(14)	106.4
C(13)-C(14)-H(14)	106.4
C(14)-C(15)-C(16)	114(2)
C(14)-C(15)-H(15A)	108.8
C(16)-C(15)-H(15A)	108.8
C(14)-C(15)-H(15B)	108.8
C(16)-C(15)-H(15B)	108.8
H(15A)-C(15)-H(15B)	107.6
C(17)-C(16)-C(15)	116(3)
C(17)-C(16)-H(16A)	108.3
C(15)-C(16)-H(16A)	108.3
C(17)-C(16)-H(16B)	108.3
C(15)-C(16)-H(16B)	108.3
H(16A)-C(16)-H(16B)	107.4
C(16)-C(17)-C(18)	113(4)
C(16)-C(17)-H(17A)	109.0
C(18)-C(17)-H(17A)	109.0
C(16)-C(17)-H(17B)	109.0
C(18)-C(17)-H(17B)	109.0
H(17A)-C(17)-H(17B)	107.8
C(17)-C(18)-N(6)	109(3)
C(17)-C(18)-H(18A)	109.9
N(6)-C(18)-H(18A)	109.9
C(17)-C(18)-H(18B)	109.9
N(6)-C(18)-H(18B)	109.9
H(18A)-C(18)-H(18B)	108.3
C(1)-N(1)-H(1C)	109.5
C(1)-N(1)-H(1D)	109.5
H(1C)-N(1)-H(1D)	109.5
C(1)-N(1)-H(1E)	109.5

H(1C)-N(1)-H(1E)	109.5
H(1D)-N(1)-H(1E)	109.5
C(5)-N(2)-H(2C)	109.5
C(5)-N(2)-H(2D)	109.5
H(2C)-N(2)-H(2D)	109.5
C(5)-N(2)-H(2E)	109.5
H(2C)-N(2)-H(2E)	109.5
H(2D)-N(2)-H(2E)	109.5
C(7)-N(3)-H(3C)	109.5
C(7)-N(3)-H(3D)	109.5
H(3C)-N(3)-H(3D)	109.5
C(7)-N(3)-H(3E)	109.5
H(3C)-N(3)-H(3E)	109.5
H(3D)-N(3)-H(3E)	109.5
C(11)-N(4)-H(4C)	109.5
C(11)-N(4)-H(4D)	109.5
H(4C)-N(4)-H(4D)	109.5
C(11)-N(4)-H(4E)	109.5
H(4C)-N(4)-H(4E)	109.5
H(4D)-N(4)-H(4E)	109.5
C(14)-N(5)-H(5A)	109.5
C(14)-N(5)-H(5B)	109.5
H(5A)-N(5)-H(5B)	109.5
C(14)-N(5)-H(5C)	109.5
H(5A)-N(5)-H(5C)	109.5
H(5B)-N(5)-H(5C)	109.5
C(18)-N(6)-H(6A)	109.5
C(18)-N(6)-H(6B)	109.5
H(6A)-N(6)-H(6B)	109.5
C(18)-N(6)-H(6C)	109.5
H(6A)-N(6)-H(6C)	109.5
H(6B)-N(6)-H(6C)	109.5
C(6)-O(2)-H(2)	109.5
C(12)-O(3)-H(3)	109.5
C(13)-O(6)-H(6)	109.5
PB1-BR1-PB2	162.48(11)
PB2#1-BR4-PB1	163.34(10)
BR3-PB1-BR5	97.06(8)
BR3-PB1-BR1	86.65(8)
BR5-PB1-BR1	171.74(8)
BR3-PB1-BR8	92.75(8)
BR5-PB1-BR8	95.33(10)
BR1-PB1-BR8	91.84(10)
BR3-PB1-BR6	93.26(8)
BR5-PB1-BR6	84.86(8)
BR1-PB1-BR6	87.58(8)
BR8-PB1-BR6	173.92(9)
BR3-PB1-BR4	172.77(8)
BR5-PB1-BR4	90.09(8)
BR1-PB1-BR4	86.12(8)

BR8-PB1-BR4	87.58(9)
BR6-PB1-BR4	86.34(8)
BR9-PB2-BR2	97.88(9)
BR9-PB2-BR11	96.30(9)
BR2-PB2-BR11	97.28(10)
BR9-PB2-BR4#2	86.23(8)
BR2-PB2-BR4#2	175.73(9)
BR11-PB2-BR4#2	83.38(8)
BR9-PB2-BR7	96.91(9)
BR2-PB2-BR7	93.71(9)
BR11-PB2-BR7	161.48(9)
BR4#2-PB2-BR7	84.59(8)
BR9-PB2-BR1	171.88(9)
BR2-PB2-BR1	90.23(8)
BR11-PB2-BR1	83.03(8)
BR4#2-PB2-BR1	85.66(8)
BR7-PB2-BR1	82.06(8)

$(C_5H_{15}N_2O_2)_4Pb_3Br_{14}.2H_2O$ (2)

Bond lengths [A] and angles [deg].

C(1)-N(1)	1.460(17)
C(1)-C(2)	1.51(2)
C(1)-H(1A)	0.9700
C(1)-H(1B)	0.9700
C(2)-C(3)	1.522(17)
C(2)-H(2A)	0.9700
C(2)-H(2B)	0.9700
C(3)-C(4)	1.53(2)
C(3)-H(3A)	0.9700
C(3)-H(3B)	0.9700
C(4)-N(2)	1.479(15)
C(4)-C(5)	1.521(18)
C(4)-H(4)	0.9800
C(5)-O(1)	1.20(2)
C(5)-O(2)	1.310(19)
C(5)-H(5)	0.9800
C(6)-N(3)	1.50(2)
C(6)-C(7)	1.505(18)
C(6)-H(6A)	0.9700
C(6)-H(6B)	0.9700
C(7)-C(8)	1.51(2)
C(7)-H(7A)	0.9700
C(7)-H(7B)	0.9700
C(8)-C(9)	1.529(19)
C(8)-H(8A)	0.9700
C(8)-H(8B)	0.9700
C(9)-N(4)	1.493(18)
C(9)-C(10)	1.541(17)
C(9)-H(9)	0.9800
C(10)-O(3)	1.213(17)
C(10)-O(4)	1.296(17)
C(10)-H(10)	0.9800
C(11)-C(12)	1.484(17)
C(11)-N(5)	1.493(17)
C(11)-H(11A)	0.9700
C(11)-H(11B)	0.9700
C(12)-C(13)	1.535(17)
C(12)-H(12A)	0.9700
C(12)-H(12B)	0.9700
C(13)-C(14)	1.514(17)
C(13)-H(13A)	0.9700
C(13)-H(13B)	0.9700
C(14)-N(6)	1.501(18)
C(14)-C(15)	1.513(17)
C(14)-H(14)	0.9800

C(15)-O(5)	1.206(18)
C(15)-O(6)	1.305(17)
C(15)-H(15)	0.9800
C(16)-C(17)	1.49(2)
C(16)-N(7)	1.507(17)
C(16)-H(16A)	0.9700
C(16)-H(16B)	0.9700
C(17)-C(18)	1.510(17)
C(17)-H(17A)	0.9700
C(17)-H(17B)	0.9700
C(18)-C(19)	1.555(17)
C(18)-H(18A)	0.9700
C(18)-H(18B)	0.9700
C(19)-N(8)	1.476(16)
C(19)-C(20)	1.507(19)
C(19)-H(19)	0.9800
C(20)-O(7)	1.219(16)
C(20)-O(8)	1.321(17)
C(20)-H(20)	0.9800
N(1)-H(1C)	0.8900
N(1)-H(1D)	0.8900
N(1)-H(1E)	0.8900
N(2)-H(2C)	0.8900
N(2)-H(2D)	0.8900
N(2)-H(2E)	0.8900
N(3)-H(3C)	0.8900
N(3)-H(3D)	0.8900
N(3)-H(3E)	0.8900
N(4)-H(4A)	0.8900
N(4)-H(4B)	0.8900
N(4)-H(4C)	0.8900
N(5)-H(5A)	0.8900
N(5)-H(5B)	0.8900
N(5)-H(5C)	0.8900
N(6)-H(6C)	0.8900
N(6)-H(6D)	0.8900
N(6)-H(6E)	0.8900
N(7)-H(7C)	0.8900
N(7)-H(7D)	0.8900
N(7)-H(7E)	0.8900
N(8)-H(8C)	0.8900
N(8)-H(8D)	0.8900
N(8)-H(8E)	0.8900
O(1)-H(1)	0.8200
O(4)-H(4D)	0.8200
O(6)-H(6)	0.8200
O(7)-H(7)	0.8200
O(9)-H(9A)	0.8451
O(9)-H(9B)	0.8497
O(10)-H(1OA)	0.8482

O(10)-H(10B)	0.8524
BR1-PB1	2.9403(17)
BR2-PB2#1	3.008(2)
BR2-PB1	3.2165(19)
BR3-PB1	3.0940(18)
BR4-PB1	2.9064(17)
BR5-PB1	2.9012(18)
BR6-PB2	2.9929(17)
BR6-PB1	3.0512(16)
BR7-PB2	3.041(2)
BR8-PB2	2.884(2)
BR9-PB2	3.059(2)
BR10-PB2	2.9612(18)
BR10-PB3	3.1139(16)
BR11-PB3	2.8795(19)
BR12-PB3	2.8235(19)
BR13-PB3	2.8681(17)
PB2-BR2#2	3.009(2)
N(1)-C(1)-C(2)	110.6(12)
N(1)-C(1)-H(1A)	109.5
C(2)-C(1)-H(1A)	109.5
N(1)-C(1)-H(1B)	109.5
C(2)-C(1)-H(1B)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1B)	108.1
C(1)-C(2)-C(3)	111.3(11)
C(1)-C(2)-H(2A)	109.4
C(3)-C(2)-H(2A)	109.4
C(1)-C(2)-H(2B)	109.4
C(3)-C(2)-H(2B)	109.4
H(2A)-C(2)-H(2B)	108.0
C(2)-C(3)-C(4)	113.1(12)
C(2)-C(3)-H(3A)	108.9
C(4)-C(3)-H(3A)	108.9
C(2)-C(3)-H(3B)	108.9
C(4)-C(3)-H(3B)	108.9
H(3A)-C(3)-H(3B)	107.8
N(2)-C(4)-C(5)	105.9(11)
N(2)-C(4)-C(3)	109.5(11)
C(5)-C(4)-C(3)	110.4(11)
N(2)-C(4)-H(4)	110.3
C(5)-C(4)-H(4)	110.3
C(3)-C(4)-H(4)	110.3
O(1)-C(5)-O(2)	125.6(14)
O(1)-C(5)-C(4)	120.7(14)
O(2)-C(5)-C(4)	113.7(13)
O(1)-C(5)-H(5)	90.3
O(2)-C(5)-H(5)	90.3
C(4)-C(5)-H(5)	90.3
N(3)-C(6)-C(7)	111.8(13)
N(3)-C(6)-H(6A)	109.3

