

L'Ecole doctorale : Interfaces : matériaux, systèmes, usages
et le Laboratoire de recherche : Groupe d'étude de la matière condensée (UMR
8635)

présentent

l'AVIS DE SOUTENANCE de Madame Thi Huyen Trang NGUYEN

Autorisée à présenter ses travaux en vue de l'obtention du Doctorat de l'Université Paris-Saclay, préparé
à l'Université Paris-Saclay GS Sciences de l'ingénierie et des systèmes en :

Physique

**« Propriétés optiques et de spin dans les cristaux d'iodure de plomb
méthylammonium »**

le VENDREDI 17 JANVIER 2025 à 14h00

à

amphitheatre H

Bâtiment Fermat, 45 avenue des États-Unis, 78035 Versailles cedex

Membres du jury :

Mme Carole DIEDERICHS, Professeur des universités, Laboratoire de physique de l'Ecole normale supérieure (LPENS), Ecole normale supérieure, FRANCE - Rapporteur

Mme Catherine CORBEL, Directrice de recherche, Laboratoire des Solides Irradiés (LSI), Ecole Polytechnique, FRANCE - Rapporteur

M. Jean-François GUILLEMOLES, Directeur de recherche, Institut Photovoltaïque D'île-De-France (IPVF), CNRS, FRANCE - Examineur

Mme Maria CHAMARRO, Professeure des universités, Institut des nanosciences de Paris (INSP), Sorbonne Université, FRANCE - Examineur

« Propriétés optiques et de spin dans les cristaux d'iodure de plomb méthylammonium »

présenté par Madame Thi Huyen Trang NGUYEN

Résumé :

Les pérovskites halogénées (PHs) sont apparues comme une nouvelle classe de matériaux semiconducteurs très prometteurs pour des applications en photovoltaïque et optoélectronique. Ces matériaux présentent des propriétés remarquables telles qu'un long temps de vie et une importante longueur de diffusion des porteurs de charge malgré une densité de défauts élevée. Cependant, l'origine physique de la tolérance aux défauts des PHs est encore très débattue. Une meilleure compréhension de la nature et de l'impact des défauts est encore nécessaire pour optimiser les dispositifs. De plus, de part notamment un fort couplage spin-orbite, les PHs sont aussi prometteuses pour des applications en spintronique. Cependant, la compréhension des propriétés de spin des PHs doit être encore être approfondie. Les monocristaux de PHs obtenue par croissance en solution sont aujourd'hui le meilleur système pour explorer les propriétés intrinsèques des PHs. Dans cette thèse, nous avons étudié les propriétés optiques et de spin des cristaux de l'archétype des pérovskites 3D, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Dans une première partie, nous avons étudié l'émission des défauts de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ en microscopie et spectroscopie de luminescence à basse température. La dépendance en fonction de la puissance d'excitation, la dynamique temporelle et l'évolution en température de l'émission sont analysés. L'ensemble des résultats est cohérent avec un processus de recombinaison de paires donneurs-accepteurs (DAP). En particuliers, la signature de transitions DAP discrète, sous la forme de séries de raies fines, avec des largeurs inférieures au meV est mise en évidence. Dans une deuxième partie, des mesures d'excitation de la photoluminescence sont réalisées pour étudier les processus de relaxation des porteurs de charge et des excitons dans $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. La transition excitonique intrinsèque n'est que faiblement impliquée dans la relaxation vers l'émission des défauts. Par contre, les mesures révèlent l'existence d'un canal d'excitation très efficace des DAP à une énergie de 1.633 eV, inférieure de 20 meV à la bande interdite. Un mécanisme d'excitation est proposé reposant sur une transition bound-to-free. De plus, l'étude de la polarisation de l'émission montre que les raies fines peuvent présenter un degré de polarisation linéaire important, jusqu'à approximativement 40%. Cette mesure pointe vers une orientation préférentielle des dipôles des DAP au sein du cristal. Dans une troisième partie, nous montrons que les raies fines de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ présentent de la diffusion spectrale (SD). L'absence de dégroupement de photon de l'émission indique cependant que la SD n'est pas associée à un émetteur de photon unique. L'analyse des corrélations entre la SD de plusieurs groupes de raies démontre qu'un ensemble de défauts peuvent faire l'expérience des mêmes fluctuations. Un comportement qui peut être relié à la présence de domaines à basse température au sein du cristal. Finalement, les propriétés de spin de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ sont étudiées. Un dispositif optique a été développé pour contrôler la polarisation de la lumière en excitation et collection. En l'absence de champ magnétique, deux émissions linéaires pratiquement orthogonales sont mises en évidence et associées aux états excitoniques brillants de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Sous l'effet d'un champ magnétique longitudinal, à 9 T, un degré de polarisation circulaire (DCP) de 50% est mesuré. Par ailleurs, des mesures d'orientation optique en excitation continue conduisent à un DCP de 55%. Ces observations mettent en évidence un relativement long temps de relaxation de spin d'approximativement 300 ps dans les cristaux de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

“Optical and spin properties of 3D methylammonium lead iodine single crystals”

Abstract :

Halide perovskites have emerged as a promising new class of semiconductor materials for photovoltaic and optoelectronic applications. They present remarkable optoelectronic properties such as long carrier lifetime and diffusion length despite a high defect density. However, the underlying physical origin of the defect tolerance of HPs is still debated. A better understanding of the nature and impact of defects is still required in order to optimize further the devices. Additionally, with a strong spin orbit coupling, HPs are also promising for applications in spintronics. The investigation of the spin properties of HPs is just beginning. Solution-grown single crystals are to date the best system to explore the intrinsic properties of HPs. In this PhD, we investigate the optical and spin properties of single crystals of the archetypal 3D perovskite, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. In a first part, we study the defect emission of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ based on low temperature photoluminescence microscopy and spectroscopy. The excitation power dependence, time dynamics and temperature evolution of the defect emission is analysed. Series of sharp DAP lines with sub-meV width, the fingerprint of discrete DAP transition, are in particular observed. In a second part, PL excitation spectroscopy is used to study the relaxation pathway of carriers and excitons in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystals. The intrinsic free excitonic transition is only weakly involved in the relaxation toward the defect emission, and with no apparent contribution to DAP emission at low energy. In contrast, the results reveal the existence of a very efficient excitation of the DAP transition with below the band gap excitation at 1.633 eV. A strong enhancement of the defect emission is reported for both the broad band emission and the sharp luminescence lines. An excitation mechanism is proposed based on a bound-to-free transition. Then, the polarization of the sharp defect lines is studied and shows the existence of a significant degree of linear polarization of approximately 40% for several lines. The polarization of the defect lines can be interpreted as the indication of a preferential orientation of the DAP dipoles. In a third part, we show that spectral diffusion can be observed in the sharp line emission of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. The absence of antibunching indicates that the SD is not associated with single photon emission. The analysis of correlations in the SD of groups of PL lines shows that an ensemble of independent defects can experience the same fluctuations. Finally, we investigate the spin properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. An optical set-up has been developed to control the polarization of light in both excitation and collection. In the absence of magnetic field, we measure two nearly orthogonal linearly polarized emission which can be associated to the bright excitonic states. An important degree of field-induced circular polarization of 50% is evidenced. Optical orientation under CW excitation lead to a degree of circular polarization of 55%. These results allow us to estimate the spin relaxation time to approximately 300 ps in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystals.