

# Sintesi del lavoro di tesi "Ultrafast Dynamics of Perovskites Superlattices"

Michele Galvani

Il seguente è un breve riassunto della mia tesi di laurea magistrale. Il lavoro è stato svolto sotto la supervisione del prof. Claudio Giannetti e della studentessa di dottorato Alessandra Milloch. La parte sperimentale è stata effettuata nei laboratori di ricerca del dipartimento di Matematica e Fisica "Niccolò Tartaglia" dell'Università Cattolica del Sacro Cuore.

Le perovskiti sono una classe di materiali di formula chimica  $ABX_3$ . A e B sono i cationi; A è in generale un metallo del primo o secondo gruppo mentre B è un metallo di transizione. X, un alogeno, è l'anione. Una peculiarità delle perovskiti è la loro struttura cristallina. Gli elementi si dispongono infatti nello spazio formando un cubo, in cui A occupa i vertici, B il centro e X il centro delle rispettive facce.

Questo insieme di materiali ha un grande numero di possibili applicazioni. Innanzitutto sono in generale semplici ed economiche da realizzare[1], quindi un eventuale dispositivo con una tecnologia basata sulle perovskiti incontrerebbe meno ostacoli da un punto di vista industriale e di distribuzione. Da un punto di vista fisico, si tratta di semiconduttori, con una bandgap compresa tra i 2 e i 3 eV. Questa bandgap è *tunabile*, cioè, andando a cambiare la chimica del sistema, si possono ottenere differenti valori di essa. Una delle più famose applicazioni di questa proprietà sono le celle fotovoltaiche perovskitiche, che hanno recentemente raggiunto efficienze anche abbondantemente superiori al 20%[2][3]. Una seconda proprietà che discende direttamente dalla possibilità di regolare l'energia della banda proibita è la fotoluminescenza a differenti lunghezze d'onda[4]. Cambiando infatti l'energia necessaria per la promozione da banda di valenza a banda di conduzione, cambia anche l'energia (e quindi la lunghezza d'onda) dei fotoni emessi durante processi di diseccitazione.

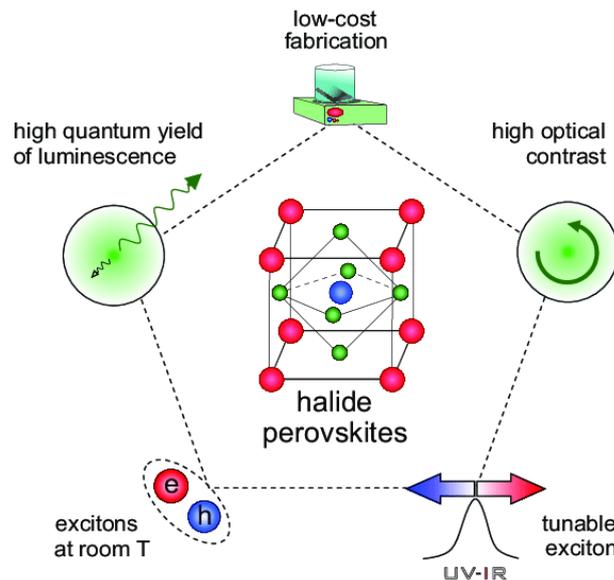


Figura 1: Infografica sui possibili utilizzi e applicazioni delle perovskiti. Immagine adattata da [1]

Uno sviluppo recente relativo alle perovskiti è la realizzazione di nanocristalli. Nel loro processo di sintesi, le perovskiti possono essere realizzate come cristalli bulk, quindi come un solido con un reticolo cristallino indefinitamente esteso, oppure in celle con dimensioni dell'ordine del nanometro, dette nanocristalli. Da un punto di vista energetico è possibile trattare questi sistemi come dei quantum dots. Ogni *dot* ospita un eccitone la cui energia è inversamente proporzionale alla dimensione del cristallo.

Cambiando quindi questa volta la fisica del sistema è possibile cambiare l'energia (e quindi la lunghezza d'onda) dei fotoni emessi[5].

Un ulteriore sviluppo riguardante questa classe di materiali è la loro capacità, in certe condizioni, di autoassemblarsi in macrostrutture dell'ordine del nanometro, dando vita ai cosiddetti superreticoli (in inglese superlattices). Da un punto di vista fisico possiamo immaginare quindi un superreticolo come un grande numero di sistemi fisici (i nanocristalli) tutti uguali tra loro (figura 2). Un contesto di questo tipo apre le porte a tutti i cosiddetti fenomeni cooperativi, che nascono dall'agire collettivo di questo *ensemble* di quantum dots. Tra i più famosi fenomeni cooperativi troviamo le transizioni di Mott e la superfluorescenza[6]. Quest'ultima deriva dalla sincronizzazione dei vari eccitoni a causa di una loro interazione long range, e porta ad una emissione "simultanea" da parte di essi di un fotone. Gli effetti della superfluorescenza sono quindi la misura di picchi luminosi molto intensi e molto confinati nel tempo. Una possibile applicazione di questi materiali sono i cosiddetti Quantum Simulators (QS). La ricerca degli effetti cooperativi è un ambito estremamente attivo e interessante, che però tra i vari ostacoli incontra una grande difficoltà sperimentale dovuta alla complessità dei materiali naturali. Un soluzione a questo problema è la sintesi di materiali artificiali che contengano tutti gli "ingredienti fisici" per ottenere i fenomeni desiderati e scartino tutto il resto[7]. I superreticoli di perovskiti artificiali rientrano tra i più importanti QS. Infatti, l'autoassemblaggio di macrostrutture superreticolari è il perfetto ambiente per la ricerca sperimentale di fenomeni cooperativi, tra cui, come abbiamo già accennato, le transizioni di Mott e la superfluorescenza.

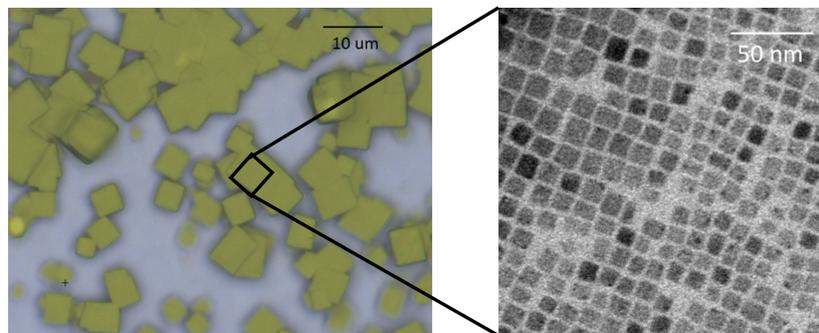


Figura 2: Campioni di  $\text{CsPbBr}_3$  organizzati in superreticoli. Ogni superreticolo è composto da un insieme di nanocristalli.

Partendo da questi presupposti, lo scopo della tesi è quello di cercare la presenza di possibili effetti cooperativi in campioni di superreticoli di perovskiti. Per fare ciò sono state prese in esame due classi differenti di campioni dello stesso materiale. In una i nanocristalli erano assemblati in superreticoli, nell'altra invece erano disposti in modo amorfo. Il materiale utilizzato è il  $\text{CsPbBr}_3$  e i campioni sono stati cresciuti nella sede di Genova dell'IIT. Effettuando delle misure sui campioni e vedendo le analogie e differenze tra campioni "ordinati" e "disordinati" è possibile ipotizzare quali comportamenti siano riconducibili a effetti cooperativi.