C(7)-C(6)-H(6A)	109.3
N(3)-C(6)-H(6B)	109.3
C(7)-C(6)-H(6B)	109.3
H(6A)-C(6)-H(6B)	107.9
C(6)-C(7)-C(8)	111.5(12)
C(6)-C(7)-H(7A)	109.3
C(8)-C(7)-H(7A)	109.3
C(6)-C(7)-H(7B)	109.3
C(8)-C(7)-H(7B)	109.3
H(7A)-C(7)-H(7B)	108.0
C(7)-C(8)-C(9)	112.4(11)
C(7)-C(8)-H(8A)	109.1
C(9)-C(8)-H(8A)	109.1
C(7)-C(8)-H(8B)	109.1
C(9)-C(8)-H(8B)	109.1
H(8A)-C(8)-H(8B)	107.9
N(4)-C(9)-C(8)	112.1(11)
N(4)-C(9)-C(10)	109.2(10)
C(8)-C(9)-C(10)	113.0(11)
N(4)-C(9)-H(9)	107.4
C(8)-C(9)-H(9)	107.4
C(10)-C(9)-H(9)	107.4
O(3)-C(10)-O(4)	125.6(12)
O(3)-C(10)-C(9)	122.5(13)
O(4)-C(10)-C(9)	111.6(11)
O(3)-C(10)-H(10)	91.6
O(4)-C(10)-H(10)	91.6
C(9)-C(10)-H(10)	91.6
C(12)-C(11)-N(5)	111.4(10)
C(12)-C(11)-H(11A)	109.3
N(5)-C(11)-H(11A)	109.3
C(12)-C(11)-H(11B)	109.3
N(5)-C(11)-H(11B)	109.3
H(11A)-C(11)-H(11B)	108.0
C(11)-C(12)-C(13)	109.7(10)
C(11)-C(12)-H(12A)	109.7
C(13)-C(12)-H(12A)	109.7
C(11)-C(12)-H(12B)	109.7
C(13)-C(12)-H(12B)	109.7
H(12A)-C(12)-H(12B)	108.2
C(14)-C(13)-C(12)	114.0(10)
C(14)-C(13)-H(13A)	108.7
C(12)-C(13)-H(13A)	108.7
C(14)-C(13)-H(13B)	108.7
C(12)-C(13)-H(13B)	108.7
H(13A)-C(13)-H(13B)	107.6
N(6)-C(14)-C(15)	110.8(11)
N(6)-C(14)-C(13)	111.9(10)
C(15)-C(14)-C(13)	113.9(11)
N(6)-C(14)-H(14)	106.6

C(15)-C(14)-H(14)	106.6
C(13)-C(14)-H(14)	106.6
O(5)-C(15)-O(6)	125.2(12)
O(5)-C(15)-C(14)	121.6(12)
O(6)-C(15)-C(14)	113.1(12)
O(5)-C(15)-H(15)	91.0
O(6)-C(15)-H(15)	91.0
C(14)-C(15)-H(15)	91.0
C(17)-C(16)-N(7)	111.6(11)
C(17)-C(16)-H(16A)	109.3
N(7)-C(16)-H(16A)	109.3
C(17)-C(16)-H(16B)	109.3
N(7)-C(16)-H(16B)	109.3
H(16A)-C(16)-H(16B)	108.0
C(16)-C(17)-C(18)	109.2(10)
C(16)-C(17)-H(17A)	109.8
C(18)-C(17)-H(17A)	109.8
C(16)-C(17)-H(17B)	109.8
C(18)-C(17)-H(17B)	109.8
H(17A)-C(17)-H(17B)	108.3
C(17)-C(18)-C(19)	114.9(10)
C(17)-C(18)-H(18A)	108.5
C(19)-C(18)-H(18A)	108.5
C(17)-C(18)-H(18B)	108.5
C(19)-C(18)-H(18B)	108.5
H(18A)-C(18)-H(18B)	107.5
N(8)-C(19)-C(20)	107.9(10)
N(8)-C(19)-C(18)	112.5(10)
C(20)-C(19)-C(18)	109.6(10)
N(8)-C(19)-H(19)	109.0
C(20)-C(19)-H(19)	109.0
C(18)-C(19)-H(19)	109.0
O(7)-C(20)-O(8)	123.3(13)
O(7)-C(20)-C(19)	121.3(12)
O(8)-C(20)-C(19)	115.4(11)
O(7)-C(20)-H(20)	90.5
O(8)-C(20)-H(20)	90.5
C(19)-C(20)-H(20)	90.5
C(1)-N(1)-H(1C)	109.5
C(1)-N(1)-H(1D)	109.5
H(1C)-N(1)-H(1D)	109.5
C(1)-N(1)-H(1E)	109.5
H(1C)-N(1)-H(1E)	109.5
H(1D)-N(1)-H(1E)	109.5
C(4)-N(2)-H(2C)	109.5
C(4)-N(2)-H(2D)	109.5
H(2C)-N(2)-H(2D)	109.5
C(4)-N(2)-H(2E)	109.5
H(2C)-N(2)-H(2E)	109.5
H(2D)-N(2)-H(2E)	109.5

C(6)-N(3)-H(3C)	109.5
C(6)-N(3)-H(3D)	109.5
H(3C)-N(3)-H(3D)	109.5
C(6)-N(3)-H(3E)	109.5
H(3C)-N(3)-H(3E)	109.5
H(3D)-N(3)-H(3E)	109.5
C(9)-N(4)-H(4A)	109.5
C(9)-N(4)-H(4B)	109.5
H(4A)-N(4)-H(4B)	109.5
C(9)-N(4)-H(4C)	109.5
H(4A)-N(4)-H(4C)	109.5
H(4B)-N(4)-H(4C)	109.5
C(11)-N(5)-H(5A)	109.5
C(11)-N(5)-H(5B)	109.5
H(5A)-N(5)-H(5B)	109.5
C(11)-N(5)-H(5C)	109.5
H(5A)-N(5)-H(5C)	109.5
H(5B)-N(5)-H(5C)	109.5
C(14)-N(6)-H(6C)	109.5
C(14)-N(6)-H(6D)	109.5
H(6C)-N(6)-H(6D)	109.5
C(14)-N(6)-H(6E)	109.5
H(6C)-N(6)-H(6E)	109.5
H(6D)-N(6)-H(6E)	109.5
C(16)-N(7)-H(7C)	109.5
C(16)-N(7)-H(7D)	109.5
H(7C)-N(7)-H(7D)	109.5
C(16)-N(7)-H(7E)	109.5
H(7C)-N(7)-H(7E)	109.5
H(7D)-N(7)-H(7E)	109.5
C(19)-N(8)-H(8C)	109.5
C(19)-N(8)-H(8D)	109.5
H(8C)-N(8)-H(8D)	109.5
C(19)-N(8)-H(8E)	109.5
H(8C)-N(8)-H(8E)	109.5
H(8D)-N(8)-H(8E)	109.5
C(5)-O(1)-H(1)	109.5
C(10)-O(4)-H(4D)	109.5
C(15)-O(6)-H(6)	109.5
C(20)-O(7)-H(7)	109.5
H(9A)-O(9)-H(9B)	108.2
H(1OA)-O(10)-H(10B)	107.6
PB2#1-BR2-PB1	172.51(5)
PB2-BR6-PB1	153.62(6)
PB2-BR10-PB3	153.41(6)
BR5-PB1-BR4	86.55(5)
BR5-PB1-BR1	88.45(6)
BR4-PB1-BR1	89.07(6)
BR5-PB1-BR6	94.70(6)
BR4-PB1-BR6	85.61(5)

BR1-PB1-BR6	173.63(5)
BR5-PB1-BR3	88.56(5)
BR4-PB1-BR3	174.72(5)
BR1-PB1-BR3	92.78(6)
BR6-PB1-BR3	92.82(5)
BR5-PB1-BR2	171.77(5)
BR4-PB1-BR2	85.23(5)
BR1-PB1-BR2	91.12(6)
BR6-PB1-BR2	84.96(5)
BR3-PB1-BR2	99.67(5)
BR8-PB2-BR10	91.57(5)
BR8-PB2-BR6	87.38(5)
BR10-PB2-BR6	174.86(5)
BR8-PB2-BR2#2	90.88(4)
BR10-PB2-BR2#2	86.33(6)
BR6-PB2-BR2#2	88.65(6)
BR8-PB2-BR7	92.59(5)
BR10-PB2-BR7	93.76(6)
BR6-PB2-BR7	91.32(6)
BR2#2-PB2-BR7	176.53(5)
BR8-PB2-BR9	178.40(5)
BR10-PB2-BR9	88.84(5)
BR6-PB2-BR9	92.35(5)
BR2#2-PB2-BR9	90.70(5)
BR7-PB2-BR9	85.84(4)
BR12-PB3-BR13	92.77(6)
BR12-PB3-BR11	88.10(5)
BR13-PB3-BR11	91.99(6)
BR12-PB3-BR10	88.09(5)
BR13-PB3-BR10	171.44(4)
BR11-PB3-BR10	96.55(6)

$(C_6H_{16}N_2O_2)_6Pb_4Br_{18}.2Br.2H_2O$ (3)

Bond lengths [A]

