

### Les pérovskites hybrides halogénées : terminologie et propriétés

**Résumé** Les composés de type pérovskites hybrides halogénées ont récemment connu un regain d'intérêt de la communauté des chimistes et physiciens pour leurs propriétés optoélectroniques intéressantes. Cependant, cet engouement a conduit cette communauté à utiliser le terme pérovskite pour de multiples composés hybrides n'ayant aucun lien avec cette structure. L'évolution du terme pérovskite et son utilisation par différentes communautés scientifiques sont retracées dans cet article. Au-delà de la terminologie, il est montré que certaines propriétés des composés hybrides halogénés non pérovskites peuvent être bien plus intéressantes que celles des équivalents pérovskites.

**Mots-clés** Halogénures de métaux hybrides, pérovskite, post-pérovskite, luminescence, exciton, RMN du solide.

**Abstract** Hybrid halide perovskites: terminology and properties

The hybrid metal halide perovskites have recently attracted the attention of chemists and physicists owing to interesting optoelectronic properties. However, the rush of scientists working in this new research area leads the community to use the term perovskite for diverse hybrid compounds with no structural relation. Even if the terminology needs to be correct, some properties of the non-perovskite hybrid metal halide compounds can be more interesting than the ones of perovskite equivalents.

**Keywords** Hybrid metal halides, perovskite, post-perovskite, luminescence, exciton, solid-state NMR.

#### Pérovskite : un terme qui perd son sens

La terminologie des composés chimiques évolue au cours de l'histoire en fonction de l'utilisation qu'en font les différentes communautés scientifiques. Parfois, ces communautés se trouvent en désaccord. Le terme *pérovskite* en est un parfait exemple. Découverte en 1839 par le minéralogiste Gustave Rose [1], une pérovskite désignait tout d'abord le minéral  $\text{CaTiO}_3$  (figure 1a). Par la suite, au regard des similitudes structurales de beaucoup de composés minéraux ou synthétiques découverts, les chimistes du solide, qui ont beaucoup étudié ces composés pour leurs propriétés magnétiques, ont généralisé ce terme à tous matériaux de formule  $\text{ABX}_3$  présentant le même arrangement atomique (mais pas forcément le même groupe d'espace ni système cristallin), quelle que soit la chimie de ces composés (A et B = inorganique ou organique, X = chalcogènes ou halogènes). Breternitz et Schorr ont récemment résumé cet arrangement en trois points : une formule brute  $\text{ABX}_3$ , le cation B dans un site octaédrique, et les octaèdres  $[\text{BX}_6]$  partageant tous leurs sommets en un réseau 3D (figure 1) [2]. Le terme pérovskite a également été étendu plusieurs fois pour refléter certaines caractéristiques structurales. L'extension de terminologie au terme *post-pérovskite a*, quant à elle, été faite au-delà de tout lien structural (voir encadré 1).

Depuis plusieurs décennies, le terme *pérovskite de basse dimensionnalité* est également introduit pour décrire les matériaux construits à partir de couches ou de chaînes découpées dans l'archétype pérovskite (figure 1b). Cette terminologie ne fait cependant pas consensus puisque, pour certains, la pérovskite doit être tridimensionnelle [2, 9]. Plus récemment, en particulier à cause de l'engouement suscité par les propriétés photovoltaïques des pérovskites hybrides, de nouvelles communautés (physiciens, ingénieurs) se sont intéressées aux pérovskites et ont abusivement généralisé ce terme à des composés 0D (c'est-à-dire où les octaèdres  $\text{MX}_6$  sont isolés), ou à des composés pour lesquels les octaèdres  $\text{MX}_6$  partagent

leurs arêtes ou faces [10-11]. S'il n'y a pas de « vraie » définition, il est tout de même nécessaire de rappeler qu'un terme, même si son usage évolue, ne garde de sens que si la notion associée est claire. En généralisant le terme pérovskite à d'autres compositions chimiques (inorganiques et organiques), puis à d'autres arrangements atomiques, le risque est que ce terme devienne vide de sens.

