

Spettroscopia ottica di perovskiti inorganiche

Relatore: Prof.ssa Anna Vinattieri

vinattieri@fi.infn.it

Candidato: Daniele Lorini

daniele.lorini@stud.unifi.it

Le perovskiti sono materiali semiconduttori che hanno avuto un rapido sviluppo nell'ultimo decennio sia nel settore fotovoltaico che per la realizzazione di dispositivi optoelettronici nell'intero spettro del visibile. Infatti l'intervallo spettrale di emissione varia dal vicino UV al vicino IR a seconda della composizione chimica. In questo lavoro di tesi abbiamo analizzato le emissioni di fotoluminescenza (PL) di un campione di perovskite inorganico di composizione CsPbBr_3 . Il campione è costituito da un film micrometrico di CsPbBr_3 su cui è stato depositato uno strato protettivo di Au-Pd. Un'immagine realizzata da un microscopio a forza atomica (AFM) attesta la presenza di molte strutture dalle dimensioni diverse (da qualche decina di nm fino a qualche μm) disperse nel film.

Abbiamo effettuato misure di PL utilizzando come sorgente di eccitazione un laser a diodo in continua con $\lambda = 405 nm$ con cui abbiamo caratterizzato l'omogeneità del campione e ottenuto una serie di misure al variare della potenza di eccitazione. Per le misure di PL risolte in tempo (TR-PL) abbiamo eccitato il campione tramite un laser impulsato al picosecondo $\lambda = 370 nm$ ad una frequenza di ripetizione del segnale di $81.3 MHz$ e ad una potenza media di $1 mW$. Abbiamo acquisito gli spettri di PL integrata temporalmente per diversi valori della temperatura del campione (da $11 K$ a $293 K$) e per ciascuna di queste temperature abbiamo misurato i decadimenti di PL per ogni banda presente.

Il nostro campione presenta quattro picchi di PL in un intervallo che va da circa $2.30 eV$ a $2.53 eV$. È stato possibile associare all'emissione a più bassa energia, circa $2.35 eV$, stati radiativi di tipo bulk, cioè dovuti a cristalli dalle dimensioni confrontabili con il micrometro. I picchi di emissione a energie maggiori li possiamo attribuire a ricombinazione radiative da stati elettronici dovute ad un confinamento dei portatori in strutture più piccole.

Dagli spettri abbiamo avuto conferma della dispersione spaziale delle strutture ottenendo degli spettri in cui le quattro bande presentavano intensità che cambiavano notevolmente nei nove punti del campione indagati, sia in termini di conteggi per secondo sia in termini di intensità relative tra i vari picchi.

Lo scopo delle misure in potenza è quello di verificare la presenza di un contributo significativo alle emissioni da parte di eccitoni o coppie geminate. Dal fit effettuato sugli andamenti delle intensità dei vari picchi abbiamo riscontrato che solo il bulk mantiene un regime lineare mentre per le bande a energie maggiori si possono distinguere due andamenti: uno lineare a basse potenze ($P < 1 mW$), e uno debolmente sublineare ad alte potenze ($P > 1 mW$) ad indicare una debole saturazione degli stati radiativi.

Dalle misure di PL integrata temporalmente si nota una decrescita dell'intensità all'aumentare della temperatura, segno della presenza di canali non radiativi. Si nota un blue-shift dell'energia di emissione per tutte le bande al crescere della temperatura, che è tipico delle perovskiti; questo effetto risulta più marcato per il picco che origina dal bulk.

L'analisi dei decadimenti di PL ci ha mostrato che le bande ad energie maggiori sono caratterizzate da vite medie dei portatori più brevi, e che per tutte le bande si riscontra un aumento della vita media al crescere della temperatura. L'incremento della vita media con la temperatura si manifesta nella comparsa di un piedistallo, che origina da ricombinazioni radiative con vite medie più lunghe della frequenza di ripetizione del laser. Questo piedistallo è più alto per le emissioni bulk a $11 K$, ma cresce maggiormente con l'aumentare della temperatura per le bande legate alla ricombinazione radiativa da cristalli di dimensioni submicrometriche. Un fit di Arrhenius mostra un processo di attivazione termica da parte di stati non radiativi che originano dalla superficie dei cristalli.