C(1)-O(2)	1.20(3)
C(1)-O(1)	1.35(3)
C(1)-C(2)	1.51(3)
C(2)-N(1)	1.50(2)
C(2)-C(3)	1.53(3)
C(2)-H(2)	0.9800
C(3)-C(4)	1.52(3)
C(3)-H(3D)	0.9700
C(3)-H(3E)	0.9700
C(4)-C(5)	1.53(3)
C(4)-H(4A)	0.9700
C(4)-H(4B)	0.9700
C(5)-C(6)	1.55(3)
C(5)-H(5D)	0.9700
C(5)-H(5E)	0.9700
C(6)-N(2)	1.48(3)
C(6)-H(6D)	0.9700
C(6)-H(6E)	0.9700
C(7)-O(4)	1.16(4)
C(7)-O(3)	1.33(4)
C(7)-C(8)	1.52(3)
C(8)-N(3)	1.51(3)
C(8)-C(9)	1.56(3)
C(8)-H(8)	0.9800
C(9)-C(10)	1.53(4)
C(9)-H(9A)	0.9700
C(9)-H(9B)	0.9700
C(10)-C(11A)	1.54(4)
C(10)-C(11B)	1.70(5)
C(10)-H(10A)	0.9700
C(10)-H(10B)	0.9700
C(10)-H(10C)	0.9700
C(10)-H(10D)	0.9700
C(11A)-C(12A)	1.45(5)
C(11A)-H(11A)	0.9700
C(11A)-H(11B)	0.9700
C(11B)-C(12B)	1.40(7)
C(11B)-H(11C)	0.9700
C(11B)-H(11D)	0.9700
C(12A)-N(4)	1.51(2)
C(12A)-H(12A)	0.9700
C(12A)-H(12B)	0.9700
C(12B)-N(4)	1.46(2)
C(12B)-H(12C)	0.9700
C(12B)-H(12D)	0.9700
C(13)-O(6A)	1.26(4)
C(13)-O(5)	1.29(3)

C(13)-O(6B)	1.35(4)
C(13)-C(14)	1.49(3)
C(14)-N(5)	1.45(3)
C(14)-C(15)	1.57(3)
C(14)-H(14)	0.9800
C(15)-C(16)	1.51(3)
C(15)-H(15A)	0.9700
C(15)-H(15B)	0.9700
C(16)-C(17)	1.53(3)
C(16)-H(16A)	0.9700
C(16)-H(16B)	0.9700
C(17)-C(18)	1.55(4)
C(17)-H(17A)	0.9700
C(17)-H(17B)	0.9700
C(18)-N(6)	1.48(3)
C(18)-H(18A)	0.9700
C(18)-H(18B)	0.9700
N(1)-H(1A)	0.8900
N(1)-H(1B)	0.8900
N(1)-H(1C)	0.8900
N(2)-H(2A)	0.8900
N(2)-H(2B)	0.8900
N(2)-H(2C)	0.8900
N(3)-H(3A)	0.8900
N(3)-H(3B)	0.8900
N(3)-H(3C)	0.8900
N(4)-H(4C)	0.8900
N(4)-H(4D)	0.8900
N(4)-H(4E)	0.8900
N(4)-H(4F)	0.8900
N(4)-H(4G)	0.8900
N(4)-H(4H)	0.8900
N(5)-H(5A)	0.8900
N(5)-H(5B)	0.8900
N(5)-H(5C)	0.8900
N(6)-H(6A)	0.8900
N(6)-H(6B)	0.8900
N(6)-H(6C)	0.8900
O(1)-H(1)	0.8200
O(3)-H(3)	0.8200
O(5)-H(5)	0.8200
O(6A)-O(6B)	0.96(5)
O(7)-H(7A)	0.8501
O(7)-H(7B)	0.8501
BR1-PB1	2.866(2)
BR2-PB2	2.925(2)
BR2-PB1	3.184(2)
BR3-PB1	3.159(2)
BR4-PB1	2.869(2)
BR5-PB1	2.9135(19)

BR6-PB2	2.941(2)
BR6-PB1#1	3.169(2)
BR7A-BR7B	0.666(6)
BR7A-PB2	3.139(16)
BR7B-PB2	2.752(12)
BR8-PB2#2	3.010(3)
BR8-PB2	3.045(2)
BR9-PB2	3.073(4)
PB1-BR6#3	3.169(2)
PB2-BR8#4	3.010(3)

Bond angles [deg]

O(2)-C(1)-O(1)	123(2)
O(2)-C(1)-C(2)	124(2)
O(1)-C(1)-C(2)	112(2)
N(1)-C(2)-C(1)	107.7(16)
N(1)-C(2)-C(3)	111.2(18)
C(1)-C(2)-C(3)	107.1(19)
N(1)-C(2)-H(2)	110.3
C(1)-C(2)-H(2)	110.3
C(3)-C(2)-H(2)	110.3
C(4)-C(3)-C(2)	116(2)
C(4)-C(3)-H(3D)	108.3
C(2)-C(3)-H(3D)	108.3
C(4)-C(3)-H(3E)	108.3
C(2)-C(3)-H(3E)	108.3
H(3D)-C(3)-H(3E)	107.4
C(3)-C(4)-C(5)	110(2)
C(3)-C(4)-H(4A)	109.7
C(5)-C(4)-H(4A)	109.7
C(3)-C(4)-H(4B)	109.7
C(5)-C(4)-H(4B)	109.7
H(4A)-C(4)-H(4B)	108.2
C(4)-C(5)-C(6)	109.6(19)
C(4)-C(5)-H(5D)	109.7
C(6)-C(5)-H(5D)	109.7
C(4)-C(5)-H(5E)	109.7
C(6)-C(5)-H(5E)	109.7
H(5D)-C(5)-H(5E)	108.2
N(2)-C(6)-C(5)	108.4(19)
N(2)-C(6)-H(6D)	110.0
C(5)-C(6)-H(6D)	110.0
N(2)-C(6)-H(6E)	110.0
C(5)-C(6)-H(6E)	110.0
H(6D)-C(6)-H(6E)	108.4
O(4)-C(7)-O(3)	127(2)
O(4)-C(7)-C(8)	124(3)
O(3)-C(7)-C(8)	109(3)

N(3)-C(8)-C(7)	106.9(18)
N(3)-C(8)-C(9)	109.9(17)
C(7)-C(8)-C(9)	114(2)
N(3)-C(8)-H(8)	108.7
C(7)-C(8)-H(8)	108.7
C(9)-C(8)-H(8)	108.7
C(10)-C(9)-C(8)	114(2)
C(10)-C(9)-H(9A)	108.8
C(8)-C(9)-H(9A)	108.8
C(10)-C(9)-H(9B)	108.8
C(8)-C(9)-H(9B)	108.8
H(9A)-C(9)-H(9B)	107.7
C(9)-C(10)-C(11A)	126(3)
C(9)-C(10)-C(11B)	99(3)
C(9)-C(10)-H(10A)	105.9
C(11A)-C(10)-H(10A)	105.9
C(9)-C(10)-H(10B)	105.9
C(11A)-C(10)-H(10B)	105.9
H(10A)-C(10)-H(10B)	106.2
C(9)-C(10)-H(10C)	112.0
C(11B)-C(10)-H(10C)	112.0
C(9)-C(10)-H(10D)	112.0
C(11B)-C(10)-H(10D)	112.0
H(10C)-C(10)-H(10D)	109.7
C(12A)-C(11A)-C(10)	106(3)
C(12A)-C(11A)-H(11A)	110.6
C(10)-C(11A)-H(11A)	110.6
C(12A)-C(11A)-H(11B)	110.6
C(10)-C(11A)-H(11B)	110.6
H(11A)-C(11A)-H(11B)	108.7
C(12B)-C(11B)-C(10)	105(3)
C(12B)-C(11B)-H(11C)	110.7
C(10)-C(11B)-H(11C)	110.7
C(12B)-C(11B)-H(11D)	110.7
C(10)-C(11B)-H(11D)	110.7
H(11C)-C(11B)-H(11D)	108.8
C(11A)-C(12A)-N(4)	110(2)
C(11A)-C(12A)-H(12A)	109.6
N(4)-C(12A)-H(12A)	109.6
C(11A)-C(12A)-H(12B)	109.6
N(4)-C(12A)-H(12B)	109.6
H(12A)-C(12A)-H(12B)	108.1
C(11B)-C(12B)-N(4)	104(3)
C(11B)-C(12B)-H(12C)	111.0
N(4)-C(12B)-H(12C)	111.0
C(11B)-C(12B)-H(12D)	111.0
N(4)-C(12B)-H(12D)	111.0
H(12C)-C(12B)-H(12D)	109.0
O(6A)-C(13)-O(5)	117(2)
O(6A)-C(13)-O(6B)	43(2)

O(5)-C(13)-O(6B)	121(2)
O(6A)-C(13)-C(14)	120(2)
O(5)-C(13)-C(14)	116(2)
O(6B)-C(13)-C(14)	120(2)
N(5)-C(14)-C(13)	109.3(18)
N(5)-C(14)-C(15)	109.1(19)
C(13)-C(14)-C(15)	115.6(18)
N(5)-C(14)-H(14)	107.5
C(13)-C(14)-H(14)	107.5
C(15)-C(14)-H(14)	107.5
C(16)-C(15)-C(14)	113.4(18)
C(16)-C(15)-H(15A)	108.9
C(14)-C(15)-H(15A)	108.9
C(16)-C(15)-H(15B)	108.9
C(14)-C(15)-H(15B)	108.9
H(15A)-C(15)-H(15B)	107.7
C(15)-C(16)-C(17)	111.7(19)
C(15)-C(16)-H(16A)	109.3
C(17)-C(16)-H(16A)	109.3
C(15)-C(16)-H(16B)	109.3
C(17)-C(16)-H(16B)	109.3
H(16A)-C(16)-H(16B)	107.9
C(16)-C(17)-C(18)	112.6(19)
C(16)-C(17)-H(17A)	109.1
C(18)-C(17)-H(17A)	109.1
C(16)-C(17)-H(17B)	109.1
C(18)-C(17)-H(17B)	109.1
H(17A)-C(17)-H(17B)	107.8
N(6)-C(18)-C(17)	113.6(17)
N(6)-C(18)-H(18A)	108.8
C(17)-C(18)-H(18A)	108.8
N(6)-C(18)-H(18B)	108.8
C(17)-C(18)-H(18B)	108.8
H(18A)-C(18)-H(18B)	107.7
C(2)-N(1)-H(1A)	109.5
C(2)-N(1)-H(1B)	109.5
H(1A)-N(1)-H(1B)	109.5
C(2)-N(1)-H(1C)	109.5
H(1A)-N(1)-H(1C)	109.5
H(1B)-N(1)-H(1C)	109.5
C(6)-N(2)-H(2A)	109.5
C(6)-N(2)-H(2B)	109.5
H(2A)-N(2)-H(2B)	109.5
C(6)-N(2)-H(2C)	109.5
H(2A)-N(2)-H(2C)	109.5
H(2B)-N(2)-H(2C)	109.5
C(8)-N(3)-H(3A)	109.5
C(8)-N(3)-H(3B)	109.5
H(3A)-N(3)-H(3B)	109.5
C(8)-N(3)-H(3C)	109.5