#### Pérovskites vs. non pérovskites pour la luminescence

L'engouement actuel pour les pérovskites hybrides est principalement dû à leur potentiel en tant que matériaux pour le photovoltaïque [12]. Ceci a pour origine les propriétés remarquables de l'exciton dans ces matériaux (en termes de génération, diffusion, recombinaison...). Ces propriétés ont été étudiées depuis plusieurs décennies pour différents halogénures (binaires, ternaires...) ayant des structures très diverses. Et pour cette raison, l'engouement des pérovskites hybrides halogénées pour le photovoltaïque a conduit récemment les chimistes à revisiter la famille des composés hybrides halogénés. Dans ce contexte, le terme pérovskite a été utilisé pour divers halogénures de métaux n'ayant aucun lien avec l'archétype structural pérovskite. Malgré cette confusion, il est important de mentionner que parmi tous types structuraux, les pérovskites hybrides halogénées restent les matériaux hybrides halogénés ayant le plus grand potentiel pour le photovoltaïque, notamment grâce à leur réseau inorganique tridimensionnel et leur bande interdite modulable. Ce n'est cependant pas le cas pour d'autres types d'applications telles que celles associées à la photoluminescence. Ainsi la photoluminescence blanche, qui est une propriété très importante pour l'éclairage de type LED, n'est pas optimale pour des matériaux de type pérovskites halogénées. À notre connaissance, le record de performance pour la luminescence blanche pour une pérovskite halogénée au plomb est attribué au composé lamellaire

