



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Matière condensée et semi-conducteurs

Par :

M^{me} BOUGUIMA Souhila

Sur le thème

Etude par la méthode du premier principe des propriétés physico-chimiques des composés hybrides

Soutenue publiquement le 11 /07 /2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

M ^r AMARA Sofiane	Professeur	Université de Tlemcen	Président
M ^r OUAHRANI Tarik	Professeur	E.S.S.A- Tlemcen	Directeur de thèse
M ^r MERAD Laarej	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
M ^r OUGHERB Chewki	MCA	E.S.S.A- Tlemcen	Examineur
M ^r RERBAL Benali	MCA	Université de Tlemcen	Examineur
M ^r CHIALI Anisse	MCA	E.S.S.A-Tlemcen	Examineur

Laboratoire de Physique Théorique (LPT)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie

Remerciements

Je remercie tout d'abord Dieu tout puissant de m'avoir donné la force et la patience d'achever ce modeste travail.

J'exprime toute mes sincères et profondes reconnaissances à mon encadreur Mr. OUAHRANI Tarik, Professeur à L'école supérieure en sciences appliquées de Tlemcen pour son soutien, ses conseils, ses qualités scientifiques et sa rigueur, il a toujours été disponible. Je lui exprime mes sincères remerciements pour tous ce qui m'a appris durant la période dans laquelle on a travaillé ensemble. Je le remercie pour tous ses encouragements et ses conseils.

Je tiens à remercier vivement Monsieur AMARA Sofiane, Professeur à l'université de Tlemcen, de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ma thèse.

Mes respectueux remerciements s'adressent également à Monsieur MERAD Laarej, Professeur à l'université de Tlemcen, à Monsieur RERBAL Benali, Maître de Conférences classe A à l'université de Tlemcen, à Mr OUGHERB Chewki , Maître de Conférences classe A à l'école supérieure en sciences et techniques de Tlemcen et à Mr CHIALI Anisse , Maître de Conférences classe A à l'école supérieure en sciences et techniques de Tlemcen, de m'avoir fait l'honneur et le plaisir d'accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Enfin, Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin au succès de ce travail de thèse.

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes chers parents,

A mon cher mari Sidi Mohammed Fazil,

*A mes chers trésors Abdellatif Racim, Moncef Chemss Eddine et mon adorable
petite fille Norssine Malek,*

A toute ma famille,

A tous ceux qui me sont chers.

Résumé :

Les pérovskites hybrides ont démontré une stabilité améliorée et des performances optoélectroniques prometteuses pour les cellules solaires. La quête de leurs fonctionnalités au-delà des applications photovoltaïques est actuellement un enjeu important. Dans ce travail, nous avons utilisé des calculs de théorie fonctionnelle de la densité pour étudier les pérovskites hybrides. En particulier, nous avons exploré comment la substitution atomique pourrait être utilisée pour concevoir leurs propriétés optoélectroniques. Dans le cadre de cette approche, nous avons étudié l'effet du changement de l'atome d'halogène ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sur les propriétés structurales, électroniques et optiques des pérovskites hybrides $(\text{C}_5\text{H}_{16}\text{NP})\text{PbX}_4$. Les propriétés électroniques ont été calculées à l'aide de fonctionnelles hybrides comprenant le couplage spin-orbite, montrant un bon accord avec l'expérience précédente. Nous avons également montré que le réglage de l'atome d'halogène modifie la bande interdite permettant de trouver une valeur optimale pour les dispositifs ultraviolets visibles.

Nous mettrons en évidence le rôle des unités octaédriques $[\text{PbX}_6]^{2-}$, des liaisons chimiques et des interactions non covalentes sur la stabilité structurale et les propriétés optoélectroniques. Cette étude révèle que les substitutions d'halogène donnent des résonances améliorées dans le domaine ultraviolet, faisant du $(\text{C}_5\text{H}_{16}\text{NP})\text{PbX}_4$ de bon candidat pour les dispositifs empilés photo-réactifs en couches 2D / 3D.

Mots clés :

Pérovskite hybride, Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, bande interdite, Théorie Quantique de l'Atome dans la Molécule.

Abstract :

Hybrid perovskites have demonstrated high stability and a promising optoelectronic performance for solar-cells. The quest over their functionalities beyond photo-voltaic applications is currently an important challenge. In this work, we have used density-functional theory to study hybrid perovskites. In particular, we have explored how atomic substitution could be used to design their optoelectronic properties. Under this approach, we have investigated the effect of changing the halogen atom ($X = \text{Cl, Br, I}$) on the structural, electronic, and optical properties of $(\text{C}_5\text{H}_{16}\text{NP})\text{PbX}_4$ hybrid perovskites. The electronic properties have been computed using hybrid functionals including the spin-orbit coupling, showing a good agreement with previous experiments. We have also shown that tuning the halogen atom changes the band gap, allowing us to find an optimal value for ultraviolet-visible devices. We will highlight the role of the octahedral $[\text{PbX}_6]^{2-}$ units, chemical bonding, and non-covalent interactions on the structural stability and optoelectronic properties. This study reveals that halogen substitutions will infer enhanced resonances in the ultraviolet domain, making $(\text{C}_5\text{H}_{16}\text{NP})\text{PbX}_4$ good candidates for 2D/3D layers photo-responsive stacked devices.

Keywords:

Hybrid perovskite, Density-Functional Theory, Band gap, Quantum theory of atom in the molecule.

Table Des Matières

Remerciements	iii
Dédicace	iv
Résumé :	v
Table Des Matières.....	ivi
Liste Des Figures.....	vi
Liste Des Tableaux.....	viii
Introduction Générale	1
Chapitre 1 : Les Pérovskites Hybrides Organiques –Inorganiques	7
Introduction :.....	8
1. Les Pérovskites Hybrides Organiques-Inorganiques.....	10
1.1. Structure cristallographique de la pérovskite	10
1.2. Les pérovskites Halogénées.....	12
1.3. Les pérovskites Halogénées Hybrides.....	13
1.4. Pérovskites Hybrides 2D	13
1.4.1. Pérovskites 2D strict ($n = 1$).....	14
1.4.2. Pérovskites Quasi-2D ($n = 2-5$)	15
1.4.3. Pérovskites Quasi 3d ($n > 5$).....	16
1.4.4. Pérovskites hybrides 2D: série $\langle 100 \rangle$	16
1.4.5. Pérovskites hybrides 2D: série $\langle 110 \rangle$	16
1.4.6. Pérovskites hybrides 2D: série $\langle 111 \rangle$	17
1.5. Propriétés optoélectroniques des pérovskites hybrides.....	19
1.5.1. Structure de bande et propriétés optiques	19
1.5.2. Dynamique de transport de charge.....	20
1.6. Les applications des pérovskites hybrides :.....	21
1.6.1. Les cellules solaires à pérovskite	21
1.6.2. Diodes électroluminescentes	22
1.6.3. Photo détecteurs	24
1.7. Pérovskites hybrides sans plomb	24

Références :	25
Chapitre 2 : Techniques D'analyse De La Densité De Charge Electronique	32
2.1. La Théorie de l'atome dans une Molécule	33
2.1.1. La densité de charge ou densité électronique	34
2.1.2. Gradient de la densité électronique et chemin de gradient	34
2.1.3. Bassins atomiques	36
2.1.4. Points critiques	37
2.1.5. Le laplacien de la densité électronique	41
2.1.6. L'ellipticité	41
2.2. Analyse topologique de la fonction de localisation électronique(ELF)	42
2.2.1. La théorie VSEPR : Répulsion des Paires Electroniques de la Couche de Valence	42
2.2.2. Théorie de la fonction ELF	43
2.2.3. Topologie de la fonction ELF	44
2.3. Interactions non-covalentes (NCI) et méthode du gradient réduit de la densité de charge(RDG)	46
2.3.1. Principe de la (NCI)	47
Références :	49
Chapitre 3 : Résultats et discussions	51
3.1. Détails de calculs	52
3.2. Résultats et discussions	55
3.2.1. Propriétés structurales :	55
3.2.2. Propriétés de liaisons	59
3.2.3. Propriétés électroniques	63
3.2.4. Propriétés optiques	68
Références	72
Conclusion Générale	75

Liste des figures

Figure 1. 1 Péroovskites hybrides pour une variété d'applications optoélectroniques.....	9
Figure 1. 2 a) Photographie du minéral CaTiO ₃ . b) Vue de la structure cristalline de CaTiO ₃	10
Figure 1. 3 Structure cristalline de la pérovskite hybride ABX ₃	11
Figure 1. 4 (a) Structure cristalline cubique (phase α); (b) structure cristalline du système cristallin tétragonal (β) de la phase orthorhombique (γ) de MAPbX ₃ ; (c) Le facteur de tolérance pour différents systèmes de matériaux pérovskites, $t = 1$ est idéal.	12
Figure 1. 5 (a) Représentation schématique des pérovskites oxydes, (b) des pérovskites halogénées, et (c) des pérovskites halogénées hybrides.....	13
Figure 1. 6 (a) Schéma comparant les structures de pérovskite 2D et 3D. (b) Schéma des différentes familles orientées de pérovskites 2D : plan $\langle 100 \rangle$, $A'_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$; plan $\langle 110 \rangle$, $A'_2A_mB_mX_{3m+2}$; et plan $\langle 111 \rangle$, $A'_2A_{q-1}B_qX_{3q+2}$. Coupe le long des directions $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ (parties grises) donnent les différents types correspondants de pérovskites 2D. Reproduit avec l'autorisation de la référence. Copyright 2019, Wiley-VCH.	17
Figure 1. 7 Exemples de structures de pérovskite 2D en phase RP, DJ et ACI.	18
Figure 1. 8 Schéma représentatif des excitons libres de type Wannier-Mott (à gauche); et de type Frenkel (à droite).....	20
Figure 1. 9 Les applications émergentes des pérovskites hybrides : (a) Des pérovskites pour des cellules solaires à plus haut rendement, (b) Les pérovskites peuvent être combinées avec du silicium cristallin pour une cellule solaire tandem efficace. (c) L'émission de lumière sous forme de LED ou de lasers. (d) La séparation de l'eau solaire. Copyright 2014, Société américaine de chimie.	21
Figure 2. 1 Le champ de gradient du méthanal superposé sur le contour de densité de charge	35
Figure 2. 2 Le champ de gradient $\nabla(r)$ de la molécule d'éthylène	36
Figure 2. 3 le champ de gradient du méthanal	36
Figure 2. 4 (a) Une vue 2D de la topologie de la densité électronique de la molécule diatomique hétéronucléaire HF, (b) Affichage de la densité de charge sous la forme d'une carte en relief. La flèche indique le point critique de la liaison	38
Figure 2. 5 Graphique moléculaire de l'oxirane montrant (a) les points critiques de liaison (3,-1) et le point critique d'anneau (3,-2) et les chemins de liaison reliant différents noyaux, (b) la densité de charge sous forme de carte de contour, et (c) densité de charge sous forme de carte en relief	40
Figure 2. 6 Topologie QTAIM de la densité électronique (lignes 2D) et topologie de la fonction ELF (bassins violets 3D) de la molécule CO. (Échelle normée).....	46
Figure 2. 7 Illustration de la prédominance du gradient $\nabla\rho$ par rapport à ρ	47
Figure 2. 8 Echelle de couleur RVB pour la représentation des interactions NCI suivant un ordre croissant de densité de charge	48
Figure 3. 1 Représentation structurale du (C ₅ H ₁₆ NP) PbBr ₄ , structure présentée sous deux vues différentes les distorsions géométriques hors plan (notées 1 et 2) et dans le plan sont également montrées.	55
Figure 3. 2 Vue structurale de la (C ₅ H ₁₆ NP) PbBr ₄ dans son (a) X-direction et (b) y-direction.....	56

Figure 3. 3 Côté gauche du graphique donne l'isosurface 3D-ELF montrant les liaisons covalentes et hydrogénéoïdes. Celui de droite affiche les attracteurs ELF donnés chez les petites bulles rouges du cation organique ($C_5H_{16}NP$).	61
Figure 3. 4 Isosurfaces NCI du (a) ($C_5H_{16}NP$) $PbCl_4$ (b) ($C_5H_{16}NP$) $PbBr_4$ et (c) ($C_5H_{16}NP$) PbI_4 . Les surfaces sont colorées dans $[-0.04, 0.04]$ de signe $(\lambda_2)\rho(r)$ (isovaleur $s = 0,4$ a.u.).les interactions répulsives sont représentées par des isosurfaces rouges, les interactions van der Waals comme minces, délocalisées des régions vertes, et de fortes interactions attractives sous forme de lentilles bleues localisées. Les interactions non covalentes dans les liaisons en cations brome sont encerclées en bleu, tandis que l'interaction dans l'organique avec le rouge. (d) donne le 2D-RDG des trois composés, où les pointes décalées sont encerclées.	62
Figure 3. 5 Tracé des structures de bande de la structure ($C_5H_{16}NP$) $PbBr_4$ calculées aux niveaux PBE + D3 et PBE + D3 + SOC. Les états énergétiques colorés correspondent respectivement à Pb-p en vert et Br-p en orange. On note que l'énergie de Fermi n'est pas fixée à zéro eV.	64
Figure 3. 6 Structure de bande PBE + D3 pour ($C_5H_{16}NP$) $PbCl_4$, ($C_5H_{16}NP$) $PbBr_4$ and ($C_5H_{16}NP$) PbI_4	67
Figure 3. 7 Densités d'états partielles du ($C_5H_{16}NP$) $PbBr_4$ calculées au niveau PBE + D3 + SOC. On note que l'énergie de Fermi n'est pas fixée à zéro eV. Les orbitales p des halogènes sont inclus pour une recherche de compréhension.	68
Figure 3. 8 Parties imaginaires (ϵ_2) et réelles (ϵ_1) calculées de la fonction diélectrique du composé ($C_5H_{16}NP$) $PbBr_4$	69
Figure 3. 9 Spectre d'absorption du (a)($C_5H_{16}NP$) PbI_4 , (b)($C_5H_{16}NP$) $PbBr_4$ et (c)($C_5H_{16}NP$) $PbCl_4$. 70	70

Liste Des Tableaux

Tableau 2. 1 Classification des attracteurs ELF.	45
Tableau 2. 2 Code couleur selon l'ordre synaptique des bassins.	45

Tableau 3. 1 Paramètres de réseau optimisés a, b et c (en Angström) et angle β (en $^\circ$) des composés étudiés. Les résultats de $(C_5H_{16}NP)$ $PbBr_4$ sont comparés aux expériences (*). L'énergie de formation (E_{form}) est également donnée en eV/atome.	56
---	----

Tableau 3. 2 Rigidité élastique calculée des composés $(C_5H_{16}NP)$ $PbCl_4$, $(C_5H_{16}NP)$ $PbBr_4$ et $(C_5H_{16}NP)$ PbI_4	57
---	----

Tableau 3. 3 Valeurs propres calculées de la matrice de rigidité en GPa.	58
---	----

Tableau 3. 4 Modules élastiques en unités GPa des composés $(C_5H_{16}NP)$ $PbCl_4$, $(C_5H_{16}NP)$ $PbBr_4$ et $(C_5H_{16}NP)$ PbI_4 . B, Y et G désignent le volume, le module d'Young et de cisaillement à Voigt (V) (hypothèse de déformation uniforme), Reuss (R) (contrainte uniforme) et approximations de Hill (H).	58
--	----

Tableau 3. 5 Charges QAIM calculées $Q(\Omega)$ et transfert de charge associé $\tau(\Omega)$. Les frais ont été intégrés à partir du bassin atomique obéissant à la condition de flux nul du gradient de la densité électronique : $\nabla p(r) \cdot n(r) = 0$. Les transferts de charge étaient calculés à partir de l'équation $\tau(\Omega) = 1 \Omega (OS(\Omega) \Omega Q(\Omega)) / OS(\Omega)$, $OS(\Omega)$ étant le nombre d'oxydation.	60
--	----

Tableau 3. 6 Le degré d'indice d'ionicté pour les composés étudiés.	60
--	----

Tableau 3. 7 Les résultats des valeurs de bande interdite calculées à partir de la PBE, et de la HSE06 avec et sans effet de couplage des orbitales de spin.	65
---	----

Introduction Générale

Introduction générale

Le réchauffement climatique constitue aujourd'hui une des principales préoccupations de notre société. Année après année, son impact et ses conséquences sont de plus en plus visibles. La communauté scientifique a multiplié ses efforts dans la recherche de sources alternatives d'énergies propres telles que les énergies renouvelables. À cet égard, l'énergie solaire est censée être une des principales sources d'énergie susceptibles de remplacer les combustibles fossiles [1]. Le succès de cette technologie dépend du développement de matériaux qui permettent une puissance élevée à un coût minimum. Par conséquent, les technologies photovoltaïques ont énormément évolué et celles de troisième génération sont apparues. Les technologies de troisième génération impliquent des cellules solaires à colorant (DSSC), des points quantiques(QD), le photovoltaïque organique (OPV) et dernièrement, les cellules solaires à pérovskite (PSC).

Cette dernière vague de nouvelles technologies PSC a attiré beaucoup d'attention car leurs améliorations ont été apportées en peu de temps et les matériaux, dont notamment ceux à base de pérovskites hybrides organiques inorganiques, ont été parmi les technologies ayant connu la croissance la plus rapide des performances des cellules solaires.

Ces dernières années, une attention considérable a été portée aux Pérovskites hybrides organiques-inorganiques, en raison de leurs importantes architectures, ainsi que de leurs propriétés chimiques et physiques uniques et de leurs applications potentielles [2-5]. Leur grande mobilité des porteurs et leurs caractéristiques de longue longueur de diffusion des porteurs [6-10] ainsi que leur haute tolérance aux défauts [11,12], les rendent fascinants pour des applications optoélectroniques.

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques sont des systèmes cristallins de formule générale $(R-NH_3)_2MX_4$ ou bien $(NH_3-R-NH_3)MX_4$, où $R-NH_3$ et NH_3-R-NH_3 sont des groupements organiques cationiques, M est un métal di- ou trivalent (Pb, Sn, Cd, Bi) et X est un halogène (I, Br ou Cl). Jusqu'à présent, les pérovskites hybrides organiques-inorganiques tridimensionnelles (3D) ont été appliquées avec succès par la communauté de recherche photovoltaïque et dans les dispositifs électroluminescents. En particulier, $[CH_3NH_3] PbI_3$, l'un des matériaux de cellules solaires en couches minces les plus prometteurs, en raison de ses propriétés extraordinaires de récupération de la lumière et de son rendement de conversion de puissance élevé (23 %) [13-16].

Différentes des pérovskites 3D, qui dependent de la partie définie par un cadre inorganique 3D, les structures bidimensionnelles (2D) offrent plus d'options pour les sites métalliques et les cations organiques [17,18]. Celles-ci consistent en une alternance de couches organiques et inorganiques, avec des porteurs de charge confinés dans le réseau inorganique, semblable à une structure de puits quantiques. Parallèlement, en raison d'une séparation plus rapide des porteurs, d'une faible densité de pièges, d'une longue durée de vie des porteurs et de propriétés de luminescence élevées, les hybrides organiques-inorganiques, en particulier Les pérovskites aux halogénures de plomb suscitent un intérêt croissant en tant que nouvelle classe de matériaux photoélectriques semi-conducteurs prometteurs [19].

L'objectif de cette thèse est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales (paramètre du réseau, module de compressibilité), électroniques (structure de bande, densité d'états), et optiques (constante diélectrique, indice de réfraction) de notre composé le poly[(2-azaniumyléthyl) triméthylphosphanium [tétra- μ -bromido-plumbate(II)], (C₅H₁₆NP) PbBr₄, qui appartient aux pérovskites type quasi-2D de formule générale {(Me₃PCH₂-CH₂NH₃) [PbX₄]} [20,21].

Le choix du cation organique est très important pour des fonctionnalités électroniques et optiques des pérovskites hybrides métal-halogénure-organiques, qui dépend des énergies d'excitation [22] du matériau. En effet, la partie organique aide mécaniquement à empêcher le craquage durant le dépôt d'une couche-mince ou la formation monolithique du solide et ajoute des fonctionnalités optiquement intéressantes [23]. La partie inorganique joue un rôle primordial dans les propriétés électroniques des matériaux hybrides. Les couches inorganiques semi-conductrices sont prises "en sandwich" de part et d'autre par des cations organiques aminés [24]. La forme bromée de ce matériau a été synthétisée très récemment par Cheng et Cao [24]. Aucun autre membre de cette famille de composés n'a pas encore été synthétisé ou théoriquement étudiés.

Afin de réaliser une conception optimale dans la composition de ces pérovskites hybrides, de nombreux travaux[25-28] ont montré que le remplacement partiel ou total des cations aminés organiques, divalents B ou l'anion halogène, multiplie les structures cristallines [29] et modifie les propriétés optoélectroniques de ces matériaux organiques-inorganiques. Pour cela, nous avons étudié diverses formulations autour de ce composé prometteur en substituant l'anion halogène X. Cependant, en raison de la contrainte des

distorsions structurales pouvant être induite dans la couche inorganique, seul l'halogène Br sera substitué par l'iodure (I) ou le chlorure (Cl) et aucun halogénure mixte ne sera considéré [30].

Notre étude porte sur des calculs de premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Une méthodologie robuste a été utilisée lors de l'exécution de l'analyse de ces matériaux, à savoir la théorie quantique des atomes dans la molécule (QTAIM) et des calculs DFT pour l'analyse de la bande interdite ainsi que la fonction de localisation d'électron (ELF), et la technique (NCI) adaptée à l'analyse des interactions non covalentes.

Ce manuscrit s'articule autour de trois chapitres :

Le **premier chapitre** est dédié à l'état de l'art des matériaux hybrides organiques-inorganiques. Nous présenterons les différentes caractéristiques principales de cette famille de matériaux, leurs structures cristallographiques ainsi que leurs propriétés physiques, électriques et optoélectroniques. Ensuite, nous verrons les applications potentielles de ces matériaux.

Le **deuxième chapitre** présente la méthode d'analyse topologique de la densité électronique dite théorie de l'atome dans la molécule (AIM), qui est un outil essentiel dans notre travail de thèse. Nous expliciterons ensuite l'approche topologique dite la fonction de localisation d'électron (ELF) ainsi que la technique (NCI) adaptée à l'analyse des interactions non covalentes qui nous permet de décrire d'une façon approfondie les différents domaines de localisation d'électron autour de liaisons.

Enfin, le **troisième chapitre** regroupera nos résultats obtenus sur notre pérovskite hybride $(C_5H_{16}NP)PbX_4$ ($X = Cl, Br, I$) en étudiant l'effet de la substitution d'halogène sur les propriétés structurales, de liaison, électroniques et optiques, et leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

Nous finaliserons ce manuscrit de thèse par une conclusion générale dans laquelle nous évoquons les différentes pistes prometteuses que nous comptons explorer dans le futur dans le domaine des pérovskites hybrides.

Références :

- [1] J. Llacer, D. Moerman, O. Douhéret, X. Noïrfalise, C. Quarti, R. Lazzaroni, D. Théron and P. Leclère, *ACS Applied Nano Materials*. (2020) 8268-8277.
- [2] Q. Li, H.T. Wang, A new three-dimensional anionic cadmium (II) dicyanamide network, *Acta Cryst. C70* (2014) 1054-1056.
- [3] W.Y. Zhang, Y.Y. Tang, P.F. Li, P.P. Shi, W.Q. Liao, D.W. Fu, H.Y. Ye, Y. Zhang, R.G. Xiong, Precise Molecular Design of High-Tc 3D Organic–Inorganic Perovskite Ferroelectric: [MeHdabco]RbI₃ (MeHdabco = N-Methyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane), *J.Am.Chem.Soc.* 139 (2017) 10897-10902.
- [4] W.B. Lin, Z.Y. Wang, L. Ma, A Novel Octupolar Metal–Organic NLO Material Based on a Chiral 2D Coordination Network, *J. Am. Chem. Soc.* 121(1999) 11249-11250.
- [5] P.P. Shi, Q. Ye, H.T. Wang, Q. Li, D. W. Fu, Y. Zhang, Reversible Phase Transitions and Dielectric Properties in [(CH₃)₄P]₂[Cr₂O₇] and [Et₄P]₂[Cr₃O₁₀], *Eur. J. Inorg. Chem* (2015) 3255-3263.
- [6] Z. Deng, F. Wei, S. Sun, G. Kieslich, A.K. Cheetham, P.D. Bristowe, Exploring the properties of lead-free hybrid double perovskites using a combined computational-experimental approach, *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 12025-12029.
- [7] W.Q. Liao, Y.Y. Tang, P.F. Li, Y.M. You, R.G. Xiong, Competitive halogen bond in the molecular ferroelectric with large piezoelectric response, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 3975-3980.
- [8] B. Saparov, D.B. Mitzi, Organic–Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design. *Chem. Rev.* 116 (2016) 4558-4596.
- [9] D. Shi, V. Adinolfi, R. Comin, M. Yuan, E. Alarousu, A. Buin, Y. Chen, S. Hoogland, A. Rothenberger, K. Katsiev, Y. Losovyj, X. Zhang, P.A. Dowben, O.F. Mohammed, E.H. Sargent, O.M. Bakr, Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals, *Sciences* . 347 (2015) 519-522.
- [10] G. Xing, N. Mathews, S.S. Lim, N. Yantara, X. Liu, D. Sabba, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, T.C. Sum, Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing, *Nat. Mater.* 13(2014a) 476-480.
- [11] D. Shi, V. Adinolfi, R. Comin, M. Yuan, E. Alarousu, A. Buin, Y. Chen, S. Hoogland, A. Rothenberger, K. Katsiev, Y. Losovyj, X. Zhang, P.A. Dowben, O.F. Mohammed, E.H. Sargent, O.M. Bakr, Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals, *Science* 347 (2015) 519-522.

- [12] Y. Liu, Z. Yang, D. Cui, X. Ren, J. Sun, X. Liu, J. Zhang, Q. Wei, H. Fan, F. Yu, X. Zhang, C. Zhao, S.F. Liu, Two-Inch-Sized Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X=Cl,Br,I) Crystals: Growth and Characterization, *Adv.Mater.*27 (2015) 5176-5183 .
- [13] J. Burschka, N. Pellet, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K .Nazeeruddin, M. Grätzel, Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells, *Nature.* 499 (2013) 316-319.
- [14] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells, *J. Am. Chem. Soc.* 131(2009) 6050-6051.
- [15] A. Mei, X. Li, L. Liu, Z. Ku, T.F. Liu, Y. Rong, M. Xu, M. Hu, J. Chen, Y. Yang, M. Gratzel, H. Han, A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability, *Science.* 345(2014) 295-298.
- [16] W.S. Yang, J.H. Noh, N.J. Jeon, Y.C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S.I. Seok, High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange, *Science.* 348(2015) 1234-1237.
- [17] L.M. Castro-Castro, A.M. Guloy, Organic-Based Layered Perovskites of Mixed-Valent Gold(I)/Gold(III) Iodides, *Angew. Chem. Int. Ed.*42(2003) 2771-2774.
- [18] H.Y. Ye, W.Q. Liao, C.L. Hu, Y. Zhang, Y.M. You, J.G. Mao, P.F. Li, , R.G. Xiong, Bandgap Engineering of Lead-Halide Perovskite-Type Ferroelectrics, *Adv. Mater.* 28(2016) 2579-2586.
- [19] G. Xing, N. Mathews, S.S. Lim, N. Yantara, X. Liu, D. Sabba, M. Graatzel, S. Mhaisalkar, T.C. Sum, Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing, *Nat. Mater.* 13(2014a) 476-480.
- [20] D.H. Stoumpos, D.J. Cao, J. Clark, J.M. Young, J.I. Rondinelli, J.T. Jang, M.G. Kanatzidis Hupp, Ruddlesden–popper hybrid lead iodide perovskite 2D homologous semiconductors, *Chem. Mater.* 28 (2016) 2852-2867.
- [21] Y. Li, G. Zheng, C. Lin, J. Lin, Synthesis, structure and optical properties of different dimensional organic-inorganic perovskites, *Solid State Sci.* 9 (2007) 855-861.
- [22] J. Leveillee, C. Katan, J. Even, D. Ghosh, W. Nie, A.D. Mohite, S. Tretiak, A. Schleife, A.J. Neukirch, Tuning Electronic Structure in Layered Hybrid Perovskites with Organic Spacer Substitution, *Nano Lett* 19 (2019) 8732-8740.
- [23] D.B. Mitzi, K. Chondroudis, C.R. Kagan, Organic-inorganic electronics, *IBM.J. Res. Dev.* 45 (2001) 29-45.
- [24] L. Cheng, Y. Cao, A two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskite-type semiconductor:poly[(2-azaniumylethyl)trimethylphosphanium[tetra- μ -bromidoplumbate(II)]],

Acta Cryst. C75 (2019) 354-358.