H(3A)-N(3)-H(3C)	109.5
H(3B)-N(3)-H(3C)	109.5
C(12A)-N(4)-H(4C)	109.5
C(12A)-N(4)-H(4D)	109.5
H(4C)-N(4)-H(4D)	109.5
C(12A)-N(4)-H(4E)	109.5
H(4C)-N(4)-H(4E)	109.5
H(4D)-N(4)-H(4E)	109.5
C(12B)-N(4)-H(4F)	109.5
C(12B)-N(4)-H(4G)	109.5
H(4F)-N(4)-H(4G)	109.5
C(12B)-N(4)-H(4H)	109.5
H(4F)-N(4)-H(4H)	109.5
H(4G)-N(4)-H(4H)	109.5
C(14)-N(5)-H(5A)	109.5
C(14)-N(5)-H(5B)	109.5
H(5A)-N(5)-H(5B)	109.5
C(14)-N(5)-H(5C)	109.5
H(5A)-N(5)-H(5C)	109.5
H(5B)-N(5)-H(5C)	109.5
C(18)-N(6)-H(6A)	109.5
C(18)-N(6)-H(6B)	109.5
H(6A)-N(6)-H(6B)	109.5
C(18)-N(6)-H(6C)	109.5
H(6A)-N(6)-H(6C)	109.5
H(6B)-N(6)-H(6C)	109.5
C(1)-O(1)-H(1)	109.5
C(7)-O(3)-H(3)	109.5
C(13)-O(5)-H(5)	109.5
O(6B)-O(6A)-C(13)	73(4)
O(6A)-O(6B)-C(13)	64(3)
H(7A)-O(7)-H(7B)	109.5
PB2-BR2-PB1	159.06(8)
PB2-BR6-PB1#1	144.56(9)
BR7B-BR7A-PB2	49.4(8)
BR7A-BR7B-PB2	120.0(10)
PB2#2-BR8-PB2	153.96(11)
BR1-PB1-BR4	91.69(7)
BR1-PB1-BR5	92.39(7)
BR4-PB1-BR5	85.63(6)
BR1-PB1-BR3	95.99(7)
BR4-PB1-BR3	87.92(5)
BR5-PB1-BR3	169.57(7)
BR1-PB1-BR6#3	177.13(7)
BR4-PB1-BR6#3	87.53(6)
BR5-PB1-BR6#3	84.80(6)
BR3-PB1-BR6#3	86.75(6)
BR1-PB1-BR2	100.72(7)
BR4-PB1-BR2	165.85(6)
BR5-PB1-BR2	100.49(6)

BR3-PB1-BR2	84.07(5)
BR6#3-PB1-BR2	80.40(6)
BR7B-PB2-BR2	91.0(4)
BR7B-PB2-BR6	93.6(2)
BR2-PB2-BR6	93.54(6)
BR7B-PB2-BR8#4	92.9(3)
BR2-PB2-BR8#4	91.25(7)
BR6-PB2-BR8#4	171.90(8)
BR7B-PB2-BR8	89.8(4)
BR2-PB2-BR8	179.00(7)
BR6-PB2-BR8	86.95(7)
BR8#4-PB2-BR8	88.17(3)
BR7B-PB2-BR9	177.3(4)
BR2-PB2-BR9	90.46(6)
BR6-PB2-BR9	88.67(7)
BR8#4-PB2-BR9	84.76(8)
BR8-PB2-BR9	88.68(8)
BR7B-PB2-BR7A	10.6(2)
BR2-PB2-BR7A	81.5(3)
BR6-PB2-BR7A	89.47(15)
BR8#4-PB2-BR7A	97.71(16)
BR8-PB2-BR7A	99.4(3)
BR9-PB2-BR7A	171.6(3)

$(C_6H_{16}N_2O_2)_6Pb_5Br_{22}$ .4H_2O (4)

Bond lengths [A]

C(1)-N(1)	1.509(17)
C(1)-C(2)	1.539(19)
C(1)-H(1A)	0.9700
C(1)-H(1B)	0.9700
C(2)-C(3)	1.516(17)
C(2)-H(2A)	0.9700
C(2)-H(2B)	0.9700
C(3)-C(4)	1.537(16)
C(3)-H(3A)	0.9700
C(3)-H(3B)	0.9700
C(4)-C(5)	1.516(16)
C(4)-H(4A)	0.9700
C(4)-H(4B)	0.9700
C(5)-N(2)	1.504(15)
C(5)-C(6)	1.512(15)
C(5)-H(5)	0.9800
C(6)-O(1)	1.230(16)
C(6)-O(2)	1.304(15)
C(7)-O(4)	1.187(18)
C(7)-O(3)	1.311(16)
C(7)-C(8)	1.53(2)
C(8)-N(6)	1.489(17)
C(8)-C(9)	1.52(3)
C(8)-H(8)	0.9800
C(9)-C(10)	1.51(4)
C(9)-H(9A)	0.9700
C(9)-H(9B)	0.9700
C(10)-C(11A)	1.67(4)
C(10)-C(11B)	1.75(5)
C(10)-H(10A)	0.9700
C(10)-H(10B)	0.9700
C(10)-H(10C)	0.9700
C(10)-H(10D)	0.9700
C(11A)-C(12A)	1.44(5)
C(11A)-H(11A)	0.9700
C(11A)-H(11B)	0.9700
C(11B)-C(12B)	1.40(6)
C(11B)-H(11C)	0.9700
C(11B)-H(11D)	0.9700
C(12A)-N(5)	1.55(4)
C(12A)-H(12A)	0.9700
C(12A)-H(12B)	0.9700
C(12B)-N(5)	1.58(5)
C(12B)-H(12C)	0.9700
C(12B)-H(12D)	0.9700
C(13)-O(5)	1.174(18)
C(13)-O(6)	1.327(15)

C(13)-C(14)	1.544(19)
C(14)-C(15)	1.488(17)
C(14)-N(3)	1.492(15)
C(14)-H(14)	0.9800
C(15)-C(16)	1.519(18)
C(15)-H(15A)	0.9700
C(15)-H(15B)	0.9700
C(16)-C(17)	1.524(19)
C(16)-H(16A)	0.9700
C(16)-H(16B)	0.9700
C(17)-C(18)	1.511(19)
C(17)-H(17A)	0.9700
C(17)-H(17B)	0.9700
C(18)-N(4)	1.483(17)
C(18)-H(18A)	0.9700
C(18)-H(18B)	0.9700
BR1-PB1	2.9555(18)
BR2-PB1	2.9521(14)
BR2-PB2	2.9790(15)
BR3-PB2	3.0059(14)
BR4-PB1	3.0301(14)
BR4-PB2#1	3.0600(15)
BR5-PB2	2.9788(14)
BR6-PB2	3.0336(15)
BR7-PB2	2.9647(14)
BR7-PB3	3.1280(15)
BR8-PB3	2.9390(13)
BR9-PB3	3.1336(13)
BR10-PB3	2.8284(15)
BR11-PB3	2.8882(14)
N(1)-H(1C)	0.8900
N(1)-H(1D)	0.8900
N(1)-H(1E)	0.8900
N(2)-H(2C)	0.8900
N(2)-H(2D)	0.8900
N(2)-H(2E)	0.8900
N(3)-H(3C)	0.8900
N(3)-H(3D)	0.8900
N(3)-H(3E)	0.8900
N(4)-H(4C)	0.8900
N(4)-H(4D)	0.8900
N(4)-H(4E)	0.8900
N(5)-H(5A)	0.8900
N(5)-H(5B)	0.8900
N(5)-H(5C)	0.8900
N(5)-H(5D)	0.8900
N(5)-H(5E)	0.8900
N(5)-H(5F)	0.8900
N(6)-H(6A)	0.8900
N(6)-H(6B)	0.8900

N(6)-H(6C)	0.8900
O(2)-H(2)	0.8200
O(3)-H(3)	0.8200
O(6)-H(6)	0.8200
PB1-BR2#2	2.9522(15)
PB1-BR1#2	2.9556(18)
PB1-BR4#2	3.0301(14)
PB2-BR4#3	3.0600(15)

Bond angles [deg]

N(1)-C(1)-C(2)	109.6(10)
N(1)-C(1)-H(1A)	109.8
C(2)-C(1)-H(1A)	109.8
N(1)-C(1)-H(1B)	109.8
C(2)-C(1)-H(1B)	109.8
H(1A)-C(1)-H(1B)	108.2
C(3)-C(2)-C(1)	113.7(11)
C(3)-C(2)-H(2A)	108.8
C(1)-C(2)-H(2A)	108.8
C(3)-C(2)-H(2B)	108.8
C(1)-C(2)-H(2B)	108.8
H(2A)-C(2)-H(2B)	107.7
C(2)-C(3)-C(4)	112.4(11)
C(2)-C(3)-H(3A)	109.1
C(4)-C(3)-H(3A)	109.1
C(2)-C(3)-H(3B)	109.1
C(4)-C(3)-H(3B)	109.1
H(3A)-C(3)-H(3B)	107.8
C(5)-C(4)-C(3)	112.7(10)
C(5)-C(4)-H(4A)	109.1
C(3)-C(4)-H(4A)	109.1
C(5)-C(4)-H(4B)	109.1
C(3)-C(4)-H(4B)	109.1
H(4A)-C(4)-H(4B)	107.8
N(2)-C(5)-C(6)	106.4(9)
N(2)-C(5)-C(4)	112.6(9)
C(6)-C(5)-C(4)	113.1(10)
N(2)-C(5)-H(5)	108.2
C(6)-C(5)-H(5)	108.2
C(4)-C(5)-H(5)	108.2
O(1)-C(6)-O(2)	125.2(11)
O(1)-C(6)-C(5)	122.3(11)
O(2)-C(6)-C(5)	112.5(11)
O(4)-C(7)-O(3)	126.8(13)
O(4)-C(7)-C(8)	124.3(12)
O(3)-C(7)-C(8)	108.9(13)
N(6)-C(8)-C(9)	111.8(14)
N(6)-C(8)-C(7)	107.6(12)
C(9)-C(8)-C(7)	109.8(13)

