



**université PARIS-SACLAY**

# **«ETUDE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET STRUCTURALES DES MATÉRIAUX HYBRIDES ORGANIQUES-INORGANIQUES À BASE DE PLOMB : ÉMISSION DE LUMIÈRE BLANCHE» PAR AYMEN YANGUI**

**Présentée par : Aymen Yangui Discipline : physique Laboratoire : GEMAC**

## **Résumé :**

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit portent sur l'étude des propriétés optoélectroniques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques bidimensionnels (2D) à base de Plomb. Ces matériaux ont l'originalité de s'auto-assembler comme une alternance de feuillets inorganiques semi-conducteurs et de chaînes organiques isolantes, conduisant à une structure en multi-puits quantiques dans laquelle les états excitoniques présentent une grande force d'oscillateur et une énergie de liaison élevée (quelques centaines de meV), en raison des forts effets de confinement diélectrique et quantique. Du point de vue fondamental, ces matériaux ont été largement étudiés depuis les années soixante-dix, vu qu'ils présentent de nombreuses transitions de phase structurales. Cependant, les études de l'évolution thermique des propriétés excitoniques en cours de transition de phase sont restées assez marginales. C'est pourquoi nous avons entrepris des investigations approfondies établissant la corrélation

entre transitions structurales et propriétés optiques dans ces pérovskites hybrides. D'autre part, nous rapportons aussi une nouvelle propriété de ces matériaux : l'émission de lumière blanche par la pérovskite hybride 2D  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ . Ce système présente une absorption excitonique à 3,19 eV et exhibe une émission très large, centrée autour de 2 eV et couvrant tout le spectre du visible même à température ambiante sous une excitation à 3,815 eV. Les mesures de photoluminescence (PL) en fonction de la température montrent que le maximum d'émission est situé au voisinage de 100K et celle de PL résolue en temps ont suggéré que l'émission de la lumière blanche est le résultat d'un phénomène d'auto piégeage des excitons activé et stabilisé par la présence de phases structurales modulées, révélées par des études cristallographiques en fonction de la température. L'ensemble des résultats obtenus dans cette thèse prouve indéniablement que les propriétés structurales des pérovskites hybrides modulent leurs structures de bande, conduisant à des changements significatifs de leurs propriétés optiques.

**Abstract :**

The research work presented in this manuscript focuses on optoelectronic and structural properties of two-dimensional (2D) organic-inorganic hybrid materials based on lead halide. These materials, which self-assemble alternately between inorganic sheets and organic layers present a multi-quantum wells structure, with excitonic states characterized by large oscillator strengths and strong exciton binding energies (of few hundred meV), originating from both strong dielectric and quantum confinement effects. From the fundamental point of view, these materials have been extensively studied, since seventeens, because they present many structural phase transitions. However, deep investigations of the thermal evolution of the excitonic properties during phase transitions remained quite marginal. That is why we have carried out systematic investigations correlating structural transitions and optical properties in a selected set of hybrid perovskites. Furthermore, we present a new property of those hybrid materials: the white-light emission observed in  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ . This material presented an excitonic absorption at 3.19 eV and exhibited a very broad emission centered around 2 eV, at ambient temperature, under 3.815 eV light irradiation. Photoluminescence (PL) measurements as a function of temperature indicated that the maximum emission is located around 100K and the time-resolved PL investigations suggested that the white-light emission results from self-trapped excitons activated and/or stabilized by the presence of structural modulations which were revealed by crystallographic studies at various temperature. Altogether, our investigations clearly demonstrate that the structural properties of hybrid perovskites affect considerably their band structures, causing significant changes in their optical properties.

## INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES

**Eric FREYSZ**, Directeur de Recherche CNRS, à l'Université de Bordeaux/Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine (LOMA) - UMR 5798 -Talence - Rapporteur.

**Moez BEJAR**, Professeur des Universités, à la Faculté des Sciences de Monastir - Monastir (Tunisie) - Rapporteur

**Kamel BOUKHEDDADEN**, Professeur des Universités, à l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines/Laboratoire Groupe d'Etude de la Matière Condensée (GEMAC) - Versailles - Directeur de thèse

**Younes ABID**, Professeur des Universités, à la Faculté des Sciences de Sfax - Sfax (Tunisie) - Co-Directeur de thèse

**Hamadi KHEMAKHEM**, Professeur des Universités, à la Faculté des Sciences de Sfax - Sfax (Tunisie) - Examineur

**Alain LUSSON**, Chargé de Recherche, à l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines/Laboratoire Groupe d'Etude de la Matière Condensée (GEMAC) - Versailles - Examineur

**Sébastien PILLET**, Chargé de Recherche, à l'Université de Lorraine/Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations (CRM2) - UMR CNRS 7036 - Vandoeuvre-lès-Nancy - Examineur

**Smail TRIKI**, Professeur des Universités, à l'Université de Bretagne Occidentale /Laboratoire de Chimie, Electrochimie Moléculaires et Chimie Analytique - UMR CNRS 6521 - Brest - Examineur

**Contact :** DREDVal Service FED : [theses@uvsq.fr](mailto:theses@uvsq.fr)