[25] O. Nazarenko, M.R. Kotyba, M. Worle, E. Cuervo-Reyes, S. Yakunin, M.V. Kovalenko, Luminescent and Photoconductive Layered Lead Halide Perovskite Compounds Comprising Mixtures of Cesium and Guanidinium Cations, *Inorg.Chem.*56(2017) 11552-11564.

[26] R. Quintero-Bermudez, A. Gold-Parker, A.H. Proppe, R. Munir, Z. Yang, S.O. Kelley, A. Amassian, M.F. Toney, E.H. Sargent, Compositional and orientational control in metal halide perovskites of reduced dimensionality, *Nat. Mater.* 17(2018) 900-907.

[27] J.C. Blancon, A.V. Stier, H. Tsai, W. Nie, C.C. Stoumpos, B. Traore, L. Pedesseau, M. Kepenekian, F. Katsutani, G.T. Noe, J. Kono, S. Tretiak, S.A. Crooker, C. Katan, M.G.Kanatzidis, J.J. Crochet, J. Even, A.D. Mohite, Scaling law for excitons in 2D perovskite quantum wells, *Nat. Commun.* 9 (2018) 2254.

[28] X. Zhang, L. Li, Z. Sun, J. Luo, Rational chemical doping of metal halide perovskites, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 517-539.

[29] C.C. Stoumpos, D.H. Cao, D.J. Clark, J. Young, J.M. Rondinelli, J.I. Jang, J.T. Hupp, M.G. Kanatzidis, Ruddlesden-Popper Hybrid Lead Iodide Perovskite 2D Homologous Semiconductors, *Chem. Mater.* 28 (2016) 2852-2867.

[30] W.J. Wei, C. Li, L.S. Li, Y.Z. Tang, X.X. Jiang, Z.S. Lin, Phase transition, optical and dielectric properties regulated by anion-substitution in a homologous series of 2D hybrid organic-inorganic perovskites, *J. Mater. Chem. C7* (2019) 11964-11971.

Chapitre 1 : Les Pérovskites Hybrides

Organiques –Inorganiques

Chapitre 1

LES PEROVSKITES HYBRIDES ORGANIQUES- INORGANIQUES

Introduction :

Le photovoltaïque (PV) a connu l'essor rapide des pérovskites aux halogénures organiques et inorganiques, qui deviendront probablement compétitives pour fournir une énergie solaire efficace et moins coûteuse [1,2]. Au cours d'une décennie environ, l'efficacité de conversion de puissance (PCE) des cellules solaires à pérovskite à jonction unique (PSCs) a atteint un rendement de 25,2 % [3], qui est comparable à celle des autres technologies PV commerciales [4].

En conséquence, les (PSCs) ont attiré une attention explosive de la part des universités et de l'industrie. Weber et al. ont établi pour la première fois la structure unique et les propriétés des pérovskites tridimensionnelles (3D) en 1978 [5,6]. Puis, dans les années 1990, d'autres découvertes de leurs propriétés optoélectroniques ont été développées par Mitzi et coll [7,8]. Cependant, les premiers plusieurs rapports sur les PSCs entre 2009 et 2012 [9-11] sont ce qui a fait que ces matériaux ont commencé à attirer l'attention du monde entier.

Dans le premier rapport des PSCs, Miyasaka et al. ont utilisé le méthylammonium triiodure de plomb ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, ou MAPbI_3) en tant que matériau absorbant la lumière, avec un électrolyte liquide dans des cellules solaires à colorant (DSSCs), donnant un PCE de 3,8 % en 2009 [9]. Plus tard, Parc et al. ont utilisé le matériau de transport de trous à l'état solide (HTM) pour remplacer l'électrolyte liquide, et ils ont obtenu une efficacité de 9,7% en 2012 [10]. Vers la même époque, Snaith et al. ont démontré des performances de > 10% pour les PSCs à l'état solide [11]. Ces percées ont suscité un intérêt considérable pour la recherche sur les PSCs [12,13].

Au cours des dernières années, le domaine des PSC s'est d'avantage concentré sur l'augmentation de la stabilité opérationnelle à long terme des PSCs [14]. Un grand nombre d'études ont porté sur l'optimisation des absorbeurs à pérovskite.

Une catégorie prometteuse impliquant l'utilisation de pérovskite bidimensionnelle (2D) ou pérovskite quasi-2D a également montré un grand potentiel pour améliorer la stabilité des PSCs [15,16].

Contrairement aux petits cations dans les pérovskites 3D (par exemple, MA⁺, formamidinium (FA⁺), et Cs⁺), les cations organiques volumineux dans les pérovskites 2D fournissent une barrière stérique pour l'adsorption de l'eau de surface [17, 18]. Le grand cation hydrophobe dans le réseau cristallin de pérovskite 2D peut supprimer efficacement l'intrusion d'humidité.

Une base de ligands organiques a été démontrée dans les pérovskites hybrides 2D, et l'épaisseur de la couche inorganique peut également être réglée synthétiquement. Cette riche accordabilité chimique offre des opportunités uniques pour contrôler leur distorsion structurale, leur confinement quantique et diélectrique, leur couplage exciton-phonon, qui, à leur tour, modulent leurs propriétés optiques, électroniques et de spin. Pour cette raison, les pérovskites 2D ont montré un énorme potentiel pour les applications de photoémission, de spintronique et de photodétecteurs (Figure 1.1).

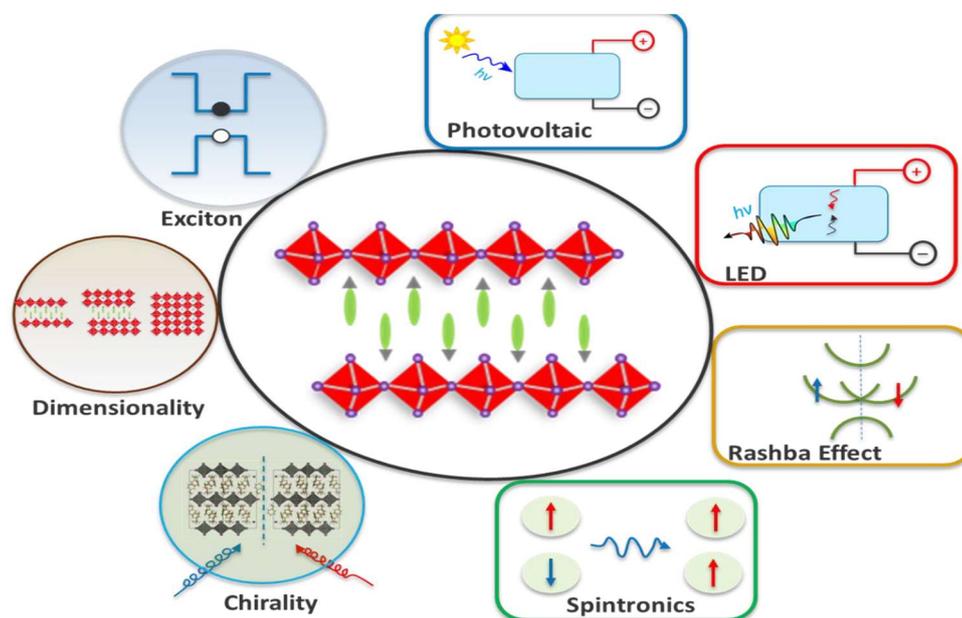


Figure 1. 1 Pérovskites hybrides pour une variété d'applications optoélectroniques.

Dans ce chapitre, nous discutons de la structure et des propriétés optoélectroniques des pérovskites hybrides, et nous allons au-delà des cellules solaires pour examiner les applications, y compris les diodes électroluminescentes (DEL), les applications spintroniques et les photodétecteurs.

1. Les Pérovskites Hybrides Organiques-Inorganiques

1.1. Structure cristallographique de la pérovskite

Une pérovskite est un matériau de formule chimique générale ABX_3 et le même type de structure cristalline que l'oxyde de titane et de calcium ($CaTiO_3$) [19] (Figure 1.2).

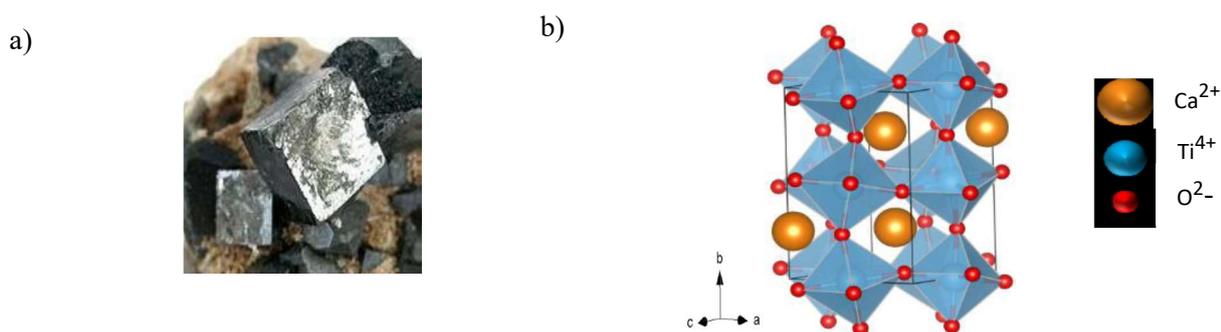


Figure 1. 2 a) Photographie du minéral $CaTiO_3$. b) Vue de la structure cristalline de $CaTiO_3$ [20].

Les pérovskites tirent leur nom du minéral naturel, qui a été découvert en 1839 et porte le nom du minéralogiste russe Lev Alekseevich Perovski (1752– 1856) [21].

La structure cristalline de la pérovskite a été décrite pour la première fois par Goldschmidt en 1926, dans ses travaux sur les facteurs de tolérance [22].

Les pérovskites standards ABX_3 ont une structure cristalline (Figure 1.3), composée de cinq atomes par cellule unitaire, avec le cation métallique B au centre, le cation A aux coins et six anions X formant les coins d'un octaèdre et placé au centre de six plans de la cellule unitaire (Figure 1.4 a).

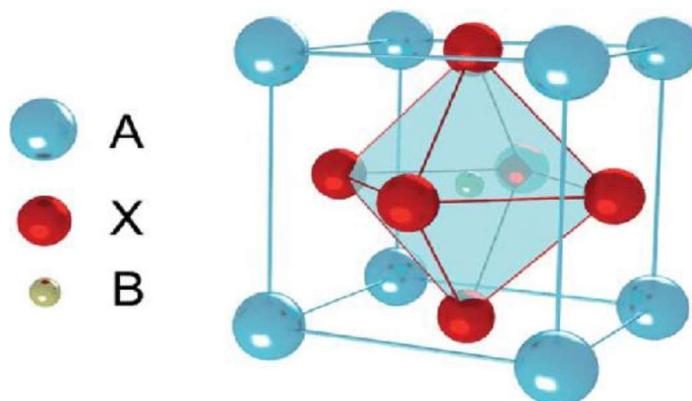


Figure 1. 3 Structure cristalline de la pérovskite hybride ABX_3 .

Les sites A sont généralement du césium (Cs) ou des cations organiques, le site B est un cation métallique divalent (soit Pb soit Sn) et sont entouré par l'anion X dans un cadre octaédrique BX_6 [23]. Les sites X sont généralement des halogénures. Chacun des sites A, B et X peut contenir un ou plusieurs éléments, permettant une flexibilité dans l'ajustement des propriétés de la pérovskite.

Le rapport le plus couramment utilisé pour prédire la formation de pérovskite est le facteur de tolérance de Goldschmidt (t) [24], défini comme :

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1.1)$$

Où r_A et r_B sont les rayons ioniques des cations A et B respectivement et, r_X est le rayon ionique de l'anion.

Le facteur de tolérance est utilisé pour évaluer si le cation du site A s'inscrit dans les cavités de la structure BX_3 . Les pérovskites se forment pour t entre 0,8 et 1, tandis que les pérovskites cubiques se forment dans la plage 0,9-1,0, (Figure 1.4) les pérovskites déformées peuvent être trouvées entre 0,8-0,9 en raison de l'inclinaison des octaèdres BX_6 et de l'abaissement de la symétrie. Si nous sortons de la plage disons inférieure à 0,8, la pérovskite peut être trop déformée, si on fait le tour d'un facteur de tolérance de 1,1, le cation du site A est trop grand et donc la pérovskite ne peut pas être formée.

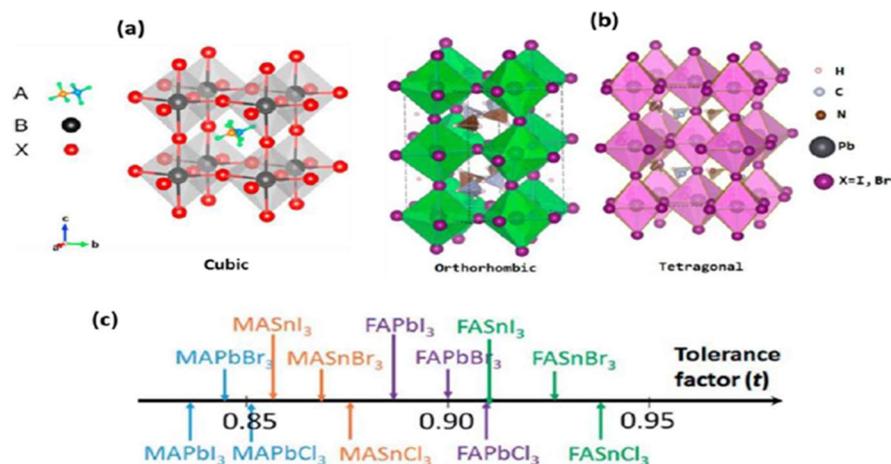


Figure 1.4 (a) [25] Structure cristalline cubique (phase α); (b) [26] structure cristalline du système cristallin tétragonal (β) de la phase orthorhombique (γ) de MAPbX₃ ; (c) [27] Le facteur de tolérance pour différents systèmes de matériaux pérovskites, $t = 1$ est idéal.

Un deuxième paramètre utilisé avec le facteur de tolérance est le facteur octaédrique μ donné par :

$$\mu = r_B / r_X \quad (1.2)$$

Ce facteur prédit la stabilité du BX₆, le facteur octaédrique (μ est normalement compris entre 0.4 et 0.9) peut être utilisé pour évaluer empiriquement si un atome du site B préfère une coordination octaédrique de l'atome du site X (par opposition à d'autres nombres de coordination) [28, 29].

1.2. Les pérovskites Halogénées

Dans le cas des pérovskites halogénées, les atomes d'oxygène sont remplacés par des halogénures (voir ci-dessous (Figure 1.5.b)). Ainsi, la formule générale est AMX₃ où X est un halogène sous forme d'anion (Cl⁻, Br⁻ ou I⁻), M est un cation métal divalent (e.x., Mg⁺², Fe⁺², Pb⁺², Sn⁺²) et A un cation monovalent souvent alcalin (e.x., K, Rb, Cs).

La première pérovskite halogénée CsPbX₃ (X=I, Br, Cl), a été synthétisée par Wells et al. En 1893[30]. Plus tard 1958, Moller a étudié leurs structures et a découvert que CsPbCl₃ et CsPbBr₃ adoptent également la structure pérovskite [31].

Ensuite, de nombreuses études ont été réalisées sur ces pérovskites aux halogénures de plomb à base de Cs [33]. Des pérovskites halogénées à base de Sn et Ge ont également été synthétisées.

Les pérovskites halogénées CsPbX₃ ont récemment attiré l'attention en raison de leurs

rendements quantiques de photoluminescence élevée et de leurs couleurs accordables [32,33,34,35].

1.3. Les pérovskites Halogénées Hybrides

Dans les pérovskites aux halogénures hybrides, le cation monovalent est un cation organique (Figure 1.5.c). Leur formule générale est donc RMX_3 où X est un halogène (Cl^- , Br^- ou I^-), M est un ion métallique divalent (par exemple Mn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+}) et R un cation organique (par exemple, CH_3NH_3 , $CH_2(NH_2)_2$). Le terme "hybride" veut dire la présence à la fois d'une partie inorganique (c'est-à-dire MX_3) et d'une partie organique (c'est-à-dire R).

Les premières pérovskites halogénures hybrides ont été synthétisées par Weber en 1978: $CH_3NH_3SnBr_xI_{3-x}$ [36] et $CH_3NH_3PbI_3$ (avec $X=I^-$, Br^- , Cl^-) [37]. $CH_3NH_3^+$ étant le methylammonium.

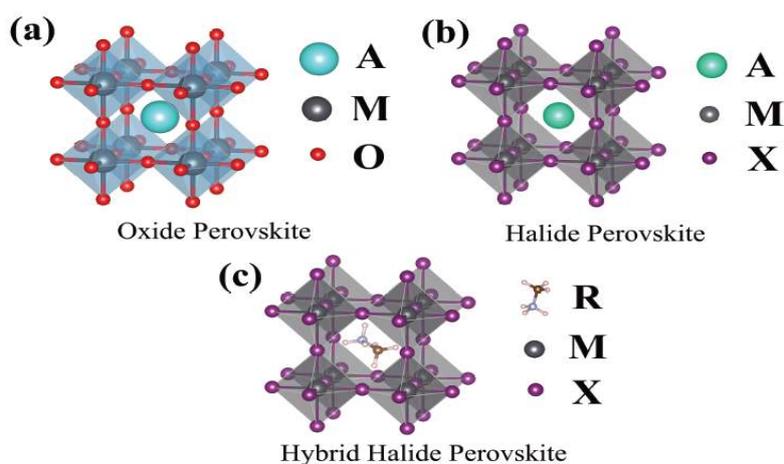


Figure 1.5 (a) Représentation schématique des pérovskites oxydes, (b) des pérovskites halogénées, et (c) des pérovskites halogénées hybrides.

1.4. Pérovskites Hybrides 2D

Dans les années 1990, des composés pérovskites halogénées hybrides 2D ont suscité essentiellement plus d'intérêt de la part de la communauté scientifique [38–39].

La pérovskite 2D est généralement décrite par la formule $(A')_m(A)_{n-1}B_nX_{3n+1}$, où A' peut être des cations divalents ($m=1$) ou monovalents ($m=2$) qui forment une bicouche ou une monocouche reliant l'inorganique $(A)_{n-1}B_nX_{3n+1}$ feuilles 2D, où n indique

l'épaisseur de couche des feuilles d'halogénure métallique qui peut être ajustée en ajustant la composition du précurseur (Figure 1.6 a)[40,41]. En général, le cation organique du site A' peut être arbitrairement long de sorte que de grands cations (par exemple des cations à base aliphatique ou aromatique) peuvent être employés. Notons que la géométrie d'un arrangement octaédrique 2D généralement contient un BX_4^- unité inorganique, et la charge négative de l'anion supplémentaire doit être équilibré par une charge positive (par exemple, $A_2'BX_4$ quand $n=2$ et A' est un cation monovalent).

Compte tenu du rôle crucial de n , nous divisons les pérovskites 2D en trois classes, 2D strict ($n=1$), quasi-2D ($n=2-5$) et quasi-3D ($n>5$) :

1.4.1. Pérovskites 2D strict ($n = 1$)

Dans les années 1980, Ishihara et al. ont d'abord synthétisé des pérovskites halogénures hybrides organiques-inorganiques à base de plomb avec $n = 1$ [42, 43]. Depuis lors, de nombreux cations organiques et cadres inorganiques différents ont été utilisés pour construire des structures de pérovskite, principalement axées sur la phase $n = 1$ [44]. Typiquement, la charpente inorganique est principalement construite avec des ions du groupe 14 (par exemple, Pb^{2+} et Sn^{2+}) ; cependant, dans certains cas, des ions divalents comme Ca^{2+} , Eu^{2+} , Yb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} peuvent également être utilisés [44, 45]. Outre ces cations +2, les cations +1 et +3 avec un rapport 1: 1 (ayant ainsi un état de charge moyen de +2) peuvent également être utilisés, par exemple, Ag^+ , Au^+ , et Ti^+ mélangé avec Au^{3+} , Bi^{3+} et Ti^{3+} [44, 46]. Ici, nous nous concentrerons sur les pérovskites 2D basées sur le groupe 14 (par exemple, Pb_2^+ et Sn_2^+), étant donné que ces matériaux ont été activement étudiés pour des applications optoélectroniques. De même, la plupart des cations organiques sont à base d'organo-ammonium (RNH_3^+), où le groupe R peut aller de petites molécules aromatiques aliphatiques à des oligomères conjugués, des polymères et des fullerènes [44, 46, 50, 49].

Les premières explorations de ces pérovskites 2D pour une application optoélectronique ont été principalement menées par Mitzi, Tsutsui et leurs collègues. En 1999, Mitzi et al. ont rapporté un transistor à effet de champ à couche mince utilisant $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2SnI_4$ comme matériau de canal, fabriqué via une méthode de traitement en solution [46, 47, 51, 52, 54]. Ainsi que des photodétecteurs hautes performances basés sur des nanoplaques $(C_4H_9NH_3)_2PbBr_4$ développées en solution ont également été fabriqués [55].

1.4.2. Pérovskites Quasi-2D (n = 2–5)

En 1991, Calabrese et al. ont d'abord souligné que les pérovskites 2D (n = 1) et 3D strictes sont les deux extrêmes de la famille des pérovskites en phase Ruddlesden – Popper, et cela a été prouvé pour la première fois en synthétisant des cristaux de pérovskite de plomb quasi-2D (n = 2) [56]. En faisant varier l'épaisseur du puit quantique (n), les propriétés de la pérovskite 2D, telles que la bande interdite, peuvent être largement ajustées. L'accordabilité des propriétés optoélectroniques et la polyvalence des structures (en particulier, la possibilité d'incorporer des composés organiques fonctionnels) font des pérovskites quasi-2D une classe unique de matériaux pour les études fondamentales et une variété d'applications [50, 53, 57].

En tant que transition entre les pérovskites 2D strictes (n = 1) et (quasi) 3D, les pérovskites quasi-2D (n = 2–5) ont des propriétés plutôt uniques par rapport à ces deux phases extrêmes. L'une des propriétés les plus importantes de la pérovskite quasi-2D est sa bande interdite accordable en raison du degré accru de confinement quantique du grand n au petit n. Par exemple, le groupe de Kanatzidis a récemment rapporté une série de cristaux et de films de pérovskite d'iodure de plomb 2D, $(C_4H_9NH_3)_2MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ (n = 1–5) [58, 59].

Les LED basées sur des pérovskites quasi-2D ont été fabriquées avec un intérêt croissant [60-62]. Les gros cations organiques dans les pérovskites quasi-2D suppriment la formation de défauts [63]. Cet effet de passivation conduit à un niveau d'autodopage plus faible et à une détectivité à la lumière extraordinairement élevée (10¹³ Jones) des photodétecteurs basés sur ces pérovskites quasi-2D (n = 1–3)[64].

Un autre avantage notable des pérovskites quasi-2D est la stabilité améliorée par rapport aux pérovskites 3D classiques ; Cette stabilité est particulièrement importante pour les cellules solaires. En 2014, Smith et ses collaborateurs [54] ont signalé pour la première fois que les cellules solaires basées sur des pérovskites quasi-2D en couches (n = 3) avec du PEA (phenethylammonium) comme grand cation organique présentaient une meilleure stabilité que les cellules solaires archétypiques MAPbI₃.

Après avoir testé la stabilité de cellules solaires basées sur des pérovskites quasi-2D avec différents n et en utilisant la simulation de la théorie fonctionnelle de la densité pour estimer l'énergie de formation, Quan et ses collaborateurs [65] ont proposé que la stabilité accrue puisse être en grande partie due à l'énergie de formation accrue avec ces pérovskites de dimension inférieure [65]. Une énergie de formation élevée signifierait que les matériaux

formés sont plutôt stables.

1.4.3. Pérovskites Quasi 3d ($n > 5$)

Lorsque n est supérieur à 5, il devient extrêmement difficile de synthétiser des pérovskites 2D pures, sous forme de cristaux ou de films. Ceci est probablement dû au fait que l'énergie de formation des pérovskites 2D ayant un grand n est très proche de celle des pérovskites 3D. Les propriétés des films fins sont principalement dominées par les pérovskites 3D et nous appelons ainsi ces grandes pérovskites 2D comme des pérovskites quasi-3D. L'avantage le plus remarquable de l'ajout de gros cations dans les films de pérovskite 3D est de passiver les défauts et, par conséquent, d'améliorer la stabilité et l'efficacité des cellules solaires associées. Quan et al. ont étudié les performances et la stabilité du dispositif des pérovskites $(\text{PEA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ avec $n = 6-60$. À mesure que n augmente, les cellules solaires associées présentent une efficacité améliorée et une stabilité réduite [65].

1.4.4. Pérovskites hybrides 2D: série $\langle 100 \rangle$

Nous pouvons conceptuellement obtenir des couches de la pérovskite halogénée 2D en coupant le long des plans cristallographiques $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ de la structure de pérovskite 3D correspondante, conduisant à trois familles de pérovskite 2D avec des orientations différentes (c'est-à-dire $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$;(Figure 1-6 b)).

La formule générale des pérovskites 2D orientées $\langle 100 \rangle$ est $\text{A}'_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$, et leurs feuillets inorganiques sont obtenus en prenant n couches le long de la direction 100 des pérovskites 3D. Cette structure représente les pérovskites halogénures 2D les plus étudiées.

1.4.5. Pérovskites hybrides 2D: série $\langle 110 \rangle$

Étant donné que la couche de pérovskite orientée $\langle 110 \rangle$ est souvent fortement déformée, des comportements intéressants tels que la formation d'excitons autopiégés et l'émission de lumière blanche à large bande à température ambiante [66]. De plus, il existe peu de rapports sur l'utilisation de pérovskites orientées $\langle 110 \rangle$ comme absorbeurs dans les cellules solaires, ce qui est probablement dû à la difficulté de moduler l'épaisseur des couches inorganiques dans ces matériaux et au peu de cations capables de stabiliser leurs structures [68, 67].

1.4.6. Pérovskites hybrides 2D: série <111>

Les pérovskites 2D orientées <111> ont une formule $A'_2A_{q-1}B_qX_{3q+2}$ ($q>1$) et ne peut être construit qu'à partir du groupe 15 (par exemple, Bi, Sb, As) [69]. Les pérovskites orientées <111> sont des absorbeurs de cellules solaires attrayants en raison de leur caractère de type p et masses effectives relativement faibles pour les trous et les électrons ; cependant, leur forte nature excitonique semble limiter les performances des cellules solaires jusqu'à présent dans leur développement [70].

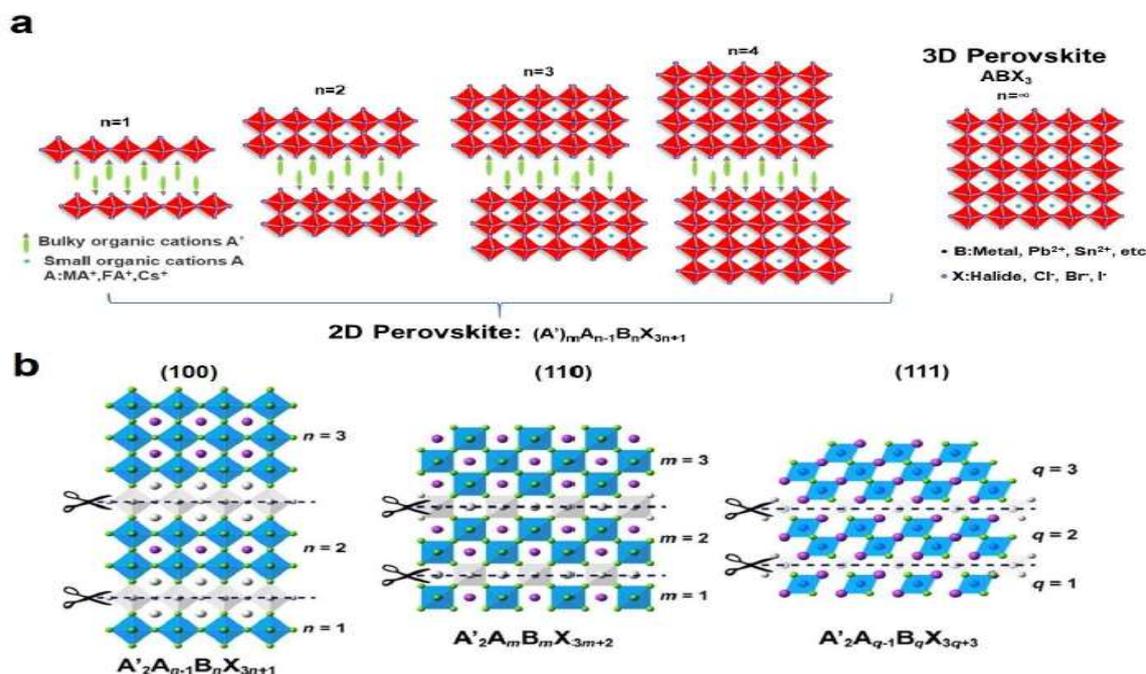


Figure 1. 6 (a) Schéma comparant les structures de pérovskite 2D et 3D. (b) Schéma des différentes familles orientées de pérovskites 2D : plan <100>, $A'_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$; plan <110>, $A'_2A_mB_mX_{3m+2}$; et plan <111>, $A'_2A_{q-1}B_qX_{3q+2}$. Coupe le long des directions <100>, <110> et <111> (parties grises) donnent les différents types correspondants de pérovskites 2D. Reproduit avec l'autorisation de la référence. [68]. Copyright 2019, Wiley-VCH.

Les pérovskites 2D orientées <100> sont couramment utilisées. Cette classe de matériaux peut être subdivisée en phases Ruddlesden-Popper (**RP**) (Figure 1-6 a) [71, 72], en phases Dion- Jacobson (**DJ**) (Figure 1.6 b) [73, 75] et les phases à cations alternés dans l'espace intercouche (**ACI**) (Figure 1-6 c) [76, 77].

Pour les pérovskites 2D en phase RP les plus couramment étudiées, un espace de van der Waals relativement faible se forme entre une bicouche de cations monovalents et deux feuilles d'halogénure de plomb adjacentes. Les compositions RP sont généralement décrites comme $A'_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ [73], où A' est un aryl ammonium ou un cation alkyle

(des exemples typiques incluent le phényléthylammonium (PEA^+) et butylammonium (BA^+)); le petit cation A est typiquement Cs^+ , FA^+ , ou MA^+ ; Le site B est Sn^{2+} ou Pb^{2+} ; et le site X est I^- , Br^- , ou Cl^- .

Pour la phase RP, les couches inorganiques sont souvent décalées d'une unité octaédrique et présentent un certain déplacement dans le plan (Figure 1-7 a).

Alternativement, les composés de diamine avec deux groupes amino peuvent éviter tout écart en formant des liaisons hydrogènes aux deux extrémités avec les deux feuilles inorganiques adjacentes [78], conduisant à une pérovskite 2D en phase DJ plus stable avec la formule $\text{A}'\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$. Les exemples typiques sont le 3-(aminométhyl) pipéridinium (3AMP^+) et 4-(aminométhyl) pipéridinium (4AMP^+). Les couches adjacentes dans la phase DJ n'ont pas de décalages et sont empilés les uns sur les autres (Figure 1.7 b).

Pour la pérovskite 2D en phase ACI de formule $\text{A}'\text{A}_n\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$ [76], le petit cation A réside non seulement dans les feuilles d'halogénure de plomb, mais remplit également la couche intermédiaire avec le grand cation A', adoptant les caractéristiques d'empilement des couches des structures DJ et RP (Figure I.7 c). On note que le guanidinium (Gua^+) est le seul cation signalé, jusqu'à présent, comme formant la structure ACI. De toute évidence, la distance intercouche varie avec le choix du cation d'espacement A', et les phases RP ont une distance intercouche plus grande en raison de l'exigence d'une bicouche de cations organiques espaceurs.

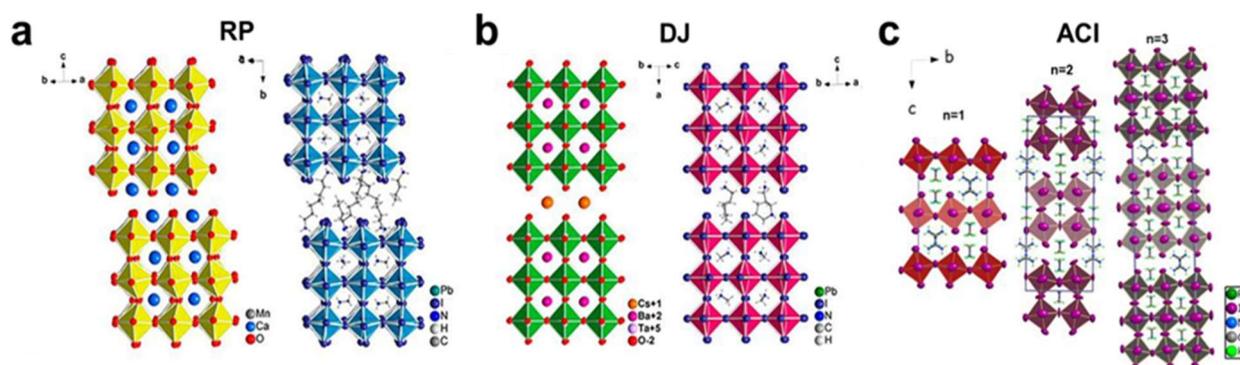


Figure 1. 7 Exemples de structures de pérovskite 2D en phase RP, DJ et ACI.

(a) $\text{Ca}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ (à gauche) et $(\text{BA})_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ ($n=3$; droite); **(b)** $\text{Cs Ba}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ (gauche) et $(\text{3AMP})(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ ($n=3$; droite). Reproduit avec l'autorisation de la référence [73] Copyright 2018, Société américaine de chimie. **(c)** $(\text{Gua})(\text{MA})_n\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n=1,2,3$). Reproduit avec l'autorisation de la référence [76]. Copyright 2017, American Chemical Society.

1.5. Propriétés optoélectroniques des pérovskites hybrides

Les pérovskites aux halogénures organiques-inorganiques sont très intéressantes pour les applications photovoltaïques en raison de leurs propriétés optoélectroniques. Ils présentent une très bonne absorption optique grâce à leur bande interdite réglable, de longues longueurs de diffusion, une mobilité élevée des porteurs et une tolérance élevée aux défauts [78–79].

Dans cette section, nous discutons de certaines propriétés optoélectroniques de base des pérovskites 2D, y compris la structure de bande électronique, les propriétés optiques et la dynamique de transport de charge.

1.5.1. Structure de bande et propriétés optiques

Dans les pérovskites 2D structurées en couches, les couches intermédiaires de cations organiques de grande taille peuvent limiter les porteurs de charge dans une plage bidimensionnelle. Ces couches intercalaires agissent également comme des régulateurs diélectriques, déterminant la force électrostatique sur les paires électron-trou [80]. L'agencement alterné de feuilles inorganiques d'halogénure de plomb et d'intercalaires organiques volumineux donne une structure électronique à puits quantiques multiples (MQW) [81]. Le contraste diélectrique organique et inorganique élevé conduit à une énorme énergie de liaison électron-trou (E_b) dans les pérovskites 2D [82]. La spectroscopie TéraHertz résolue dans le temps a vérifié que le transport de charge est préféré le long des plans inorganiques pour les pérovskites 2D prototypes [83]. Les excitons peuvent être stabilisés par des MQW de pérovskite 2D, même à température ambiante. Diverses possibilités basées sur la structure MQW font de la pérovskite 2D un système de matériau intéressant pour les applications photoélectriques et physiques fondamentales à température ambiante.

L'effet de confinement 2D a une influence directement sur la bande interdite E_g des matériaux pérovskites 2D. Pour une pérovskite hybride RP, E_g dépend de la largeur du puits [84], et le total de l'énergie E_g est déterminé par la structure 3D de base et les énergies de quantification supplémentaires de l'électron et du trou [85]. E_g de la pérovskite $A'_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ diminue généralement à mesure que la valeur de n augmente. En plus, La taille et l'électronégativité des ions halogénures et métalliques peuvent

également affecter E_g , qui augmente à mesure que leur taille diminue.

Les excitons ont une influence essentielle sur le transport de charge dans les semi-conducteurs [86]. La structure 2D montre généralement une grande énergie de liaison des excitons (E_b) de plusieurs centaines MeV, ce qui améliore considérablement l'interaction entre les électrons et les trous par rapport aux pérovskites 3D [87]. Pour les pérovskites quasi-3D (c'est-à-dire la pérovskite 3D mélangée à des pérovskites 2D), E_b est plus petit et il est comparable aux pérovskites 3D [88]. En raison de cette structure de bande MQW et des grandes valeurs de E_b , Les pérovskites 2D à faible- n (par exemple, $n < 5$) présentent souvent une barrière de transport importante à travers les feuilles de pérovskite 2D adjacentes.

De plus, le caractère excitonique des pérovskites 2D se traduit également par un couplage exciton-phonon intéressant [89], exciton-photon [90], et exciton-exciton [91, 92], ainsi que la formation d'excitons auto-piégés (ce qui conduit à une émission à large bande) et de nombreuses autres voies pour des applications optoélectroniques pertinentes. Les deux sortes d'excitons sont schématisés sur (Figure 1.8). Dans les pérovskites hybrides 2D, il s'agit d'excitons de Wannier-Mott ayant des énergies d'exciton pouvant aller jusqu'à 300 meV.

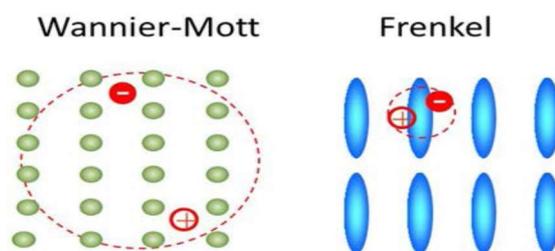


Figure 1. 8 Schéma représentatif des excitons libres de type Wannier-Mott (à gauche); et de type Frenkel (à droite).

1.5.2. Dynamique de transport de charge

La nature confinante de la pérovskite 2D entraîne une conductivité anisotrope et une mobilité des porteurs le long de diverses directions cristallographiques. En général, lorsqu'elles sont mesurées le long du plan de la feuille inorganique, la conductivité et la mobilité sont bien meilleures par rapport à celles mesurées perpendiculairement aux

feuilles. Le défi du transfert de charge hors du plan est causé par la couche intermédiaire organique à résistance relativement élevée et à faible mobilité entre les feuilles conductrices inorganiques adjacentes à mobilité plus élevée. De plus, le comportement de transfert de charge de la pérovskite 2D montre également une forte dépendance à la valeur de n . Dans les films de pérovskite RP 2D, les trous se transfèrent du plus haut n -QWs au plus faible n -phase avec des électrons circulant dans la direction opposée [94,93].

1.6. Les applications des pérovskites hybrides :

Bien que l'application prédominante des pérovskites hybrides ait été jusqu'à présent dans le photovoltaïque, une variété d'autres technologies peuvent bénéficier des propriétés uniques de ces matériaux tels que les diodes électroluminescentes, lasers et les photodétecteurs.

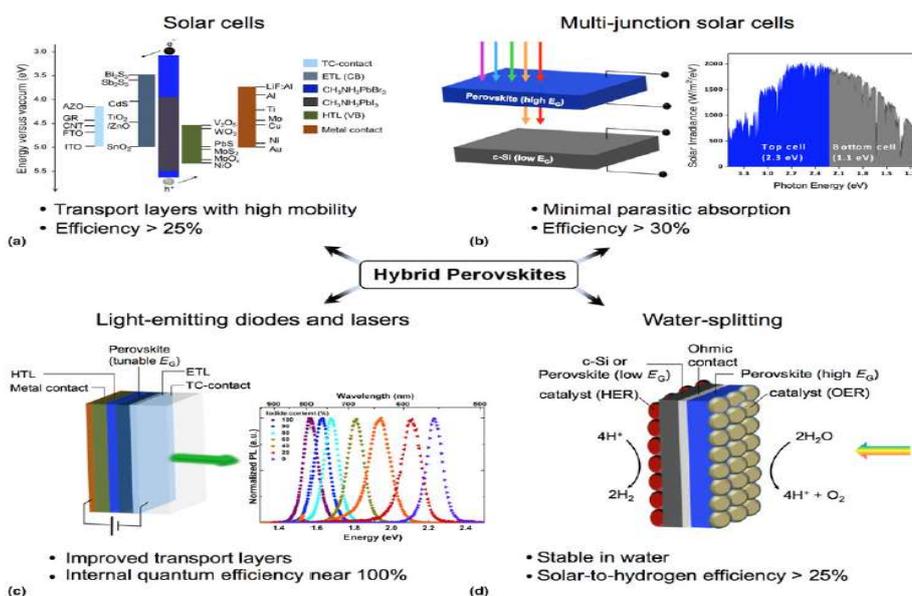


Figure 1.9 Les applications émergentes des pérovskites hybrides : (a) Des pérovskites pour des cellules solaires à plus haut rendement, (b) Les pérovskites peuvent être combinées avec du silicium cristallin pour une cellule solaire tandem efficace. (c) L'émission de lumière sous forme de LED ou de lasers. (d) La séparation de l'eau solaire. [95]. Copyright 2014, Société américaine de chimie.

1.6.1. Les cellules solaires à pérovskite

La technologie PSC a connu une évolution rapide au cours des cinq à six dernières années, en raison de plusieurs facteurs intéressants, y compris les propriétés optiques et électroniques uniques des matériaux à pérovskites hybrides, à savoir de grandes longueurs de diffusion des porteurs, une grande mobilité des porteurs de charge, une

faible énergie de liaison des excitons et l'accordabilité de bande interdite. D'autres progrès en termes d'efficacité de conversion de puissance (PCE) sont prévus via l'amélioration de la qualité de la structure cristalline. La faible énergie de liaison des excitons et les propriétés de transport de charge ambipolaires des films pérovskites font d'eux le bon candidat pour des applications dans des cellules Tandem utilisant d'autres structures PV, y compris les photovoltaïques organiques (OPV), le silicium (c-Si ou a-Si), le cuivre, l'indium et le gallium di-séléniure (CIGS), etc [96 ,97],(Figure I.9 a,b). Une telle combinaison de matériaux devrait permettre la création de dispositifs et de produits à cellules solaires peu coûteux et à haut rendement (> 25 %) [97]. le rendement quantique de cellules photovoltaïques à pérovskites hybrides a évolué de 3.8 % en 2009 [98] à 20.1% en 2014 [99], faisant d'elle la solution la plus prometteuse pour développer la technologie photovoltaïque à faible coût qui pourrait changer le monde de l'industrie solaire.

Le coefficient d'absorption est une autre caractéristique importante des pérovskites hybrides pour ses applications dans les cellules solaires et dans l'optoélectronique car le coefficient d'absorption fournit des informations utiles concernant le rendement optimal de conversion de l'énergie solaire [100]. Le coefficient d'absorption estime la pénétration de la lumière d'une longueur d'onde spécifique (énergie) dans un matériau avant qu'il ne soit absorbé [101].

1.6.2. Diodes électroluminescentes

Les pérovskites bidimensionnelles aux halogénures métalliques sont apparues comme un candidat prometteur pour les diodes électroluminescentes (DEL) hautes performances au cours des dernières années (Figure I.9 c).

Les propriétés supérieures des pérovskites en couches 2D en tant que matériaux électroluminescents, par rapport à leurs homologues 3D, car Les pérovskites 2D possèdent généralement des énergies de liaison d'excitons beaucoup plus importantes (des centaines de meV) [102 ,103] en raison du confinement diélectrique et quantique de la structures en couches, ce qui conduit à une recombinaison radiative améliorée et donc à un PLQY plus élevé.

Ici, nous résumons les progrès récents dans les LED basées sur des pérovskites en couches 2D (quasi-2D et RP vs DJ) :

1.6.2.1. LEDs basées sur des pérovskites 2D une seule couche n=1

L'utilisation de pérovskites 2D de type RP comme couches électroluminescentes dans une LED remonte au travail de Nurmikko [104] et celui de Saito [105] dans les années 1990, où les propriétés optiques de la monocouche (n=1) PEA_2PbI_4 ont été étudiées et des dispositifs à LED se sont fabriqués. Cependant, ils ont constaté qu'une tension d'activation très élevée (~ 24 V) était nécessaire, et que l'efficacité de l'électroluminescence et le rendement quantique étaient minimales à température ambiante [105]. Il reste encore difficile de fabriquer des LEDs à haut rendement basées sur des pérovskites 2D (n=1), même si elles possèdent intrinsèquement une énergie de liaison des excitons plus élevée. Le mauvais transport des charges dans le système (n=1)2D produit une haute tension pour activer l'électroluminescence [106]. Pour relever les défis associés à une forte interaction électron-phonon dans les pérovskites 2D n=1, le domaine s'est déplacé vers l'utilisation des pérovskites quasi-2D en tant que couches électroluminescentes.

1.6.2.2. LEDs basées sur des pérovskites en couches quasi-2D

En 2016, plusieurs travaux ont été signalés montrant que les couches électroluminescentes à base de pérovskites quasi-2D peuvent afficher de meilleures performances que même leurs homologues 3D.

Dans le système $\text{PEA}_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ (n=1–4), Lee et coll. ont démontré que les pérovskites quasi-2D affichaient une efficacité de courant et une luminance beaucoup plus élevées que le 3D MAPbBr_3 et 2D (n=1) $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ [107]. En ajustant le ratio de MAPbBr_3 et $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$, ils ont pu atteindre une efficacité de courant élevée de 4,90 cd/A et une luminance de 2935 cd/m².

Très récemment, la stabilité des LED basées sur des pérovskites quasi-2D a été considérablement améliorée en utilisant la structure DJ plutôt que RP. Ning et ses collègues ont démontré que les LED basées sur les pérovskites DJ quasi-2D présentent un T_{50} (le temps nécessaire à l'EQE pour chuter à la moitié de sa valeur initiale) de plus de 100 heures, soit près de deux ordres de grandeur de plus que les LED basées sur des systèmes de pérovskite quasi-2D RP [108].

Leurs LED optimisées présentent un EQE de 5,2 % avec un rayonnement maximal de 88,5 W sr⁻¹m⁻², donc un équilibre entre la stabilité et l'efficacité des dispositifs à LED

nécessite une optimisation minutieuse des ligands organiques et de l'orientation cristalline des pérovskites quasi- 2D.

1.6.3. Photo détecteurs

Par rapport aux pérovskites 3D, qui ont attiré l'attention sur les photodétecteurs de nouvelle génération [109,110], le développement de pérovskites 2D pour photodétecteurs en est encore à sa progression. En raison de l'orientation cristalline mal contrôlée, des phases et des propriétés de transport anisotropes dans les films microcristallins, les photodétecteurs 2D à base de pérovskite nécessitent généralement l'utilisation de monocristaux.

En 2018, Priya et ses collègues ont signalé la croissance de membranes monocristallines de pérovskite quasi-2D basées sur l'effet de tension superficielle, où le taux de croissance des molécules précurseurs à l'interface eau/air est beaucoup plus élevé que ceux en solution en vrac [111]. Leur photodétecteur basé sur le BA_2PbI_4 ($n=1$) montre un courant d'obscurité peu profond (10^{-13}A), rapport marche/ arrêt plus élevé ($\sim 10^4$), et un temps de réponse plus rapide par rapport à ceux avec des nombres n plus grands. Plus récemment, Liu et ses collègues ont couplé la méthode de cristallisation à température inverse avec le contrôle de la tension superficielle pour obtenir une cristallisation préférentielle de monocristaux de pérovskite 2D aux interfaces solution/ air [112]. En utilisant cette méthode, ils ont pu obtenir un PEA 2D de haute qualité au format 36 mm 2D PEA_2PbI_4 monocristaux avec un rapport d'aspect élevé.

1.7. Pérovskites hybrides sans plomb

Comme nous avons vu dans ce chapitre que les domaines d'applications des pérovskites hybrides sont très intéressants allant du photovoltaïque aux lasers et photodétecteurs. Un sujet qui attire l'attention des chercheurs est l'évaluation des alternatives au plomb afin de réduire l'impact toxique potentiel du Pb [113,114] qui est connu comme étant dangereux pour la santé et l'environnement. La même chose pour des pérovskites halogénées en présence d'oxygène. En particulier, dans le cas de MAPbBr_3 , sa décomposition mène aux deux entités MABr et PbBr_2 qui sont solubles dans l'eau et donc matériaux polluants dans l'environnement.

Pour cette raison, certains chercheurs ont exploré les pérovskites quasi-2D en remplaçant le Pb^{2+} avec Sn^{2+} et d'autres [115], pour y arriver à la résolution des problèmes de toxicité du plomb.

Références :

- [1] M. Grätzel, The rise of highly efficient and stable perovskite solar cells, *Accounts of Chemical Research*. 50(2017) 487-491.
- [2] J.P. Correa-Baena, M. Saliba, T. Buonassisi, M. Grätzel, A. Abate, W. Tress and A. Hagfeldt, Promises and challenges of perovskite solar cells, *Science*. 358(2017) 739-744.
- [3] Best Research-Cell Efficiency Chart, National Renewable Energy Laboratory, <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency>.
- [4] Y. Rong, Y. Hu, A. Mei, H. Tan, M. I. Saidaminov, S. I. Seok, M. D. McGehee, E. H. Sargent and H. Han, Challenges for commercializing perovskite solar cells, *Science*. 361 (2018).<https://doi.org/10.1126/science.aat8235>.
- [5] D. Weber, CH₃NH₃PbX₃, ein Pb(II)-System mit kubischer Perowskit struktur/
CH₃NH₃PbX₃, a Pb(II)-System with Cubic Perovskite Structure, *J. Zeitschrift für Naturforschung*. B 33(1978) 1443, <https://doi.org/10.1515/znb-1978-1214>.
- [6] D.Weber, Das Perowskitesystem CH₃NH₃ [Pb_nSn_{1-n}X₃] (X = Cl, Br, I) / The Perovskite System CH₃NH₃[Pb_nSn_{1-n}X₃] (X = Cl, Br, I), *J. Zeitschrift für Naturforschung*. B. 34 (1979) 939, <https://doi.org/10.1515/znb-1979-0712>.
- [7] D.B. Mitzi, C.A. Feild, W.T.A. Harrison, A.M. Guloy, Conducting tin halides with a layered organic-based perovskite structure, *Nature*. 369 (1994) 467-469.
- [8] D.B. Mitzi, S.Wang, C.A. Feild, C.A. Chess, A.M. Guloy, Share on Conducting Layered Organic-inorganic Halides Containing<110>-Oriented Perovskite Sheets, *Science*. 267 (1995) 1473-1476.
- [9] A. Kojima, K.Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells, *Journal of the American Chemical Society*. 131 (2009) 6050-6051.
- [10] H.S. Kim, C.R. Lee, J.H. Im, K.B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.J. Moon, R. Humphry-Baker, J.H. Yum, J.E. Moser, M. Grätzel, N.G. Park, Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%, *Scientific Reports*. 591 (2012).
- [11] M.M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T.N. Murakami and H.J. Snaith, Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites, *Science*.338 (2012) 643-647.
- [12] D. Bi, C. Yi, J. Luo, J.D. Décoppet, F. Zhang, S.M. Zakeeruddin, X. Li, A. Hagfeldt, M. Grätzel, Polymer-templated nucleation and crystal growth of perovskite films for solar cells with efficiency greater than 21%, *Nature Energy*. 1(2016) 16142.
- [13] Q. Jiang, Y. Zhao, X. Zhang, X. Yang, Y. Chen, Z. Chu, Q. Ye, X. Li, Z. Yin and J. You, Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells, *Nature Photonics*, 13 (2019) 460–466.
- [14] N.J. Jeon, H. Na, E.H. Jung, T.Y. Yang, Y.G. Lee, G. Kim, H.W. Shin, S.II. Seok, J. Lee,J. Seo, A fluorene-terminated hole-transporting material for highly efficient and stable perovskite solar cells,*Nature Energy*. 3 (2018) 682-689.
- [15] F. Zhang, D.H. Kim, K. Zhu, 3D/2D multidimensional perovskites: Balance of high performance and stability for perovskite solar cells, *J. Current Opinion in Electrochemistry*. 11(2018) 105-113.
- [16] D. Thrithamarassery Gangadharan, D.Ma, Searching for stability at lower dimensions: current trends and future prospects of layered perovskite solar cells, *Energy & Environmental Science*. 12 (2019) 2860-2889.
- [17] L. Etgar, The merit of perovskite's dimensionality; can this replace the 3D halide perovskite?, *Energy & Environmental Science*. 11(2018) 234-242.
- [18] B. Saparov and D.B. Mitzi, Organic–Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design, *Chemical Reviews*. 116 (2016) 4558-4596.
- [19] H.R. Wenk, A. Boulakh, *Minerals*, Cambridge University Press. (2004) 668.

- [20] https://theses.hal.science/tel-02496073/preview/these_LEBLANC.pdf
- [21] M.D. Graef, M.E. McHenry, Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction, and Symmetry, Cambridge University Press. (2007).
- [22] V.M. Goldschmidt, Die gesetze der krystallochemie, Naturwissenschaften. 14 (1926) 477-485.
- [23] F. Zhang, S. Wang, X. Li, Y. Xiao, Recent Progress of Perovskite Solar Cells, Current Nanoscience. 12 (2016) 137-156.
- [24] V. M. Goldschmidt, Die gesetze der krystallochemie , Naturwissenschaften, 14 (1926).
- [25] D. Wang, M. Wright, N.K. Elumalai, A. Uddin, Stability of perovskite solar cells, Sol. Energy. Mater. Sol. Cells .147 (2016) 255-275.
- [26] J. Feng, B. Xiao, Crystal structures, optical properties, and effective mass tensors of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = I and Br) phases predicted from HSE06, J. Phys. Chem. Lett. 5 (2014) 1278-1282.
- [27] Z. Fan, K. Sun, J. Wang, Perovskites for photovoltaics: A combined review of organic-inorganic halide perovskites and ferroelectric oxide perovskites, J. Mater. Chem. A. 3 (2015) 18809-18828.
- [28] C. Li, X. Lu, W. Ding, L. Feng, Y. Gao, Z. Guo, Formability of ABX_3 (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites, Acta Crystallographica Section B. 64 (2008) 702-707.
- [29] W.A. Dunlap-Shohl, Y. Zhou, N.P. Padture, D.B. Mitzi, Synthetic Approaches for Halide Perovskite Thin Films, Chemical Reviews. 119 (2019) 3193-3295.
- [30] H.L. Wells, Über die cäsium- und kalium-bleihalogenide, Zeitschrift für anorganische Chemie. 3 (1893) 195-210.
- [31] CHR. KN. Møller. Crystal structure and photoconductivity of cæsium plumbahalides. Nature. 182 (1958) 1436-1436.
- [32] M. Nikl, K. Nitsch, K. Polák, E. Mihókova, S. Zazubovich, G.P. Pazzi, P. Fabeni, L. Salvini, R. Aceves, M. Barbosa-Flores, R.Perez Salas, M. Gurioli, A. Scacco, Quantum size effect in the excitonic luminescence of CsPbX_3 -like quantum dots in CsX (X=Cl, Br) single crystal host, J. Luminescence. 72-74 (1997) 377-379.
- [33] J. Song, J. Li, X. Li, L. Xu, Y. Dong, H. Zeng, Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX_3), Advanced Materials.27 (2015) 7162-7167.
- [34] H.C. Wang, Z. Bao, H.Y. Tsai, A.C. Tang, R.S. Liu, Perovskite quantum dots and their application in light-emitting diodes, Small. 14 (2017).
- [35] Y. Bekenstein, B.A. Koscher, S.W. Eaton, P. Yang, and A.P. Alivisatos, Highly luminescent colloidal nanoplates of perovskite cesium lead halide and their oriented assemblies. J. Am. Chem. Soc. 137 (2015) 16008-16011.
- [36] D. Weber, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_x\text{I}_{3-x}$ (x=0-3), ein Sn(II)-system mit kubischer perowskitstruktur / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_x\text{I}_{3-x}$ (x = 0-3), a Sn(II)-System with Cubic Perovskite Structure, J. Zeitschrift für Naturforschung. 33b (1978) 862-865.
- [37] D. Weber, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, ein Pb (ii)-system mit kubischer perowskitstruktur/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, a Pb(ii)-system with cubic perowskitstructure, J. Zeitschrift für Naturforschung. 33b (1978) 1443-1445.
- [38] Y. I. Dolzhenko, T. Inabe, and Y. Maruyama, In situ x-ray observation on the intercalation of weak interaction molecules into perovskite-type layered crystals ($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NH}_3$)₂PbI₄ and ($\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3$)₂ CdCl₄ , Bulletin of the Chemical Society of Japan. 59 (1986) 563-567.
- [39] A. Brehier, R. Parashkov, J.S. Lauret, E. Deleporte, Strong exciton-photon coupling in a microcavity containing layered perovskite semiconductors, Applied Physics Letters.89 (2006).