N(6)-C(8)-H(8) 109.2
C(9)-C(8)-H(8) 109.2
C(7)-C(8)-H(8) 109.2
C(10)-C(9)-C(8) 114.1(16)
C(10)-C(9)-H(9A) 108.7
C(8)-C(9)-H(9A) 108.7
C(10)-C(9)-H(9B) 108.7
C(8)-C(9)-H(9B) 108.7
H(9A)-C(9)-H(9B) 107.6
C(9)-C(10)-C(11A) 121(2)
C(9)-C(10)-C(11B) 88(2)
C(9)-C(10)-H(10A) 107.0
C(11A)-C(10)-H(10A) 107.0
C(9)-C(10)-H(10B) 107.0
C(11A)-C(10)-H(10B) 107.0
H(10A)-C(10)-H(10B) 106.8
C(9)-C(10)-H(10C) 114.0
C(11B)-C(10)-H(10C) 114.0
C(9)-C(10)-H(10D) 114.0
C(11B)-C(10)-H(10D) 114.0
H(10C)-C(10)-H(10D) 111.2
C(12A)-C(11A)-C(10) 105(3)
C(12A)-C(11A)-H(11A) 110.8
C(10)-C(11A)-H(11A) 110.8
C(12A)-C(11A)-H(11B) 110.8
C(10)-C(11A)-H(11B) 110.8
H(11A)-C(11A)-H(11B) 108.9
C(12B)-C(11B)-C(10) 97(3)
C(12B)-C(11B)-H(11C) 112.4
C(10)-C(11B)-H(11C) 112.4
C(12B)-C(11B)-H(11D) 112.4
C(10)-C(11B)-H(11D) 112.4
H(11C)-C(11B)-H(11D) 110.0
C(11A)-C(12A)-N(5) 104(3)
C(11A)-C(12A)-H(12A) 111.0
N(5)-C(12A)-H(12A) 111.0
C(11A)-C(12A)-H(12B) 111.0
N(5)-C(12A)-H(12B) 111.0
H(12A)-C(12A)-H(12B) 109.0
C(11B)-C(12B)-N(5) 106(3)
C(11B)-C(12B)-H(12C) 110.5
N(5)-C(12B)-H(12C) 110.5
C(11B)-C(12B)-H(12D) 110.5
N(5)-C(12B)-H(12D) 110.5
H(12C)-C(12B)-H(12D) 108.7
O(5)-C(13)-O(6) 126.6(14)
O(5)-C(13)-C(14) 122.8(11)
O(6)-C(13)-C(14) 110.4(12)
C(15)-C(14)-N(3) 109.4(11)
C(15)-C(14)-C(13) 113.3(11)

N(3)-C(14)-C(13) 105.3(10)
C(15)-C(14)-H(14) 109.6
N(3)-C(14)-H(14) 109.6
C(13)-C(14)-H(14) 109.6
C(14)-C(15)-C(16) 117.3(12)
C(14)-C(15)-H(15A) 108.0
C(16)-C(15)-H(15A) 108.0
C(14)-C(15)-H(15B) 108.0
C(16)-C(15)-H(15B) 108.0
H(15A)-C(15)-H(15B) 107.2
C(15)-C(16)-C(17) 112.2(11)
C(15)-C(16)-H(16A) 109.2
C(17)-C(16)-H(16A) 109.2
C(15)-C(16)-H(16B) 109.2
C(17)-C(16)-H(16B) 109.2
H(16A)-C(16)-H(16B) 107.9
C(18)-C(17)-C(16) 114.3(11)
C(18)-C(17)-H(17A) 108.7
C(16)-C(17)-H(17A) 108.7
C(18)-C(17)-H(17B) 108.7
C(16)-C(17)-H(17B) 108.7
H(17A)-C(17)-H(17B) 107.6
N(4)-C(18)-C(17) 113.2(11)
N(4)-C(18)-H(18A) 108.9
C(17)-C(18)-H(18A) 108.9
N(4)-C(18)-H(18B) 108.9
C(17)-C(18)-H(18B) 108.9
H(18A)-C(18)-H(18B) 107.7
PB1-BR2-PB2 148.28(6)
PB1-BR4-PB2#1 160.80(6)
PB2-BR7-PB3 144.61(5)
C(1)-N(1)-H(1C) 109.5
C(1)-N(1)-H(1D) 109.5
H(1C)-N(1)-H(1D) 109.5
C(1)-N(1)-H(1E) 109.5
H(1C)-N(1)-H(1E) 109.5
H(1D)-N(1)-H(1E) 109.5
C(5)-N(2)-H(2C) 109.5
C(5)-N(2)-H(2D) 109.5
H(2C)-N(2)-H(2D) 109.5
C(5)-N(2)-H(2E) 109.5
H(2C)-N(2)-H(2E) 109.5
H(2D)-N(2)-H(2E) 109.5
C(14)-N(3)-H(3C) 109.5
C(14)-N(3)-H(3D) 109.5
H(3C)-N(3)-H(3D) 109.5
C(14)-N(3)-H(3E) 109.5
H(3C)-N(3)-H(3E) 109.5
H(3D)-N(3)-H(3E) 109.5
C(18)-N(4)-H(4C) 109.5

C(18)-N(4)-H(4D)	109.5
H(4C)-N(4)-H(4D)	109.5
C(18)-N(4)-H(4E)	109.5
H(4C)-N(4)-H(4E)	109.5
H(4D)-N(4)-H(4E)	109.5
C(12A)-N(5)-H(5A)	109.5
C(12A)-N(5)-H(5B)	109.5
H(5A)-N(5)-H(5B)	109.5
C(12A)-N(5)-H(5C)	109.5
H(5A)-N(5)-H(5C)	109.5
H(5B)-N(5)-H(5C)	109.5
C(12B)-N(5)-H(5D)	109.5
C(12B)-N(5)-H(5E)	109.5
H(5D)-N(5)-H(5E)	109.5
C(12B)-N(5)-H(5F)	109.5
H(5D)-N(5)-H(5F)	109.5
H(5E)-N(5)-H(5F)	109.5
C(8)-N(6)-H(6A)	109.5
C(8)-N(6)-H(6B)	109.5
H(6A)-N(6)-H(6B)	109.5
C(8)-N(6)-H(6C)	109.5
H(6A)-N(6)-H(6C)	109.5
H(6B)-N(6)-H(6C)	109.5
C(6)-O(2)-H(2)	109.5
C(7)-O(3)-H(3)	109.5
C(13)-O(6)-H(6)	109.5
BR2-PB1-BR2#2	180.0
BR2-PB1-BR1	90.00(5)
BR2#2-PB1-BR1	90.00(5)
BR2-PB1-BR1#2	90.00(5)
BR2#2-PB1-BR1#2	90.00(5)
BR1-PB1-BR1#2	180.0
BR2-PB1-BR4#2	88.31(4)
BR2#2-PB1-BR4#2	91.69(4)
BR1-PB1-BR4#2	92.14(5)
BR1#2-PB1-BR4#2	87.86(5)
BR2-PB1-BR4	91.69(4)
BR2#2-PB1-BR4	88.31(4)
BR1-PB1-BR4	87.86(5)
BR1#2-PB1-BR4	92.14(5)
BR4#2-PB1-BR4	180.0
BR7-PB2-BR5	94.33(4)
BR7-PB2-BR2	177.02(5)
BR5-PB2-BR2	88.61(4)
BR7-PB2-BR3	87.87(4)
BR5-PB2-BR3	89.93(4)
BR2-PB2-BR3	91.59(4)
BR7-PB2-BR6	89.52(5)
BR5-PB2-BR6	175.48(4)
BR2-PB2-BR6	87.58(4)

BR3-PB2-BR6	92.61(4)
BR7-PB2-BR4#3	95.08(5)
BR5-PB2-BR4#3	88.26(4)
BR2-PB2-BR4#3	85.55(4)
BR3-PB2-BR4#3	176.65(4)
BR6-PB2-BR4#3	89.02(4)
BR10-PB3-BR11	97.80(5)
BR10-PB3-BR8	90.87(4)
BR11-PB3-BR8	83.04(4)
BR10-PB3-BR7	97.97(5)
BR11-PB3-BR7	163.67(5)
BR8-PB3-BR7	92.50(4)
BR10-PB3-BR9	80.83(4)
BR11-PB3-BR9	95.27(4)
BR8-PB3-BR9	171.25(4)
BR7-PB3-BR9	91.40(4)

$(CO_2H\text{-}(CH_2)_2\text{-}NH_3)_2PbBr_4$: (C3)

Bond lengths [A]

C(1)-O(1)	1.19(4)
C(1)-O(2)	1.29(4)
C(1)-C(2)	1.55(5)
C(2)-C(3)	1.54(5)
C(2)-H(2A)	0.9700
C(2)-H(2B)	0.9700
C(3)-N(1)	1.42(6)
C(3)-H(3A)	0.9700
C(3)-H(3B)	0.9700
C(4)-O(4)	1.23(4)
C(4)-O(3)	1.31(4)
C(4)-C(5)	1.49(6)
C(6)-N(2)	1.45(4)
C(6)-C(5)	1.57(6)
C(6)-H(6A)	0.9700
C(6)-H(6B)	0.9700
C(7)-O(5)	1.21(4)
C(7)-O(6)	1.31(4)
C(7)-C(8)	1.51(4)
C(8)-C(9)	1.57(4)
C(8)-H(8A)	0.9700
C(8)-H(8B)	0.9700
C(9)-N(3)	1.49(4)
C(9)-H(9A)	0.9700
C(9)-H(9B)	0.9700
C(10)-N(4)	1.41(4)
C(10)-C(11)	1.56(4)
C(10)-H(10A)	0.9700
C(10)-H(10B)	0.9700
C(11)-C(12)	1.48(5)
C(11)-H(11A)	0.9700
C(11)-H(11B)	0.9700
C(12)-O(7)	1.15(4)
C(12)-O(8)	1.35(5)
Br(1)-Pb(2)#1	2.982(3)
Br(1)-Pb(1)	2.997(3)
Br(2)-Pb(1)	3.000(3)
Br(3)-Pb(2)	2.993(3)
Br(3)-Pb(1)	2.994(2)
Br(4)-Pb(2)	2.983(4)
Br(5)-Pb(2)	3.025(4)
Br(6)-Pb(3)#2	2.998(3)
Br(6)-Pb(2)	3.011(3)
Br(7)-Pb(3)	3.009(3)
Br(7)-Pb(2)	3.029(3)
Br(8)-Pb(3)	3.001(4)

