



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI
DI GENOVA**

Scuola di Scienze Matematiche
Fisiche e Naturali

Corso di Laurea Magistrale in
SCIENZE CHIMICHE

Tesi di Laurea in Scienze Chimiche

Perovskiti ibride per applicazioni optoelettroniche

Candidato

Edoardo De Vincenzi

Relatori

Prof. Federico Locardi

Correlatori

Prof. Mauro Giovannini

Dott.ssa Marta Campolucci

Anno accademico 2023/2024

“Fischia il vento e infuria la bufera”

-Canto partigiano

Sommario

1. Introduzione.....	6
2. Stato dell'arte.....	7
2.1. Perovskiti.....	7
2.1.1 Perovskiti ibride organiche-inorganiche.....	8
2.1.2 Da perovskiti 3D a perovskiti 2D.....	8
2.1.3 HOIPs chirali.....	9
2.2 Luminescenza.....	12
2.2.1 Modello a bande.....	13
2.2.2 Band gap nelle perovskiti a base di alogenuri di piombo.....	16
2.2.3 Il manganese come dopante nelle perovskiti.....	18
3. Materiali e metodi.....	22
3.1 Reagentario.....	22
3.2 Tecniche di caratterizzazione.....	22
3.2.1 Diffrazione a Raggi X (XRD).....	22
3.2.2 Spettroscopia di Fotoluminescenza (PL/PLE).....	25
3.2.3 Spettroscopia di riflettanza diffusa (DRS).....	27
3.3 Tecniche di sintesi.....	28
3.3.1 Metodo Solution Temperature Lowering (SLT).....	29
3.3.2 Metodo Slow Evaporation (SE).....	29
3.3.3 Metodo Anti-solvent Vapor-assisted Crystallization (AVC).....	30
4. Parte sperimentale.....	31
4.1. Sintesi di (R)-MBAPbBr ₃ e (S)-MBAPbBr ₃	31
4.1.1 Caratterizzazione di (R)-MBAPbBr ₃ e (S)-MBAPbBr ₃	33
4.2 Sintesi di (R)-MBAPb _{0.75} Mn _{0.25} Br ₃ e (S)-MBAPb _{0.75} Mn _{0.25} Br ₃	41
4.2.1 Caratterizzazione di (R)-MBAPb _{0.75} Mn _{0.25} Br ₃ e (S)-MBAPb _{0.75} Mn _{0.25} Br ₃	42
4.3 Sintesi di (R)-MBAPb _{0.5} Mn _{0.5} Br ₃ e (S)-MBAPb _{0.5} Mn _{0.5} Br ₃	48
4.3.1 Caratterizzazione di (R)-MBAPb _{0.5} Mn _{0.5} Br ₃ e (S)-MBAPb _{0.5} Mn _{0.5} Br ₃	48
4.4 Sintesi di (R)-MBAPb _{0.25} Mn _{0.75} Br ₃ e (S)-MBAPb _{0.25} Mn _{0.75} Br ₃	57
4.4.2 Caratterizzazione di (R)-MBAPb _{0.25} Mn _{0.75} Br ₃ e (S)-MBAPb _{0.25} Mn _{0.75} Br ₃	59
4.5 Sintesi di (R)-MBAMnBr ₃ e di (S)-MBAMnBr ₃	68
4.5.1 Caratterizzazione di (R)-MBAMnBr ₃ e di (S)-MBAMnBr ₃	68
4.6 Stechiometrie a confronto.....	77

4.7 Sintesi in solventi chirali	81
5. Conclusioni.....	84
6. Bibliografia.....	86
7. Sitografia	90
8. Ringraziamenti	91

1. Introduzione

Negli ultimi decenni, la ricerca nel campo dei materiali ha portato alla scoperta e allo sviluppo di una nuova classe di composti semiconduttori che hanno suscitato un crescente interesse nella comunità scientifica e industriale: le perovskiti ibride, caratterizzate da una formula chimica generica ABX_3 , dove A rappresenta un catione organico, B un catione metallico a doppia carica e X un anione alogenuro. Esse si distinguono per una combinazione di caratteristiche peculiari che le rendono particolarmente interessanti per lo sviluppo di dispositivi ad alte prestazioni come le loro ottime proprietà ottiche. Le perovskiti ibride, infatti, presentano un elevato coefficiente di assorbimento della luce e ottima emissività, che le rendono particolarmente adatte per applicazioni in celle solari e diodi emettitori di luce (LED). Inoltre, le perovskiti ibride hanno dimostrato di raggiungere efficienze di conversione di potenza in celle solari paragonabili a quelle delle tecnologie silicee tradizionali, aprendo nuove prospettive per lo sviluppo di dispositivi fotovoltaici di prossima generazione. Infine, variando la loro composizione chimica è possibile modulare efficacemente il loro band gap rendendole materiali molto versatili per applicazioni optoelettroniche come celle solari, LED, fotodetector e laser.

Tuttavia, nonostante le promettenti prospettive, l'utilizzo su larga scala delle perovskiti ibride è ancora limitato da alcuni fattori critici. Questi materiali hanno, infatti, una stabilità limitata essendo molto sensibili all'umidità, al calore e tendono a degradarsi nel tempo andando a limitare il tempo di vita dei dispositivi che le implementano. Inoltre, le perovskiti più performanti sono a base piombo e questo pone delle serie problematiche riguardo la loro tossicità e difficoltà di smaltimento.

Questo progetto si è svolto presso l'Unità Operativa di Chimica Fisica dei Materiali e dei Processi del Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale dell'Università di Genova (DCCI), nel gruppo di ricerca Nanostrutture per l'Energia e l'Ambiente (NE²).