- [40] M. Yuan, L.N. Quan, R. Comin, G. Walters, R. Sabatini, O. Voznyy, S. Hoogland, Y. Zhao, E.M. Beaugard, P. Kanjanaboos, Z. Lu, D.H. Kim, E.H. Sargent, Perovskite energy funnels for efficient light-emitting diodes, *Nature Nanotechnology*. 11 (2016) 872-877.
- [41] N. Zhou, Y. Shen, L.Li, S. Tan, N. Liu, G. Zheng, Q. Chen, H. Zhou, Exploration of crystallization kinetics in quasi two-dimensional perovskite and high performance solar cells, *J. Am. Chem. Society*. 140 (2018) 459-465.
- [42] Y.I. Dolzhenko, I. Tamotsu, M. Yusei, In Situ X-Ray Observation on the Intercalation of Weak Interaction Molecules into Perovskite-Type Layered Crystals $(C_9H_{19}NH_3)_2PbI_4$ and $(C_{10}H_{21}NH_3)_2CdCl_4$, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 59 (1986) 563-567.
- [43] T. Ishihara, J. Takahashi, T. Goto, Exciton state in two-dimensional perovskite semiconductor $(C_{10}H_{21}NH_3)_2PbI_4$, *Solid State Commun.* 69 (1989) 933-936.
- [44] D.B. Mitzi, C.A. Feild, W.T.A. Harrison, A.M. Guloy, Conducting tin halides with a layered organic-based perovskite structure, *Nature*. 369 (1994) 467-469.
- [45] B. Saparov, D. B. Mitzi, Organic–Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design, *Chem. Rev.* 116 (2016) 4558-4596.
- [46] C.R. Kagan, D.B. Mitzi, C.D. Dimitrakopoulos, Organic-Inorganic Hybrid Materials as Semiconducting Channels in Thin-Film Field-Effect Transistors, *Science*. 286 (1999) 945-947.
- [47] D.B. Mitzi, K. Liang, Preparation and Properties of $(C_4H_9NH_3)_2EuI_4$: A Luminescent Organic–Inorganic Perovskite with a Divalent Rare-Earth Metal Halide Framework, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2990-2995.
- [48] N. Elliott, L. Pauling, The Crystal Structure of Cesium Aurous Auric Chloride, $Cs_2AuAuCl_6$, and Cesium Argentous Auric Chloride, $Cs_2AgAuCl_6$, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 1846-1851.
- [49] a) D.B. Mitzi, K. Chondroudis, C.R. Kagan, Design, Structure, and Optical Properties of Organic–Inorganic Perovskites Containing an Oligothiophene Chromophore, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 6246-6256; b) V.V. Naik, S. Vasudevan, Melting of an Anchored Bilayer: Molecular Dynamics Simulations of the Structural Transition in $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2PbI_4$ ($n = 12, 14, 16, 18$), *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 4536-4543; c) K. Kikuchi, Y. Takeoka, M. Rikukawa, K. Sanui, Fabrication and characterization of organic–inorganic perovskite films containing fullerene derivatives, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 257-258 (2005) 199-202; d) B. Tieke, G. Chapis, Solid-state polymerization of butadienes. Crystal structure and solution properties of a stereoregular amphoteric 1,4-trans-polybutadiene, *J. Polym. Sci: Polym. Chem. Ed.* 22 (1984), 2895-2921; e) K. Yao, X. Wang, F. Li, L. Zhou, Mixed perovskite based on methyl-ammonium and polymeric-ammonium for stable and reproducible solar cells, *Chem. Commun.* 51 (2015) 15430-15433; f) M. Braun, W. Tuffentsammer, H. Wachtel, H. C. Wolf, Tailoring of energy levels in lead chloride based layered perovskites and energy transfer between the organic and inorganic planes. *Chem. Phys. Lett.* 303 (1999) 157-164.
- [50] Y. Chen, Y. Sun, J. Peng, J. Tang, K. Zheng, Z. Liang, 2D Ruddlesden–Popper Perovskites for Optoelectronics, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1703487.
- [51] J. Feng, B. Xiao, Crystal structures, optical properties, and effective mass tensors of $CH_3NH_3PbX_3$ ($X = I$ and Br) phases predicted from HSE06, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 1278–1282.
- [52] D.B. Mitzi, in *Progress in Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons. (1999) 1-121.
- [53] D.B. Mitzi, Templating and structural engineering in organic–inorganic perovskites, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2001) 1-12.
- [54] I.C. Smith, M.D. Smith, A. Jaffe, Y. Lin, H.I. Karunadasa, Between the Sheets: Postsynthetic Transformations in Hybrid Perovskites, *Chem. Mater.* 29 (2017) 1868-1884.

- [55] Z. Tan, Y. Wu, H. Hong, J. Yin, J. Zhang, L. Lin, M. Wang, X. Sun, L. Sun, Y. Huang, K. Liu, Z. Liu, H. Peng, Two-Dimensional (C₄H₉NH₃)₂PbBr₄ Perovskite Crystals for High-Performance Photodetector, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 16612-16615.
- [56] J. Calabrese, N.L. Jones, R.L. Harlow, N. Herron, D.L. Thorn, Y. Wang, Preparation and characterization of layered lead halide compounds, *J. Am. Chem. Soc.* 113(1991) 2328-2330.
- [57] a) M. Yuan, L.N. Quan, R. Comin, G. Walters, R. Sabatini, O. Voznyy, S. Hoogland, Y. Zhao, E.M. Bearegard, P. Kanjanaboos, Z. Lu, D.H. Kim, E.H. Sargent, Perovskite energy funnels for efficient light-emitting diodes, *Nat. Nanotechnol.* 11(2016) 872-877; b) H. Tsai, W. Nie, J.-C. Blancon, C. C. Stoumpos, R. Asadpour, B. Harutyunyan, A. J. Neukirch, R. Verduzco, J. J. Crochet, S. Tretiak, L. Pedesseau, J. Even, M. A. Alam, G. Gupta, J. Lou, P. M. Ajayan, M. J. Bedzyk, M. G. Kanatzidis, A. D. Mohite, High-efficiency two-dimensional Ruddlesden–Popper perovskite solar cells, *Nature* 536(2016) 312-316; c) 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, W. Huang, Perovskite light-emitting diodes based on solution-processed self-organized multiple quantum wells, *Nat. Photonics.* 10(2016) 699-704.
- [58] C.C. Stoumpos, D.H. Cao, D.J. Clark, J. Young, J.M. Rondinelli, J.I. Jang, J.T. Hupp, M. G. Kanatzidis, Ruddlesden–Popper hybrid lead iodide perovskite 2D homologous semiconductors, *Chem. Mater.* 28 (2016) 2852-2867.
- [59] C.C. Stoumpos, C.M.M. Soe, H. Tsai, W. Nie, J.C. Blancon, D.H. Cao, F. Liu, B. Traoré, C. Katan, J. Even, A.D. Mohite, M.G. Kanatzidis, High members of the 2D Ruddlesden–Popper halide perovskites: synthesis, optical properties, and solar cells of (CH₃(CH₂)₃NH₃)₂ (CH₃NH₃)₄Pb₅I₁₆, *Chem.* 2 (2017) 427-440.
- [60] a) M. Yuan, L.N. Quan, R. Comin, G. Walters, R. Sabatini, O. Voznyy, S. Hoogland, Y. Zhao, E.M. Bearegard, P. Kanjanaboos, Z. Lu, D.H. Kim, E.H. Sargent, Perovskite energy funnels for efficient light-emitting diodes, *Nat. Nanotechnol.* 11(2016) 872-877.
- [61] J. Wang, N. Wang, Y. Jin, J. Si, Z.K. Tan, H. Du, L. Cheng, X. Dai, S. Bai, H. He, Z. Ye, M. L. Lai, R.H. Friend, W. Huang, Interfacial control toward efficient and low-voltage perovskite light-emitting diodes, *Adv. Mater.* 27 (2015) 2311-2316.
- [62] L. Cheng, Y. Cao, R. Ge, Y.Q. Wei, N.N. Wang, J.P. Wang, W. Huang, Sky-blue perovskite light-emitting diodes based on quasi-two-dimensional layered perovskites, *Chin. Chem. Lett.* 28 (2017) 29-31; b) G. Jia, Z.J. Shi, Y.D. Xia, Q. Wei, Y.H. Chen, G.C. Xing, W. Huang, Super air stable quasi-2D organic-inorganic hybrid perovskites for visible light-emitting diodes, *Optics Express.* 26. (2018) A66-A74.
- [63] R.L. Milot, R.J. Sutton, G.E. Eperon, A.A. Haghighirad, J. Martinez Hardigree, L. Miranda, H.J. Snaith, M.B. Johnston, L.M. Herz, Charge-carrier dynamics in 2D hybrid metal–halide perovskites, *Nano letters.* 16(2016) 7001-7007.
- [64] W. Peng, J. Yin, K.T. Ho, O. Ouellette, M. De Bastiani, B. Murali, O. El Tall, C. Shen, X. Miao, J. Pan, E. Alarousu, J.H. He, B.S. Ooi, O.F. Mohammed, E. Sargent, O.M. Bakr, Ultralow self-doping in two-dimensional hybrid perovskite single crystals, *Nano letters.* 17 (2017) 4759-4767.
- [65] L.N. Quan, M. Yuan, R. Comin, O. Voznyy, E.M. Bearegard, S. Hoogland, A. Buin, A. R. Kirmani, K. Zhao, A. Amassian, D.H. Kim, E.H. Sargent, Ligand-stabilized reduced-dimensionality perovskites, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 2649-2655.
- [66] 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, A.M. Lindenberg, Mechanism for broadband white-light emission from two-dimensional (110) hybrid perovskites, *J. Phy chem letters* 7 (2016) 2258-2263.
- [67] L. Mao, C.C. Stoumpos, M.G. Kanatzidis, Two-dimensional hybrid halide perovskites: principles and promises. *J. Am. Chem. Soc.* 141(2018) 1171-1190.

- [68] C. Ortiz-Cervantes, P. Carmona-Monroy, D. Solis-Ibarra, Two-dimensional halide perovskites in solar cells: 2D or not 2D?, *ChemSusChem*. 12(2019)1560-1575.
- [69] B. Vargas, R. Torres-Cadena, J. Rodríguez-Hernández, M. Gembicky, H. Xie, J. Jiménez-Mier, Y.S. Liu, E. Menéndez-Proupin, K.R. Dunbar, N. Lopez, P. Olalde-Velasco, D. Solis-Ibarra, Optical, electronic, and magnetic engineering of { 111} layered halide perovskites, *Chemistry of Materials*. 30 (2018) 5315-5321.
- [70] B. Saparov, D.B. Mitzi, Organic–inorganic perovskites: structural versatility for functional materials design, *Chemical Reviews*. 116 (2016) 4558-4596.
- [71] C.C. Stoumpos, D.H. Cao, D.J. Clark, J. Young, J.M. Rondinelli, J.I. Jang, J.T. Hupp, M.G. Kanatzidis, Ruddlesden–Popper hybrid lead iodide perovskite 2D homologous semiconductors, *Chemistry of Materials*. 28 (2016) 2852-2867.
- [72] W. Paritmongkol, N.S. Dahod, A. Stollmann, N. Mao, C. Settens, S.L. Zheng and W. A.Tisdale, *Chemistry of Materials*. 31(2019) 5592-5607.
- [73] L. Mao, W. Ke, L. Pedesseau, Y. Wu, C. Katan, J. Even, M.R. Wasielewski, C.C. Stoumpos and M.G. Kanatzidis, Hybrid Dion–Jacobson 2D lead iodide perovskites, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 3775-3783.
- [74] I.H. Park, Q. Zhang, K.C. Kwon, Z. Zhu, W. Yu, K. Leng, D. Giovanni, H.S. Choi, I. Abdelwahab, Q.H. Xu, T.C. Sum and K.P. Loh, Ferroelectricity and Rashba effect in a two-dimensional Dion-Jacobson hybrid organic–inorganic perovskite, *J. Am. Chem. Soc.* 141(2019) 15972-15976.
- [75] X. Li, W. Ke, B. Traoré, P. Guo, I. Hadar, M. Kepenekian, J. Even, C. Katan, C.C. Stoumpos, R.D. Schaller, M.G. Kanatzidis, Two-dimensional Dion–Jacobson hybrid lead iodide perovskites with aromatic diammonium cations, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 12880-12890.
- [76] C.M.M. Soe, C. C. Stoumpos, M. Kepenekian, B. Traoré, H. Tsai, W. Nie, B. Wang, C.Katan, R. Seshadri, A. D. Mohite, J. Even, T. J. Marks, M. G. Kanatzidis, New type of 2D perovskites with alternating cations in the interlayer space, $(\text{C}(\text{NH}_2)_3)(\text{CH}_3\text{NH}_3)_n\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$: Structure, properties, and photovoltaic performance, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 16297-16309.
- [77] Y. Zhang, P. Wang, M.C. Tang, D. Barrit, W. Ke, J. Liu, T. Luo, Y. Liu, T. Niu, D.M. Smilgies, Z. Yang, Z. Liu, S. Jin, M.G. Kanatzidis, A. Amassian, S.F. Liu, K. Zhao, Dynamical transformation of two-dimensional perovskites with alternating cations in the interlayer space for high-performance photovoltaics. *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 2684-2694.
- [78] J. Burschka, N. Pellet, S.J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells, *Nature*. 499 (2013) 316–319.
- [79] D.P. McMeekin, G. Sadoughi, W. Rehman, G.E. Eperon, M. Saliba, M.T. Hörantner, A. Haghighirad, N. Sakai, L. Korte, B. Rech, L.M. Herz, M.B. Johnston, H.J. Snaith, A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells. *Science*, 351 (2016) 151-155.
- [80] K. Zheng, T. Pullerits, Two dimensions are better for perovskites, *J. phy.Chem. Letters*. 10 (2019) 5881-5885.
- [81] X. Hong, T. Ishihara, A.V. Nurmikko, Dielectric confinement effect on excitons in PbI_4 -based layered semiconductors, *Physical Review B*. 45 (1992) 6961-6964.
- [82] Z. Guo, X. Wu, T. Zhu, X. Zhu and L. Huang, Electron–phonon scattering in atomically thin 2D perovskites. *ACS nano*, 10 (2016) 9992-9998. .
- [83] R.L. Milot, R.J. Sutton, G.E. Eperon, A.A. Haghighirad, J. Martinez Hardigree, L. Miranda, H.J. Snaith, M.B. Johnston and L.M. Herz, Charge-carrier dynamics in 2D hybrid metal–halide perovskites, *Nano letters*. 16 (2016) 7001-7007.

- [84] P. Gao, A.R. Bin Mohd Yusoff, M. K. Nazeeruddin, Dimensionality engineering of hybrid halide perovskite light absorbers, *Nature communications*. 9 (2018) 5028.
- [85] J.A. Sichert, Y. Tong, N. Mutz, M. Vollmer, S. Fischer, K.Z. Milowska, R. García Cortadella, B. Nickel, C. Cardenas-Daw, J.K. Stolarczyk, A.S. Urban, J. Feldmann, Quantum size effect in organometal halide perovskite nanoplatelets, *Nano letters*. 15 (2015) 6521-6527.
- [86] Q. Zhang, R. Su, W. Du, X. Liu, L. Zhao, S. T. Ha, Q. Xiong, Advances in small perovskite-based lasers, *Small Methods*. 9 (2017) 1700163.
- [87] J.S. Manser, J.A. Christians, P.V. Kamat, Intriguing optoelectronic properties of metal halide perovskites, *Chemical reviews*. 116 (2016) 12956-13008.
- [88] T.M. Koh, V. Shanmugam, J. Schlipf, L. Oesinghaus, P. Müller-Buschbaum, N. Ramakrishnan, V. Swamy, N. Mathews, P.P. Boix, S.G. Mhaisalkar, Nanostructuring Mixed-Dimensional Perovskites: A Route Toward Tunable, Efficient Photovoltaics, *Advanced Materials*. 28 (2016) 3653-3661.
- [89] D.B. Straus, S. Hurtado Parra, N. Iotov, J. Gebhardt, A.M. Rappe, J.E. Subotnik, J.M. Kikkawa and C.R. Kagan, Direct observation of electron–phonon coupling and slow vibrational relaxation in organic–inorganic hybrid perovskites, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 13798-13801.
- [90] A. Brehier, R. Parashkov, J.S. Lauret, E. Deleporte, Strong exciton-photon coupling in a microcavity containing layered perovskite semiconductors, *Applied Physics Letters*. 89 (2006) 171110.
- [91] M. Braun, W. Tuffentsammer, H. Wachtel, H.C. Wolf, Tailoring of energy levels in lead chloride based layered perovskites and energy transfer between the organic and inorganic planes, *Chem. Phys. Letters*. 303 (1999) 157-164.
- [92] K. Ema, M. Inomata, Y. Kato, H. Kunugita, M. Era, Nearly perfect triplet-triplet energy transfer from Wannier excitons to naphthalene in organic-inorganic hybrid quantum-well materials, *Phys. rev. Lett.* 100 (2008) 257401.
- [93] J. Liu, J. Leng, K. Wu, J. Zhang, S. Jin, Observation of internal photoinduced electron and hole separation in hybrid two-dimensional perovskite films, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 1432-1435.
- [94] A.H. Proppe, R. Quintero-Bermudez, H. Tan, O. Voznyy, S.O. Kelley and E.H. Sargent, Synthetic control over quantum well width distribution and carrier migration in low-dimensional perovskite photovoltaics, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 2890-2896.
- [95] A. Sadhanala, F. Deschler, T.H. Thomas, E. Dutton, K.C. Goedel, F.C. Hanusch, M.L. Lai, U. Steiner, T. Bein, P. Docampo, D. Cahen, and R.H. Friend, Preparation of single-phase films of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ with sharp optical band edges, *J. Phys. Chem. Lett.* 2501 (2014).
- [96] M. P. Hautzinger, J. Dai, Y. Ji, Y. Fu, J. Chen, I. A. Guzei, J.C. Wright, Y. Li, S. Jin, Two-dimensional lead halide perovskites templated by a conjugated asymmetric diammonium, *Inorganic Chemistry*. 56 (2017) 14991-14998.
- [97] Y. Li, J.V. Milić, A. Ummadisingu, J.Y. Seo, J.H. Im, H.S. Kim, Y. Liu, M.I. Dar, S.M. Zakeeruddin, P. Wang, A. Hagfeldt and M. Grätzel, Bifunctional organic spacers for formamidinium-based hybrid Dion–Jacobson two-dimensional perovskite solar cells, *Nano letters*. 19 (2019) 150-157.
- [98] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells, *J. Am. Chem. Soc.* 131(2009) 6050-6051.
- [99] G. Xing, N. Mathews, S.S. Lim, N. Yantara, X. Liu, D. Sabba, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, T.C. Sum, Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing. *Nature materials*, 13 (2014) 476-480.
- [100] M. Roknuzzaman, K. Ostrikov, H. Wang, A. Du, T. Tesfamichael, Towards lead-free perovskite photovoltaics and optoelectronics by ab-initio simulations, *Scientific Reports*. 7 (2017) 14025.

- [101] M. Roknuzzaman, M.A. Hadi, M.A. Ali, M.M. Hossain, N. Jahan, M.M. Uddin, J.A. Alarco, K.Ostrikov, First hafnium-based MAX phase in the 312 family, Hf_3AlC_2 : A first-principles study, *J. Alloys .Compounds*. 727 (2017) 616-626.
- [102] D.B. Straus and C.R. Kagan, Electrons, excitons, and phonons in two-dimensional hybrid perovskites: connecting structural, optical, and electronic properties, *J. Phy. Chem .lett.* 9 (2018) 1434-1447.
- [103] C. Katan, N. Mercier, J. Even, Quantum and dielectric confinement effects in lower-dimensional hybrid perovskite semiconductors, *Chem .Rev.* 119 (2019) 3140-3192.
- [104] X. Hong, T. Ishihara, A.V. Nurmikko, Dielectric confinement effect on excitons in PbI_4 -based layered semiconductors, *Physical Review B*. 45 (1992) 6961-6964.
- [105] M. Era, S. Morimoto, T. Tsutsui, S. Saito, Organic-inorganic heterostructure electroluminescent device using a layered perovskite semiconductor $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)\text{PbI}_4$. *Appl.Phy. Lett.* 65 (1994) 676-678.
- [106] K. Gauthron, J. S. Lauret, L. Doyennette, G. Lanty, A.Al Choueiry, S.J. Zhang, A. Brehier, L.Largeau, O. Mauguin, J. Bloch, E. Deleporte, Optical spectroscopy of two-dimensional layered $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{-NH}_3)_2\text{-PbI}_4$ perovskite, *Opt. Express*. 18 (2010) 5912-5919.
- [107] J. Byun, H. Cho, C. Wolf, M. Jang, A. Sadhanala, R.H. Friend, H. Yang, T.W. Lee, Perovskite Light-Emitting Diodes: Efficient Visible Quasi-2D Perovskite Light-Emitting Diodes, *Adv. Mater.* 28 (2016) 7515-7520.
- [108] Y. Shang, Y. Liao, Q. Wei, Z. Wang, B. Xiang, Y. Ke, W. Liu and Z. Ning, Highly stable hybrid perovskite light-emitting diodes based on Dion-Jacobson structure, *Science Advances*. 5(2019), eaaw8072.
- [109] L. Dou, Y. Yang, J. You, Z. Hong, W.-H. Chang, G. Li and Y. Yang, Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity, *Nature communications*. 5 (2014) 5404.
- [110] F. P. García de Arquer, A. Armin, P. Meredith and E. H. Sargent, Solution-processed semiconductors for next-generation photodetectors, *Nature Reviews Materials*. 2 (2017) 1-17.
- [111] Y. Wang, T. Zhang, M. Kan, Y. Li, T. Wang and Y. Zhao, Efficient α - CsPbI_3 photovoltaics with surface terminated organic cations, *Joule*. 2 (2018) 2065-2075.
- [112] Y. Liu, H. Ye, Y. Zhang, K. Zhao, Z. Yang, Y. Yuan, H. Wu, G. Zhao, Z. Yang, J. Tang, Z. Xu and S. Liu, Surface-tension-controlled crystallization for high-quality 2D perovskite single crystals for ultrahigh photodetection, *Matter*. 1 (2019) 465-480.
- [113] F. Giustino and H. J. Snaith, Toward lead-free perovskite solar cells, *ACS Energy Letters*. 1 (2016) 1233-1240.
- [114] T. Miyasaka, A. Kulkarni, G. M. Kim, S. Öz and A. K. Jena, Perovskite solar cells: can we go organic-free, lead-free, and dopant-free?, *Advanced Energy Materials*.10 (2019) 1902500.
- [115] C. Ran, J. Xi, W. Gao, F. Yuan, T. Lei, B. Jiao, X. Hou and Z. Wu, Bilateral interface engineering toward efficient 2D–3D bulk heterojunction tin halide lead-free perovskite solar cells, *ACS Energy Letters*. 3 (2018) 713-721.

Chapitre 2: *Techniques D'analyse De La*
Densité De Charge Electronique

Chapitre 2

TECHNIQUES D'ANALYSE DE LA DENSITE DE CHARGE ELECTRONIQUE

2.1. Introduction

De nombreux travaux ont été consacrés pour la compréhension de la liaison chimique. Une observable physique alternative qui a été utilisée pour définir un atome est la charge atomique partielle ou la densité électronique. En cristallographie aux rayons X, la densité électronique est mesurée directement et peut être définie expérimentalement par comparaison avec, par exemple, des atomes neutres à symétrie sphérique.

Bader et ses collègues [1] ont adopté une méthode alternative pour répartir les électrons entre les atomes d'une molécule. Cette théorie, connue sous le nom de théorie des atomes dans les molécules, *Atoms In Molecules (AIM)* est peut-être la plus solide théoriquement de toutes les méthodes d'analyse de population, principalement parce qu'elle repose uniquement sur les propriétés de la densité électronique et non sur l'ensemble de base. Il traite la détermination des charges ponctuelles comme un problème mathématique et est capable de répondre à quelques questions fondamentales, à savoir :

Comment définir l'atome au sein d'une molécule ?

Existe-t-il un moyen naturel de répartir les électrons dans une molécule ?

Est-il possible d'identifier l'espace atomique dans le volume moléculaire ou de tracer des lignes séparant les atomes d'une molécule ?

Une réponse à ces questions a également été apportée par l'AIM qui s'appuie sur des observables quantiques comme la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Un atome dans AIM est défini comme un système ouvert approprié qui peut partager la densité et la quantité de mouvement

des électrons avec d'autres atomes dans un espace tridimensionnel localisé. La description quantique d'un système ouvert est en accord avec l'hypothèse de la structure moléculaire selon laquelle une molécule est un ensemble d'atomes ayant chacun un ensemble caractéristique de propriétés et liés par un réseau de liaisons. Dans ce chapitre, nous présentons quelques concepts de base de l'AIM du point de vue de son application à la compréhension de la liaison chimique d'un système et au calcul des propriétés physiques sur la base d'atome.

2.1.1. La densité de charge ou densité électronique

Vu La complexité de la fonction d'onde et le principe d'incertitude d'Heisenberg, pour lequel il n'est possible au même temps de déterminer la position d'une particule et sa vitesse avec une précision égale, il devient dur la recherche des informations exactes à partir de la fonction d'onde. L'interprétation physique de la fonction d'onde est due à Max Born (Born, 1926) [2,3] qui fut le premier à interpréter le carré de sa valeur absolue, $|\Psi(r)|^2$, comme une fonction de densité de probabilité, ou fonction de distribution de probabilité.

Puisque les particules se déplacent dans un espace tridimensionnel, pour N électrons dans le système, la fonction d'onde est décrite par 4N coordonnées, dénoté par Q. En intégrant partout, la densité de charge $\rho(\vec{r})$ est donné par :

$$\rho(\vec{r}) = N \cdot \int d\tau \psi^*(Q) \psi(Q) \quad (2.1)$$

Où

N est le nombre des électrons dans le système,

ψ est la fonction d'onde,

ψ^* est le complexe conjugué de ψ ,

$\int d\tau'$ est la sommation des coordonnées de spin dénoté par Q.

2.1.2. Gradient de la densité électronique et chemin de gradient

Toutes les propriétés de la matière deviennent apparentes dans la distribution de charge, sa topologie qui délimite les atomes et la liaison entre eux. La densité électronique $\rho(x, y, z)$ est une fonction de trois coordonnées spatiales et peut être analysée en fonction de sa topologie (maximum, minimum et points de selle). Puisque les noyaux des atomes sont la seule source de charge positive, la densité électronique dans une grande majorité des cas à ses maximums au niveau ou à proximité des noyaux. Les noyaux jouent le rôle d'attracteurs d'électrons. Entre les deux attracteurs, c'est-à-dire les atomes, la densité électronique est déterminée par l'équilibre

des forces que subit l'électron.

Le changement de densité est exprimé en termes de vecteur de gradient. Le gradient d'une fonction scalaire telle que la densité $\rho(r)$ en un point de l'espace est un vecteur pointant dans la direction dans laquelle $\rho(r)$ connaît le taux d'augmentation le plus élevé.

Le Gradient de la densité électronique $\vec{\nabla}\rho(r)$ est une grandeur vectorielle définie par :

$$\vec{\nabla}\rho(r) = \frac{\partial\rho}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial\rho}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial\rho}{\partial z}\vec{k} \quad (2.2)$$

Le gradient est toujours perpendiculaire à la surface de densité d'électron.

Le chemin du gradient est un concept mathématique très important qui est très utile pour l'identification de plusieurs propriétés. Il est construit de petits segments de vecteurs, dont chacun a un point d'origine et un point de fin Figure (2.1).