N(1)-H(1A)	0.8900
N(1)-H(1B)	0.8900
N(1)-H(1C)	0.8900
N(2)-H(2C)	0.8900
N(2)-H(2D)	0.8900
N(2)-H(2E)	0.8900
N(3)-H(3C)	0.8900
N(3)-H(3D)	0.8900
N(3)-H(3E)	0.8900
N(4)-H(4A)	0.8900
N(4)-H(4B)	0.8900
N(4)-H(4C)	0.8900
O(2)-H(2)	0.8200
O(3)-H(3)	0.8200
O(6)-H(6)	0.8200
O(8)-H(8)	0.8200
Pb(1)-Br(3)#3	2.994(2)
Pb(1)-Br(1)#3	2.997(3)
Pb(1)-Br(2)#3	3.000(3)
Pb(2)-Br(1)#2	2.982(3)
Pb(3)-Br(6)#4	2.998(3)
Pb(3)-Br(6)#1	2.998(3)
Pb(3)-Br(8)#5	3.001(4)
Pb(3)-Br(7)#5	3.009(3)
C(5)-H(5A)	0.9700
C(5)-H(5B)	0.9700

Bond angles [deg]

O(1)-C(1)-O(2)	129(4)
O(1)-C(1)-C(2)	122(3)
O(2)-C(1)-C(2)	109(3)
C(3)-C(2)-C(1)	114(3)
C(3)-C(2)-H(2A)	108.8
C(1)-C(2)-H(2A)	108.8
C(3)-C(2)-H(2B)	108.8
C(1)-C(2)-H(2B)	108.8
H(2A)-C(2)-H(2B)	107.7
N(1)-C(3)-C(2)	107(3)
N(1)-C(3)-H(3A)	110.3
C(2)-C(3)-H(3A)	110.3
N(1)-C(3)-H(3B)	110.3
C(2)-C(3)-H(3B)	110.3
H(3A)-C(3)-H(3B)	108.6
O(4)-C(4)-O(3)	124(4)
O(4)-C(4)-C(5)	121(3)
O(3)-C(4)-C(5)	115(3)
N(2)-C(6)-C(5)	114(3)
N(2)-C(6)-H(6A)	108.7

C(5)-C(6)-H(6A)	108.7
N(2)-C(6)-H(6B)	108.7
C(5)-C(6)-H(6B)	108.7
H(6A)-C(6)-H(6B)	107.6
O(5)-C(7)-O(6)	128(3)
O(5)-C(7)-C(8)	121(3)
O(6)-C(7)-C(8)	111(3)
C(7)-C(8)-C(9)	113(3)
C(7)-C(8)-H(8A)	108.9
C(9)-C(8)-H(8A)	108.9
C(7)-C(8)-H(8B)	108.9
C(9)-C(8)-H(8B)	108.9
H(8A)-C(8)-H(8B)	107.7
N(3)-C(9)-C(8)	109(2)
N(3)-C(9)-H(9A)	109.9
C(8)-C(9)-H(9A)	109.9
N(3)-C(9)-H(9B)	109.9
C(8)-C(9)-H(9B)	109.9
H(9A)-C(9)-H(9B)	108.3
N(4)-C(10)-C(11)	111(3)
N(4)-C(10)-H(10A)	109.5
C(11)-C(10)-H(10A)	109.5
N(4)-C(10)-H(10B)	109.5
C(11)-C(10)-H(10B)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10B)	108.1
C(12)-C(11)-C(10)	112(3)
C(12)-C(11)-H(11A)	109.2
C(10)-C(11)-H(11A)	109.2
C(12)-C(11)-H(11B)	109.2
C(10)-C(11)-H(11B)	109.2
H(11A)-C(11)-H(11B)	107.9
O(7)-C(12)-O(8)	121(4)
O(7)-C(12)-C(11)	125(4)
O(8)-C(12)-C(11)	113(3)
Pb(2)#1-Br(1)-Pb(1)	150.37(13)
Pb(2)-Br(3)-Pb(1)	152.54(11)
Pb(3)#2-Br(6)-Pb(2)	151.23(13)
Pb(3)-Br(7)-Pb(2)	153.74(12)
C(3)-N(1)-H(1A)	109.5
C(3)-N(1)-H(1B)	109.5
H(1A)-N(1)-H(1B)	109.5
C(3)-N(1)-H(1C)	109.5
H(1A)-N(1)-H(1C)	109.5
H(1B)-N(1)-H(1C)	109.5
C(6)-N(2)-H(2C)	109.5
C(6)-N(2)-H(2D)	109.5
H(2C)-N(2)-H(2D)	109.5
C(6)-N(2)-H(2E)	109.5
H(2C)-N(2)-H(2E)	109.5
H(2D)-N(2)-H(2E)	109.5

C(9)-N(3)-H(3C) 109.5
C(9)-N(3)-H(3D) 109.5
H(3C)-N(3)-H(3D) 109.5
C(9)-N(3)-H(3E) 109.5
H(3C)-N(3)-H(3E) 109.5
H(3D)-N(3)-H(3E) 109.5
C(10)-N(4)-H(4A) 109.5
C(10)-N(4)-H(4B) 109.5
H(4A)-N(4)-H(4B) 109.5
C(10)-N(4)-H(4C) 109.5
H(4A)-N(4)-H(4C) 109.5
H(4B)-N(4)-H(4C) 109.5
C(1)-O(2)-H(2) 109.5
C(4)-O(3)-H(3) 109.5
C(7)-O(6)-H(6) 109.5
C(12)-O(8)-H(8) 109.5
Br(3)#3-Pb(1)-Br(3) 180.0
Br(3)#3-Pb(1)-Br(1) 90.58(9)
Br(3)-Pb(1)-Br(1) 89.42(9)
Br(3)#3-Pb(1)-Br(1)#3 89.42(9)
Br(3)-Pb(1)-Br(1)#3 90.58(9)
Br(1)-Pb(1)-Br(1)#3 180.000(1)
Br(3)#3-Pb(1)-Br(2) 90.15(9)
Br(3)-Pb(1)-Br(2) 89.85(8)
Br(1)-Pb(1)-Br(2) 84.48(9)
Br(1)#3-Pb(1)-Br(2) 95.52(9)
Br(3)#3-Pb(1)-Br(2)#3 89.85(8)
Br(3)-Pb(1)-Br(2)#3 90.15(9)
Br(1)-Pb(1)-Br(2)#3 95.52(9)
Br(1)#3-Pb(1)-Br(2)#3 84.48(9)
Br(2)-Pb(1)-Br(2)#3 180.0
Br(1)#2-Pb(2)-Br(4) 89.99(10)
Br(1)#2-Pb(2)-Br(3) 91.53(9)
Br(4)-Pb(2)-Br(3) 97.19(10)
Br(1)#2-Pb(2)-Br(6) 89.40(9)
Br(4)-Pb(2)-Br(6) 88.61(10)
Br(3)-Pb(2)-Br(6) 174.12(10)
Br(1)#2-Pb(2)-Br(5) 88.62(10)
Br(4)-Pb(2)-Br(5) 178.40(10)
Br(3)-Pb(2)-Br(5) 82.07(9)
Br(6)-Pb(2)-Br(5) 92.16(10)
Br(1)#2-Pb(2)-Br(7) 177.59(10)
Br(4)-Pb(2)-Br(7) 91.37(10)
Br(3)-Pb(2)-Br(7) 90.28(9)
Br(6)-Pb(2)-Br(7) 88.63(9)
Br(5)-Pb(2)-Br(7) 90.05(10)
Br(6)#4-Pb(3)-Br(6)#1 180.00(16)
Br(6)#4-Pb(3)-Br(8)#5 90.49(10)
Br(6)#1-Pb(3)-Br(8)#5 89.51(10)
Br(6)#4-Pb(3)-Br(8) 89.51(10)

Br(6)#1-Pb(3)-Br(8)	90.49(10)
Br(8)#5-Pb(3)-Br(8)	180.0
Br(6)#4-Pb(3)-Br(7)#5	89.96(9)
Br(6)#1-Pb(3)-Br(7)#5	90.04(9)
Br(8)#5-Pb(3)-Br(7)#5	84.96(11)
Br(8)-Pb(3)-Br(7)#5	95.04(11)
Br(6)#4-Pb(3)-Br(7)	90.04(9)
Br(6)#1-Pb(3)-Br(7)	89.96(9)
Br(8)#5-Pb(3)-Br(7)	95.04(11)
Br(8)-Pb(3)-Br(7)	84.96(11)
Br(7)#5-Pb(3)-Br(7)	180.00(15)
C(4)-C(5)-C(6)	114(3)
C(4)-C(5)-H(5A)	108.7
C(6)-C(5)-H(5A)	108.7
C(4)-C(5)-H(5B)	108.7
C(6)-C(5)-H(5B)	108.7
H(5A)-C(5)-H(5B)	107.6

$(CO_2H-(CH_2)_5-NH_3)_2PbBr_4$: (C6)

Bond lengths [A].

C(1)-O(2)	1.40(2)
C(1)-O(1)	1.566(17)
C(1)-C(2)	1.5682
C(2)-C(3)	1.6624
C(3)-C(4)	1.6516
C(4)-C(5)	1.5924
C(5)-C(6)	1.4685
C(6)-N(1)	1.511(14)
C(7)-O(4)	1.14(2)
C(7)-O(3)	1.193(17)
C(7)-C(8)	1.4912
C(8)-C(9)	1.5406
C(9)-C(10)	1.5775
C(10)-C(11)	1.4340
C(11)-C(12)	1.5048
C(12)-N(2)	1.491(15)
BR3-PB1	2.9739(14)
BR4-PB1	2.9869(11)
BR4-PB2	2.9980(11)
BR5-PB1	3.0054(11)
BR5-PB2#1	3.0065(11)
BR6-PB2	2.9740(14)
PB1-BR3#2	2.9739(14)
PB1-BR4#2	2.9869(11)
PB1-BR5#2	3.0053(11)
PB2-BR6#3	2.9740(14)
PB2-BR4#3	2.9980(11)
PB2-BR5#4	3.0065(11)
PB2-BR5#5	3.0065(11)

Bond angles [deg]

O(2)-C(1)-O(1)	119.0(14)
O(2)-C(1)-C(2)	146.3(19)
O(1)-C(1)-C(2)	86.1(12)
C(1)-C(2)-C(3)	91.5
C(4)-C(3)-C(2)	113.3
C(5)-C(4)-C(3)	97.5
C(6)-C(5)-C(4)	111.6
C(5)-C(6)-N(1)	114.3(7)
O(4)-C(7)-O(3)	122.0(16)
O(4)-C(7)-C(8)	128.3(12)
O(3)-C(7)-C(8)	106.0(12)
C(7)-C(8)-C(9)	113.9

C(8)-C(9)-C(10)	110.6
C(11)-C(10)-C(9)	122.4
C(10)-C(11)-C(12)	116.1
N(2)-C(12)-C(11)	112.0(7)
PB1-BR4-PB2	147.30(5)
PB1-BR5-PB2#1	148.03(5)
BR3#2-PB1-BR3	180.0
BR3#2-PB1-BR4	90.14(4)
BR3-PB1-BR4	89.86(4)
BR3#2-PB1-BR4#2	89.86(4)
BR3-PB1-BR4#2	90.14(4)
BR4-PB1-BR4#2	180.0
BR3#2-PB1-BR5#2	93.70(4)
BR3-PB1-BR5#2	86.30(4)
BR4-PB1-BR5#2	89.48(4)
BR4#2-PB1-BR5#2	90.52(4)
BR3#2-PB1-BR5	86.30(4)
BR3-PB1-BR5	93.70(4)
BR4-PB1-BR5	90.52(4)
BR4#2-PB1-BR5	89.48(4)
BR5#2-PB1-BR5	180.0
BR6#3-PB2-BR6	180.000(13)
BR6#3-PB2-BR4#3	85.97(4)
BR6-PB2-BR4#3	94.03(4)
BR6#3-PB2-BR4	94.03(4)
BR6-PB2-BR4	85.97(4)
BR4#3-PB2-BR4	180.0
BR6#3-PB2-BR5#4	89.13(4)
BR6-PB2-BR5#4	90.87(4)
BR4#3-PB2-BR5#4	89.72(4)
BR4-PB2-BR5#4	90.28(4)
BR6#3-PB2-BR5#5	90.87(4)
BR6-PB2-BR5#5	89.13(4)
BR4#3-PB2-BR5#5	90.28(4)
BR4-PB2-BR5#5	89.72(4)
BR5#4-PB2-BR5#5	180.0

$(Et\text{-}OOC\text{-}(CH_2)_3\text{-}NH_3)_2PbBr_4$ (C4-E)

Bond lengths [A]

C(1)-C(2)	1.46(2)
C(1)-N(1)	1.478(16)
C(1)-H(1A)	0.9700
C(1)-H(1B)	0.9700
C(2)-C(3)	1.52(2)
C(2)-H(2A)	0.9700
C(2)-H(2B)	0.9700
C(3)-C(4)	1.47(2)
C(3)-H(3A)	0.9700
C(3)-H(3B)	0.9700
C(4)-O(2)	1.203(16)
C(4)-O(1)	1.317(19)
C(5)-C(6)	1.35(3)
C(5)-O(1)	1.49(2)
C(5)-H(5A)	0.9700
C(5)-H(5B)	0.9700
C(6)-H(6A)	0.9600
C(6)-H(6B)	0.9600
C(6)-H(6C)	0.9600
N(1)-H(1C)	0.8900
N(1)-H(1D)	0.8900
N(1)-H(1E)	0.8900
BR1-PB1	3.1114(17)
BR1-PB1#1	3.115(2)
BR2-PB1#2	2.9550(18)
BR2-PB1	2.962(2)
BR3-PB1	3.0144(14)
PB1-BR2#3	2.9550(18)
PB1-BR3#4	3.0143(14)
PB1-BR1#5	3.115(2)

Bond angles [deg]

C(2)-C(1)-N(1)	113.6(14)
C(2)-C(1)-H(1A)	108.9
N(1)-C(1)-H(1A)	108.9
C(2)-C(1)-H(1B)	108.9
N(1)-C(1)-H(1B)	108.9
H(1A)-C(1)-H(1B)	107.7
C(1)-C(2)-C(3)	114.6(18)
C(1)-C(2)-H(2A)	108.6
C(3)-C(2)-H(2A)	108.6
C(1)-C(2)-H(2B)	108.6
C(3)-C(2)-H(2B)	108.6

H(2A)-C(2)-H(2B)	107.6
C(4)-C(3)-C(2)	114.3(13)
C(4)-C(3)-H(3A)	108.7
C(2)-C(3)-H(3A)	108.7
C(4)-C(3)-H(3B)	108.7
C(2)-C(3)-H(3B)	108.7
H(3A)-C(3)-H(3B)	107.6
O(2)-C(4)-O(1)	123.3(16)
O(2)-C(4)-C(3)	125.1(16)
O(1)-C(4)-C(3)	111.6(14)
C(6)-C(5)-O(1)	113.4(19)
C(6)-C(5)-H(5A)	108.9
O(1)-C(5)-H(5A)	108.9
C(6)-C(5)-H(5B)	108.9
O(1)-C(5)-H(5B)	108.9
H(5A)-C(5)-H(5B)	107.7
C(5)-C(6)-H(6A)	109.5
C(5)-C(6)-H(6B)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
C(5)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
C(1)-N(1)-H(1C)	109.5
C(1)-N(1)-H(1D)	109.5
H(1C)-N(1)-H(1D)	109.5
C(1)-N(1)-H(1E)	109.5
H(1C)-N(1)-H(1E)	109.5
H(1D)-N(1)-H(1E)	109.5
C(4)-O(1)-C(5)	116.1(14)
PB1-BR1-PB1#1	156.10(7)
PB1#2-BR2-PB1	141.40(8)
BR2#3-PB1-BR2	94.82(3)
BR2#3-PB1-BR3#4	93.51(3)
BR2-PB1-BR3#4	87.46(4)
BR2#3-PB1-BR3	93.51(3)
BR2-PB1-BR3	87.47(4)
BR3#4-PB1-BR3	171.66(7)
BR2#3-PB1-BR1	177.59(7)
BR2-PB1-BR1	82.78(6)
BR3#4-PB1-BR1	86.40(3)
BR3-PB1-BR1	86.40(3)
BR2#3-PB1-BR1#5	97.47(7)
BR2-PB1-BR1#5	167.71(6)
BR3#4-PB1-BR1#5	91.77(3)
BR3-PB1-BR1#5	91.77(3)
BR1-PB1-BR1#5	84.934(19)

$(FA)_2[(HEA)_2Pb_2Br_8]$

Bond lengths [A]

C(1)-N(2)	1.29(2)
C(1)-N(1)	1.32(2)
C(1)-H(1)	0.9300
C(2A)-C(3)	1.45(5)
C(2A)-N(3A)	1.48(4)
C(2A)-H(2A)	0.9700
C(2A)-H(2B)	0.9700
C(2B)-N(3B)	1.43(3)
C(2B)-C(3)	1.49(3)
C(2B)-H(2C)	0.9700
C(2B)-H(2D)	0.9700
C(3)-O(1)	1.439(16)
C(3)-H(3A)	0.9700
C(3)-H(3B)	0.9700
C(3)-H(3D)	0.9700
C(3)-H(3C)	0.9700
N(1)-H(1A)	0.8600
N(1)-H(1B)	0.8600
N(2)-H(2E)	0.8600
N(2)-H(2F)	0.8600
O(1)-H(1C)	0.8200
N(3A)-H(3G)	0.8900
N(3A)-H(3F)	0.8900
N(3A)-H(3E)	0.8900
N(3B)-H(3J)	0.8900
N(3B)-H(3H)	0.8900
N(3B)-H(3I)	0.8900
BR1-PB1	3.0083(11)
BR1-PB2	3.0105(11)
BR2-PB1	2.9242(12)
BR3-PB1	3.1000(11)
BR3-PB2#1	3.1600(11)
BR4-PB2	2.8867(12)
PB1-BR2#2	2.9242(12)
PB1-BR1#2	3.0083(11)
PB1-BR3#2	3.1000(11)
PB2-BR4#3	2.8867(12)
PB2-BR1#3	3.0105(11)
PB2-BR3#1	3.1600(11)
PB2-BR3#4	3.1600(11)

Bond angles [deg]

N(2)-C(1)-N(1)	122.0(13)
N(2)-C(1)-H(1)	119.0
N(1)-C(1)-H(1)	119.0

C(3)-C(2A)-N(3A)	110(3)
C(3)-C(2A)-H(2A)	109.7
N(3A)-C(2A)-H(2A)	109.7
C(3)-C(2A)-H(2B)	109.7
N(3A)-C(2A)-H(2B)	109.7
H(2A)-C(2A)-H(2B)	108.2
N(3B)-C(2B)-C(3)	112.1(18)
N(3B)-C(2B)-H(2C)	109.2
C(3)-C(2B)-H(2C)	109.2
N(3B)-C(2B)-H(2D)	109.2
C(3)-C(2B)-H(2D)	109.2
H(2C)-C(2B)-H(2D)	107.9
O(1)-C(3)-C(2A)	111.8(19)
O(1)-C(3)-C(2B)	107.4(13)
O(1)-C(3)-H(3A)	109.3
C(2A)-C(3)-H(3A)	109.3
O(1)-C(3)-H(3B)	109.3
C(2A)-C(3)-H(3B)	109.3
H(3A)-C(3)-H(3B)	107.9
O(1)-C(3)-H(3D)	110.2
C(2B)-C(3)-H(3D)	110.2
O(1)-C(3)-H(3C)	110.2
C(2B)-C(3)-H(3C)	110.2
H(3D)-C(3)-H(3C)	108.5
C(1)-N(1)-H(1A)	120.0
C(1)-N(1)-H(1B)	120.0
H(1A)-N(1)-H(1B)	120.0
C(1)-N(2)-H(2E)	120.0
C(1)-N(2)-H(2F)	120.0
H(2E)-N(2)-H(2F)	120.0
C(3)-O(1)-H(1C)	109.5
C(2A)-N(3A)-H(3G)	109.5
C(2A)-N(3A)-H(3F)	109.5
H(3G)-N(3A)-H(3F)	109.5
C(2A)-N(3A)-H(3E)	109.5
H(3G)-N(3A)-H(3E)	109.5
H(3F)-N(3A)-H(3E)	109.5
C(2B)-N(3B)-H(3J)	109.5
C(2B)-N(3B)-H(3H)	109.5
H(3J)-N(3B)-H(3H)	109.5
C(2B)-N(3B)-H(3I)	109.5
H(3J)-N(3B)-H(3I)	109.5
H(3H)-N(3B)-H(3I)	109.5
PB1-BR1-PB2	173.13(6)
PB1-BR3-PB2#1	177.96(4)
BR2#2-PB1-BR2	85.36(5)
BR2#2-PB1-BR1#2	92.54(4)
BR2-PB1-BR1#2	93.74(4)
BR2#2-PB1-BR1	93.74(4)
BR2-PB1-BR1	92.54(4)