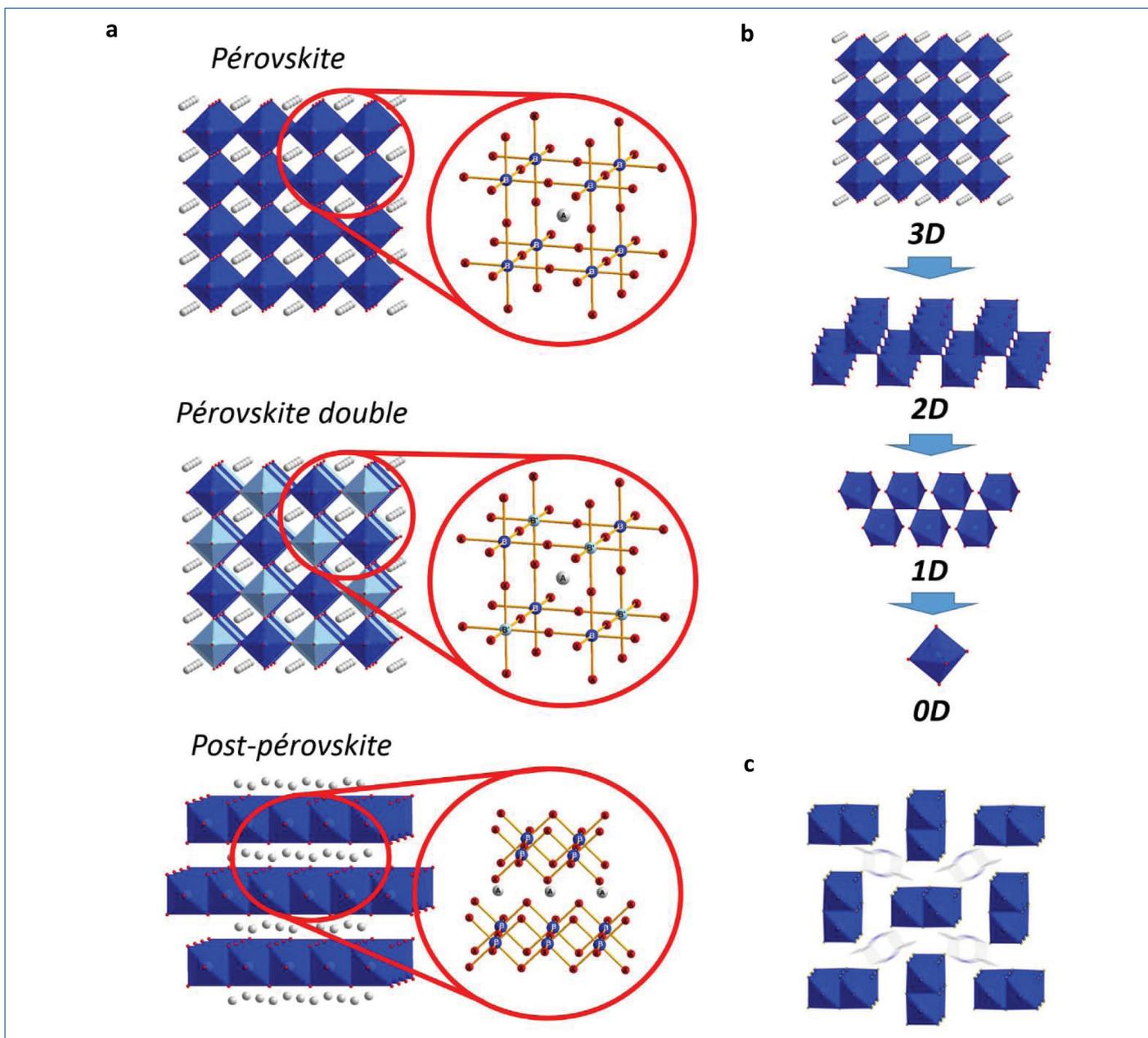


Figure 1 - a) Description de la structure pérovskite, pérovskite double et post-pérovskite. b) De la pérovskite tridimensionnelle à la pérovskite monodimensionnelle. Le passage à des dimensions plus faibles se fait par découpage structural (ici, plan (110) pour passage du 3D au 2D). c) Représentation de la structure de (TDMP)PbBr<sub>4</sub> (la molécule TDMP est floutée pour représenter le désordre structural).

#### Encadré 1

##### Extension du terme pérovskite

**Antipérovskite** : structure décrite par un inversement de la position des constituants cationiques et anioniques par rapport à la structure pérovskite [3].

**Pérovskite double** : de formule A<sub>2</sub>BB'X<sub>6</sub>, elle est décrite par un arrangement ordonné des octaèdres BO<sub>6</sub> et B'O<sub>6</sub> (figure 1a) [4].

**Post-pérovskite** : terme décrivant la phase haute pression de MgSiO<sub>3</sub> (qui possède généralement une structure pérovskite dans le manteau terrestre) [5]. La structure associée à la post-pérovskite n'est pas liée à celle de la pérovskite. Celle-ci est bidimensionnelle où les couches, formées d'octaèdres BO<sub>6</sub> partageant sommets et arêtes, sont séparées par des cations (figure 1a). Le terme post-pérovskite a également été généralisé par les chimistes du solide à tous matériaux présentant la même structure. Ainsi, des composés de type *post-pérovskites halogénées* [6], *anti-post-pérovskites* [7] ou *post-pérovskites hybrides* [8] ont été répertoriés récemment.

(EDBE)PbBr<sub>4</sub> (EDBE = 2,2'-(éthylènedioxy)bis(éthylammonium)/[NH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>) ayant un rendement quantique de 9 %, un indice de rendu de couleur (CRI) de 84 et une température de couleur (CCT) de 3 990 K (voir encadré 2) [13]. Au contraire, lors de nos recherches de matériaux luminescents blancs, nous avons découvert le composé (TDMP)PbBr<sub>4</sub> (TDMP = trans-2,5-diméthylpiperazinium), qui a de remarquables propriétés de luminescence (figure 1c). Contrairement à la plupart des matériaux répertoriés dans la littérature, sa structure basée sur la post-pérovskite est fortement désordonnée, avec des translations de chaînes [PbBr<sub>4</sub>] les unes par rapport aux autres. Nous avons récemment montré que lorsque ce matériau est dopé avec de très faibles concentrations de manganèse, un rendement quantique de 60 %, un CRI de 96 et un CCT de 5 590 K pouvaient être obtenus [14-15]. Le rendu de couleur est notamment un record pour tous types de matériaux et dépasse largement les performances des LED commercialisées (figure 2).

