



## Titre : Elaborations, caractérisations et études spectroscopiques des composés hybrides organiques-inorganiques $R_2SnBr_6$ avec $R=N(CH_3)_4$ et $R=N(CH_3-CH_2)_4$

**Mots clés :** Diffraction de rayons X ; Spectrométrie Raman ; Spectrométrie d'impédance complexe ; Analyses thermiques ; Calculs ab initio ; Spectrométrie infrarouge ; Spectrométrie par dispersion en énergie ; Spectrométrie UV-visible.

**Résumé :** Ce travail s'est inscrit dans le cadre d'un projet de recherche qui vise à synthétiser et caractériser de nouveaux matériaux hybrides organiques-inorganiques pouvant être utilisés dans la fabrication de cellules photovoltaïques, mais avec des éléments moins polluants que les composés actuellement proposés. Pour cela nous avons élaboré et étudié deux nouveaux composés à base d'étain : le bis-tétraméthylammonium hexabromostannate  $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ , et le bis-tétraéthylammonium hexabromostannate  $[N(CH_3-CH_2)_2]_2SnBr_6$ . Les études expérimentales sont basées sur des analyses thermiques (ATD, DSC, ATG), la spectrométrie par dispersion en énergie (EDX), la diffraction de rayons X sur poudre et sur monocristal, les spectrométries vibrationnelles (infrarouge et Raman), la spectrométrie d'impédance complexe et la spectrométrie UV-Visible.

Il est apparu que  $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$  est de symétrie cubique du type  $K_2PtCl_6$ . Il est constitué d'octaèdres  $SnBr_6^{2-}$  non connectés entre eux, séparés par des tétraméthylammoniums, pouvant être considéré comme dérivé d'une structure pérovskite dans laquelle la moitié des sites de symétrie octaédriques sont occupés par des  $SnBr_6^{2-}$  et la moitié par des lacunes (structure pérovskite 0D). Cet arrangement laisse ainsi de très larges volumes libres de tout atome, et nous

avons même montré qu'il présente des canaux ouverts infinis de large section (0,5 nm de diamètre), pouvant ainsi être considéré comme poreux. Les analyses vibrationnelles couplées à des calculs ab-initio sur l'octaèdre  $SnBr_6^{2-}$  et l'ion tétraméthylammonium ( $TMA^+$ ) ont permis d'expliquer sans ambiguïté les spectres et de conclure à l'existence de désordre local. Les signaux infrarouges, Raman et EDX suggèrent aussi la présence d' $OH^-$  ou d'eau, probablement en relation avec la structure lacunaire. Il a été montré que le composé subit une transition de phase réversible à plus haute température (vers  $100^\circ C$ ). Les études vibrationnelles confirment la transition de phase, de même que les études des propriétés diélectriques. Le gap (2,31 eV) est proche de la largeur de la bande interdite 2,7 eV du semi-conducteur  $Cs_2SnBr_6$  utilisé dans les cellules solaires.

Le bis-tétraéthylammonium hexabromostannate  $[N(CH_3-CH_2)_2]_2SnBr_6$  à température ambiante présente une structure (rhomboédrique) composée également d'octaèdres  $SnBr_6^{2-}$  non connectés, mais d'arrangement structural compact, contrairement au composé au TMA. Son étude en température révèle deux transitions réversibles mais avec fortes hystérésis à 262K/239K et à 362K/307K (chauffage/refroidissement). Son énergie de gap est égale à 2,51 eV.