La prima parte del lavoro di tesi si è focalizzato sulla sintesi e la caratterizzazione di composti noti in letteratura di stechiometria $MBAPbBr_3$, dove MBA è il catione organico chirale α -Metilbenzilammina, attraverso il metodo della cristallizzazione per abbassamento di temperatura della soluzione anche conosciuto come "*solution temperature lowering*".

La seconda parte del progetto ha previsto la sintesi e la caratterizzazione di alogenuri metallici a stechiometria $MBAPb_{(1-x)}Mn_xBr_3$. La parziale sostituzione del piombo col manganese all'interno della struttura perovskitica è stata compiuta con lo scopo di indagare la variazione delle proprietà ottiche del materiale e per ridurre la tossicità.

Infine, la terza parte di questo progetto di tesi si è focalizzata sul tentativo di sintetizzare gli stessi composti sopra citati in solventi chirali già noti al gruppo di ricerca come limonene e pinene per studiare una possibile influenza sulla chiralità del materiale.

2. Stato dell'arte

2.1. Perovskiti

Il termine perovskite fu coniato per la prima volta da Gustav Rose nel 1839 per il minerale CaTiO_3 in onore del nobile mineralogista russo Lev Alekseyevich von Perovski e solo dopo, nel 1926, fu impiegato per descrivere questo gruppo di strutture cristalline da Victor Goldschmidt. In natura le perovskiti sono principalmente trovate sotto forma di ossidi e la maggior parte appartengono alla famiglia dei silicati come ad esempio la bridgmanite, un minerale a formula $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$.¹

Per quanto riguarda le applicazioni optoelettroniche le perovskiti di maggiore interesse sono quelle a base di alogenuro metallico più comunemente note come “Metal Halide Perovskites” (MHPs). Questi materiali hanno una struttura cristallina formata da un network 3D di ottaedri con formula $[\text{BX}_6]^{4-}$ connessi per vertici che cristallizzano con formula generale ABX_3 con struttura cubica dove A è un catione monovalente che può essere organico e occupa gli spazi interstiziali del network di ottaedri; B è un catione bivalente e X è un anione alogenuro monovalente².

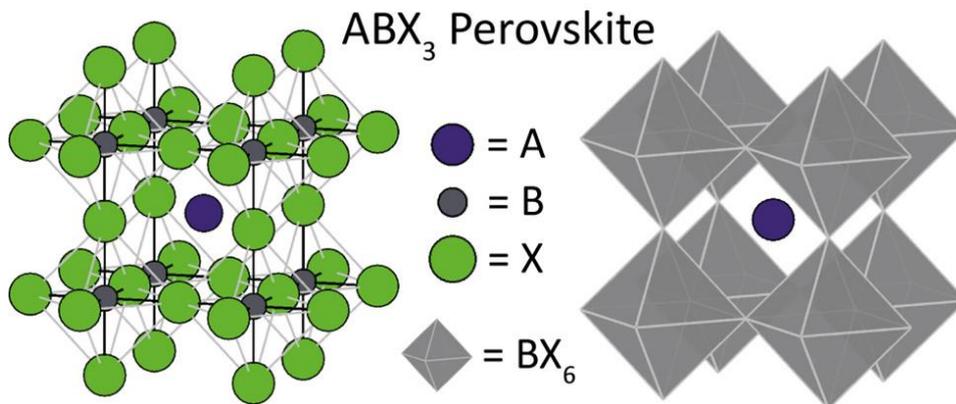


Figura 1: Struttura Perovskitica standard dove sono evidenziati tutti gli atomi (sinistra) o solo gli ottaedri $[\text{BX}_6]^{4-}$ (destra)².

La stabilità cristallografica di questa struttura ABX_3 può essere stimata attraverso il fattore di tolleranza di Goldschmidt “ t ” come mostrato nell’equazione (1) e dal fattore ottaedrico “ μ ” come mostrato nell’equazione (2):

$$1) t = \frac{(r_a + r_b)}{\sqrt{2}(r_b + r_x)}$$
$$2) \mu = r_b / r_x$$

dove r_a , r_b e r_x sono i raggi degli ioni corrispondenti³.

La struttura perovskitica può formarsi quando “ t ” cade nell’intervallo compreso fra 0.8 e 1.1 e “ μ ” nel range compreso fra 0.4 e 0.9⁴. Con queste restrizioni solo alcuni cationi rispecchiano le caratteristiche per ricoprire il ruolo di catione A^+ (e.g. Cs^+ , Rb^+ , etilammonio $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$). Similmente il catione B^{2+} nella maggior parte dei casi è Pb^{2+} o Sn^{2+} . L’anione X^- è invece, come detto precedentemente, un alogenuro di cui i più comuni sono lo ione Br^- e I^- .

2.1.1 Perovskiti ibride organiche-inorganiche

Quando il catione A^+ è organico, tipicamente una molecola di alchilammonio, vengono chiamate con il nome di perovskiti ibride organiche-inorganiche, o più comunemente con il loro nome inglese di “hybrid organic–inorganic perovskites” (HOIPs). Questo perché non si può parlare di composti organometallici in quanto non sussiste nessun legame carbonio-metallo⁵.

Negli ultimi anni la ricerca ha spinto molto su questi materiali, per via delle loro ottime proprietà optoelettroniche, soprattutto per le loro applicazioni nel campo delle celle solari, come ad esempio un ampio spettro di assorbimento, una elevata efficienza di conversione fotovoltaica, una bassa densità di difetti ed una elevata fotoluminescenza. Infatti, in soli dieci anni, con le prime ricerche pubblicate nel 2009, l'efficienza di conversione di potenza è stata migliorata dal 3,8% a più del 22%^{6,7}.