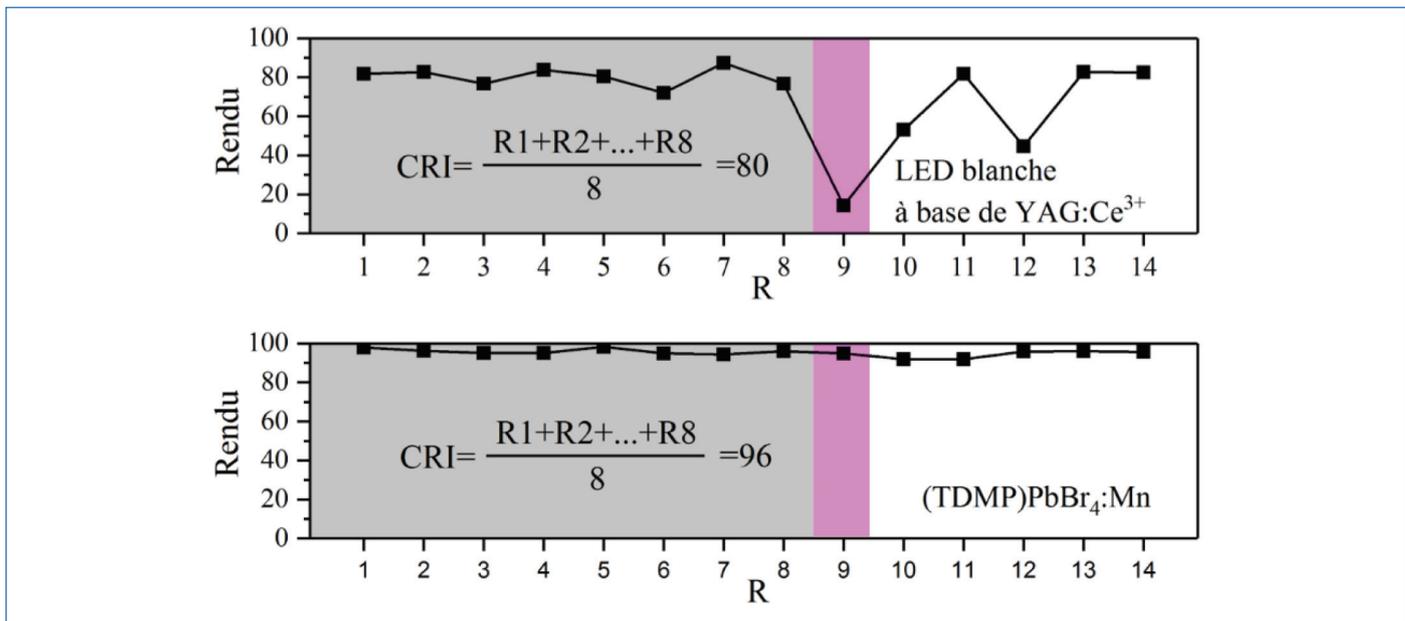


Figure 2 - Comparaison des valeurs de rendu de couleur pour les échantillons R1 à R14 pour les LED blanches commerciales à base de YAG:Ce [16], et pour (TDMP)PbBr<sub>4</sub> dopé au manganèse (l'échantillon R9 est notamment important pour les applications d'éclairage liées à la médecine).

### Photoluminescence blanche : l'autopiégeage d'excitons

Les caractéristiques structurales des halogénures de métaux hybrides ont un impact important sur les propriétés de l'exciton. Ainsi, la structure tridimensionnelle de la pérovskite favorise, entre autres, la diffusion de l'exciton nécessaire pour le photovoltaïque, tandis que les plus basses dimensionnalités favorisent le confinement quantique nécessaire pour l'émission radiative des excitons créés.

Concernant la photoluminescence blanche, cette propriété pour les halogénures de métaux hybrides avait été associée dès les années 1990 à l'autopiégeage d'excitons dans le réseau inorganique (figure 3a) [17-19]. Il est intéressant de noter que la communauté scientifique attribue actuellement,

#### Encadré 2

#### Performances des matériaux luminescents pour l'éclairage : les paramètres requis pour un matériau

**Rendement quantique de photoluminescence** : ce rendement est décrit par le ratio du nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés.

**Température de couleur (CCT)** : température du corps noir en Kelvin dont la couleur serait la plus proche de la source lumineuse considérée. Elle peut être divisée en différentes catégories : blanc chaud de 2 500 à 3 500 K, blanc neutre de 3 500 à 4 500 K, blanc froid de 4 500 à 5 500 K, et lumière du jour de 5 500 à 7 500 K.

**Indice de rendu de couleur (CRI)** : indice sans dimension décrivant la capacité d'une source lumineuse blanche à reproduire les couleurs des objets. Le CRI est défini comme la moyenne de huit échantillons colorés (R1-R8) et est évalué sur une échelle de 0 à 100. Pour des applications nécessitant un CRI élevé (éclairage pour musée ou médecine), des échantillons colorés supplémentaires sont nécessaires (R9-R14). Un CRI de 100 signifie que toutes les couleurs illuminées par la source lumineuse considérée apparaissent avec la même couleur que lorsqu'elles sont illuminées par la référence (corps noir à la même CCT).