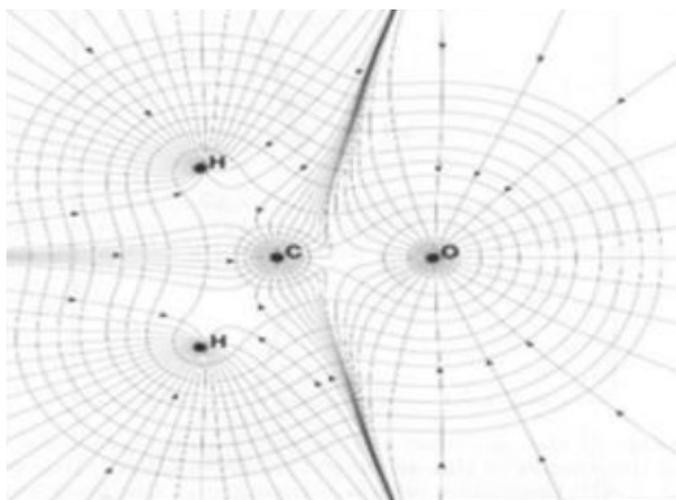


Figure 2. 1 Le champ de gradient du méthanal superposé sur le contour de densité de charge [4]

Les points d'origine et les points de fin de chemin auront lieu quand $(\nabla(r) = \vec{0})$. Les points de fin représentent les noyaux atomiques qui sont des maximums de la densité de charge.

De plus, pour une molécule entière, un nombre de chemins de gradient donne ce qu'on appelle un champ. Un exemple est donné dans la Figure (2.2).

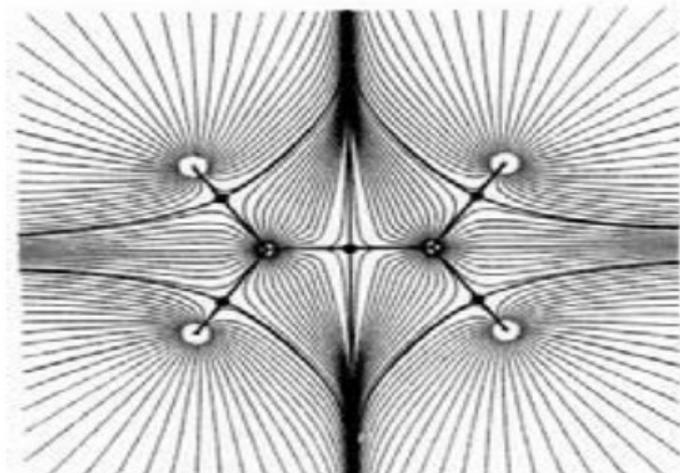


Figure 2. 2 Le champ de gradient $\nabla(r)$ de la molécule d'éthylène [4]

Comme montre la Figure (2. 3) chaque atome dans le méthanal possède son propre domaine bien défini, d'où provient le terme « Atoms Incide Molecule ». Toutes les lignes dans un domaine pointent vers le noyau et ces lignes sont appelés bassin atomique.

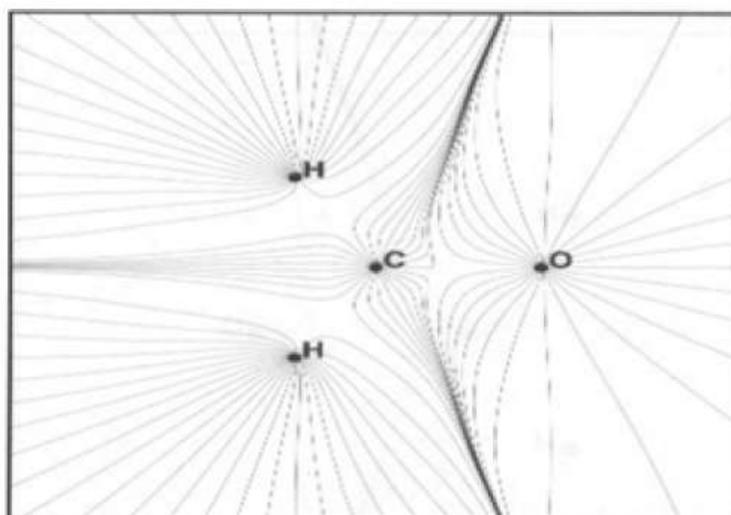


Figure 2. 3 le champ de gradient du méthanal [4]

2.1.3. Bassins atomiques

L'étude topologique de la densité électronique d'un système chimique est basée sur La théorie quantique des atomes dans les molécules qui a été introduite par Bader [5]. Les noyaux atomiques correspondent à des maximums locaux de densité électronique, caractérisés par la présence d'attracteurs. Bader a défini l'atome comme l'union d'un attracteur nucléaire et du bassin électronique l'entourant. Dans une molécule, ces bassins sont délimités par les

séparatrices entre deux atomes A et B formant une surface interatomique S_{AB} , dite de flux nul, qui respecte l'équation :

$$S_{AB} \cdot \vec{e} = \nabla \rho(r) \cdot \vec{n} = \vec{0} \quad (2.3)$$

Avec :

$\rho(r)$ la densité électronique à un point r de l'espace.

\vec{n} un vecteur perpendiculaire à la surface interatomique.

Après la détermination de ces bassins atomiques, le calcul des propriétés des atomes devient possible. La population électronique N d'un bassin atomique Ω est obtenue par intégration de la valeur moyenne de la densité électronique telle que :

$$N(\Omega) = \langle N \rangle_{\Omega} = \int_{\Omega} \rho(r) dr \quad (2.4)$$

Qui permet de définir la charge atomique $q(\Omega)$ [5] comme étant la soustraction de la population électronique à la charge nucléaire de l'atome A, Z_A :

$$q(\Omega) = Z_A - N(\Omega) \quad (2.5)$$

2.1.4. Points critiques

Au-delà de la description des atomes dans des molécules, il est également possible de décrire les interactions de ces atomes entre eux aux frontières des bassins atomiques, par ce que Bader appelle les points critiques. Un point critique CP de la densité électronique est un point particulier du système, positionné en $r = r_{critique}$, décrivant un minimum ou un maximum local de densité dans l'espace réel, où le gradient de la densité locale est nul :

$$\nabla \rho(r_{critique}) = \vec{0} \quad (2.6)$$

Où le vecteur nul signifie que toutes les composantes du gradient, et pas seulement leur somme, sont égales à zéro.

$$\vec{\nabla} \rho(\vec{r}) = \vec{i} \frac{\partial \rho}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial \rho}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial \rho}{\partial z} \longrightarrow \begin{cases} = \vec{0} \\ \text{généralement } \neq \vec{0} \text{ (dans les autres points)} \end{cases} \quad (2.7)$$

Le point critique CP, tel que défini par l'équation précédente (Equation (2.7)), peut correspondre à un maximum local, un minimum local ou un point selle. Ainsi, le maximum au

noyau constitue un type de CP appelé point critique nucléaire (NCP) et le CP entre les atomes correspond à un minimum local appelé point critique de liaison (BCP). Dans un sens mathématique formel, NCP n'est pas un vrai CP, car $\nabla\rho$ à la position du noyau n'est pas défini, mais topologiquement il se comporte comme un CP [6].

Une vue bidimensionnelle de la topologie de la densité électronique de la molécule diatomique hétéronucléaire HF est présentée dans la (Figure 2.4(a)). Les plus grosses sphères sont des noyaux. Ils montrent les trajectoires des champs de vecteurs de gradient de densité électronique (les flèches), le chemin de liaison et le BCP (petites sphères).

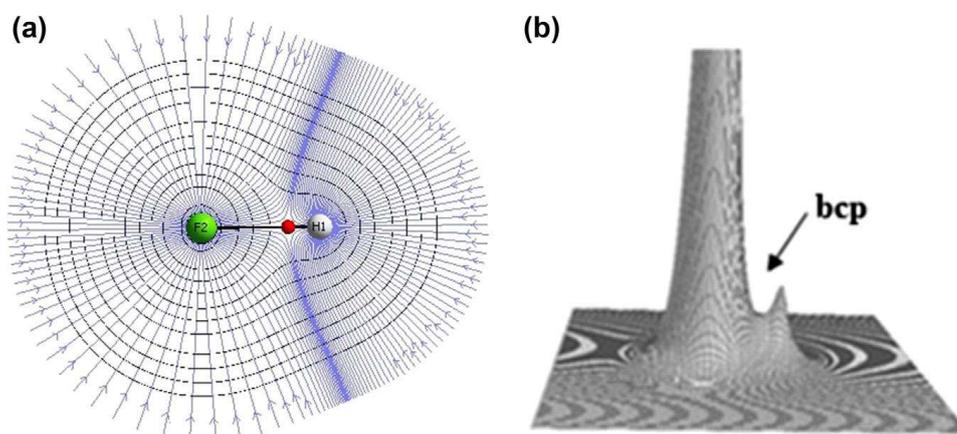


Figure 2. 4 (a) Une vue 2D de la topologie de la densité électronique de la molécule diatomique hétéronucléaire HF, (b) Affichage de la densité de charge sous la forme d'une carte en relief. La flèche indique le point critique de la liaison [6].

Le chemin MED, également appelé chemin de liaison, pour cette molécule est également indiqué dans la (Figure 2.4(a)). Le chemin de liaison fournit une définition opérationnelle de la liaison chimique qui peut être directement liée aux observations expérimentales.

Alors que l'état $\nabla\rho=0$ (Equation (2.7)) raconte l'existence d'un CP, il ne dit rien sur sa nature, c'est-à-dire s'il s'agit d'un minimum, d'un maximum ou d'un point de selle. Pour déterminer la nature du CP, il faut recourir aux secondes dérivées de la densité électronique [7]. Dans l'espace tridimensionnel, il peut y avoir neuf secondes dérivées qui peuvent être arrangées sous forme de matrice carrée, appelée «la matrice Hessienne de la densité ». Pour un CP situé à r_c , cette matrice s'écrit comme :

$$A(r_c) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

La Hessienne étant une vraie matrice symétrique, elle peut être diagonalisée en effectuant une transformation de symétrie du type $\Lambda = U^{-1} A U$ où U est une matrice unitaire.

$$r(\acute{x}, \acute{y}, \acute{z}) = U r(x, y, z) \quad (2.9)$$

La diagonalisation d'une matrice Hessienne est possible suite à son comportement réel et symétrique. La forme diagonale de cette matrice est généralement caractérisée par ces valeurs propres $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$, ces valeurs sont des indices de courbures de la densité de charge.

$$A(r_c) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x'^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y'^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z'^2} \end{pmatrix}_{r=r_c} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

Une matrice a deux propriétés importantes : la trace, qui est la somme des trois termes diagonaux et le rang, qui est le nombre de valeurs propres non nulles. Dans le cas de la matrice Hessienne, la trace est invariante à la rotation des axes de coordonnées.

A un point critique CP, les valeurs propres de la Hessienne sont toutes réelles et généralement non nulles. Les points critiques sont classés selon leur rang (ω) et leur signature (σ) et sont symbolisés par (ω, σ) . Le rang est le nombre de courbures non nulles (valeurs propres de la Hessienne) et peut avoir une valeur maximale de 3. La signature (σ) est la somme algébrique des signes des courbures ; chacune des trois courbures (λ) contribue ± 1 selon qu'il s'agit d'une courbure positive ou négative. Un CP avec $\omega < 3$ est mathématiquement instable. La présence d'un tel CP indique un changement dans la topologie de la densité et donc un

changement dans la structure moléculaire. Pour un système stable, $\omega = 3$. Pour de tels systèmes, quatre types de ponts critiques ayant des valeurs (ω, σ) comprises entre $(3,-3)$ et $(3,3)$ peuvent être identifiées. Ce sont les suivants :

- $(\omega, \sigma) = (3,-3)$ Les trois valeurs propres sont négatives, ce qui indique que $\rho(\vec{r})$ est un maximum local. C'est la caractéristique des noyaux. Le CP est donc appelé NCP.
- $(\omega, \sigma) = (3,-1)$ Une valeur propre est positive et deux sont négatives ; le point critique CP est un maximum de deux directions perpendiculaires et un minimum de la troisième direction. Ce point correspond au minimum du chemin MED. La densité électronique a une valeur minimale en ce point dans la direction d'une liaison chimique mais maximale dans les deux autres directions. Ce point est appelé point critique de liaison, noté BCP et est noté par r_b (Figure 2.5 a).
- $(\omega, \sigma) = (3,1)$ Deux valeurs propres sont positives et une est négative. Dans ce cas, le CP est un minimum dans deux directions perpendiculaires mais un maximum dans la troisième direction. Le CP est donc appelé le point critique d'anneau RCP, validant une interaction à trois corps. (Figure 2.5 a).
- $(\omega, \sigma) = (3,+3)$ Dans ce cas, les trois valeurs propres sont positives. Le CP est le minimum local dans toutes les directions. De tels points existent au centre des cages moléculaires, et sont connus sous le nom de points critiques de cage CCP.

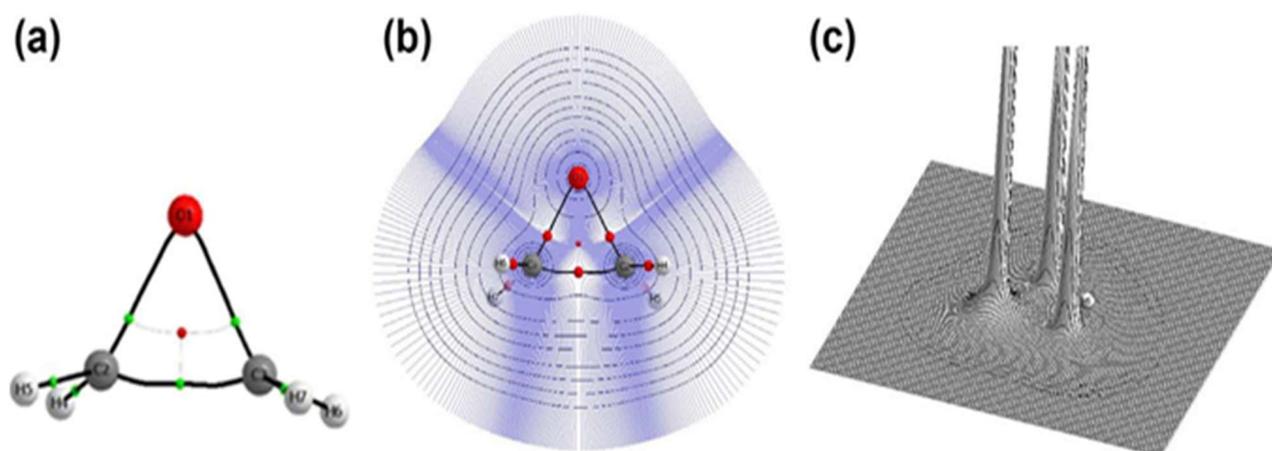


Figure 2. 5 Graphique moléculaire de l'oxirane montrant (a) les points critiques de liaison $(3,-1)$ et le point critique d'anneau $(3,-2)$ et les chemins de liaison reliant différents noyaux, (b) la densité de charge sous forme de carte de contour, et (c) densité de charge sous forme de carte en relief [6].

Les points critiques présents dans une molécule obéissent aux relations de Hopf Poincaré [7], et dans un cristal infini aux équations de Morse [8]:

$$n_{NCP} - n_{BCP} + n_{RCP} - n_{CCP} = \begin{cases} 1 & (\text{molécule isolée}) \\ 0 & (\text{cristaux infinis}) \end{cases} \quad (2.11)$$

Une information quantitative est fournie par la densité au point critique de liaison ρ_{bcp} qui est utile pour mesurer la force de liaison entre deux atomes. Bader et Essén décrivent comme covalentes les liaisons décrites par une valeur de $\rho_{bcp} > 0.10 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ alors que les interactions de types ioniques, van der Waals et hydrogène n'excèdent jamais une valeur de ρ_{bcp} de $0.10 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ [9].

2.1.5. Le laplacien de la densité électronique

Une analyse supplémentaire de la liaison chimique est faite par l'étude du laplacien de la densité électronique aux points critiques $\nabla\rho_{bcp}$ [10,11]. Le Laplacien $\nabla^2\rho(r)$ fournit des informations sur la déplétion ou la concentration de charges alors une valeur positive de $\nabla^2\rho(r)$ signifie une déplétion de charges locale tandis qu'une valeur négative de $\nabla^2\rho(r)$ signifie une concentration de charges locale. Une région de déplétion de charges locale ($\nabla^2\rho(r) > 0$) se comporte également comme accepteur de charge (accepteur d'électrons), alors que la région de concentration de charges locale ($\nabla^2\rho(r) < 0$) se comporte comme une base de Lewis (donneur d'électrons).

Bader a interprété de telles valeurs : Au point critique BCP, La valeur négative du laplacien, montre que l'interaction est considérée comme étant partagée entre les deux atomes appelé « *shared-shell* », attribuée aux liaisons chimiques covalentes. Tandis qu'une valeur positive du laplacien définit l'interaction fermée entre les deux atomes, dite « *closed-shell* » [7,9], caractérisant des interactions ioniques ou de type Van der Waals.

2.1.6. L'ellipticité

L'ellipticité est un autre paramètre trouvé par l'analyse QTAIM, issu des valeurs propres de la matrice Hessienne de la densité électronique au point critique de liaison. L'ellipticité ε montre la localisation du BCP par rapport au chemin de liaison, elle est donnée par [12] :

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1. \quad (2.12)$$

D'où λ_1 et λ_2 ($|\lambda_1| > |\lambda_2|$) sont les valeurs propres de la matrice Hessienne.

Alors que la magnitude de la densité électronique à BCP donne la force de la liaison, l'anisotropie de la distribution de densité électronique déterminée par ε pourrait indiquer la présence de différents types de liaison au BCP. Plus l'ellipticité est grande, moins l'interaction décrite par le BCP est stable.

Etant donné que le laplacien de la densité ne quantifie pas directement l'appariement électronique aux points critiques. La méthode ELF est, elle, basée sur l'idée d'appariement d'électrons et sera décrite dans le paragraphe suivant.

2.2. Analyse topologique de la fonction de localisation électronique(ELF)

La fonction de localisation des électrons, ELF, est un moyen de comprendre le concept empirique de localisation électronique, en particulier la localisation d'électrons par paires dans l'esprit des structures de Lewis. L'ELF a été introduite par Becke et Edgecombe [13] et Quelques années plus tard, Silvi et Savin [14] ont proposé une classification topologique qui aide à quantifier les concepts chimiques associés à la fonction. L'un des concepts clés pour comprendre l'importance de la localisation des électrons est le trou de Fermi, qui est une conséquence directe du principe d'exclusion de Pauli [15].

La méthode d'analyse topologique ELF permet de retrouver des concepts proches du modèle chimique VSEPR cité ci-dessous à partir de la densité électronique. La méthode ELF permet de définir un partitionnement de la densité électronique, comme des zones d'intérêt chimique telles que les atomes, mais également les liaisons et les doublets libres du système étudié.

2.2.1. La théorie VSEPR : Répulsion des Paires Electroniques de la Couche de Valence

La théorie VSEPR « *Valence Shell Electron Pair Repulsion* » Basée sur le modèle de Lewis [16] consiste à prendre en compte la répulsion électronique des électrons de valence pour prédire la géométrie des molécules [17]. Elle a été introduite en 1957 par Gillespie et Nyholm [18]. Elle s'appuie sur le nombre théorique d'électrons de valence des atomes formant la molécule étudiée [19]. De plus, cette théorie a été étendue aux systèmes « *open-shell* » possédant un électron célibataire, par exemple, l'évolution du comportement électronique d'une

même molécule dans l'intervalle de charge [+ , 0, -].

2.2.2. Théorie de la fonction ELF

La topologie de la fonction ELF explicite des zones de probabilité de présence électronique à l'échelle subatomique telles que les doublets libres ou les liaisons interatomiques. Ce concept de description subatomique des électrons vient du modèle de chimie classique VSEPR.

Pour la localisation des liaisons ou paires d'électrons libres dans une zone de l'espace réel, Le principe d'exclusion de Pauli doit être respecté : deux électrons ne peuvent former une paire d'électrons, libre ou non, si les deux se trouvent dans le même état quantique de spin qui est une mesure de la probabilité .La fonction ELF a été introduite par Becke et Edgecombe [20] qui travaillaient sur la densité conditionnelle des paires pour les électrons de même spin qui est une mesure de probabilité d'appariement d'électrons. Le laplacien de la probabilité conditionnelle est donné par :

$$X(r) = \frac{D_{\sigma}(r)}{D_{\sigma}^0(r)} \quad (2.13)$$

D'où

$$D_{\sigma}(r) = \tau_{\sigma}(r) - \frac{1}{4} \frac{|\nabla \rho_{\sigma}(r)|^2}{\rho_{\sigma}(r)} \quad (2.14)$$

$\tau_{\sigma}(r)$: est la contribution du spin σ à la densité d'énergie cinétique, et

$$D_{\sigma}^0(r) = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho_{\sigma}^{\frac{5}{3}}(r) \quad (2.15)$$

est la densité d'énergie cinétique du gaz homogène d'électron de densité $\rho_{\sigma}(r)$.

La probabilité de localiser un électron de spin σ alors qu'un autre de même spin localisé dans ce même espace d'intégration est très faible .Alors en définissant la fonction ELF comme fonction lorentzienne de $\chi(r)$ pour échelonner la mesure de la localisation d'électron sur l'intervalle [0,1], elle est :

$$ELF = \frac{1}{1+\chi^2(r)} \quad (2.16)$$

Ce qui implique que plus la fonction ELF n'est élevée, plus les paires d'électrons sont localisées. La fonction ELF permet de discerner les différentes couches d'électrons des atomes, à la fois la valence et le cœur, les liaisons interatomiques et les paires libres d'électrons.

Plus tard, Savin et al. Ont également confirmé la validité de la fonction ELF obtenue à partir de

calculs DFT en l'étendant aux orbitales Kohn-Sham [21,22].

2.2.3. Topologie de la fonction ELF

La topologie de la fonction ELF permet sa représentation graphique, effectuée mathématiquement en lui appliquant un champ de gradients dans l'espace réel considéré. Ceci permet également de quantifier les maximums de la fonction dans l'espace, dans le même esprit que QTAIM, et donc d'obtenir des marqueurs appelés attracteurs correspondant aux cœurs des atomes, aux paires libres des atomes et aux liaisons interatomiques [23,24]. Ces attracteurs, correspondant à la probabilité maximale d'obtenir une paire d'électrons à une position donnée, sont également entourés de bassins où la probabilité de trouver une paire d'électrons est décroissante, mais non négligeable. C'est pour cela que la fonction ELF concorde avec l'approche VSEPR de Gillespie et donc avec le modèle de chimie classique de représentation de Lewis. Comme mentionné précédemment, les domaines localisés correspondent donc à des régions d'intérêt chimique et non aux atomes dans les molécules comme avec QTAIM.

Les différents domaines comprenant un minimum ou un maximum de la fonction ELF correspondent à plusieurs cas :

1. Les cœurs des atomes sont dénotés $C(A)$ avec A le symbole de l'atome considéré.
2. Les paires libres d'électrons sont dénotés $V(A)$, avec V pour valence, et sont appelés bassins monosynaptiques car la densité d'électrons correspondante à $V(A)$ est uniquement liée à l'atome A .
3. Les bassins disynaptiques $V(A, B)$ correspondent à l'interaction entre les atomes A et B , reliés à la liaison chimique.

D'autres bassins polysynaptiques existent également : par exemple un bassin trisynaptique représente une interaction à trois centres, $V(A, B, C)$, etc.

Un domaine est défini comme un volume confiné par une somme d'isosurfaces. D'un point de vue topologique, un domaine est considéré comme réductible (ou parent) lorsqu'il entoure plus d'un attracteur, et irréductible lorsqu'il n'entoure qu'un attracteur. Graphiquement, deux domaines sont irréductibles lorsqu'ils deviennent séparés du domaine parent [25]. Augmenter la valeur d'isosurface de la fonction ELF reliant l'ensemble des domaines (formant donc le domaine parent) permet d'obtenir une estimation des nœuds de réduction de bassins, aussi appelés points d'interconnexion de bassins [26], et de les hiérarchiser. En découle un diagramme de bifurcation des bassins du système complet en fragments et donc l'obtention

d'informations sur leurs propriétés chimiques.

Descripteurs des interactions chimiques

Le premier descripteur de classification de l'interaction selon l'analyse ELF, permet de distinguer deux classes d'interaction chimique : les interactions partageant des électrons (dites « *Shared* ») présentant au moins un bassin polysynaptique entre la valence des atomes considérés, et les interactions sans partage d'électrons (dites « *Unshared* ») présentant uniquement des bassins de valence monosynaptiques [26]. Le tableau ci-dessous (Tableau 2.1) classe les différents types d'interactions :

Tableau 2. 1 Classification des attracteurs ELF.

Type d'interaction	Bassins	Classe
Covalente	Polysynaptique	<i>Shared</i>
Dative	Polysynaptique	<i>Shared</i>
Métallique	Polysynaptique	<i>Shared</i>
Ionique	Monosynaptique	<i>Unshared</i>
Hydrogène	Monosynaptique	<i>Unshared</i>
Electrostatique	Monosynaptique	<i>Unshared</i>

Le domaine de localisation irréductible délimité par une isosurface de la fonction ELF représente "une visualisation" du bassin correspondant. Pour identifier les domaines, un code couleur est assigné à chaque point de la fonction ELF suivant le bassin auquel ce point est attribué (Tableau 2.2).

Tableau 2. 2 Code couleur selon l'ordre synaptique des bassins.

Notation du Bassin	Type du bassin	Code couleur du domaine
$C(X)$	Cœur	Magenta
$V(X, Y)$	Disynaptique	Vert
$V(X, H)$	Disynaptique Protoné	Bleu
$V(X)$	Monosynaptique	Rouge
$V(H)$	Monosynaptique Protoné	Jaune

La Figure (2.6) illustre l'analyse topologique de la fonction ELF (bassins violets) ainsi que la densité électronique (lignes colorées). Pour l'analyse de la densité électronique, les

champs de gradients dessinent des zones à très faible densité (rouge) comme les extrémités de la molécule, et des zones à très forte densité (bleu) comme autour des atomes. La ligne pointillée noire représente la séparatrice entre la densité de l'atome d'oxygène et celle de l'atome de carbone, le point rouge au centre représentant un point critique de minimum de densité [27]. L'analyse topologique de la fonction ELF montre à la fois des bassins comprenant

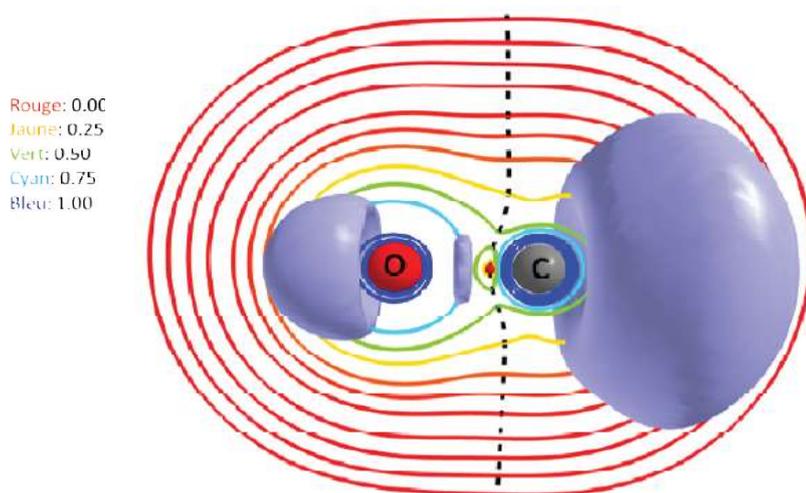


Figure 2. 6 Topologie QTAIM de la densité électronique (lignes 2D) et topologie de la fonction ELF (bassins violets 3D) de la molécule CO. (Échelle normée)[27]

des électrons non appariés des atomes d'oxygène et de carbone (bassins extérieurs),et également un bassin entre les deux atomes, entourant une fonction ELF (non représenté sur le bassin), correspondant à l'appariement électronique de la liaison. Ce bassin sépare également l'atome d'oxygène de l'atome de carbone.

2.3. Interactions non-covalentes (NCI) et méthode du gradient réduit de la densité de charge (RDG)

Le principe d'analyse des différentes interactions non covalentes est relatif à l'ensemble des forces d'échanges entre ions et dipôles dans le système étudié.

Généralement, la répartition de dipôles ainsi que de charges ponctuelles fait partie de la densité de charge volumique ρ qui présente la grandeur rationnelle de cette analyse [28,29]. Le moyen le plus adapté pour l'identification d'interactions non covalentes sera essentiellement basé sur les variations ainsi que la répartition de ρ dans l'espace cristallin.