In questo tipo di materiali il catione A^+ può consistere solo di piccole molecole pseudosferiche come lo ione metilammonio (CH_3NH_3^+ , MA), lo ione etilammonio ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$, EA) e lo ione formamidinio ($\text{H}_2\text{NCHNH}_2^+$, FA). Per via della anisotropia dei cationi organici le HOIPs hanno una minore simmetria rispetto alle loro controparti inorganiche. Inoltre, all'aumentare della dimensione del catione A^+ tendono a formarsi delle strutture a layer che di solito cristallizzano con una stechiometria $A_2\text{BX}_4$ (o ABX_4 se il catione A ha due ammino gruppi) in cui piani di ottaedri connessi per vertici sono separati da uno strato di catene alchiliche interconnesse⁸. Queste strutture vengono comunemente chiamate perovskiti dalla letteratura anche se impropriamente ed un termine più corretto sarebbe quello di alogenuri metallici².

2.1.2 Da perovskiti 3D a perovskiti 2D

Come detto nel paragrafo precedente le perovskiti ibride sono state alla ribalta della ricerca nel campo delle celle solari negli ultimi anni. Il pieno potenziale di questi materiali e l'effervescenza che ne è scaturita sono stati però di recente messi in discussione data la loro relativa scarsa stabilità nelle condizioni in cui devono operare, andando di conseguenza ad accorciare il tempo di vita dei dispositivi in qui vengono impiegati^{9,10}. Le perovskiti, infatti, sono molto sensibili all'umidità, al calore e tendono a degradarsi nel tempo.

Per venire a capo di questa instabilità sono state esplorate diverse strade come l'introduzione di strati resistenti all'umidità o l'utilizzo di additivi e liquidi ionici che hanno portato a qualche miglioramento¹¹. Una possibilità che mostra ottimi potenziali è invece l'utilizzo di perovskiti 2D che hanno dimostrato una migliore stabilità ambientale¹²⁻¹⁴.

Le perovskiti ibride 2D possono essere considerate come uno strato di una perovskite 3D tagliato lungo una certa direzione cristallografica, tipicamente lungo i piani (100), (110) e (111)¹⁵. La stechiometria generale può essere indicata come $A_{n-1}A'B_nX_{3n+1}$ dove A è un piccolo catione A' è una lunga catena organica, B un metallo bivalente e X è un alogenuro. n invece, come mostrato in Figura 2, varia fra 1 ed infinito, dove i due estremi indicano rispettivamente una perovskite puramente 2D ed una perovskite puramente 3D¹⁶.

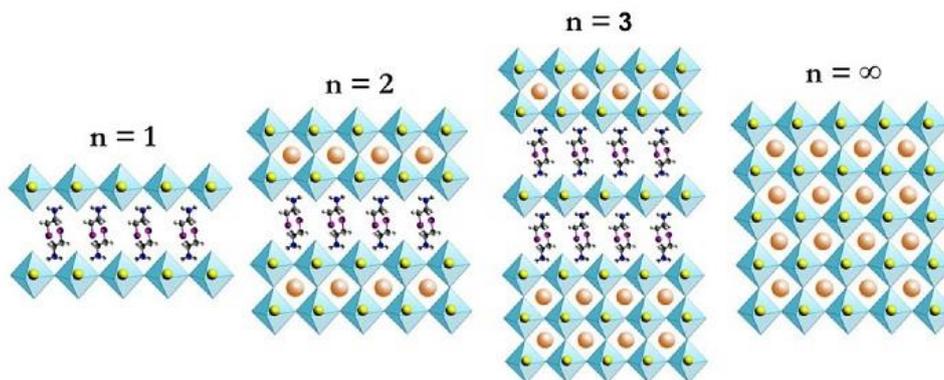


Figura 2: illustrazione schematica di una perovskite 2D⁶¹.

2.1.3 HOIPs chirali

In natura l'asimmetria molecolare si verifica a tutte le scale, spaziando da strutture organiche a quelle inorganiche con conseguenze importanti. Per questo motivo, i materiali organici e inorganici asimmetrici stanno guadagnando un interesse considerevole grazie alla possibilità di ottenere diverse proprietà chirali regolabili. Negli ultimi anni, le HOIPs chirali, nei quali i leganti organici chirali solitamente inducono la rottura della simmetria, stanno ricevendo un'attenzione crescente. Le loro emissioni polarizzate circolarmente senza la necessità di costosi ferromagneti o temperature estremamente basse sono caratteristiche attraenti per l'industria data la notevole riduzione dei costi.

Come si origini la chiralità molecolare sulla Terra è ancora oggetto di dibattito, con conseguenze importanti¹⁷. La chiralità è una proprietà di asimmetria e si riferisce al fenomeno in cui un sistema non può sovrapporsi alla sua immagine speculare e, pertanto, è distinguibile da essa. In tre dimensioni, ogni struttura che non possiede un piano di simmetria speculare (S_1), un centro di inversione di simmetria (S_2) o un asse di simmetria di rotoriflessione (S_n) è chirale. Una classificazione completa dei reticoli e dei gruppi spaziali chirali è riportata nello studio condotto da Long et al¹⁸. La rottura della simmetria dei piani di riflessione, dei centri di inversione o delle operazioni di rotoriflessione S_n comporta proprietà molto diverse delle immagini molecolari riflesse, chiamate enantiomeri. Questa semplice proprietà può essere sfruttata in molti settori della scienza, come la biologia, la spintronica, la comunicazione quantistica e la chiroptoelettronica, inclusi i fotodetector a luce polarizzata circolarmente^{19,20}.

Queste osservazioni hanno portato a un crescente interesse verso i materiali asimmetrici, perché offrono la possibilità di avere proprietà chirali regolabili su scala variabile. I materiali chirali possono infatti mostrare dicroismo circolare (CD)²¹, ferroelettricità²² e proprietà quantistiche²³. Tra la vasta gamma di materiali chirali, i materiali inorganici hanno recentemente mostrato interessanti proprietà luminescenti, elettriche e magnetiche, in particolare quando combinati con leganti organici chirali. In questo contesto, le HOIPs chirali sono strutture promettenti per applicazioni chiroptoelettroniche come display tridimensionali, bioencoding e tomografia²⁴. La sintesi di perovskiti utilizzando leganti chirali è stata prima dimostrata da Billing et al. nel 2003²⁵ quando ha riportato la sintesi del composto bis[(S)- β -fenilettilammonio] tribromo piombato(II) ([[(S)-C₆H₅C₂H₄NH₃][PbBr₃]). Le proprietà optoelettroniche delle perovskiti chirali non furono più esplorate fino a che non riemersero nel

2017 quando Ahn et al. pubblicarono il primo studio sulle proprietà chiroptiche del composto $(R\text{-MBA})_2\text{PbI}_4$, una perovskite ibrida chirale 2D, effettuando misure di dicroismo circolare²¹.

Ci sono due principali strategie di progettazione per ottenere perovskiti chirali, i leganti e l'ambiente. La strategia dei leganti sfrutta la distorsione chirale della perovskite indotta da molecole organiche chirali come leganti. La strategia dell'ambiente sfrutta la chiralità dell'ambiente in cui si forma la perovskite, come ad esempio l'utilizzo di un solvente chirale²⁶ o interazioni steriche sfavorevoli²⁷, per generare un arrangiamento elicoidale, indotto da strutture perovskite chirali distorte, tramite auto-assemblaggio o con una deposizione superficiale di una fonte chirale²⁸.

La maggior parte delle perovskiti chirali sintetizzate fino ad ora ha adottato la strategia dei leganti, in cui il trasferimento di chiralità è spesso generato tramite l'inclusione di un sostituente chirale²⁹. Ad oggi, la chiralità del centro stereogenico del legante con quattro sostituenti diversi di un carbonio quaternario è la fonte di asimmetria principale introdotta nelle HOIPs chirali. In Figura 3 sono riportate le principali molecole organiche utilizzate come leganti chirali per ottenere un trasferimento chirale dalla controparte organica a quella inorganica come ad esempio: α -metilbenzilammina (MBA), per la quale è stato utilizzato anche il sinonimo 1-fenilettilammina (α -PEA), o α -metilbenzilammonio (MBA^+), β -(metilfenetilammina) (MPEA), 1-(1-naftil)etilammonio (NEA^+), 1-(4-clorofenil)etilammonio (CMBA^+).

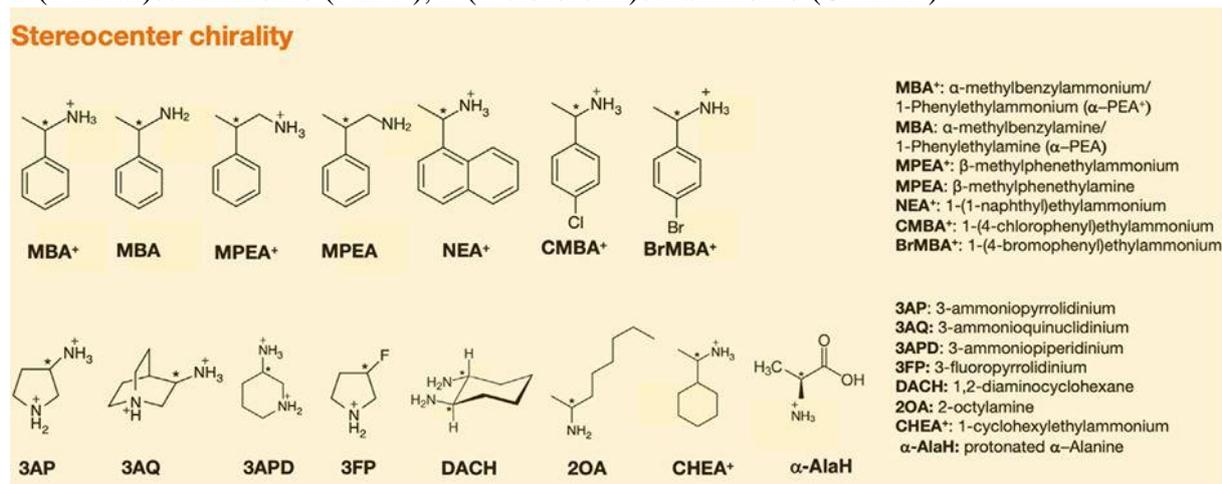


Figura 3: più comuni molecole chirali utilizzate nella sintesi di HOIPs chirali²⁸.

Recentemente, lo stato protonato dell' α -alanina incapsulata in una perovskite a base di piombo che coordina anioni bromuro o ioduro è stato il primo aminoacido utilizzato come legante organico³⁰. Tuttavia, la chiralità del centro stereogenico è spesso una fonte rigida di asimmetria, ostacolando una regolazione rapida ed efficiente di un segnale chiroptico.

La fonte ambientale è una fonte flessibile di trasferimento di chiralità, sebbene non sia stata ampiamente sfruttata. Sono stati utilizzati polimeri chirali³¹ o la chiralità supramolecolare di cationi di basi di Schiff achirali per indurre chiralità nella formazione di strutture 1D elicoidali di PbI_3 ³².

Generare chiralità attraverso rotazioni che portano alla chiralità assiale può essere una fonte interessante di trasferimento di chiralità³³; tuttavia, fino ad ora è stata per lo più inesplorata. Essa deriva dall'assenza di un arrangiamento coplanare di quattro gruppi di atomi su un asse chirale, dando luogo a piani molecolari torsionati. La rotazione limitata attorno a un legame singolo origina due enantiomeri con torsioni positive o negative. Esempi classici sono i bifenili

orto-sostituiti e i binaftanoli chirali. La chiralità assiale è una fonte flessibile per ottenere un trasferimento chirale poiché può essere reversibile sotto stimoli chimici o fotofisici. Ad esempio, l'irradiazione di luce polarizzata circolarmente (*"circularly polarized light"* CPL) può indurre una rotazione del legante chirale, modulando o invertendo la sua chiralità.

2.2 Luminescenza

La luminescenza è definita come l'emissione di luce da stati elettronici eccitati di un materiale generati da uno stimolo che può essere fisico o chimico. A seconda del tipo di stimolo ricevuto dal materiale si possono differenziare diversi tipi di luminescenza. Alcuni esempi comprendono la chemiluminescenza, la radioluminescenza, la termoluminescenza e la bioluminescenza. Gli stati eccitati possono essere generati dall'assorbimento da parte del materiale di una radiazione UV-Vis di energia opportuna, ovvero di energia uguale alla differenza energetica fra i due livelli coinvolti come mostrato in equazione (3), questo particolare tipo di luminescenza viene chiamata fotoluminescenza.

$$3): h\nu = \Delta E$$

La molecola eccitata dall'assorbimento della radiazione UV-Vis disperderà l'energia acquisita per tornare allo stato fondamentale tramite processi radiativi, non radiativi o una combinazione dei due. I possibili processi di diseccitazione dell'elettrone sono riassunti nel diagramma di Jablonski riportato in Figura 4. Per quanto riguarda i processi puramente non radiativi non si può parlare di luminescenza perché l'elettrone si rilassa restituendo al sistema l'energia acquisita sotto forma di energia termica e quindi senza emettere una radiazione luminosa. Il processo puramente radiativo si verifica quando l'elettrone che si trova al più basso livello vibrazionale dello stato elettronico eccitato torna allo stato fondamentale emettendo una radiazione elettromagnetica alla stessa lunghezza d'onda della radiazione che lo ha eccitato.

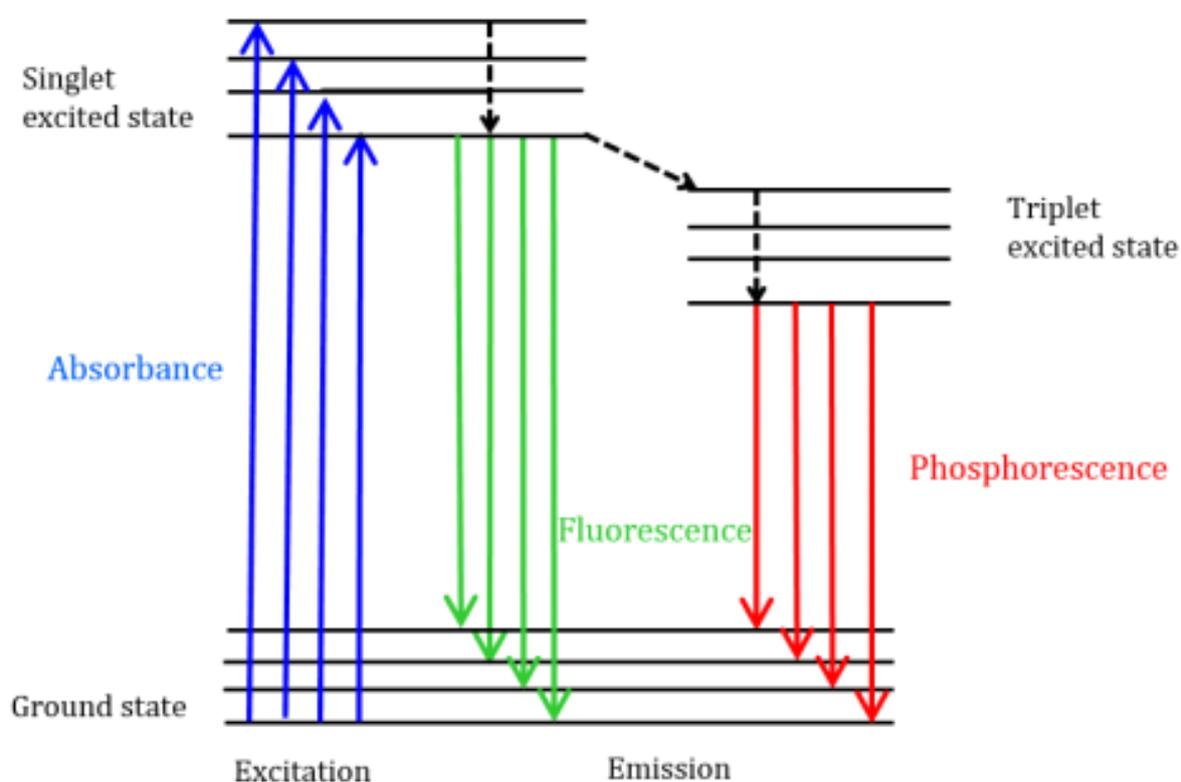


Figura 4: diagramma di Jablonski dove i livelli energetici sono rappresentati dalle linee orizzontali, le transizioni radiative dalle linee verticali e quelle non radiative dalle linee tratteggiate.