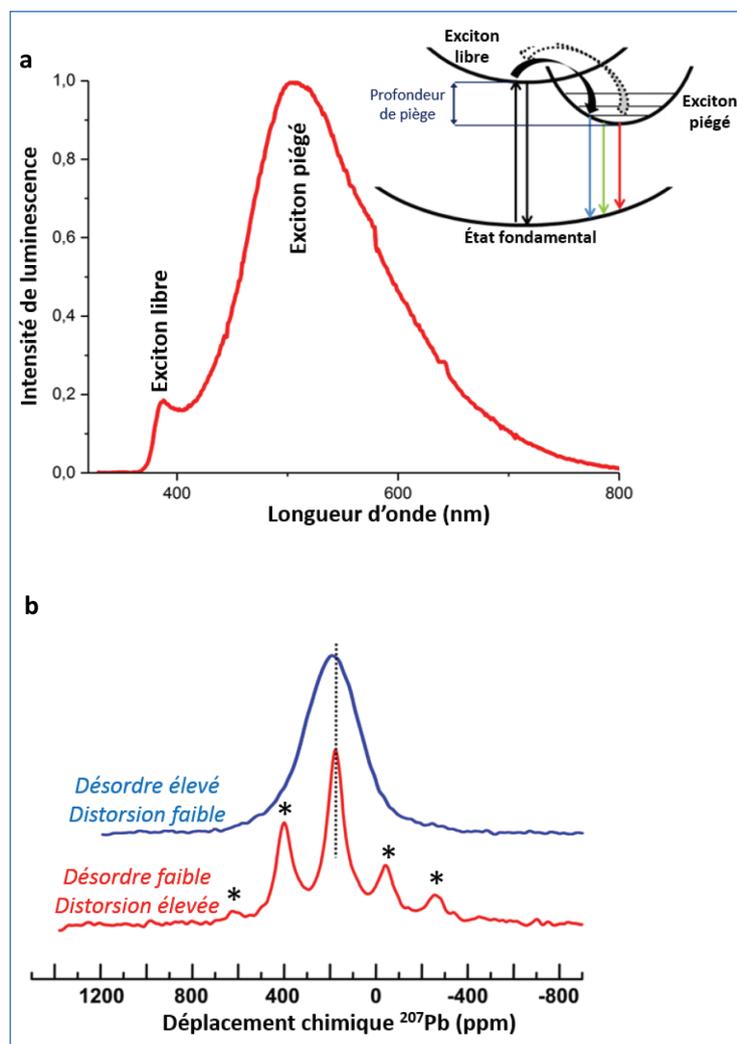


Figure 3 - Relation désordre structural-luminescence pour les halogénures de plomb hybrides : a) exemple de luminescence blanche et mécanisme associé (la profondeur des pièges et les barrières d'activation pour le piégeage et dépiégeage de l'exciton influencent respectivement le décalage de Stokes et l'intensité relative des émissions liées à la recombinaison des excitons libres et piégés) ; b) identification de la distorsion de l'octaèdre PbX<sub>6</sub> vs. désordre par RMN MAS du <sup>207</sup>Pb. Les astérisques repèrent les bandes de rotation.

de manière quasi exclusive, cette explication de l'origine de la luminescence blanche à un groupe l'ayant redécouvert récemment [20]. Ainsi, non seulement des larges bandes d'émission avaient déjà été répertoriées pour les halogénures de métaux hybrides (y compris de type pérovskite) une vingtaine d'années auparavant, mais le mécanisme à leur origine avait aussi été largement discuté. L'autopiégeage des excitons est permis dans les matériaux qui, sous excitation électronique, ont leur réseau qui se déforme localement. L'exciton peut alors être immobilisé, ce qui a pour effet de ralentir, voire de stopper la migration des charges. Les matériaux tels que les halogénures de métaux permettent cette déformation et donc ce piégeage local des excitons. L'interaction phononique est assez forte pour que les excitations électroniques causent des déformations élastiques du réseau. Deux types d'autopiégeage de l'exciton sont souvent différenciés : l'autopiégeage intrinsèque réalisé par déformation du réseau sans présence préalable de défauts, et l'autopiégeage extrinsèque réalisé par déformation du réseau grâce à la présence préalable de défauts structuraux. Le couplage phononique et la stabilisation énergétique du piégeage de l'exciton créé permettent respectivement un élargissement de l'émission et un déplacement de Stokes (différence d'énergie entre absorption et émission) importants. Dans les pérovskites hybrides de basse dimensionnalité, les confinements électronique, dimensionnel, diélectrique favorisent la création de ces excitons autopiégés. Le suivi en température des propriétés de luminescence de ces composés permet d'observer que l'efficacité de ce piégeage résulte d'une activation thermique, et que son pendant, le dépiégeage, est activable à plus haute température. De cet équilibre entre l'émission de l'exciton libre et l'exciton autopiégé (qui conduisent à des émissions à différentes longueurs d'onde) dépend naturellement le rendu de couleur final. Depuis quelques années, l'autopiégeage d'excitons a été largement étudié et observé pour divers types structuraux et compositions chimiques. Le mécanisme exact de l'autopiégeage d'excitons est toujours débattu. Des halogénures binaires tels que  $\text{PbBr}_2$  présentant également ce phénomène ont été étudiés depuis plusieurs décennies en utilisant diverses approches (RPE, DFT...) pour tenter de lever le voile sur ce mécanisme. Cependant, malgré la simplicité de ces systèmes du point de vue chimique et structural, aucun consensus n'a été trouvé et la recherche continue en analysant les différences structurales de composés présentant des propriétés différentes.

