

# Perovskiti inorganiche: nuovi materiali per l'optoelettronica

Relatore: Anna Vinattieri

vinattieri@fi.infn.it

Candidata: Giulia Andreotti

giulia.andreotti2@stud.unifi.it

Negli ultimi anni il settore dei materiali innovativi ha avuto un grandissimo sviluppo per l'interesse crescente di realizzare dispositivi sempre più efficienti e a basso costo. In questo ambito una intensa attività di ricerca si è rivolta alla sintesi chimica di materiali semiconduttori che potessero essere assemblati in strutture di vario tipo (punti o fili quantici, cristalli singoli) in base ai parametri di crescita. Fra tutti i materiali proposti e studiati le perovskiti costituiscono la classe di semiconduttori sintetizzabili per via chimica di massimo interesse per applicazioni in ambito optoelettronico.

Oggetto di studio di questa tesi sono una serie di campioni di perovskite inorganica  $\text{CsPbBr}_3$  realizzati presso il Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze dal Dr. Stefano Caporali e il suo gruppo. L'obiettivo di questo lavoro è quello di studiare diverse tecniche di sintesi per mettere a punto un protocollo di crescita per ottimizzare le proprietà del materiale al fine del suo impiego nell'ambito dei dispositivi optoelettronici, in particolare emettitori di luce come LED e Laser. Lo studio di questi campioni è stato condotto per mezzo di misure di macro e micro-fotoluminescenza (PL) integrata o risolta nel tempo e con misure di riflettività, utilizzando diverse sorgenti laser sia in continua che impulsate (ps e fs) al variare di parametri quali la temperatura (10-300K), la potenza di eccitazione, etc.

I campioni studiati si distinguono in due tipologie: campioni a film sottile e cristalli singoli di perovskite intorno ai quali in un secondo momento è stata costruita una cavità con due deposizioni nanometriche in oro come riflettori. I campioni a film sottile sono stati depositi per mezzo di due diverse tecniche, drop casting e spin coating. Studiando a bassa temperatura i campioni depositi per drop casting sono state osservate in tutti i punti dei campioni alcune emissioni a più alta energia rispetto alla gap del materiale (circa 2.32 eV a 10 K). Per mezzo di un confronto con la letteratura presente in materia, tali emissioni sono riconducibili alla presenza di cristalli di taglia nanometrica nel film che determinano un confinamento quantistico dei portatori. In un secondo momento lo studio della dipendenza dell'emissione dalla temperatura ha mostrato la presenza di componenti lente di decadimento il cui contributo cresce all'aumentare della temperatura. Questo effetto è stato ricondotto alla presenza di stati trappola associati a stati di superficie che vengono attivati termicamente. Lo stesso tipo di studio a bassa temperatura è stato condotto sui campioni depositi per spin coating. In particolare ci siamo concentrati su come il solvente e il substrato, impiegati in fase di sintesi, modifichino le proprietà di emissione del materiale. Infatti per la crescita dei film spin coated sono stati impiegati due solventi differenti (dimetilsolfossido (DMSO) puro e una miscela 1:1 di dimetilsolfossido (DMSO) e dimetilformammide (DMF)) e due substrati diversi, quarzo e oro. L'emissione ottenuta da questi campioni risulta centrata a più bassa energia rispetto ai campioni realizzati per drop casting, più vicina al valore della band gap. In particolare l'emissione del campione contenente solo DMSO è spostata a energie inferiori rispetto a quello con soluzione mista. Questo è stato attribuito alla taglia maggiore dei cristalli che compongono il film con solo DMSO, come evidenziato anche dalle immagini SEM. I campioni spin coated mostrano un'alta stabilità di emissione in intensità anche a temperatura ambiente. Inoltre i valori delle larghezze delle bande di emissione (FWHM) sono confrontabili con quelle presenti nella letteratura degli ultimi anni.

Nei cristalli singoli è stata osservata sia emissione in corrispondenza del band-gap a 2.32 eV che un'emissione a più bassa energia 2.29 eV, che in letteratura viene attribuita alla ricombinazione di uno stato di eccitone legato. Effettuando uno studio in temperatura è stato osservato un andamento dei profili di PL diverso per le due emissioni fino a 180 K, a sostegno del fatto che si tratta di due fenomeni di natura diversa, mentre per temperature >180K la cinetica di ricombinazione delle due emissioni è identica a supportare l'interpretazione di una ricombinazione assistita da fononi per la banda di bassa energia.

Infine sul campione microcavità con l'eccitazione a lunghezza d'onda 266 nm è stata osservata emissione stimolata e la comparsa di lasing. L'emissione del campione mostra più modi, stabili temporalmente, ed attribuibili ai modi di una cavità laser.

Lo studio in temperatura ha evidenziato la presenza di lasing fino a 110 K.

In conclusione questo lavoro ha evidenziato la qualità dei campioni realizzati che mostrano caratteristiche tali da renderli confrontabili con lo stato dell'arte in questo settore di ricerca.