Se l'elettrone dopo essere stato eccitato si trova su di un livello vibrazionale dello stato eccitato che non è quello a più bassa energia esso dissiperà parte della sua energia vibrazionale, tramite processi non radiativi, fino ad arrivare al livello vibrazionale a più bassa energia dello stato eccitato per poi tornare allo stato fondamentale emettendo una radiazione luminosa. Questo fenomeno dà luogo a quello che viene chiamato Stokes shift. Infatti, essendo che l'elettrone ha perso parte della sua energia prima di emettere la radiazione risultante avrà energia minore rispetto a quella eccitante e quindi una lunghezza d'onda maggiore ed un colore spostato verso il rosso. Questo fenomeno prende il nome di fluorescenza (indicato in verde) ed è un processo piuttosto rapido ed avviene in una finestra di tempo dell'ordine dei 10^{-12} s.

Un altro dei processi possibili è quello della conversione intersistema, dove l'elettrone transisce da uno stato eccitato di singoletto ad uno eccitato di tripletto. Questa transizione avviene con un'inversione dello stato di spin e quindi si verifica con velocità nell'ordine di grandezza dei 10^{-9} - 10^{-7} s. Queste transizioni sono permesse in presenza di atomi pesanti (ad esempio il Br) grazie al meccanismo di interazione spin-orbita. Una volta che l'elettrone si trova sullo stato eccitato di tripletto anch'esso dissiperà energia fino a trovarsi sul livello vibrazionale più basso dello stato di tripletto eccitato; quindi, tornerà allo stato fondamentale emettendo una radiazione luminosa a minor energia di quella che lo ha eccitato. Questo fenomeno è molto lento, nell'ordine dei 10^{-3} - 10^2 s, perché proibito dalla seconda regola di selezione e prende il nome di fosforescenza (indicato in rosso).

2.2.1 Modello a bande

I fenomeni descritti nel paragrafo precedente sono tipici dell'emissione molecolare. Quando si tratta con solidi cristallini occorre introdurre il modello a bande.

Quando più atomi si legano per formare una molecola abbiamo una situazione dove N orbitali atomici (AO) si combinano a formare N orbitali molecolari (MO), di tutti i MO formati quelli più importanti per le caratteristiche chimiche fisiche della molecola sono l'orbitale molecolare occupato a più alta energia (chiamato HOMO acronimo dell'espressione inglese "*Highest Occupied Molecular Orbital*") e quello non occupato a più bassa energia (chiamato LUMO acronimo dell'espressione inglese "*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*"). Infatti, è proprio la differenza energetica fra HOMO e LUMO a determinare buona parte delle proprietà chimiche fisiche della molecola.

Quando si passa da una singola molecola ad un reticolo cristallino potenzialmente infinito, spesso riferito come bulk, e quindi quando il numero di MO aumenta drasticamente, si verifica un fenomeno dove la differenza di energia fra HOMO e LUMO diminuisce in modo asintotico fino al raggiungimento di un plateau; raggiunto il quale l'espandersi del reticolo e quindi l'aumento dei MO che ne fanno parte non ha più influenza sulla separazione energetica fra HOMO e LUMO. Una schematica rappresentazione del fenomeno appena descritto è mostrata in Figura 5. Un'altra importante conseguenza è che i MO a più bassa energia del HOMO (ed analogamente quelli a più alta energia del LUMO), all'aumentare del loro numero diminuiscono progressivamente le loro differenze energetiche fino a formare una banda quasi continua (ΔE fra questi livelli significativamente meno di $k_B T$ a temperatura ambiente). La banda di livelli energetici inferiori al HOMO prende il nome di banda di valenza (VB), mentre quella di livelli

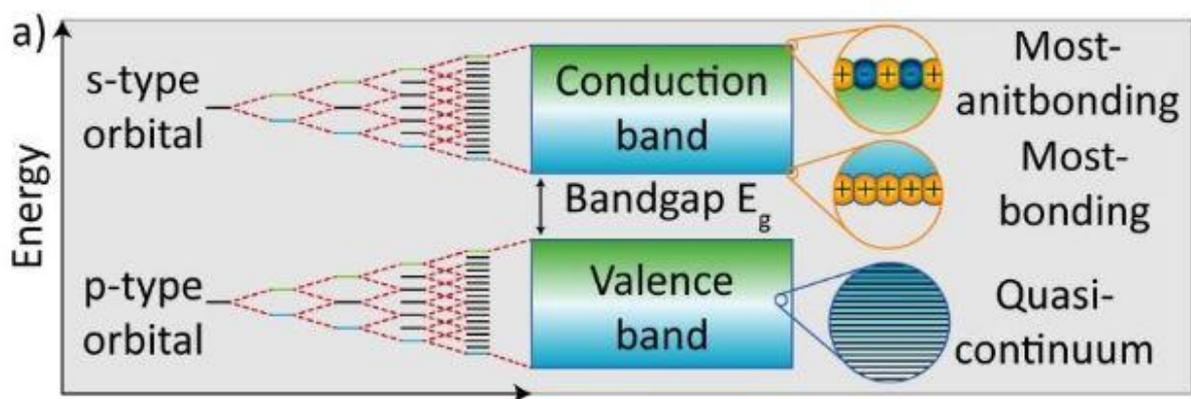


Figura 5: schematica rappresentazione della formazione della banda di valenza e di conduzione all'aumentare degli orbitali coinvolti⁶².

energetici superiori al LUMO è chiamata banda di conduzione (CB) e la differenza energetica fra il minimo della banda di conduzione ed il massimo della banda di valenza è conosciuta come *band gap* (E_g).