Nos travaux ont démontré que la distorsion des octaèdres  $\text{PbX}_6$  ( $X = \text{halogénure}$ ), précédemment associée au piégeage d'excitons n'avait que peu d'incidence sur la photoémission. Cependant, le désordre serait à l'origine de défauts structuraux permettant l'autopiégeage extrinsèque des excitons. La *figure 3b* illustre comment désordre local et distorsion des octaèdres peuvent être séparés par RMN MAS du  $^{207}\text{Pb}$ . Le désordre engendre un élargissement de la raie, alors que la distorsion des octaèdres engendre une anisotropie de déplacement chimique matérialisée par l'apparition de bandes de rotation sur le spectre.

### Recherche exploratoire : un screening rapide

Le système chimique associé aux halogénures de métaux est un système extrêmement vaste. En considérant le terme

pérovskite tel que défini par Breternitz et Schorr (une formule brute  $\text{ABX}_3$ , avec le cation B dans un site octaédrique et les octaèdres  $[\text{BX}_6]$  partageant tous leurs sommets en un réseau 3D), nous pouvons estimer que les pérovskites de type halogénures de plomb hybrides ne représentent en effet que moins de 1 % de tous les halogénures de plomb hybrides répertoriés dans la *Cambridge Structural Database*. Différentes combinaisons de métaux, d'halogènes, de molécules organiques et différentes conditions expérimentales peuvent être envisagées. Des polymorphes présentant différentes propriétés peuvent également être synthétisés dans les mêmes conditions expérimentales. Ainsi, dans la recherche exploratoire de nouveaux matériaux luminescents blancs, la difficulté/l'impossibilité de prédire a priori les structures de nouveaux composés dans un très large système chimique s'ajoute à la difficulté de comprendre les relations structures-propriétés. La dimensionnalité du réseau inorganique et le mode de condensation des octaèdres  $\text{PbX}_6$  sont quasiment impossibles à prédire. Dans ce contexte, nous avons développé des méthodes de screening pour accélérer la découverte d'halogénures de métaux hybrides luminescents (*figure 4*) [21]. La synthèse est réalisée par simple précipitation en ajoutant l'amine sélectionnée à une solution contenant l'halogénure de métal tel que  $\text{PbX}_2$  avec l'acide correspondant  $\text{HX}$ , puis en ajoutant un contre-solvant tel que l'éthanol. Une simple caractérisation à l'aide d'une lampe UV permet ensuite d'identifier les matériaux prometteurs pour lesquels une détermination structurale et une caractérisation approfondie des propriétés optiques sont réalisées. Ainsi, après analyse de la librairie de matériaux sous UV (*figure 4*), le composé de type bromure de plomb avec la molécule E6 correspondant à 1-(2-aminoéthyl)pipérazine a été sélectionné pour réaliser une détermination structurale par diffraction des rayons X sur monocristal et des mesures de photoluminescence. Le composé de formule  $(1,2\text{-AMP})\text{PbX}_5$  ( $1,2\text{-AMP} = 1,2\text{-aminoéthylpipérazinium}$ ) est constitué de chaînes de type pérovskite isolées par les cations organiques. Il présente une luminescence blanche d'intensité similaire aux autres matériaux de type pérovskite les plus performants.

### Au-delà du terme, l'optimisation des propriétés

Le terme pérovskite est actuellement utilisé pour diverses structures n'ayant aucun lien avec cet archétype structural. Ceci est dommageable non seulement pour la confusion que cela crée dans la classification des structures cristallines, mais également pour l'émergence d'halogénures de métaux avec des propriétés intéressantes mais ayant d'autres types structuraux. Ainsi, des records de luminescence blanche ont précédemment été rapportés pour des structures n'étant pas des pérovskites mais nommées en tant que telles. Les pérovskites hybrides, quant à elles, n'ont jamais montré une efficacité importante pour cette propriété spécifique malgré de nombreuses études. Associer tous types structuraux à la pérovskite permettra difficilement de comprendre les relations structures-propriétés. Les réseaux d'halogénures de métaux étant très diversifiés dans les composés hybrides, cette compréhension est cependant nécessaire pour l'optimisation future des propriétés.