2.3.1. Principe de la (NCI)

Le principe de cette méthode est basé sur l'exploitation du gradient de densité réduit (RDG) de la densité de charge électronique noté $s(\rho)$ [28,30].

$$s(\rho) = \frac{|\nabla\rho|}{2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}\rho^{\frac{4}{3}}} \quad (2.17)$$

La visualisation de l'interaction non-covalente peut être établie dans les espaces de faibles ainsi de fortes valeurs de densité, et suivant l'aspect relatif du gradient réduit, on peut envisager deux situations possibles (Figure 2.7):

- $s(\rho) \rightarrow \infty$ pour lequel ρ est prédominante par rapport à $\nabla\rho$ ($\rho \rightarrow 0$), cette situation correspond à des régions de faible densité.
- $s(\rho) \rightarrow 0$ dont $\nabla\rho \rightarrow 0$ est prédominant par rapport à ρ , le gradient réduit reste relativement très faible. Les points de l'espace concernés, sont généralement les points critiques de liaisons (BCP).

NCI présente l'avantage de définir le type de contribution ou d'interaction non covalente à partir de l'exploitation du signe de la deuxième valeur propre λ_2 de la matrice Hessienne [28, 30,31].

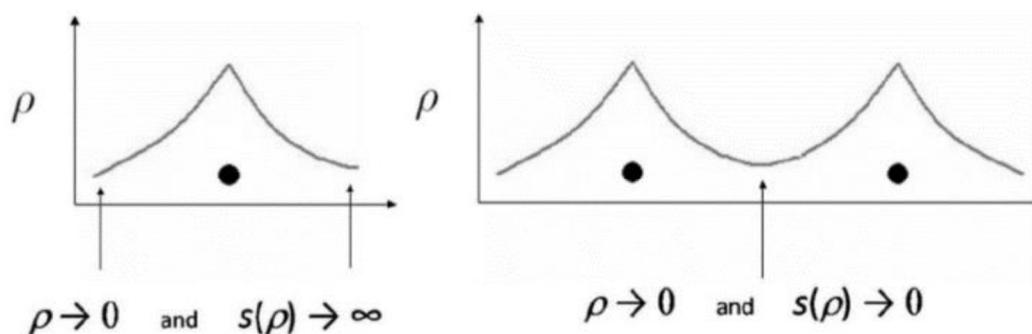


Figure 2. 7 Illustration de la prédominance du gradient $\nabla\rho$ par rapport à ρ

La visualisation des espaces d'interactions NCI est non seulement liée aux limites du gradient réduit (ρ), mais aussi pour des valeurs intermédiaires, et suivant la valeur du RDG, on peut caractériser tous les contributions possibles dans le système, à savoir les interactions non-

covalentes faibles et fortes ainsi que des liaisons.

Selon les valeurs du (ρ) ainsi que le signe de λ_2 , on peut distinguer trois types d'interactions NCI [30] représentées généralement par des isosurfaces de différentes couleurs.

- Interaction forte stabilisante identifiée pour ($\rho (\lambda_2) < 0$).
- Interaction forte déstabilisante (Appelée aussi interaction de répulsion stérique) pour ($\rho (\lambda_2) > 0$).
- Interactions faibles ou de Van Der Waals identifiées par la faible valeur de ρ .

Visualisation NCI

La visualisation de l'ensemble d'interactions est effectuée par un code qui permet l'exploitation des valeurs propres de la matrice Hessienne ainsi que la densité de charge électronique ρ munie de son gradient $\nabla\rho$. Il attribue une couleur à chaque type d'interaction (à titre d'exemple le code Critic [32]). (Figure 2.8):

- Interactions stabilisantes (type I) en bleu.
- Interactions déstabilisantes (type II) en rouge.
- Interactions faibles (type III) en vert.
-

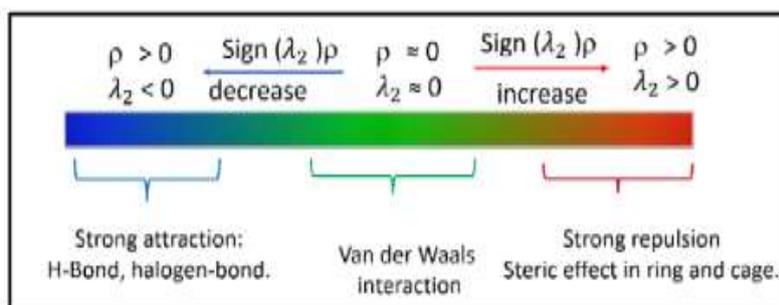


Figure 2. 8 Echelle de couleur RVB pour la représentation des interactions NCI suivant un ordre croissant de densité de charge [33].

Références :

- [1] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press: Oxford, U.K. (1990).
- [2] M. Born, *Quantenmechanik der Stoßvorgänge*, *Zeitschrift für Physik*. 38 (1926) 803-827.
- [3] M. Born, *Quantenmechanik der Stoßvorgänge*, *Zeitschrift für Physik*. 37 (1926) 863-867.
- [4] P. Popelier, *Atoms in Molecules, An Introduction*, Prentice Hall, Harlow, U.K. (2000) 164.
- [5] R.F.W. Bader, T.T.Nguyen-Dang, *Quantum theory of atoms in molecules -Dalton revisited*, *Advances in Quantum Chemistry*.14 (1981) 63-124.
- [6] V.P. Gupta, *Topological Analysis of Electron Density - Quantum Theory of Atoms in Molecules, Principles and Applications of Quantum Chemistry*. (2016)359-384.[https:// doi:10.1016/b978-0-12-803478-1.00011-x](https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803478-1.00011-x)
- [7] (a) Bader .R F W 1990 In *Atoms in Molecules: A Quantum Theory* (Oxford: Clarendon Press); (b) Bader. R FW 1985 *Acc. Chem. Res.*18 9; (c) Bader .R FW1991, *Chem. Rev.* 91 893
- [8] P. Coppens, *X-ray charge densities and chemical bonding*, International Union of Crystallography. (1997).
- [9] R. F. Bader, H. Essén, *The characterization of atomic interactions*, *The Journal of chemical physics*. 80 (1984) 1943-1960.
- [10] R. J. Gillespie, P. L. Popelier, *Chemical bonding and molecular geometry*, Oxford University Press, (2001).
- [11] R.F.W. Bader, P. J. MacDougall, C.D.H. Lau *Bonded and nonbonded charge concentrations and their relation to molecular geometry and reactivity*, *J. am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1594-1605.
- [12] C.F. Matta, R. J. Boyd , *An introduction to the quantum theory of atoms in molecules. The quantum theory of atoms in molecules : from solid state to DNA and drug design*. (2007)
- [13] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, *A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems*, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 5397-5403.
- [14] B. Silvi, A. Savin, *Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions*, *Nature* 371 (1994) 683-686.
- [15] W. Pauli, *Über das Wasserstoffspektrum vom Standpunkt der neuen Quantenmechanik*, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei*, 36 (1926) 336-363.
- [16] G.N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, (No. 14) Chemical Catalog Company, Incorporated (1923).
- [17] R. Tsuchida, *A New Simple Theory of Valency*, *Nippon Kagaku Kaishi*. 60 (1939), 245-256.
- [18] A.R. Gillespie, R.S. Nyholm, *Inorganic stereochemistry*, *Quarterly Reviews*, Chemical Society, 11. (1957), 339-380.
- [19] R. J. Gillespie, I.Hargittai, *The VSEPR model of molecular geometry*. Courier Corporation. 2013.
- [20] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, *A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems*, *The Journal of chemical physics*. 92 (1990) 5397-5403
- [21] A. Savin, A.D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, H.G. Von Schnering, *A new-look at electron localization*, *Angewandte Chemie International Edition in English*. 4 (1991), 409-412.
- [22] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T.F. Fässler, *ELF: The electron localization functio*, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 36 (1997) 1808-1832.
- [23] B. Silvi, A. Savin, *Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions*, *Nature*. 371 (1994) 683-686.
- [24] U. Häussermann, S. Wengert, R. Nesper, *Unequivocal Partitioning of Crystal Structures, Exemplified by Intermetallic Phases Containing Aluminum*, *Angewandte Chemie International Edition in English*. 33 (1994) 2073-2076.

- [25] M. Amaouch, Applications des approches topologiques ELF et QTAIM dans un contexte quasirelativiste à 2 composantes, Chimie théorique et/ou physique, Université Pierre et Marie Curie- Paris VI, 2016.
- [26] M.Kohout, F.R. Wagner, Y. Grin, Electron localization function for transition-metal compounds, *Theoretical Chemistry Accounts*. 108(2002), 150-156.
- [27] Clément Dulong, Nanoparticules protégées d'Or et d'Argent : de la compréhension des interactions métal-ligand à l'échelle quantique vers la modélisation atomistique, Thèse de doctorat en chimie Sorbonne Université. (2019).
- [28] E.R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A.J. Cohen, W.J. Yang, Revealing noncovalent interactions, *Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 6498-6506.
- [29] J. Contreras-García, W.J. Yang, NCIPLLOT: a program for plotting noncovalent interaction regions, *Phys. Chem. A*. 115 (2011) 12983-12990.
- [30] V. Riffet, Interactions non-covalentes et propriétés physico-chimiques de petits systèmes biologiques : approches théoriques, Diss. Ecole polytechnique. (2014).
- [31] J. Contreras-García, E.R. Johnson, S. Keinan, R. Chaudret, J.P. Piquemal, D.N. Beratan, W.J. Yang, NCIPLLOT: a program for plotting noncovalent interaction regions, *J. Chem.Theory Comput.* 7(2011), 625-632.
- [32] G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, R.A. Fonnar, Calibration of the pressure dependence of the R 1 ruby fluorescence line to 195 kbar, *J. App. Phy.* 46 (1975) 2774-2780.
- [33] W.Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, VMD: Visual molecular dynamics, *J.Mol. Graph.* 14 (1996), 33–38.

Chapitre 3: Résultats et discussions

Chapitre 3

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Nous étudions ici le poly[(2-azaniumyléthyl) triméthylphosphanium [tétra- μ -bromido-plumbate(II)], $(C_5H_{16}NP) PbBr_4$, qui appartient à la famille des pérovskites type quasi-2D de formule générale $\{(Me_3PCH_2-CH_2NH_3) [PbX_4]\}$ [1-2]. Le choix du cation organique est critique pour des fonctionnalités électroniques et optiques des pérovskites hybrides métal-halogénure-organique, qui dépend des énergies d'excitons du matériau [4]. La forme bromée de ce matériau a été synthétisée très récemment par Cheng et Cao [5]. Aucun autre membre de cette famille de composés n'a pas encore été synthétisé ou théoriquement étudiés à part une seule référence [5].

Encouragés par les faits exposés dans le chapitre 1, nous avons entrepris la modulation de diverses formulations autour de ce composé prometteur en substituant l'anion halogène X. Cependant, en raison de la contrainte des distorsions déstabilisant structurales pouvant être induites dans la couche inorganique, seul l'halogène Br sera substitué par l'iodure (I) ou le chlorure (Cl) et aucun halogénure mixte ne sera pris en compte [3].

Nous utiliserons les calculs du premier principe basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [6,7]. Nous montrerons que les propriétés électroniques et optiques sont considérablement influencées par la substitution d'atomes. Cette substitution causera des rotations octaédriques et/ou des distorsions. Une méthodologie robuste sera utilisée lors de l'exécution de l'analyse de ces matériaux, à savoir la théorie quantique des atomes dans la molécule (QTAIM) [8,9] et les calculs DFT de bande interdite.

3.1. Détails de calculs

Les calculs de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [6,7,10,11] ont été effectués à l'aide du code de simulation «Vienna Ab-Initio Simulation Package (VASP)» [12,13]. L'effet des cœurs atomiques sur la densité des électrons de valence a été pris en compte au moyen du schéma d'ondes planes augmentées (PAW) [14] implémenté dans ce code.

L'approximation à gradient généralisé (GGA) pour la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [15] a été utilisée pour traiter les potentiels d'échange et de corrélation.

L'énergie de coupure de l'onde plane a été fixée à 500 eV et le critère de convergence pour arrêter la relaxation électronique à 10^{-8} eV.

Toutes les structures ont été autorisées à se relaxer selon les forces de Hellman–Feynman en utilisant l'algorithme de gradient conjugué jusqu'à ce que toutes les forces agissant sur les atomes soient inférieures à la valeur de 0,03 (eV/Å) [11].

L'intégration sur la première zone de Brillouin s'est faite en utilisant une grille Kpoints de $8 \times 8 \times 4$ générée selon le schéma de Monkhorst–Pack [16].

De plus, les corrections de van der Waals (vdW) de l'énergie totale ont été prises en compte dans DFT en incluant les interactions de dispersion à l'aide de la méthode D3 [17, 18].

Le calcul de structure de bande a été effectué au sein de deux schémas, la fonctionnelle PBE standard, et la fonctionnelle hybride non local de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) [19, 20].

Les deux approches donnent des structures de bande avec une topologie presque identique, avec la seule différence que PBE sous-estime l'énergie de la bande interdite, un fait très connu [21, 22]. Cependant, PBE a l'avantage de demander beaucoup moins d'utilisation du processeur, ce qui permet une comparaison rapide entre les différents composés. De plus, en raison de la présence d'atomes de plomb et l'orbital *d*, l'effet relativiste dans le plomb a été inclus en incorporant la correction du couplage spin-orbite (SOC) pour les calculs de la bande interdite [23]. Il a été démontré que le SOC joue un rôle important dans le bas de la bande de conduction, induisant une grande division des premiers niveaux de conduction régulièrement dégénérés.

De plus, afin d'examiner le caractère des distributions de charge de différentes espèces atomiques ainsi que dans leurs liaisons atomiques, nous avons analysé la densité de charge en utilisant divers outils de modélisation de pointe basés sur la topologie de Bader [8].

L'un des objectifs de l'analyse topologique des fonctions de distribution électronique est de fournir une partition fine de l'espace géométrique occupé par le système chimique (molécule, agrégat, polymère, système périodique 1–3 D) en volumes adjacents sans chevauchement appelés bassins [8]. Cette approche nous permet de quantifier les forces d'interaction en termes de domaines de localisation électronique et d'autres descripteurs topologiques comme les gradients réduits de la densité électronique (RDG) obtenus via l'outil d'interactions non covalentes (NCI) [25, 24]. Ces caractérisations ont été réalisées dans le cadre de la théorie

quantique des atomes dans une molécule (QTAIM) [8].

Pour l'analyse des liaisons non covalentes, nous utilisons l'indice NCI comme nouvel outil topologique basé sur RDG. En fait, l'origine du RDG peut être tracée à la contribution de l'énergie d'échange GGA, Σ_{GGA}^X , de la théorie DFT :

$$E_{GGA}^X - E_{LDA}^X = -\Sigma \int F(s)\rho^{4/3}(r)dr \quad (3.1)$$

Où $F(s)$ est une fonction de s pour un spin donné avec :

$$NCI = s = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \quad (3.2)$$

L'exposant 4/3 de la densité assurant que s est une quantité sans dimension.

s explique les inhomogénéités de la densité locale dues à son comportement différentiel en fonction de la région chimique du cristal.

Le rôle clé de l'isosurface NCI est basé sur le signe de la deuxième valeur propre hessienne (λ_2) multipliée par la densité électronique ρ , si le signe est négatif, les attractions sont jugées attractives et colorées en bleu. Cependant, si c'est positif, les attractions sont plutôt répulsives et colorée en rouge.

Dans le cas de ($\lambda_2^*\rho$) est proche de zéro, des interactions faibles comme les interactions de Van Der Waals y compris la situation de dispersion sont invoquées.

Les régions Bas- s et haut- ρ sont celles où se situent les interactions fortes tandis que les régions bas- s et bas- ρ sont celles où se situent les interactions faibles [25].

Cette méthode identifie également le caractère attractif/répulsif des différentes interactions ; par conséquent, celles attractives sont caractérisées par une deuxième valeur propre hessienne de densité électronique (λ_2), tandis que les celles répulsives sont caractérisées par un signe ($\lambda_2^*\rho$) positif.

3.2. Résultats et discussions

3.2.1. Propriétés structurales:

D'un point de vue structural, le $(C_5H_{16}NP) PbBr_4$ s'intègre dans la famille des couches de type pérovskite [1]. Il est constitué d'une structure qui contient des contre-cations organiques $(C_5H_{16}NP)$ pris en sandwich entre des couches inorganiques [5]. La structure est représentée schématiquement dans la (Figure 3.1).

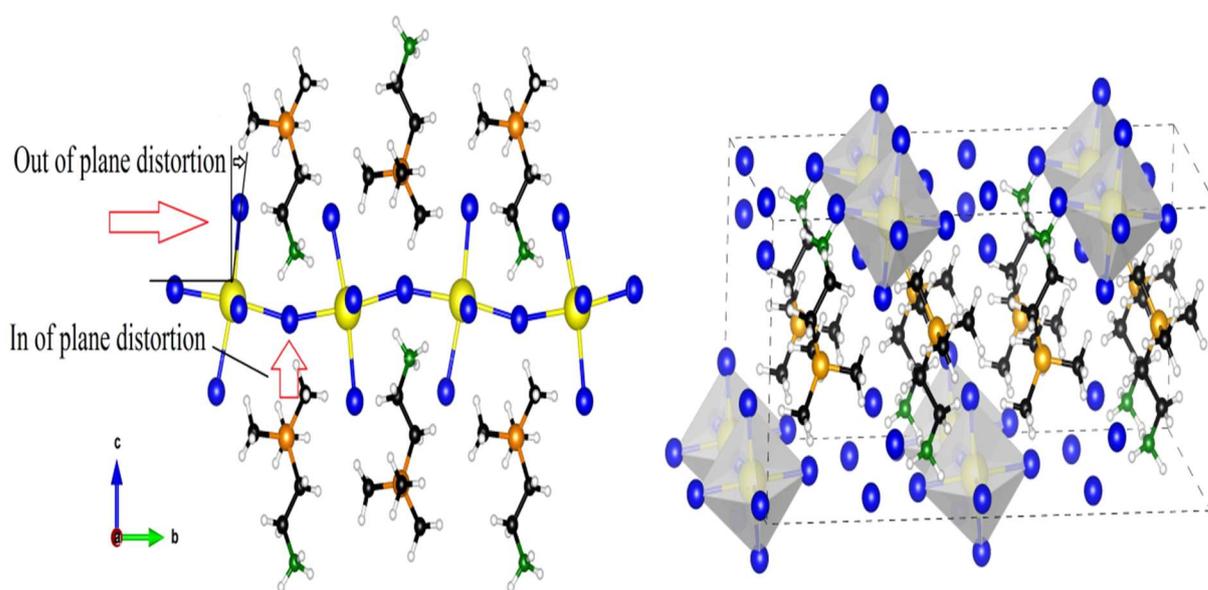


Figure 3. 1 Représentation structurale du $(C_5H_{16}NP) PbBr_4$, structure présentée sous deux vues différentes les distorsions géométriques hors plan (notées 1 et 2) et dans le plan sont également montrées.

La cellule unitaire contient deux unités dans sa formule, et a une symétrie monoclinique décrites par le groupe d'espace de P21.

La symétrie monoclinique est principalement liée à l'inclinaison octaédrique [5]. On note que le composé a une structure cristallographique polaire décrite par le groupe ponctuel C_2 . Pour cela l'alignement du cation organique $C_5H_{16}NP$ est vu différemment le long des plan xy ou yz, (voir Figure.3.2).

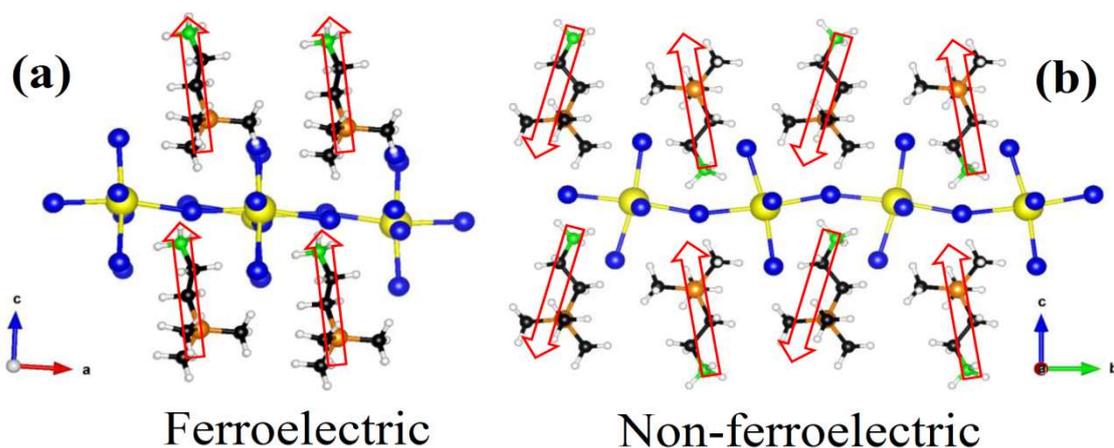


Figure 3. 2 Vue structurale de la $(C_5H_{16}NP)PbBr_4$ dans son (a) X-direction et (b) y-direction.

L'ordre des dipôles dans la direction X et la forte inclinaison octaédrique peuvent créer des moments dipolaires spontanés, améliorant la ferroélectricité et la polarisation dans ce système.

La structure étudiée a été entièrement optimisée au niveau du calcul PBE + D3 sans aucune contrainte de symétrie. Les paramètres de la cellule unitaire à l'équilibre sont donnés dans le **Tableau (3.1)**, et comparés aux résultats expérimentaux [5]. L'accord est excellent avec seulement une différence de volume de $0,2 \text{ \AA}^3$.

	$(C_5H_{16}NP) PbCl_4$	$(C_5H_{16}NP) PbBr_4$	$(C_5H_{16}NP) PbI_4$
<i>a</i>	5.64	5.94, 6.01*	6.14
<i>b</i>	11.36	12.49, 12.06*	12.35
<i>c</i>	9.38	9.51, 9.96*	10.07
β	92.69	94.82, 90.43*	90.74
volume	600.61	703.44, 722.1*	763.96
E_{form}	- 2.86	- 2.92	-2.77

Tableau 3. 1 Paramètres de réseau optimisés *a*, *b* et *c* (en Angström) et angle β (en °) des composés étudiés. Les résultats de $(C_5H_{16}NP) PbBr_4$ sont comparés aux expériences (*) [5]. L'énergie de formation (E_{form}) est également donnée en eV/atome.

Afin de vérifier la stabilité dans les composés hybrides étudiés, nous avons calculé à la fois la stabilité énergétique et mécanique tandis que la stabilité dynamique reste malheureusement, hors de la portée de nos moyens de calculs. Les énergies de formation rassemblées dans le tableau (3.1) confirment que les trois composés sont énergétiquement

stables, et le matériau à base d'iodure a l'énergie la plus favorable.

La stabilité peut être testée pour chaque composé en évaluant les critères de stabilité de Born pour la structure monoclinique [26, 27]:

$$\begin{aligned}
 & C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0, \\
 & (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{32}) > 0, \\
 & (C_{33} C_{55} - C_{35}^2) > 0, (C_{44} C_{66} - C_{46}^2) > 0, \\
 & (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0, \\
 & [C_{22} (C_{33} C_{55} - C_{35}^2) + 2C_{23} C_{25} C_{35} - C_{23}^2 C_{55} - C_{25}^2 C_{33}] > 0, \\
 & \{2[C_{15} C_{25} (C_{33} C_{12} - C_{13} C_{23}) + C_{15} C_{35} (C_{22} C_{13} - C_{12} C_{23}) + \\
 & C_{25} C_{35} (C_{11} C_{23} - C_{12} C_{13})] \\
 & - [C_{15}^2 (C_{22} C_{33} - C_{23}^2) + C_{25}^2 (C_{11} C_{33} - C_{13}^2) + \\
 & C_{35}^2 (C_{11} C_{22} - C_{12}^2)] + C_{55} (C_{11} C_{22} C_{33} - C_{11} C_{23}^2 - C_{22} C_{13}^2 - \\
 & C_{33} C_{12}^2 + 2C_{12} C_{13} C_{23}) > 0\}
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

Les constantes élastiques résumées dans le Tableau (3.2) satisfont tous les critères de Born pour les trois composés soutenant leur stabilité mécanique.

	C ₁₁	C ₂₂	C ₃₃	C ₄₄	C ₅₅	C ₆₆	C ₁₂
Cl	40.33	48.39	32.23	6.59	6.53	9.17	17.53
Br	36.44	42.93	30.07	5.78	5.94	8.32	15.29
I	23.86	36.49	27.36	4.18	3.85	7.17	13.67
	C ₁₃	C ₁₅	C ₂₅	C ₃₅	C ₄₆	C ₂₃	
Cl	13.29	1.41	-1.71	-3.80	-0.11	13.94	
Br	11.45	0.99	-0.72	3.65	0.08	13.31	
I	12.85	4.32	-0.64	-4.08	0.55	11.49	

Tableau 3. 2 Rigidité élastique calculée des composés (C₅H₁₆NP) PbCl₄, (C₅H₁₆NP) PbBr₄ et (C₅H₁₆NP) PbI₄.

La même conclusion est également soutenue par les valeurs propres de la matrice de rigidité qui sont rapportées dans le Tableau (3.3), étant tous positifs, ce qui confirme que (C₅H₁₆NP) PbCl₄, (C₅H₁₆NP) PbBr₄ et (C₅H₁₆NP) PbI₄ sont mécaniquement stables.

	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	λ_6
Cl	5.57	6.59	9.18	23.16	27.01	71.76
Br	5.13	5.77	8.32	21.77	24.16	64.36
I	0.75	4.08	7.26	15.04	20.48	55.30

Tableau 3. 3 Valeurs propres calculées de la matrice de rigidité en GPa.

A partir des constantes élastiques estimées, nous avons calculés les modules élastiques moyens ; le module de compression (B), le module de Young (Y) et le module de cisaillement (G). Ils ont été estimés en utilisant des moyens de moyennisation pour les structures polycristallines de Voigt (V) [28], et les des approximations de Reuss (R) [29], et de Hill (H) [30].

Les résultats sont résumés dans le **Tableau (3.4)**.

	B_V	B_R	B_H	Y_V	Y_R	Y_H	G_V	G_R	G_H
Cl	23.39	21.96	22.67	25.19	22.02	23.61	9.54	8.26	8.90
Br	21.06	19.97	20.52	22.79	19.97	21.38	8.63	7.49	8.06
I	18.19	17.68	17.94	17.07	6.46	11.94	6.35	2.25	4.29

Tableau 3. 4 Modules élastiques en unités GPa des composés $(C_5H_{16}NP)$ $PbCl_4$, $(C_5H_{16}NP)$ $PbBr_4$ et $(C_5H_{16}NP)$ PbI_4 . B, Y et G désignent le volume, le module d'Young et de cisaillement à Voigt (V) (hypothèse de déformation uniforme), Reuss (R) (contrainte uniforme) et approximations de Hill (H).

La première conclusion dont on peut tirer, est que les trois composés sont extrêmement compressibles, avec des modules de compression comparables à ceux des structures métal-organiques [31]. Par contre, les différents modules d'élasticité décroissent suivant la série $Cl \rightarrow Br \rightarrow I$, étant inversement proportionnel au volume de la cellule unitaire ; comme prévu [32]. De plus, le cisaillement est beaucoup plus facile que la compression dans les trois composés, avec le module de compression près de trois fois plus grand que le module de cisaillement, indiquant que les composés étudiés sont des matériaux ductiles [33]. Suivant la série $Cl \rightarrow Br \rightarrow I$, le rapport B/G augmente de 2.55 à 4.17 (selon l'approximation de Hill), indiquant que le déplacement vers le bas du tableau périodique le long du groupe halogènes rend le composé mécaniquement plus anisotrope.

En raison de l'importance de la déformation du polyèdre du PbBr_6 , et son influence directe sur les propriétés électroniques et de liaisons, nous avons également estimé les propriétés géométriques hors plan et dans le plan, des pérovskites multicouches suivant les paramètres les plus couramment utilisés dans la littérature (voir Réf. [2]) et (Figure. 3.1). Les angles de distorsion hors plan sont de 16.764° et 8.238° , tandis que, les angles de distorsion dans le plan sont de 164.019° et 161.08° , qui est très proches de ceux rapportés expérimentalement (163.11° et 169.03°). Cet écart plus important par rapport à l'angle plan est la signature d'une distorsion importante des unités polyédriques. Il est à noter qu'après relaxation, la rangée de $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ garde les structures dans leur formulation initiale proche du $(\text{C}_5\text{H}_{16}\text{NP})\text{PbBr}_4$.