Sebbene non rilevante a questo lavoro di tesi, vale la pena citare anche un'altra importante conseguenza di questo fenomeno che ha luogo nella nanoscala. Infatti, quando la particella è ancora sufficientemente piccola, di dimensioni appunto nanometriche, l'ampiezza del band gap diventa funzione della dimensione della particella. Ne consegue che si possono regolare le proprietà del materiale andando a modificare le sue dimensioni. In particolare, andando a diminuire le dimensioni della particella si aumenta il band gap ed il conseguente effetto sulla luminescenza del materiale è uno spostamento a lunghezze d'onda minori della radiazione emessa conosciuto anche come effetto ipsocromico o blu-shift. Questo legame fra la dimensione della particella e la sua influenza sul band gap è noto come confinamento quantico.

A seconda dell'entità del suo band gap un materiale può essere inquadrato come isolante, semiconduttore o conduttore (Figura 6).

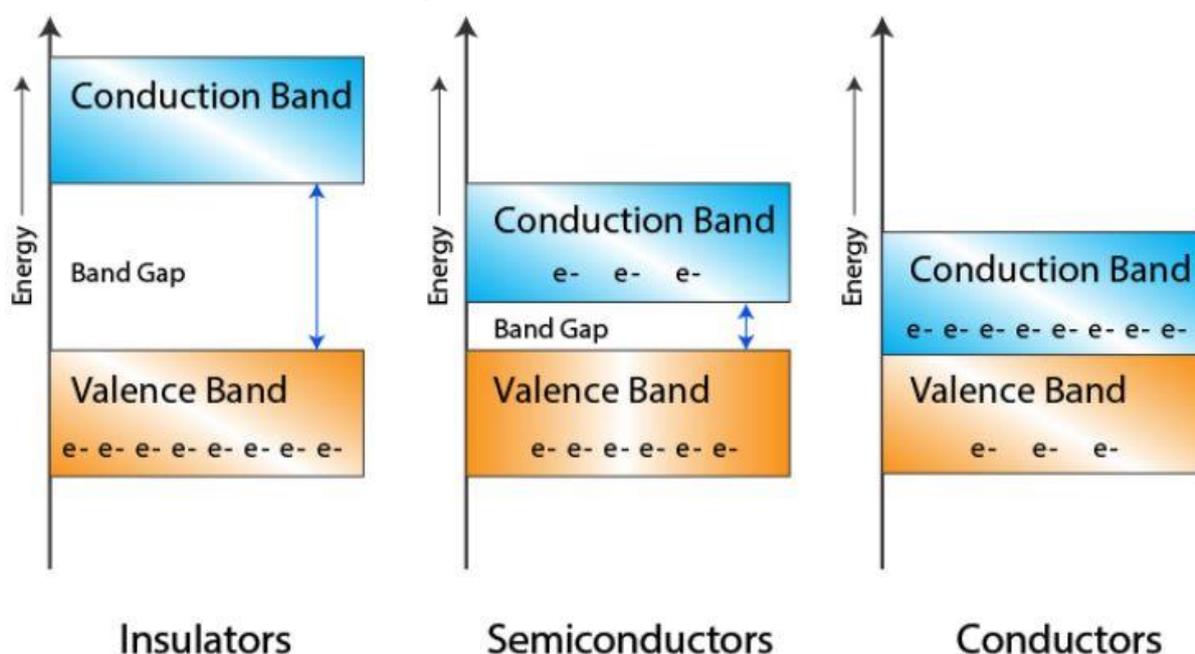


Figura 6: schematica rappresentazione della differenza fra materiale isolante, semiconduttore e conduttore.⁶³

In un materiale isolante il band gap è molto alto, maggiore di 4eV, di conseguenza la CB è completamente spopolata di elettroni.

Il caso opposto è quello di un materiale conduttore dove la VB e la CB sono parzialmente sovrapposte conseguentemente anche ad una temperatura di 0K gli elettroni sono liberi di raggiungere la CB che risulta quindi parzialmente occupata.

Il materiale semiconduttore, come le HOIPs oggetto di studio di questo lavoro, rappresentano una situazione intermedia rispetto a quelle appena descritte. In questo tipo di materiali, infatti, il valore del band gap è dello stesso ordine di grandezza dell'energia della luce visibile ed è quindi possibile la promozione di un elettrone dalla VB alla CB in seguito all'assorbimento di un fotone. La promozione di un elettrone alla CB lascia una lacuna di carica positiva nella VB. Questa coppia elettrone lacuna prende il nome di eccitone. Questo assorbimento di un fotone da parte del semiconduttore e la susseguente generazione dell'eccitone può avvenire solo se l'elettrone e la lacuna che si formano hanno quantità di moto uguali in modulo ed opposte in segno. Questa restrizione è una conseguenza del principio di conservazione della quantità di moto. Poiché un fotone ha massa nulla e quindi quantità di moto quasi nulla, l'eccitone risultante dalla sua annichilazione deve avere una quantità di moto altrettanto trascurabile. Ciò impone limiti precisi alla quantità di moto di elettroni e lacune. Un semiconduttore che segue questo meccanismo viene definito a *band gap diretto*. In caso contrario l'elettrone può essere eccitato e diseccitato solo dall'interazione fra un fotone ed un fonone, una quasiparticella che descrive un quanto di vibrazione in un reticolo cristallino rigido. Un semiconduttore con questo tipo di interazione viene quindi definito a *band gap indiretto* e dato che la probabilità di questa tripla interazione è molto più bassa rispetto a quella che si verifica in un materiale a band gap diretto la foto eccitazione ne risulta sfavorita con una conseguente emissione più debole e lenta.