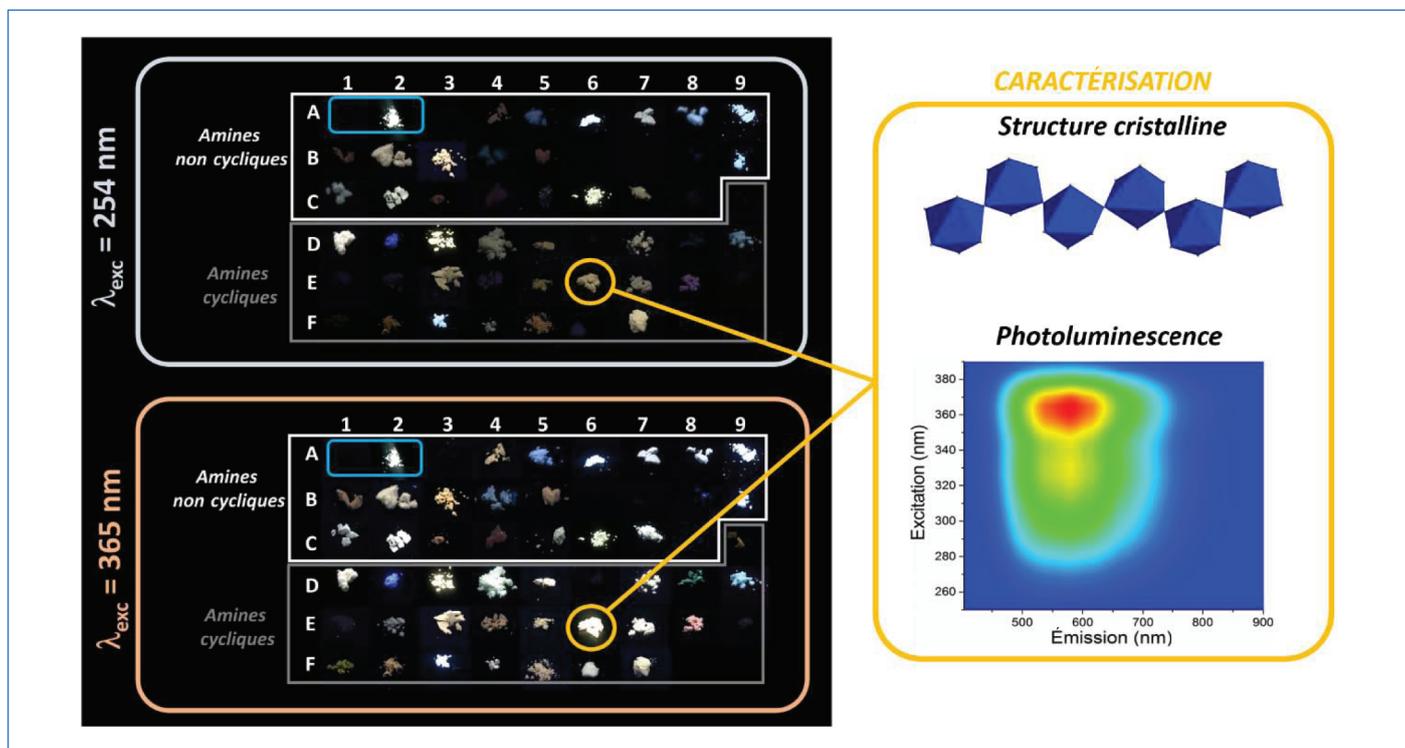


Figure 4 - Représentation d'une approche de type screening pour l'identification rapide de matériaux luminescents blancs sous UV (254 et 365 nm). Le screening a été réalisé pour des bromures de plomb hybrides. Chaque échantillon (numéroté de A1 à F9) correspond à une amine différente. L'encadré bleu correspond à des échantillons références. Sur la partie droite sont représentées la structure cristalline du composé (1,2-AMP)PbX<sub>5</sub> sélectionné (haut) et sa cartographie de photoluminescence excitation vs. émission (bas). On observe un signal large couvrant tout le spectre visible, caractéristique d'une émission blanche.

[1] G. Rose, Beschreibung einiger neuen Mineralien des Urals, *Ann. Phys.*, **1839**, 124, p. 551-573.

[2] J. Breternitz, S. Schorr, What defines a perovskite?, *Adv. Energy Mater.*, **2018**, 8, art. 1802366, <https://doi.org/10.1002/aenm.201802366>.

[3] S.V. Krivovichev, Minerals with antiperovskite structure: a review, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.*, **2009**, 223, p. 109-113, <https://doi.org/10.1524/zkri.2008.0008>.

[4] S. Vasala, M. Karppinen, A<sub>2</sub>B'B''O<sub>6</sub> perovskites: a review, *Prog. Solid State Chem.*, **2015**, 43, p. 1-36, <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2014.08.001>.

[5] M. Murakami, K. Hirose, K. Kawamura, N. Sata, Y. Ohishi, Post-perovskite phase transition in MgSiO<sub>3</sub>, *Science*, **2004**, 304, p. 855-858, <https://doi.org/10.1126/science.1095932>.

[6] D.P. Dobson, S.A. Hunt, A. Lindsay-Scott, I.G. Wood, Towards better analogues for MgSiO<sub>3</sub> post-perovskite: NaCoF<sub>3</sub> and NaNiF<sub>3</sub>, two new recoverable fluoride post-perovskites, *Phys. Earth Planet. Inter.*, **2011**, 189, p. 171-175, <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2011.08.010>.

[7] B. Wang, K. Ohgushi, Superconductivity in anti-post-perovskite vanadium compounds, *Sci. Rep.*, **2013**, 3, art. 3381, <https://doi.org/10.1038/srep03381>.

[8] S.-S. Wang *et al.*, Temperature-induced structural phase transitions in two new postperovskite coordination polymers, *Cryst. Growth Des.*, **2019**, 19, p. 1111-1117, <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01615>.

[9] N. Mercier, Hybrid halide perovskites: discussions on terminology and materials, *Angew. Chem.*, **2019**, 131, p. 18078-18083, <https://doi.org/10.1002/anie.201909601>.

[10] A. Jodlowski, D. Rodríguez-Padrón, R. Luque, G. de Miguel, Alternative perovskites for photovoltaics, *Adv. Energy Mater.*, **2018**, 8, art. 1703120, <https://doi.org/10.1002/aenm.201703120>.

[11] M.I. Saidaminov, O.F. Mohammed, O.M. Bakr, Low-dimensional-networked metal halide perovskites: the next big thing, *ACS Energy Lett.*, **2017**, 2, p. 889-896, <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.6b00705>.

[12] A.K. Jena, A. Kulkarni, T. Miyasaka, Halide perovskite photovoltaics: background, status, and future prospects, *Chem. Rev.*, **2019**, 119, p. 3036-3103, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00539>.

[13] E.R. Dohner, A. Jaffe, L.R. Bradshaw, H.I. Karunadasa, Intrinsic white-light emission from layered hybrid perovskites, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, p. 13154-13157, <https://doi.org/10.1021/ja507086b>.

[14] R. Gautier, F. Massuyeau, G. Galnon, M. Paris, Lead halide post-perovskite-type chains for high-efficiency white-light emission, *Adv. Mater.*, **2019**, 31, art. 1807383, <https://doi.org/10.1002/adma.201807383>.

[15] H. Yuan *et al.*, Doped lead halide white phosphors for very high efficiency and ultra-high color rendering, *Angew. Chem.*, **2020**, 132, p. 2824-2829, <https://doi.org/10.1002/anie.201910180>.

[16] P.-P. Dai *et al.*, A single Eu<sup>2+</sup>-activated high-color-rendering oxychloride white-light phosphor for white-light-emitting diodes, *Light Sci. Appl.*, **2016**, 5, art. e16024, <https://doi.org/10.1038/lsa.2016.24>.

[17] K.S. Song, R.T. Williams, *Self-Trapped Excitons*, Springer-Verlag, **1993**.

[18] A. Nagami, K. Okamura, T. Ishihara, Optical properties of a quantum wire crystal, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NH<sub>2</sub>PbI<sub>3</sub>, *Phys. B Condens. Matter*, **1996**, 227, p. 346-348, [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(96\)00438-3](https://doi.org/10.1016/0921-4526(96)00438-3).

[19] T. Ishihara, Optical properties of Pb-based inorganic-organic perovskites, in *Optical Properties of Low-Dimensional Materials*, World Scientific, **1996**, p. 288-339, [https://doi.org/10.1142/9789814261388\\_0006](https://doi.org/10.1142/9789814261388_0006).

[20] E.R. Dohner, E.T. Hoke, H.I. Karunadasa, Self-assembly of broadband white-light emitters, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, p. 1718-1721, <https://doi.org/10.1021/ja411045r>.

[21] S. Brochard-Garnier *et al.*, Screening approach for the discovery of new hybrid perovskites with efficient photoemission, *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, 29, art. 1806728, <https://doi.org/10.1002/adfm.201806728>.

**Romain GAUTIER\***, chargé de recherche au CNRS, **Michael PARIS**, ingénieur de recherche à l'Université de Nantes, et **Florian MASSUYEAU**, ingénieur d'études au CNRS, Université de Nantes, CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France.

**Romain Gautier a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2019.**

\* Romain.Gautier@cnsr-imn.fr

© Luyuan Qi/CNRS Photothèque.



**R. Gautier**