Leur architecture représente six anions liés par les entités Pb, et les angles de distorsion ne sont pas très prononcés. L'indice de distorsion de la longueur d'onde comme défini par Bauer [34] est égal respectivement à 0.015, 0.011 et 0.008 dans la rangée de remplacement $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$. La distorsion est due principalement au changement dans le volume polyédrique, $V(\text{PbCl}_6) = 29.92\text{\AA}^3$, $V(\text{PbBr}_6) = 35.79\text{\AA}^3$ et $V(\text{PbI}_6) = 40.05\text{\AA}^3$.

Les structures des composés en I et Cl sont qualitativement similaires à celle de Br, donc pour être bref, nous n'allons pas les décrire en détail. Les paramètres de la cellule unitaire pour les deux composés sont résumés dans le Tableau (3.1).

L'augmentation des rayons ioniques de l'atome d'halogène conduit à un agrandissement du volume de la cellule unitaire. Cependant, les composés restent stables du fait que le Pb-X octaédrique ne change pas beaucoup, seulement de 6%, il n'y a pas d'important décalage des atomes métalliques centraux. Contrairement aux tests faits sur la substitution des cations, elle détruit la structure de notre composé.

3.2.2. Propriétés de liaisons

Nous pouvons décrire l'influence électro-négative et les différents caractères de liaisons pour l'anion substitué par l'analyse topologique de la densité électronique (ρ) en suivant la stratégie de Bader [8, 35]. L'objectif de cette méthode est de capturer les charges effectives et atomiques dans un domaine électronique appelé bassin, puis de quantifier le volume et la population d'électrons de chaque bassin [8]. Comme on peut le voir dans le Tableau (3.5), le composé étudié ayant les orbitales électroniques s représente une réponse équivalente de transfert de charge des anions Br et une responsabilité accrue du nuage électronique. Au

contraire, les cations P/s , tels que Pb, n'ont pas d'échange de charge équivalent dans leurs unités PbX_6 , ce qui justifie un mélange de caractère de liaison ionique/covalente comme attendu de l'hybridation partielle dans la densité des états de valence (voir ci-dessous).

atome	Pb	Br	P	C	H	N
$Q(\Omega)$	1.06	0.65	2.23	0.49	0.18	1.11
$\tau(\Omega)$	53.13 %	64.89 %	74.41 %	12.14 %	17.71 %	36.80 %

Tableau 3. 5 Charges QTAIM calculées $Q(\Omega)$ et transfert de charge associé $\tau(\Omega)$. Les frais ont été intégrés à partir du bassin atomique obéissant à la condition de flux nul du gradient de la densité électronique : $\nabla\rho(r)\cdot n(r) = 0$. Les transferts de charge étaient calculés à partir de l'équation $\tau(\Omega) = 1 \Omega (OS(\Omega) \Omega Q(\Omega))/OS(\Omega)$, $OS(\Omega)$ étant le nombre d'oxydation.

Le simple rapport entre la somme de la charge effective sur les nombres d'oxydation correspondants donne une valeur quantitative de l'ionicité du composé hybride étudié

$$\alpha = \frac{1}{N} \sum_{\Omega=1}^N \frac{C(\Omega)}{OS(\Omega)} \quad (3.4)$$

Les résultats sont donnés dans le **Tableau (3.6)**.

La fluctuation remarquable des caractères de liaison et de la délocalisation des charges au sein du système est modifiée lorsqu'on remplace Br par I ou Cl, conduisant à diverses influences dans les absorptions résonnantes efficaces et à une faible augmentation du caractère ionique, (voir **Tableau (3.6)**).

	$(C_5H_{16}NP)PbCl_4$	$(C_5H_{16}NP)PbBr_4$	$(C_5H_{16}NP)PbI_4$
α	15.87 %	16.98 %	43.56 %

Tableau 3. 6 Le degré d'indice d'ionicité pour les composés étudiés.

$(C_5H_{16}NP)Pb Cl_4$ a le même caractère chimique que $(C_5H_{16}Np) PbBr_4$ c.à.d. la covalence est dominante dans les composés Cl et Br. Bien qu'il est presque supérieure jusqu'à être à moitié ionique dans le Cl. Les déviations des sous unités dépendent des forces interdépendantes agissant ici. Ces faits sont confirmés par l'analyse faite dans le paragraphe suivant, où nous montrerons que les forces répulsives électroniques sont beaucoup plus présentes dans le groupe du triméthyl-phosphine lorsque l'élément substitué contient des coques ou orbital de type p

alors qu'il présente un comportement attractif pour s^2 métal dans les structures inorganiques. De plus, Il appréhende l'approche de l'ondulation parmi les couches d'octaèdres en comparant les incidences néfastes des interactions multiples qui se produisent ici.

Cependant, on peut avoir un aperçu de l'affinité électronique de chaque liaison des composés étudiés par l'utilisation de la fonction de localisation électronique (ELF) [36-37]. Le point clé de cette analyse est de révéler l'impact de la dynamique de liaison des cations organiques sur la cellule unitaire complète de notre pérovskite hybride 2D.

Dans la Figure (3.3), nous présentons à la fois l'isosurface 3D-ELF et l'affectation de ses attracteurs sur le cation ($C_5H_{16}NP$). On voit bien que les domaines électroniques dont la majorité ont une valeur ELF > 0.90, une signature de l'existence de liaisons hydrogénéoïdes et covalentes. Cela signifie que ces modèles chimiques d'interactions non covalentes au sein du composé ($C_5H_{16}NP$) $PbBr_4$ tirera parti de l'ondulation globale du système et du transfert de charge.

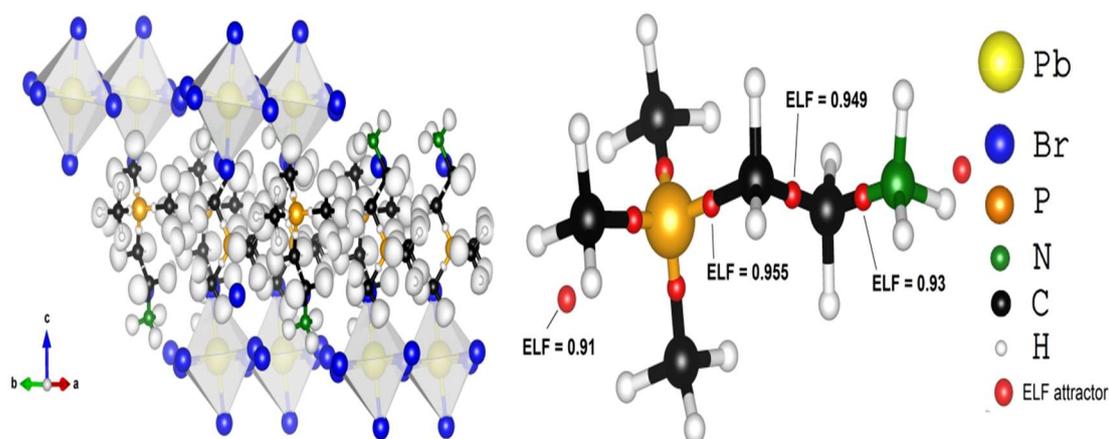


Figure 3.3 Côté gauche du graphique donne l'isosurface 3D-ELF montrant les liaisons covalentes et hydrogénéoïdes. Celui de droite affiche les attracteurs ELF donnés chez les petites bulles rouges du cation organique ($C_5H_{16}NP$).

Compte tenu de l'importance des faibles interactions de Van Der Waals (VDW) dans les composés étudiés, nous avons également calculé la densité d'électron ρ et son gradient réduit (s) afin d'analyser les interactions non covalentes. Cette tâche est effectuée en analysant l'indice d'interaction non covalente (NCI) [25].

NCI peut être étudié en identifiant les faibles régions ρ et les faibles régions s dans chaque espace de partitionnement. Ces interactions sont classées selon leur positions selon le signe $(\lambda_2)\rho(\mathbf{r})$ où $(\text{signe}(\lambda_2))$ est le signe de la deuxième valeur propre de la matrice hessienne de ρ

[8]. Ici nous pouvons estimer la force de l'indice NCI, en spécifiant la gamme des interactions par attribution de couleurs [38, 39]. La couleur bleue pour les interactions attractives fortes (signe $(\lambda_2)\rho(\mathbf{r}) < 0$), rouge pour les interactions répulsives ou coques fermés (signe $(\lambda_2)\rho(\mathbf{r}) > 0$) et enfin, les contacts Van Der Waals par couleur verte (signe $(\lambda_2)\rho(\mathbf{r}) = 0$).

La représentation tridimensionnelle du tracé NCI est présentée dans les (Figures (3-4) (a), (3-4) (b) et (3-4) (c)).

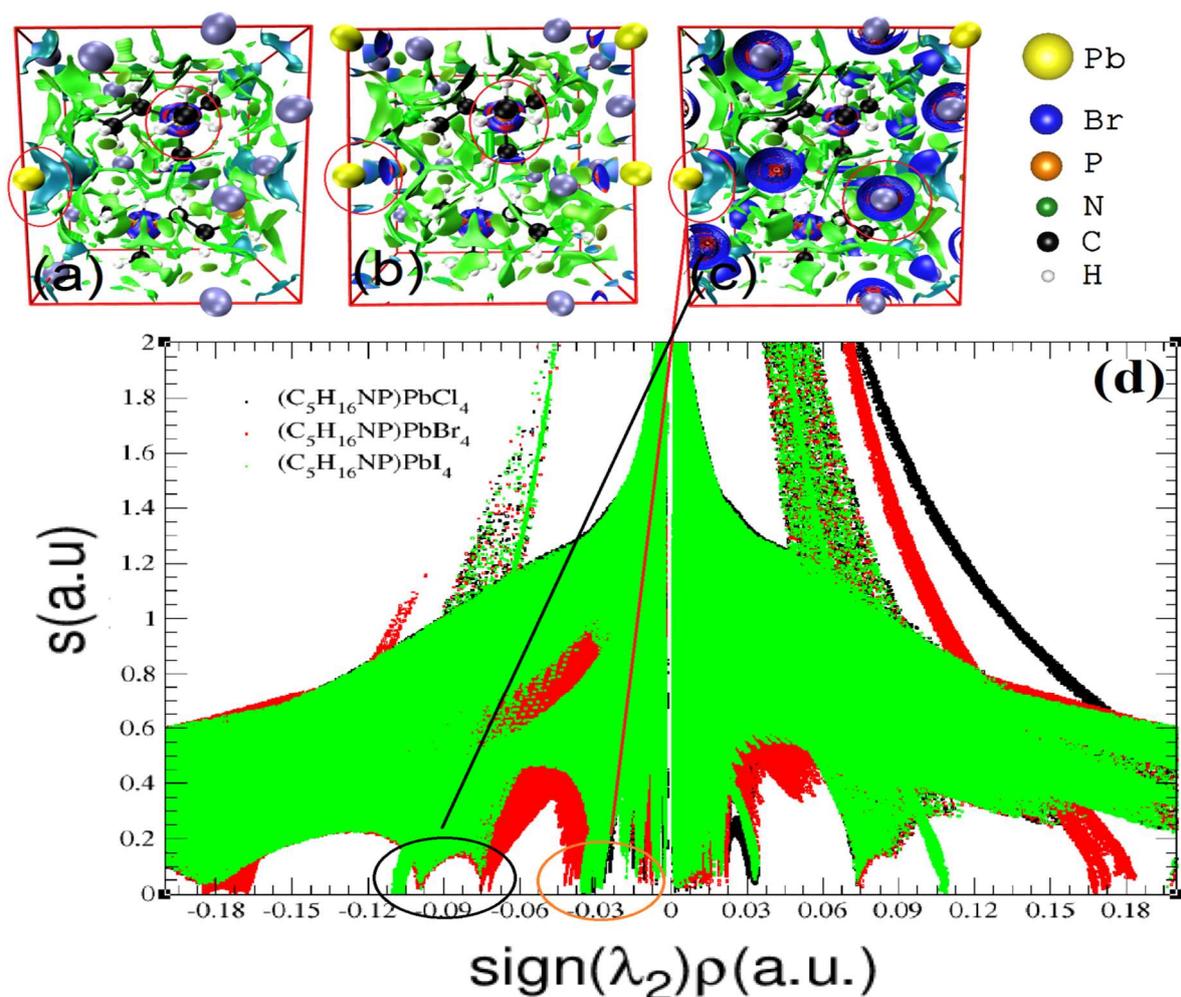


Figure 3. 4 Isosurfaces NCI du (a) $(C_5H_{16}NP) PbCl_4$ (b) $(C_5H_{16}NP) PbBr_4$ et (c) $(C_5H_{16}NP) PbI_4$. Les surfaces sont colorées dans $[-0.04, 0.04]$ de signe $(\lambda_2)\rho(\mathbf{r})$ (isovaleur $s = 0,4$ a.u.). les interactions répulsives sont représentées par des isosurfaces rouges, les interactions van der Waals comme minces, délocalisées des régions vertes, et de fortes interactions attractives sous forme de lentilles bleues localisées. Les interactions non covalentes dans les liaisons en cations brome sont encerclées en bleu, tandis que l'interaction dans l'organique avec le rouge. (d) donne le 2D-RDG des trois composés, où les pointes décalées sont encerclées.

Ces graphiques peuvent présenter une richesse d'informations. Les interactions répulsives fortes sont indiquées dans le $P(CH_3)_3$ du composé à base de plomb en raison de l'important effet d'encombrement stérique dans cette structure. Cet effet est également présent dans le cas

du composé (C₅H₁₆NP) Pb₂I₈ (Figure (3.4) (b)).b. Alors que le reste des polyèdres présentent un caractère covalent comme en témoigne les domaines isosurfaces bi-colorées, une importante isosurface bleue est visible autour des ions iodures. Ces domaines sont dus au caractère ionique.

Cependant, on constate que la liaison chimique est plutôt dominée par les interactions non covalentes colorées ici en vert, dues aux liaisons d'hydrogène, dans le cation organique. Comme montré ci-dessus, la substitution de Cl par Br puis par l'ion I tend à augmenter le schéma d'ionité ce qui conduit à influencer la valeur de la bande interdite électronique. Plus d'informations peuvent être extraites du tracé 2D-RDG dans la (Figure (3.4) (d)).La substitution de Cl par Br a un faible changement dans les interactions électrostatiques (voir les graphiques 2D-RDG).

Cependant, lors de la substitution de l'halogène à l'anion I, nous avons constaté un décalage des pointes à des valeurs de densité très faibles de -0.03 et -0.11 qui sont attribués à de fortes attractions résultant de l'augmentation de l'ionité. Ces décalages indiquent une augmentation de l'énergie attractive dans le système, résultant ainsi de la distorsion polyédrique dans les unités PbX₆.

3.2.3. Propriétés électroniques

Dans un premier temps, la structure de bande de (C₅H₁₆NP) PbBr₄ a été calculée au niveau PBE+D3 sans le couplage spin orbite (SOC) (Figure (3.5)(a)) et avec effet SOC (Figure (3.5)(b)). Le chemin K est choisi pour se déplacer le long de tous les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin c.à.d. Z-D-B- Γ -A-E.

Dans les deux cas, le résultat représente une bande interdite quasi directe entre le minimum de bande de conduction (CBM) et le maximum de bande de valence (VBM) au point spécial nommé K- A, c.à.d. dans la direction $[\pm \frac{1}{2}; 0; \mp \frac{1}{2}]$. Quelques différences ont été trouvées par rapport au travail de Cheng et al [5] due aux différents chemins emprunter des points à haute symétrie.

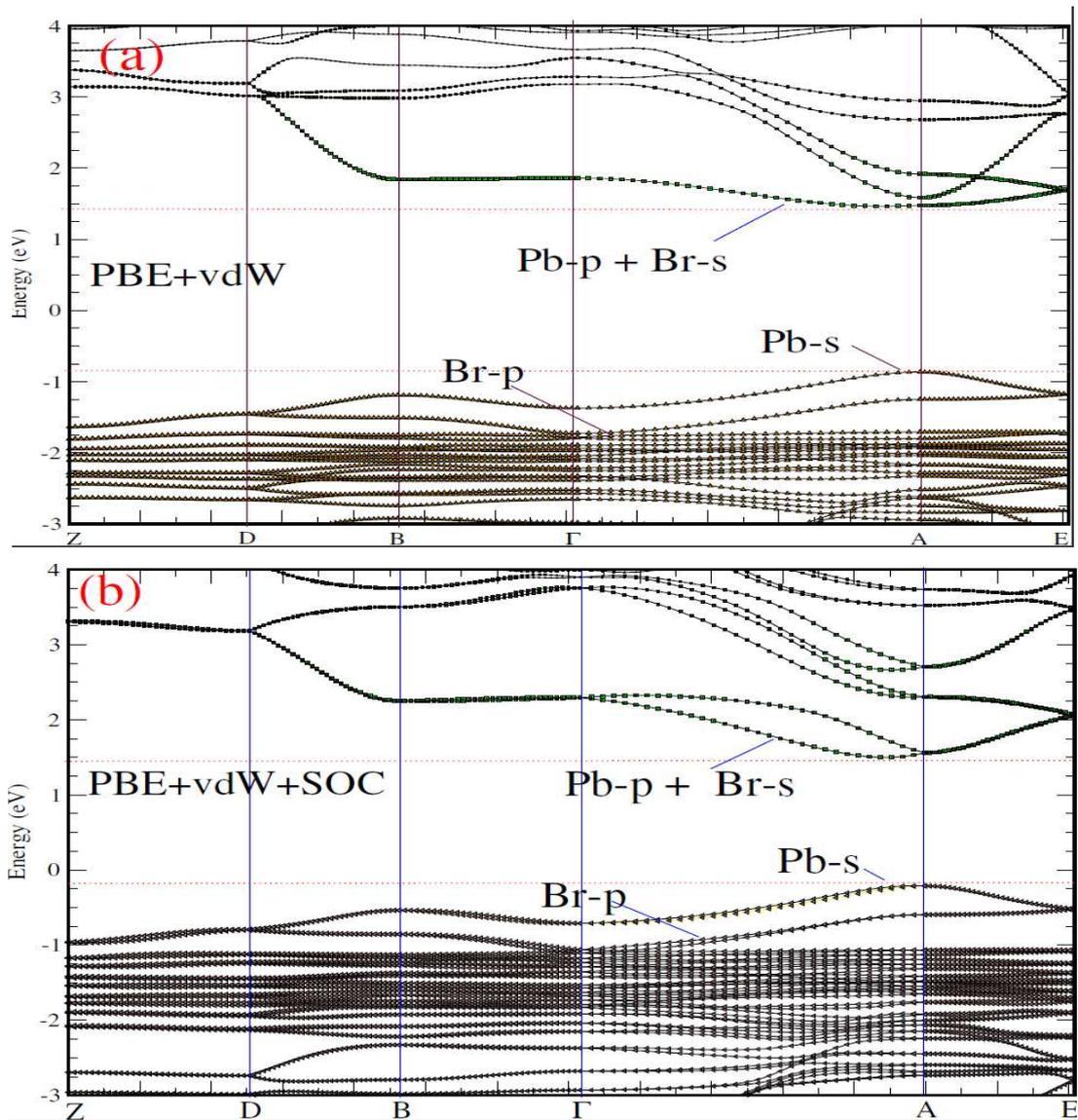


Figure 3. 5 Tracé des structures de bande de la structure $(C_5H_{16}NP)$ $PbBr_4$ calculées aux niveaux PBE + D3 et PBE + D3 + SOC. Les états énergétiques colorés correspondent respectivement à Pb-p en vert et Br-p en orange. On note que l'énergie de Fermi n'est pas fixée à zéro eV.

Cependant, les deux graphiques montrent une séparation de la dégénérescence couplée à un déplacement bathochrome de la structure de bande le long de la direction D-B. Parallèlement, comme illustre dans la Figure (3.5), la quasi planéité de la structure de bande, c'est-à-dire les faibles variations de CBM dans La direction B-E, est indicative d'une organisation auto-orbitale pour les états Pb p/s dans leur symétrie ondulée.

On peut observer que lorsqu'on considère l'effet SOC, un changement radical se trouve au bas de la bande de conduction.

Le décalage énergétique de l'état Pb-6*p* dans la bande de conduction est beaucoup plus grand que l'état Br-4*s* dans la bande de valence. Cette scission induit un décalage vers le bas de la bande de conduction CBM et diminue l'énergie de la bande interdite de 0.56 eV.

Étant donné que la description du PBE sous-estime l'énergie de la bande interdite, dans un deuxième temps, dans le cas de l'approche HSE06, des calculs supplémentaires, ont été effectués avec et sans la correction SOC pour prédire avec précision les valeurs de la bande interdite de tous les composés étudiés [40–41]. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau (3.7).

Tableau 3. 7 Les résultats des valeurs de bande interdite calculées à partir de la PBE, et de la HSE06 avec et sans effet de couplage des orbites de spin.

	(C ₅ H ₁₆ NP) PbCl ₄	(C ₅ H ₁₆ NP) PbBr ₄	(C ₅ H ₁₆ NP) PbI ₄
PBE	2.69	2.31	1.72
PBE + SOC	2.02	1.77	1.04
HSE06	4.68	3.77	2.29
HSE06 + SOC	3.64	2.73*	1.94

Cette approche donne une valeur de la bande interdite calculée à E_g (HSE06)=3.77eV et E_g (HSE06 + SOC)=2.73eV, un excellent accord avec la valeur expérimentale de E_g =2.70eV mesurée par Cheng et al.[5]. Ce résultat stipule que l'effet SOC est crucial pour prédire une bande interdite précise pour le composé (C₅H₁₆NP) PbBr₄. Nous avons aussi montré que le couplage spin-orbite affecte également les valeurs calculées de la bande interdite dans les trois composés étudiés.

Les bandes avec une plus grande courbure conduisent à de petites masses effectives de porteurs de charge qui est souhaitable pour une grande mobilité des porteurs de charge [42].

Le rétrécissement de la valeur de la bande interdite résultant de l'introduction de la correction de SOC conduit à une petite masse effective des porteurs, d'électrons et de trous dans la direction dans le plan et une grande masse effective des porteurs dans la direction hors plan. En effet, nos masses effectives calculées dans la correction SOC des électrons dans le plan, trouvées respectivement $m_e^* = 0.29 m_0$, $0.20 m_0$ et $0.22 m_0$ dans les directions (100), (010) et (110), et pour les trous $m_h^* = 0.44 m_0$, $0.33 m_0$ et $0.36 m_0$ dans les directions (100), (010) et (001).

Cependant, pour la direction hors plan (001), on a trouvé $m_e^* = 5.42 m_0$ et $m_h^* = 1.18 m_0$. Les masses efficaces lourdes dans cette direction pourraient probablement provenir de la

configuration ferroélectrique des cations organiques le long de la direction x . De plus, la bande avec une plus grande courbure au niveau de BC explique la grande valeur de m_h^* .

Dans le cas des deux autres composés, nous avons constaté que le SOC induit une réduction très similaire de la bande interdite que celle dans $(C_5H_{16}NP) PbBr_4$.

En effet, le SOC affecte de manière similaire les états p -Br au bas de la bande de conduction dans les trois composés. La séquence Cl-Br-I décale la luminescence de la bande interdite de l'ultraviolet vers le bleu et le proche infrarouge.

Nous avons aussi calculé les densités d'états totales et partielles (DOS et PDOS) du $(C_5H_{16}NP) PbBr_4$. Le tracé affiché à la Figure (3.7) illustre globalement un caractère de type $[s^2p^2]$ de cations métalliques appartenant à une pérovskite 2D au plomb [43], où la paire isolée est stochio- chimiquement active dans le cation Pb^{2+} . On montre que le maximum de la bande de valence est principalement formé par les électrons Br $4p$ avec un léger chevauchement avec les charges des orbitales $Pb-6s^2$. D'autre part, le minimum de la bande de conduction est composé principalement d'orbitales $Pb 6p$ avec une faible contribution des états Br $4p$.

Cependant, même la contribution principale dans le modèle de liaison ; les atomes formant le cation organique ont une très faible contribution à la formation de la bande interdite et ainsi au transfert de charge de la bande de valence à la bande de conduction. Les atomes de phosphore occupent des positions profondes dans les spectres PDOS, occupant des énergies allant de -10 à -4 eV des états $H s / N p$, ainsi que $C p / H s$ se situent dans une plage de 16 à 4 eV par rapport au niveau de Fermi, formant de fortes hybridations et donc des liaisons covalentes et des paires isolées.

La substitution des anions Br par I^- ou Cl^- n'affecte pas la nature du gap. Cependant, il change légèrement sa valeur. Pour obtenir une image approximative de l'influence du remplacement de Br par I/Cl , analysons le Tableau (3.7) Tout d'abord, il est montré que les valeurs de la bande interdite se comportent comme $PBE + SOC < PBE < HSE06 + SOC < HSE06$, en bon accord avec le résultat trouvé par Ayadi et Srour et al. [44,45] et dans Ref [46] lors des études de structure de bande de InSe et GaSe.

La tendance dans la rangée de substitution d'anion Iodure participant montre une diminution de la bande interdite électronique de 1.3% dans le cas du PBE et $\sim 5.5\%$ pour les calculs HSE06. Dans le cas de calculs PBE+SOC et HSE06+ SOC, la bande interdite augmente de 1% et 4%, respectivement.

La valeur de la bande interdite diminue lorsque le rayon ionique de l'halogène : Cl (1.81 Å), Br

(1.96 Å) et I (2.20 Å) augmente. En fait, en raison du nombre d'électrons à paires isolées, les bandes supérieures de la région de valence sont remplies, et leur maximum est de caractère anti-adhérent. On voit bien dans les Figures (3.6), que la bande issue de Pb-s est à haute énergie.

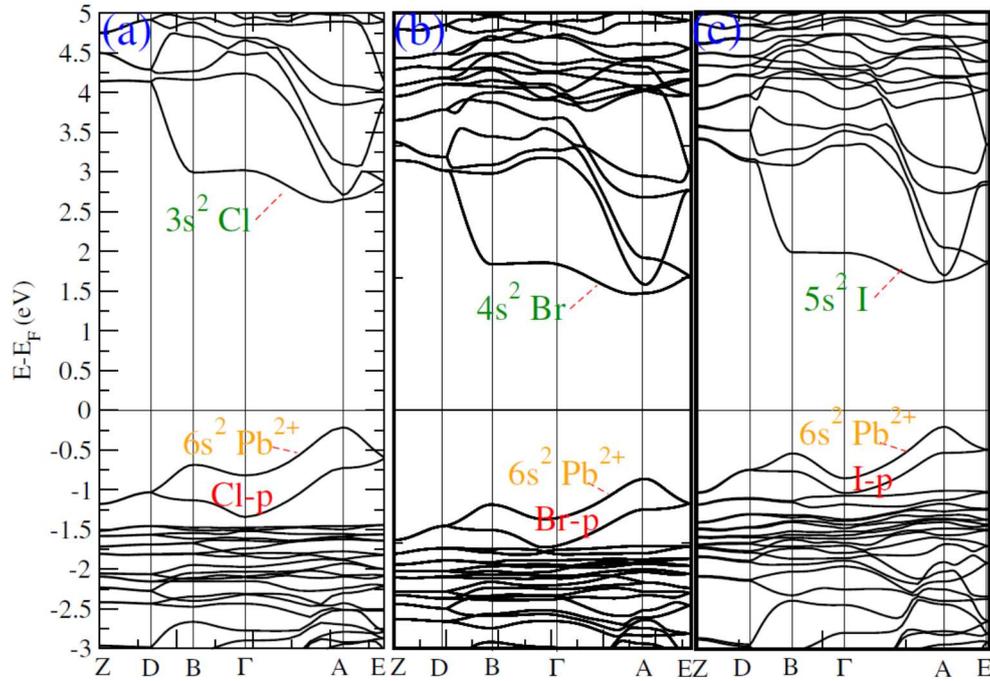


Figure 3. 6 Structure de bande PBE + D3 pour $(C_5H_{16}NP) PbCl_4$, $(C_5H_{16}NP) PbBr_4$ et $(C_5H_{16}NP) PbI_4$.

Le changement d'halogène fait que la paire isolée prend de la place, ce qui entraîne un fond plat anharmonique [47]. Cet effet est similaire à pseudo distorsion de Jahn-Teller, montrées dans l'hybridation halogène Pb-s [47] (voir Figure 3.7). Plus intéressant, la valeur de la bande interdite de $(C_5H_{16}NP) PbI_4$ présente une bande interdite proche de 2 eV, ce qui lui rend une alternative pertinente au composé à base de Br pour les applications UV-optoélectroniques.