Nello specifico, le misure effettuate sul campione sono state fatte utilizzando la tecnica del *pump and probe*. Il *pump and probe* è una tecnica sperimentale che permette di andare a misurare le proprietà ottiche al non equilibrio di un materiale. Ogni materiale possiede delle proprietà di riflessione, trasmissione e assorbimento. Tali proprietà possono essere misurate, ad esempio, inserendo il campione in uno spettrofotometro. Queste grandezze sono però relative al campione all'equilibrio, come è possibile risalire ad esse in un contesto di fuori equilibrio? Il principio utilizzato nella tecnica *pump and probe* è quello di colpire il campione con un fascio laser altamente energetico, detto fascio di pompa, con cui si porta il materiale fuori equilibrio eccitandolo. In seguito, si va a colpire nuovamente il campione, questa volta però con un fascio di *probe* (di sonda) che, senza alterarne la struttura, viene riflesso, trasmesso e assorbito. Misurando quindi il fascio di *probe* dopo l'interazione con il campione si misurano le sue proprietà ottiche al non equilibrio. Una tecnica sperimentale di questo tipo possiede un enorme numero di gradi di libertà. Il più importante è sicuramente il *delay time*, il tempo che cioè intercorre tra l'arrivo del fascio di pompa e il fascio di *probe*. Infatti, dal momento in cui il sistema viene colpito dal fascio di pompa tenderà a diseccitarsi. Maggiore è quindi il tempo atteso prima dell'arrivo del fascio di *probe*, minore sarà l'eccitazione del campione. Un altro importante grado di libertà è la lunghezza d'onda del fascio di *probe*, che può sia essere sia fissata, per ottenere le cosiddette misure *single color*, oppure variabile,

ottenendo delle misure *broadband*.

I campioni di  $\text{CsPbBr}_3$  sono stati sottoposti a misure sia *broadband* che *single color*, indagando sia la trasmittività che la riflettività fuori equilibrio. I dati raccolti sono poi stati analizzati utilizzando una cosiddetta funzione di fit differenziale. Nello specifico, si è realizzato un modello che descrivesse le proprietà ottiche del sistema partendo da parametri di tipo microscopico (ad esempio la bandgap o la posizione e la larghezza di picchi eccitonici). Nell'ipotesi che l'arrivo del fascio di pompa andasse ad alterare questi parametri in uno specifico modo, si è potuta costruire una funzione che descrivesse il sistema in condizioni di non equilibrio. Tale funzione è stata utilizzata per fittare i dati e avere quindi un valore quantitativo di quali parametri erano stati variati dall'arrivo del fascio di pompa e in che modo.

Un confronto tra la variazione di questi parametri tra campione "ordinato" e "disordinato" suggerisce quali effetti possano essere causati da fenomeni cooperativi. Un esempio di questa analisi è mostrato in figura 3.

