COLLEGE DOCTORAL PAYS DE LA LOIRE
ED MATIERE, MOLECULES, MATERIAUX & GEOSCIENCES

Nantes Université

THESE DE DOCTORAT DE

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences
Spécialité : science des matériaux

Par
Shunfa GONG

Structure-Property Relationships in Luminescent Hybrid Alkali Metal Halide Perovskites

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 27/11/2026

Unité de recherche : Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel (IMN)

Rapporteurs avant soutenance :

Zhuoying CHEN	Chargée de recherche CNRS, ESPCI Paris
Sébastien PILLET	Directeur de recherche CNRS, CRM2

Composition du Jury :

Président :		
Examinateurs :	Zhuoying CHEN	Chargée de recherche CNRS, ESPCI Paris
	Sébastien PILLET	Directeur de recherche CNRS, CRM2
	Nicolas MERCIER	Professeur des Universités, MOLTECH-Anjou
	Aude DEMESSENCE	Directrice de recherche CNRS, IRCELYON
Dir. de thèse :	Romain GAUTIER	Chargé de recherche CNRS, IMN

Titre: Relations structure–propriétés des pérovskites hybrides à halogénures de métaux alcalin luminescentes

Mots clés : Matériaux hybrides, Halogénures de métaux alcalins de type pérovskite, Photoluminescence, dimensionnalité

Résumé : Cette thèse étudie les relations entre composition, structure et luminescence dans les halogénures hybrides de métaux alcalins sans plomb au travers de l'analyse du rôle des anions halogénures, des cations de métaux alcalins et des cations organoammonium.

L'étude de la substitution des ions halogénures dans des pérovskites 3D à base de pipérazinium montre que, parmi les composés étudiés, seul l'équivalent iodure présente une émission intense à large bande. Les analyses spectroscopiques et de composition conduisent à un mécanisme d'émission associé à des défauts liés à la présence d'espèces iodées en excès.

La substitution des cations de métaux alcalins a permis de faire évoluer la dimensionnalité du réseau inorganique de 3D à 1D et d'obtenir des émissions à bande large dans la gamme 540–644 nm.

Le choix de cations organiques spécifiques, tels que le morpholinium, permet la cristallisation de divers réseaux inorganiques d'halogénures de métaux alcalins émettant autour de 578–600 nm. Des cations organiques chiraux conduisent également à des cristaux non centrosymétriques du groupe d'espace $P2_12_12_1$, présentant une photoluminescence à large bande, et une génération de seconde harmonique. Ensemble, ces résultats mettent en évidence l'influence des liaisons hydrogène sur les propriétés structurales et optiques.

Dans l'ensemble, cette thèse montre que l'ajustement de la composition constitue une stratégie efficace pour contrôler la dimensionnalité structurale, les états excités associés aux défauts et la luminescence à large bande dans les halogénures hybrides de métaux alcalins sans plomb.

Title: Structure-Property Relationships in Luminescent Hybrid Alkali Metal Halide Perovskites

Keywords: Hybrid materials, Alkali metal halide perovskite, Photoluminescence, structural dimensionality

Abstract: This thesis investigates the composition–structure–luminescence relationships in lead-free hybrid alkali-metal halides through systematic analysis of the role of halide, alkali metal and organoammonium ions.

Halide substitution studied on 3D piperazinium-based perovskites demonstrated that only the hybrid alkali metal iodide exhibits intense broadband emission. Spectroscopic and compositional analyses support a defect-associated emission mechanism related to excess iodine species.

Alkali-metal substitution enabled to tune the structural dimensionality from 3D to 1D, yielding broadband emission over approximately 540–644 nm.

The selection of specific organic cations such as morpholinium enables the crystallization of diverse inorganic alkali iodide networks emitting around 578–600 nm. Chiral organic cations further generate non-centrosymmetric $P2_12_12_1$ crystals exhibiting broadband photoluminescence and second-harmonic generation. Together, these findings highlight the influence of molecular coordination and hydrogen bonding on structural and optical properties.

Overall, this thesis demonstrates that compositional strategy provides an effective strategy for controlling structural dimensionality, defect-associated excited states, and broadband luminescence in lead-free hybrid alkali-metal halides.