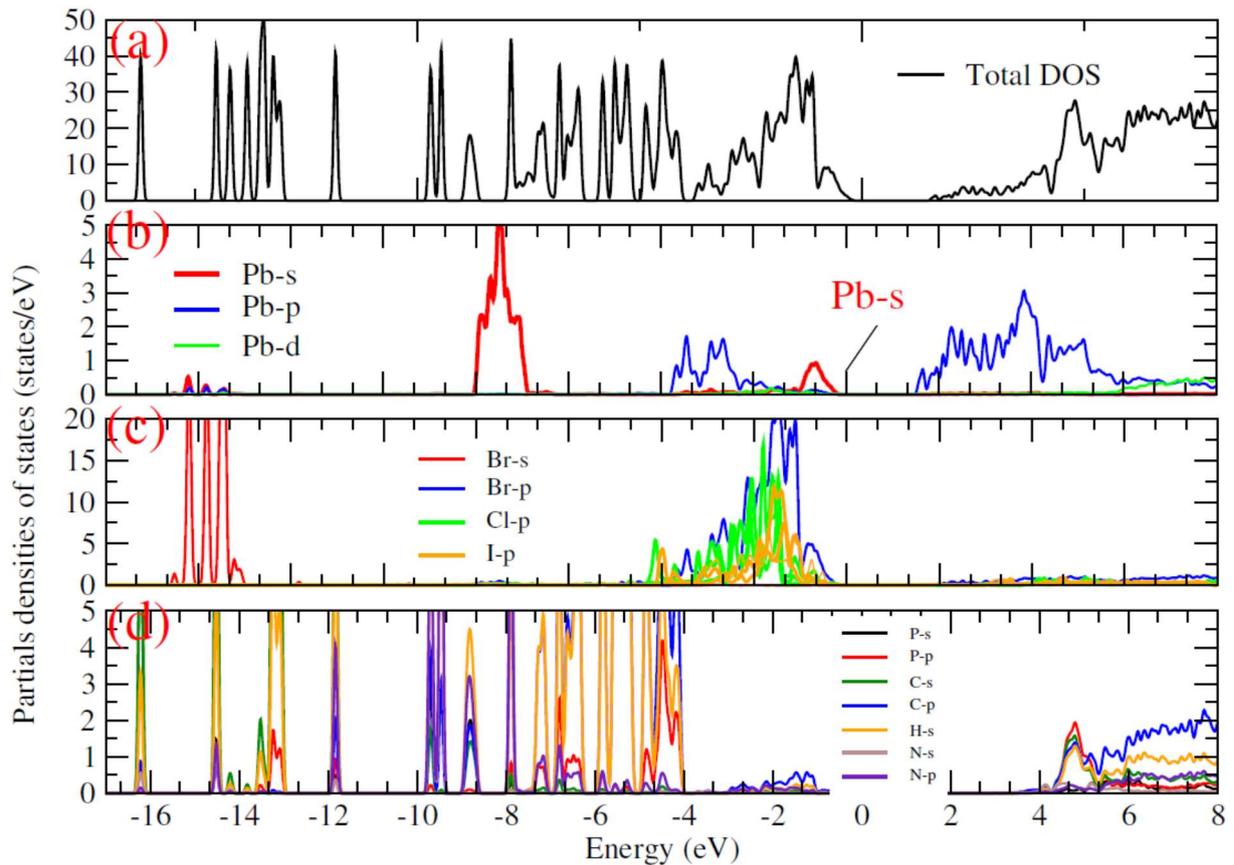


Figure 3. 7 Densités d'états partielles du $(C_5H_{16}NP)$ $PbBr_4$ calculées au niveau PBE + D3 + SOC. On note que l'énergie de Fermi n'est pas fixée à zéro eV. Les orbitales p des halogènes sont inclus pour une recherche de compréhension.

3.2.4. Propriétés optiques

A ce stade, il est nécessaire d'explorer en profondeur les propriétés optiques de nos composés étudiés. Pour cette tâche, la fonction diélectrique dépendant de la fréquence a été calculée à partir de la somme des transitions optiques possibles qui sont étroitement liées au spectre électronique. De cette manière, la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ est extraite [48]. Où $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ sont respectivement les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique.

Du résultat de ces fonctions et afin de fournir des informations utiles concernant l'efficacité optimale de conversion de l'énergie solaire, nous avons estimé les spectres d'absorption comme :

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} \sqrt{(1/2 \times (\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega))^{1/2}) - \epsilon_1(\omega)}$$

Où c est la vitesse de la lumière dans le vide. Les parties imaginaires et réelles de la fonction diélectrique sont tracées dans la Figure (3.8).

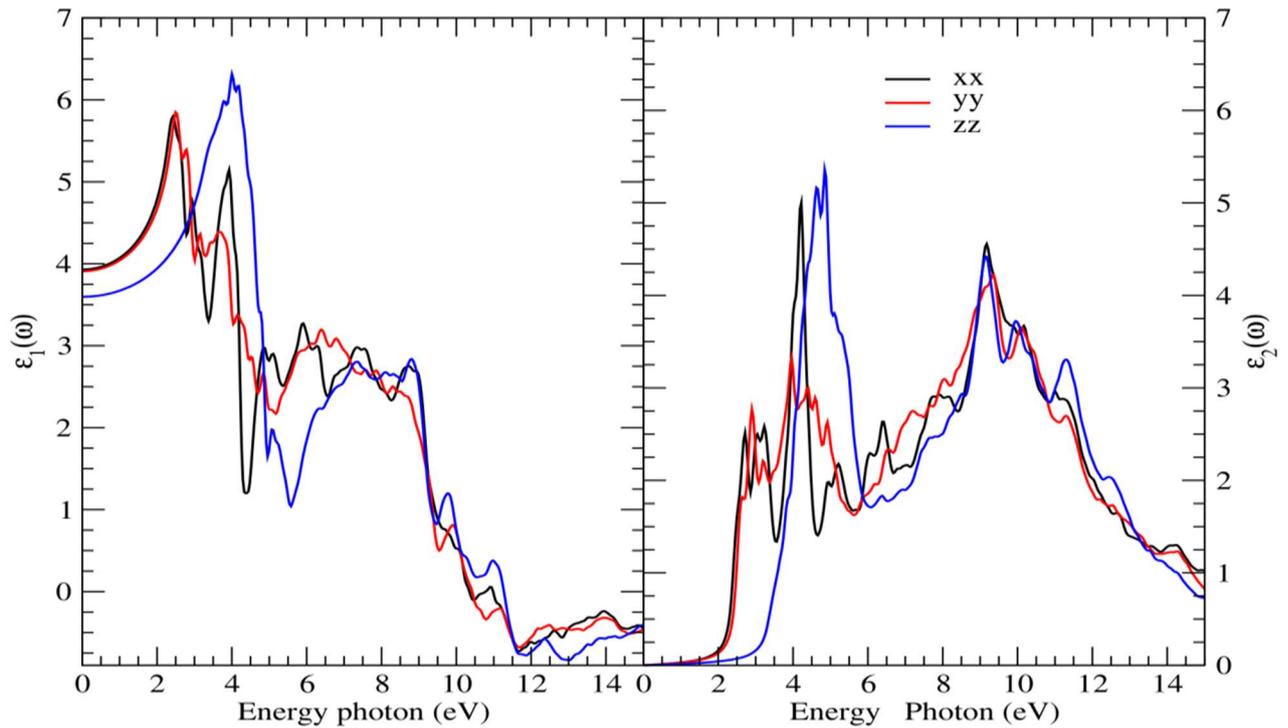


Figure 3. 8 Parties imaginaires (ϵ_2) et réelles (ϵ_1) calculées de la fonction diélectrique du composé $(C_5H_{16}NP) PbBr_4$.

Ce tracé présente une grande anisotropie entre leurs composantes xx et zz. Ce phénomène est dû à la structure cristalline du composé $(C_5H_{16}NP) PbBr_4$.

Les spectres d'absorption optique respectifs des trois composés que nous avons étudié ici, $(C_5H_{16}NP) PbI_4$, $(C_5H_{16}NP) PbBr_4$, et $(C_5H_{16}NP) PbCl_4$, sont calculés au niveau PBE + D3 et tracés dans les Figure (3.9)(a), (3.9)(b) et (3.9)(c).

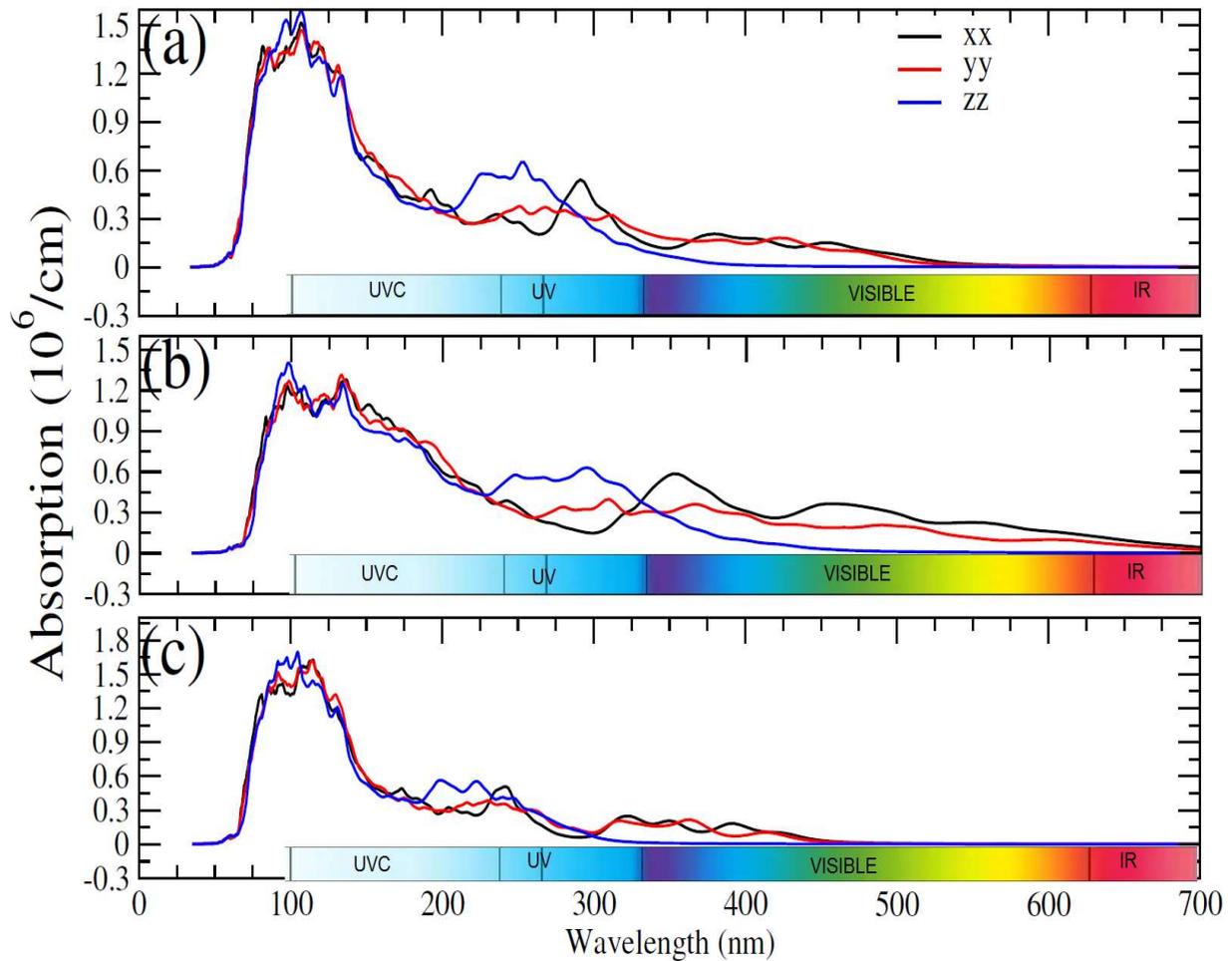


Figure 3. 9 Spectre d'absorption du (a)(C₅H₁₆NP) PbI₄, (b)(C₅H₁₆NP) PbBr₄ et (c)(C₅H₁₆NP) PbCl₄.

En général, la caractéristique principale de ces spectres est les pics larges et la faible anisotropie entre les composantes directionnelles de $\alpha(\omega)$.

Comme nous l'avons déjà dit, les distorsions entre les différentes structures expliquent les profils dans les préférences directionnelles de la fonction diélectrique. Comme une description générale de ces spectres, on peut dire que l'absorption principale c.à.d. le pic barycentre est localisé dans la région UV, relativement en concordance avec les transitions inter bandes autorisées. Les premières résonances avec les composantes du tenseur de polarisabilité dans (xx) et (yy) dans ces graphiques représentent les limites spectrales d'un semi-conducteur type où le bord de La région UV est atteint par absorption de photons de fréquence de résonance ($>100\text{nm}$).

Cette propriété indique des méthodes potentielles de génération de porteurs de charge, qui peuvent ensuite être extraits dans des formats photoconducteurs de plus grande échelle tels que les terminologies 2D/3D [49]. Ces composés devraient convenir aux applications optoélectroniques, tel que la récente percée des dispositifs LED à base de pérovskite [50].

Références

- [1] D.H. Stoumpos, D.J. Cao, J. Clark, J.M. Young, J.I. Rondinelli, J.T. Jang, M.G. Kanatzidis Hupp, Ruddlesden–popper hybrid lead iodide perovskite 2D homologous semiconductors, *Chem. Mater.* 28 (2016) 2852-2867, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00847>.
- [2] Y. Li, G. Zheng, C. Lin, J. Lin, Synthesis, structure and optical properties of different dimensional organic-inorganic perovskites, *Solid State Sci.* 9 (2007) 855-861, <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.06.011>.
- [3] W.J. Wei, C. Li, L.S. Li, Y.Z. Tang, X.X. Jiang, Z.S. Lin, Phase transition, optical and dielectric properties regulated by anion-substitution in a homologous series of 2D hybrid organic-inorganic perovskites, *J.Mater.Che* 7 (2019) 11964-11971, <https://doi.org/10.1039/C9TC04479E>.
- [4] J. Leveillee, C. Katan, J. Even, D. Ghosh, W. Nie, A.D. Mohite, S. Tretiak, A. Schleife, A.J. Neukirch, Tuning Electronic Structure in Layered Hybrid Perovskites With Organic Spacer Substitution, *Nano Lett.* 19 (2019) 8732-8740, <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b03427>.
- [5] L. Cheng, Y.Cao, A two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskite-type semiconductor: poly [(2azaniumylethyl)trimethylphosphanium[tetrabromidoplumbate(II)]], *Acta. Cryst. C.* 75 (2019) 354-358, <https://doi.org/10.1107/S2053229619001712>.
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phy. Rev.* 136 (1964) B864–B871, <https://doi.org/10.1103/physrev.136.b864>.
- [7] W. Kohn, L.J. Sham, Quantum Density Oscillations in an Inhomogeneous Electron Gas, *Phy. Rev.* 137 (1965) A1697-A1705, <https://doi.org/10.1103/physrev.137.a1697>.
- [8] R.F.W. Bader, *Atoms in molecules: A quantum theory*; Clarendon Press: Oxford, U. K., 1990, 438.
- [9] I. Ravaei, M. Haghghat, S.M. Azamia, A DFT, AIM and NBO study of isoniazid drug delivery by MgO nanocage, *Appl. Surf. Sci.* 469 (2019) 103-112, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.005>.
- [10] H. Jabraoui, E.P. Hessou, S. Chibani, L. Cantrel, S. Lebegue, M. Badawi, Adsorption of volatile organic and iodine compounds over silver-exchanged mordenites: A comparative periodic DFT study for several silver loadings, *Appl. Surf. Sci.* 485 (2019) 56-63, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.282>.
- [11] T. Ayadi, L. Debbichi, M. Badawi, M. Said, D. Rocca, S. Lebegue, An ab initio study of the electronic properties of the ferroelectric heterostructure $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{Bi}_2\text{Se}_3$, *Appl. Surf. Sci.* 538 (2021) 148066, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148066>.
- [12] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for liquid metals, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558-561, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>.
- [13] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mat. Sci.* 6 (1996) 15-50, [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0).
- [14] P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953-17979, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>.
- [15] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865-3868, <https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>.
- [16] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B.* 13 (1976) 5188-5192, <https://doi.org/10.1103/physrevb.13.5188>.
- [17] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, S. Krieg, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 154104, <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
- [18] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, Effect of the damping function in dispersion corrected

- density functional theory, *J. Comp. Chem.* 32 (2011) 1456, <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>.
- [19] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 8207, <https://doi.org/10.1063/1.1564060>.
- [20] Z. Wang, A.M. Ganose, C. Niu, D.O. Scanlon, First-principles insights into tin-based two-dimensional hybrid halide perovskites for photovoltaics, *J. Mater. Chem. A.* 6 (2018) 5652-5660, <https://doi.org/10.1039/C8TA00751A>.
- [21] D. Errandonea, A. Muñoz, P. Rodríguez-Hernández, J.E. Proctor, F. Sapiña, M. Bettinelli, Theoretical and Experimental Study of the Crystal Structures, Lattice Vibrations, and Band Structures of Monazite-Type PbCrO_4 , PbSeO_4 , SrCrO_4 , and SrSeO_4 , *Inorg. Chem.* 54 (2015) 7524-7535, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01135>.
- [22] D. Errandonea, D. Martínez-García, A. Segura, J. Haines, E. Machado-Charry, E. Canadell, J.C. Chervin, A. Chevy, High-pressure electronic structure and phase transitions in monoclinic InSe: X-ray diffraction, Raman spectroscopy, and density functional theory, *Phys. Rev. B.* 77 (2008) 045208, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.045208>.
- [23] S. Steiner, S. Khmelevskiy, M. Marsman, G. Kresse, Calculation of the magnetic anisotropy with projected-augmented-wave methodology and the case study of disordered $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ alloys *Phys. Rev. B.* 93 (2018) 224425, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.224425>.
- [24] H.Z. Guedda, T. Ouahrani, A. Morales-García, R. Franco, M.A. Salvadó, P. Perterra, J.M. Recio, Computer simulations of 3C-SiC under hydrostatic and non-hydrostatic stresses *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 8132-8139, <https://doi.org/10.1039/C6CP00081A>.
- [25] E.R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A.J. Cohen, W. Yang, Revealing noncovalent interactions, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 6498-6506, <https://doi.org/10.1021/ja100936w>.
- [26] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory and Experiment*, Springer, Berlin. 1 (1982).
- [27] Z.J. Wu, E.J. Zhao, H.P. Xiang, X.F. Hao, X.J. Liu, J. Meng, Crystal structures and elastic properties of superhard IrN_2 and IrN_3 from first principles *Phys. Rev. B.* 76 (2007) 054115, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.054115>.
- [28] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner, Leipzig, Ann Arbor, Mich (1928). <https://doi.org/10.1007/978-3-663-15884-4>.
- [29] A. Reuss, *Z. Angew. Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle*, *Math. Mech.* 9 (1929), <https://doi.org/10.1002/zamm.19290090104>.
- [30] R. Hill, The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate, *Proc. Phys. Soc. Lond. A* 65 (1952) 349, <https://doi.org/10.1088/0370-1298/65/5/307>.
- [31] J. Navarro-Sánchez, I. Mullor-Ruiz, C. Popescu, D. Santamaria-Perez, A. Segura, D. Errandonea, J. Gonzalez-Platas, C. Marti-Gastaldo, Peptide metal-organic frameworks under pressure: flexible linkers for cooperative compression, *Dalton Trans.* 47 (2018) 10654-10659, <https://doi.org/10.1039/C8DT01765D>.
- [32] D. Díaz-Anichtchenko, D. Santamaria-Perez, T. Marqueno, J. Pellicer-Porres, J. Ruiz-Fuertes, R. Ribes, J. Ibañez, S.N. Achary, C. Popescu, D. Errandonea, Comparative study of the high-pressure behavior of ZnV_2O_6 , $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, and $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$, *J. Alloys Compd* 837 (2020) 155505, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155505>.
- [33] D. Errandonea, Ch. Ferrer-Roca, D. Martínez-García, A. Segura, O. Gomis, A. Muñoz, P. Rodríguez-Hernández, J. López-Solano, S. Alconchel, F. Sapiña, High-pressure x-ray diffraction and ab initio study of $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$, $\text{Pd}_2\text{Mo}_3\text{N}$, $\text{Pt}_2\text{Mo}_3\text{N}$, $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$, and $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$: Two families of ultra-incompressible bimetallic interstitial nitrides, *Phys. Rev. B.* 82 (2010) 174105, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.174105>.
- [34] W.H. Baur, The geometry of polyhedral distortions. Predictive relationships for the phosphate group, *Acta Crystallogr, Sect.B: Struct.Sci.* 30 (1974) 1195, <https://doi.org/10.1107/S0567740874004560>.

- [35] T. Ouahrani, A. Otero de-la Roza, A.H. Reshak, R. Khenata, H.I. Faraoun, B. Amrani, M. Mebrouki, V. Luaña, Elastic properties and bonding of the AgGaSe₂ chalcopyrite, *Phys. B: Condens. Matter.* 405(2010), 3658-3664. [https://doi.org/ 10.1016/j.physb.2010.05.061](https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.05.061).
- [36] B. Silvi, A. Savin, Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions, *Nature* .371 (1994) 683–686, [https://doi.org/ 10.1038/371683a0](https://doi.org/10.1038/371683a0).
- [37] T. Ouahrani, Y.O. Ciftci, M. Mebrouki, Dynamical and anisotropic behavior of the MSiP2 (M= Be, Mg, Cd, Zn and Hg) compounds, *J. Alloys. Compd.* 610 (2014) 372-381, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.04.172>.
- [38] R.A. Boto, J.P. Piquemal, J. Contreras-García, Revealing strong interactions with the reduced density gradient: a benchmark for covalent, ionic and charge-shift bonds, *Theor. Chem. Acc.* 136 (2017) 139, <https://doi.org/10.1007/s00214-017-2169-9>.
- [39] S. Belarouci, T. Ouahrani, N. Benabdallah, A. Morales-García, I. Belabes, Two-dimensional silicon carbide structure under uniaxial strains, electronic and bonding analysis *Comp, Mater. Sci.* 151 (2018) 288-295, <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.05.020>.
- [40] S. Leb`egue, T. Bjorkman, M. Klintonberg, R.M. Nieminen, O. Eriksson, Two-Dimensional Materials from Data Filtering and Ab Initio Calculations, *Phys. Rev. X* 3 (2013) 031002, <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.3.031002>.
- [41] T. Ayadi, L. Debbichi, M. Badawi, M. Said, H. Kim, D. Rocca, S. Leb`egue, An Ab Initio Study of the Ferroelectric In₂Se₃/Graphene Heterostructure, *Physica .E. Low Dimens. Syst. Nanostruct.* 114 (2019) 113582, <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113582>.
- [42] T. Ouahrani, F.-Z. Medjdoub, S. Gueddida, A. Lobato Fernandez, R. Franco, N.- E. Benkhetto, M. Badawi, A. Liang, J. Gonzalez, D. Errandonea, Understanding the Pressure Effect on the Elastic, Electronic, Vibrational, and Bonding Properties of the CeScO₃ Perovskite, *J. Phys. Chem. C* 125 (2021) 107-119, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08641>.
- [43] T. Umebayashi, K. Asai, T. Kondo, A. Nakao, Electronic structures of lead iodide based low-dimensional crystals, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 155405, [https://doi.org/ 10.1103/PhysRevB.67.155405](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.155405).
- [44] J. Srour, M. Badawi, F. El Haj Hassan, A. Postnikov, Comparative Study of Structural and Electronic Properties of GaSe and InSe Polytypes, *J. Chem. Phys.* 149 (2018) 054106, <https://doi.org/10.1063/1.5030539>.
- [45] T.M. Henderson, J. Paier, G.E. Scuseria, Accurate Treatment of Solids with the HSE Screened Hybrid, *Physica status solidi (b)* 248 (2011) 767-774, [https://doi.org/ 10.1002/pssb.201046303](https://doi.org/10.1002/pssb.201046303).
- [46] G. Lanty, K. Jemli, Y. Wei, J. Leymarie, J. Even, J.-S. Lauret, E. Deleporte, Room-Temperature Optical Tunability and Inhomogeneous Broadening in 2D-Layered Organic-Inorganic Perovskite Pseudobinary Alloys, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (22) (2014) 3958-3963, <https://doi.org/10.1021/jz502086e>.
- [47] D.H. Fabini, R. Seshadri, M.G. Kanatzidis, The underappreciated lone pair in halide perovskites underpins their unusual properties, *MRS Bull.* 45 (2020) 467, <https://doi.org/10.1557/mrs.2020.142>.
- [48] M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 045112, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.045112>.
- [49] D. Meggiolaro, D. Ricciarelli, A.A. Alasmari, F.A.S. Alasmari, F. De Angelis, Tin versus Lead Redox Chemistry Modulates Charge Trapping and Self-Doping in Tin/ Lead Iodide Perovskites, *J. Phys. Chem. Lett.* 11 (2020) 3546-3556, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c00725>.
- [50] F. Zhang, H. Lu, J. Tong, J.J. Berry, M.C. Beard, K. Zhu, Advances in Two- Dimensional Organic-Inorganic Hybrid Perovskites, *Energy Environ. Sci.* 13 (2020) 1154-1186, <https://doi.org/10.1039/C9EE03757H>.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Dans cette étude, nous avons étudié l'effet de la substitution d'halogène sur les propriétés de la pérovskite hybride (C₅H₁₆NP) PbX₄ (X = Cl, Br, I). Nous avons analysé par des calculs *ab initio*, les propriétés physiques de ce groupe de composés. Une méthodologie robuste a été utilisée lors de l'exécution de l'analyse de ces matériaux, à savoir le QTAIM et des calculs de type fonctionnelle de la densité.

Les résultats obtenus pour le composé bromé sont en bon accord avec les expériences, ainsi des prédictions pour les autres composés peuvent être utilisées pour comprendre le reste des membres de cette famille de composés. Il a été montré que la série de (TDMP) PbX₄, X = Cl, Br, et I ont la même structure cristalline.

Basée sur la stratégie de Bader, une analyse profonde a été faite, montrant qu'une ionicité globale apparaît dans tous les matériaux étudiés qui entraîne des changements radicaux dans leurs propriétés intrinsèques. En conséquence, en raison des différences d'inclinaisons octaédriques, nous avons trouvé que les interactions de van der Waals ont une influence significative sur le modèle de liaison. La forme fortement ondulée des couches inorganiques a été particulièrement renforcée par les effets stériques représentés dans le groupe triméthyl phosphine et défauts lacunaires dus aux liaisons d'hydrogène. Une analyse des liaisons indique que l'octaèdre [PbX₆]₂ contrôle le transfert de charge et semble avoir un impact sur l'absorption effective.

La substitution du bromure par l'iode induit donc une faible amélioration de l'ionicité. Ainsi cette substitution n'affecte pas la stabilité du matériau. Les propriétés électroniques et optiques ont été calculées. On constate que la bande interdite de (C₅H₁₆NP) PbBr₄ calculée au niveau HSE06 + SOC est en excellent accord avec l'expérience, soulignant que l'inclusion du SOC est obligatoire pour le calcul de la bande interdite électronique des trois composés à base de Pb 6s6p.

De plus, les calculs de la structure de bandes révèlent que la déformation inorganique influence fortement les valeurs de la bande interdite ainsi que la forme des orbitales frontières pertinentes. Les calculs PDOS confirment l'influence négligeable du cation organique près du niveau de Fermi et révèlent que les états *p/s* des ions d'halogène et de Pb sont dominants dans les résonances représentées dans les spectres d'absorption. Quoique

l'analyse de ces spectres ait montré que le Pb présente des caractéristiques excitoniques qui suggèrent de potentiels résultats dans les utilisations photovoltaïques. La substitution des ions Br représente un changement significatif dans la valeur de la bande interdite, montrant de nouvelles utilités des composés étudiés, soit en électronique soit en optoélectronique basée sur des dispositifs UV. Les résultats suggèrent également qu'en raison de leur compatibilité structurelle unique et leur accordabilité pour l'adaptation des propriétés optiques et électroniques, les arrangements ordonnés de ses cations organiques bénéficie d'un dipôle moléculaire arrangé, favorable à la réalisation de la ferroélectricité.