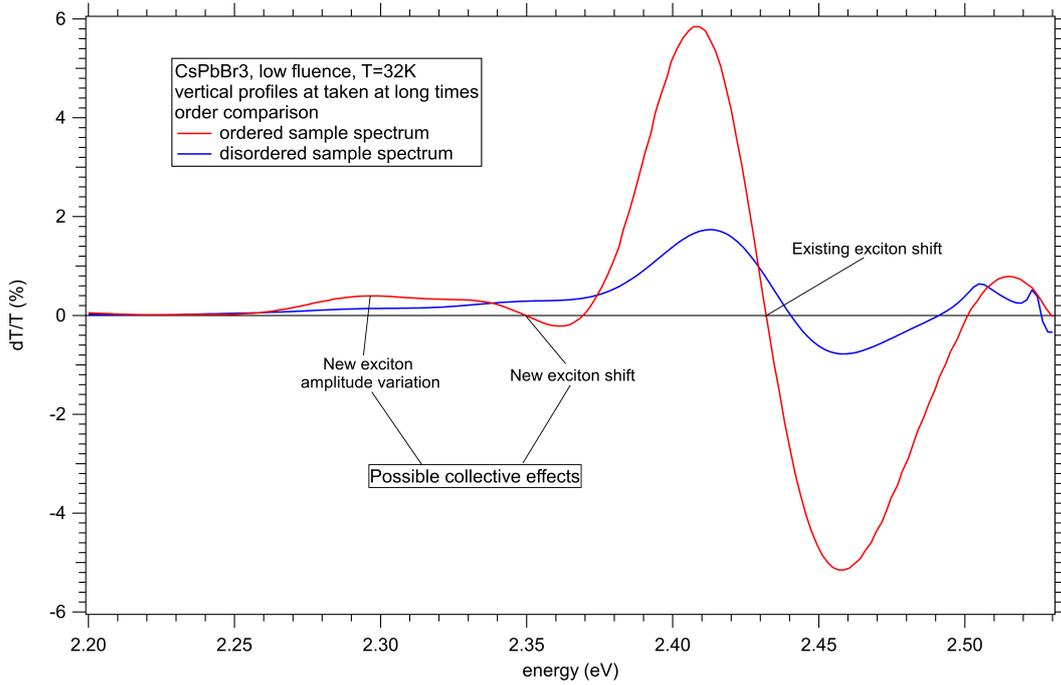


Figura 3: Confronto tra misure in trasmissione effettuate su campione "ordinato" e "disordinato" a 32K.

Come si può vedere i campioni esibiscono diversi comportamenti a parità di condizioni in cui l'esperimento è stato effettuato. Le strutture presenti solo nel campione "ordinato" a energie comprese tra 2.25 e 2.35 eV suggeriscono la presenza di effetti cooperativi. Ci si è focalizzati su misure in temperatura, nello specifico a 32K, in quanto si è notato che a temperatura ambiente non sono presenti effetti significativi. Una possibile causa a questo comportamento è l'interferenza causata dall'agitazione termica con questi fenomeni.

Il medesimo lavoro è stato svolto con le misure in riflessione, ottenendo risultati simili.

In conclusione quindi possiamo affermare che sono state trovate delle notevoli differenze tra il comportamento del campione dotato di superreticolo e quello amorfo. Queste variazioni possono essere il segnale della presenza di effetti cooperativi presenti nel campione "ordinato", in particolare fenomeni di superfluorescenza.

Tra le future prospettive si annoverano delle ulteriori misure a energie diverse per indagare le intensità in cui gli effetti cooperativi si manifestano. Parallelamente a questo, potrebbero essere estremamente interessanti delle attività di microscopia per approfondire proprietà causate dalla eterogeneità del campione e eventuali degradamenti dei *superlattices*. Ulteriori esperimenti, andando soprattutto a lavorare in funzione della temperatura e della lunghezza d'onda del fascio di pompa possono andare anche a svelare la presenza di segnali dovuti alle transizioni di Mott, fenomeno che dalle nostre misure non è emerso.

## Riferimenti bibliografici

- [1] Makarov S. et al. *Halide-Perovskite Resonant Nanophotonics* (2018) *Advanced Optical Material*
- [2] Herz L.M. *Charge-Carrier Dynamics in Organic-Inorganic Metal Halide Perovskites* (2016) *Annu. Rev. Phys. Chem.*
- [3] Jin Young Kim, Jin-Wook Lee, Hyun Suk Jung, Hyunjung Shin, Nam-Gyu Park *High-Efficiency Perovskite Solar Cells* (2020) *Chemical Reviews*
- [4] Goetz K. P., Taylor A D., Paulus F., Vaynzof Y. *Shining Light on the Photoluminescence Properties of Metal Halide Perovskites* (2020) *Advanced Optical Material*
- [5] Wieghold S. Nienhaus L. *Engineering 3D perovskites for photon interconversion applications* (2020) *PLoS ONE* 15(3)
- [6] Rainò, G. et al. *Superfluorescence from lead halide perovskite quantum dot superlattices* (2018) *Nature* 563, 671-675
- [7] Cilento F., Manzoni G., Sterzi A., Peli S., Ronchi A., Crepaldi A., Boschini F., Cacho C., Chapman R., Springate E., Eisaki H. Greven M., Berciu M., Kemper A. F., Damascelli A., Capone M., Giannetti C., Parmigiani F. *Dynamics of correlation-frozen antinodal quasiparticles in superconducting cuprates* (2018) *Science Advances*