BR1#2-PB1-BR1	171.44(5)
BR2#2-PB1-BR3#2	93.34(3)
BR2-PB1-BR3#2	178.35(4)
BR1#2-PB1-BR3#2	87.33(4)
BR1-PB1-BR3#2	86.52(4)
BR2#2-PB1-BR3	178.35(4)
BR2-PB1-BR3	93.34(3)
BR1#2-PB1-BR3	86.51(4)
BR1-PB1-BR3	87.33(4)
BR3#2-PB1-BR3	87.97(5)
BR4-PB2-BR4#3	94.74(6)
BR4-PB2-BR1	85.76(4)
BR4#3-PB2-BR1	91.15(4)
BR4-PB2-BR1#3	91.15(4)
BR4#3-PB2-BR1#3	85.76(4)
BR1-PB2-BR1#3	175.44(5)
BR4-PB2-BR3#1	90.44(4)
BR4#3-PB2-BR3#1	174.64(4)
BR1-PB2-BR3#1	87.86(4)
BR1#3-PB2-BR3#1	95.53(3)
BR4-PB2-BR3#4	174.64(4)
BR4#3-PB2-BR3#4	90.44(4)
BR1-PB2-BR3#4	95.53(3)
BR1#3-PB2-BR3#4	87.86(4)
BR3#1-PB2-BR3#4	84.41(5)

$d_{(0.20)}$-MAPbBr

Bond lengths [A]

BR1-PB1#1	3.0389(9)
BR1-PB1	3.0389(9)
BR2B-BR2A	0.503(16)
BR2B-PB1#2	2.967(12)
BR2B-PB1	3.018(12)
BR3-PB1	2.936(4)
BR3-PB1#3	3.128(4)
PB1-BR4	2.835(6)
PB1-BR2B#4	2.967(12)
PB1-BR2A	2.97(4)
PB1-BR2A#4	2.97(4)
PB1-BR3#5	3.128(4)
O(1)-C(2)	1.32463(2)
O(1)-H(1)	0.8200
C(2)-C(1)	1.46109(3)
C(2)-H(2A)	0.9700
C(2)-H(2B)	0.9700
N(1)-C(1)	1.560868(15)
N(1)-H(1A)	0.8900
N(1)-H(1B)	0.8900
N(1)-H(1C)	0.8900
C(1)-H(1D)	0.9700
C(1)-H(1E)	0.9700
BR2A-PB1#2	2.97(4)

Bond angles [deg]

PB1#1-BR1-PB1	178.3(6)
BR2A-BR2B-PB1#2	86(6)
BR2A-BR2B-PB1	80(6)
PB1#2-BR2B-PB1	166.1(4)
PB1-BR3-PB1#3	175.5(5)
BR4-PB1-BR3	87.8(2)
BR4-PB1-BR2B#4	105.9(3)
BR3-PB1-BR2B#4	86.1(3)
BR4-PB1-BR2A	78.3(4)
BR3-PB1-BR2A	92.7(4)
BR2B#4-PB1-BR2A	175.6(4)
BR4-PB1-BR2A#4	96.5(4)
BR3-PB1-BR2A#4	88.1(4)
BR2B#4-PB1-BR2A#4	9.7(3)
BR2A-PB1-BR2A#4	174.6(6)

BR4-PB1-BR2B	87.5(2)
BR3-PB1-BR2B	90.7(3)
BR2B#4-PB1-BR2B	166.1(4)
BR2A-PB1-BR2B	9.6(3)
BR2A#4-PB1-BR2B	175.8(4)
BR4-PB1-BR1	91.4(2)
BR3-PB1-BR1	176.6(4)
BR2B#4-PB1-BR1	90.9(3)
BR2A-PB1-BR1	90.4(4)
BR2A#4-PB1-BR1	88.7(4)
BR2B-PB1-BR1	92.6(3)
BR4-PB1-BR3#5	168.2(4)
BR3-PB1-BR3#5	88.8(2)
BR2B#4-PB1-BR3#5	85.2(3)
BR2A-PB1-BR3#5	90.6(4)
BR2A#4-PB1-BR3#5	94.7(4)
BR2B-PB1-BR3#5	81.2(3)
BR1-PB1-BR3#5	92.68(11)
C(2)-O(1)-H(1)	109.5
O(1)-C(2)-C(1)	110.169(1)
O(1)-C(2)-H(2A)	109.6
C(1)-C(2)-H(2A)	109.6
O(1)-C(2)-H(2B)	109.6
C(1)-C(2)-H(2B)	109.6
H(2A)-C(2)-H(2B)	108.1
C(1)-N(1)-H(1A)	109.5
C(1)-N(1)-H(1B)	109.5
H(1A)-N(1)-H(1B)	109.5
C(1)-N(1)-H(1C)	109.5
H(1A)-N(1)-H(1C)	109.5
H(1B)-N(1)-H(1C)	109.5
C(2)-C(1)-N(1)	108.928(1)
C(2)-C(1)-H(1D)	109.9
N(1)-C(1)-H(1D)	109.9
C(2)-C(1)-H(1E)	109.9
N(1)-C(1)-H(1E)	109.9
H(1D)-C(1)-H(1E)	108.3
BR2B-BR2A-PB1	90(6)
BR2B-BR2A-PB1#2	84(6)
PB1-BR2A-PB1#2	174.6(6)

UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE / MATIERE MOLECULES ET MATERIAUX

université angers

Pérovskites hybrides bromoplombate luminescentes

Mots clés : Pérovskite hybride, Lumière blanche, PeLEDs, Pérovskite hybride lacunaire, Mécanochromique luminescence

Résumé : Depuis 8 ans, les pérovskites hybrides (PHs) organique –inorganique sont apparues comme des semi-conducteurs prometteurs pour des applications photovoltaïques et diodes électroluminescentes (PeLEDs). C'est dans ce contexte que se situent les résultats de cette thèse.

1/Un premier objectif était la synthèse des PHs ayant une émission à bande large (lumière blanche), et à rendements de photoluminescence (PLQE) élevés. Une première série de PHs 1D de réseau inorganique Pb_nBr_{4n+2} (n=1, 2, 3, 4), et des pérovskites hybrides 2D sont obtenus, les PLQE étant de 28% et 14%, respectivement.

2/ La deuxième partie de la thèse est dédié à l'étude structural et des propriétés de luminescence d'une famille de pérovskites 3D originale, déficientes en plomb et en brome (d-PHs). Alors que la pérovskite 3D $APbBr_3$ n'est pas émissive à température ambiante à l'état de bulk, nous montrons que ces d-PHs le sont, les rendant prometteurs pour des applications PeLEDs.

3/ La troisième partie est l'étude de la pérovskite hybride 2D <110>, $(HEA)_2(FA)_2Pb_2Br_8$ qui présente une émission étroite dans le vert et un effet de luminescence mécanochromique (MCL) réversible. Des PeLEDs ont également été préparées, ce qui est sans précédent pour une telle pérovskite 2D.

4/ La quatrième partie est consacré à l'étude d'un composite constitué d'un mélange de pérovskite 3D $MAPbBr_3$ et de pérovskite 2D $(CO_2H(CH_2)_{n-1}NH_3)_2Pbr_4$ (n= 4, 6). Nous montrons que la composite présente des propriétés d'émission différentes de ceux de ses deux constituants. D'autre part, un phénomène MCL (réversible) spectaculaire est observé, ce qui met en évidence le rôle essentiel de l'interface dans des processus de transfert d'énergie.

Luminescent lead bromide hybrid perovskites

Keywords: Hybrid perovskite, White emission, PeLEDs, Deficient hybrid perovskite, Mecanochromic luminescence

Abstract: Since 8 years, organic-inorganic hybrid perovskites (HPs) have emerged as promising semiconductors for photovoltaic applications and light-emitting diodes (PeLEDs). It is in this context that the results of this thesis lie.

1 / A first objective was the synthesis of HPs having a broadband emission (white light), and high photoluminescence yields (PLQE). A first series of 1D PHs of inorganic network Pb_nBr_{4n+2} (n = 1, 2, 3, 4), and 2D hybrid perovskites are obtained, the PLQE being 28% and 14%, respectively.

2 / The second part of the thesis is dedicated to the structural study and luminescence properties of a family of original 3D perovskites, deficient in lead and bromine (d-HPs). While perovskite 3D $APbBr_3$ is not emissive at room temperature in the bulk state, we show that these d-HPs are, making them promising for PeLEDs applications.

$MAPbBr_3$ and 2D perovskite $(CO2H\ (CH2)_{n-1}NH_3)_2Pbr_4$ (n = 4, 6). We show that the composite has emission properties different from those of its two constituents. On the other hand, a spectacular (reversible) MCL phenomenon is observed, which highlights the essential role of the interface in energy transfer processes.

3 / The third part is the study of the hybrid perovskite 2D <110>, $(HEA)_2\ (FA)_2Pb_2Br_8$ which has a narrow emission in green and a reversible mechanochromic luminescence (MCL) effect. PeLEDs have also been prepared, which is unprecedented for such 2D perovskite.

4 / The fourth part is devoted to the study of a composite consisting of a mixture of perovskite 3D $MAPbBr_3$ and 2D perovskite $(CO2H\ (CH2)_{n-1}NH_3)_2Pbr_4$ (n = 4, 6). We show that the composite has emission properties different from those of its two constituents. On the other hand, a spectacular (reversible) MCL phenomenon is observed, which highlights the essential role of the interface in energy transfer processes.