Le perovskiti a base di alogenuri di piombo sono notoriamente materiali a band gap diretto³⁴.

Una volta generato l'eccitone interagisce attraverso forze Coulombiane ed è responsabile del trasporto di carica all'interno del materiale sotto l'effetto di un campo elettrico. La lacuna e l'elettrone sono infatti liberi di muoversi nelle rispettive bande e tendono, dopo aver dissipato energia tramite processi non radiativi, a ricombinare cedendo energia pari al band gap sotto forma di una radiazione luminosa dell'opportuna lunghezza d'onda.

A differenza dei reticoli ideali quelli reali non sono privi di imperfezioni come impurezze e vacanze reticolari. Questi difetti reticolari possono generare degli orbitali molecolari che possono cadere al disotto della CB e al disopra della VB e vengono chiamati *stati trappola* per la loro capacità di intercettare l'eccitone e farlo ricombinare in maniera non radiativa tramite, ad esempio, la dispersione di calore. Un utile schema dei processi sopra descritti è mostrato in Figura 7.

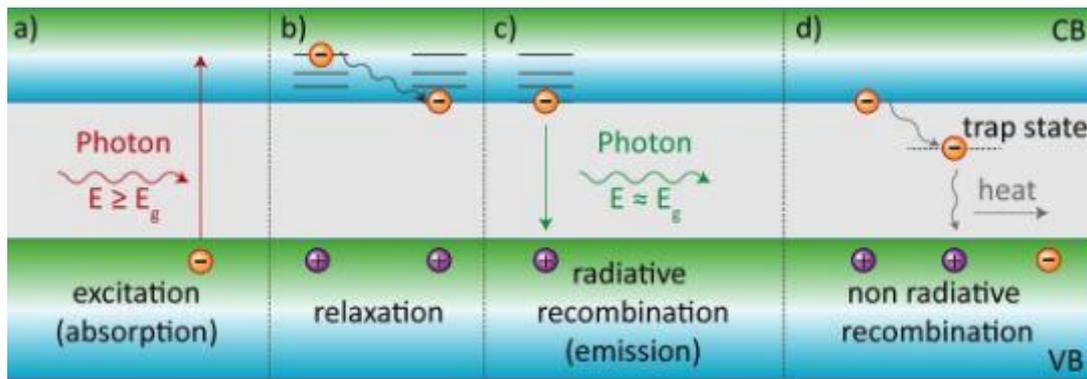


Figura 7: Interazione di un semiconduttore a band gap diretto con un fotone. a) assorbimento del fotone; b) rilassamento dell'elettrone tramite processi non radiativi; c) ricombinazione radiativa con emissione di un fotone; d) ricombinazione non radiativa.⁶²

2.2.2 Band gap nelle perovskiti a base di alogenuri di piombo

Come descritto nel capitolo 2.1 la struttura delle perovskiti a base di alogenuro di piombo è formata da un network di ottaedri $[PbX_6]^{4-}$ connessi per vertici dove il catione A^+ risiede negli spazi interstiziali. Il band gap di questi materiali è quindi generato dalla combinazione lineare degli orbitali 6s e 6p del piombo con gli orbitali p degli alogeni che lo circondano come mostrato in Figura 8.

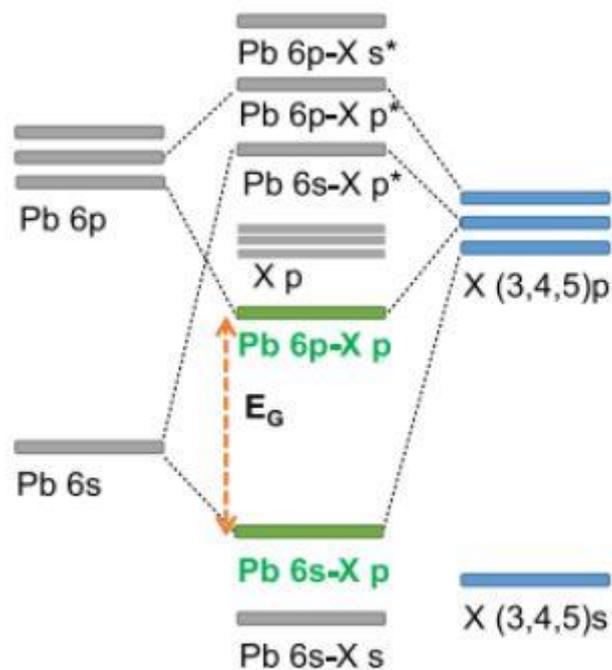


Figura 8: combinazione lineare degli orbitali atomici del Pb e dell'alogeno con formazione degli orbitali molecolari.⁶⁴

Risulta evidente come la variazione dell'alogeno possa quindi influenzare l'ampiezza del band gap, ma meno ovvio è invece il ruolo del catione A^+ che non partecipa direttamente all'ibridazione degli orbitali. Sono quindi approfondite le influenze che la variazione rispettivamente dell'alogeno, del catione B^{2+} e del catione A^+ hanno sul band gap del materiale.

Come detto precedentemente, gli orbitali atomici dell'alogeno partecipano direttamente alla formazione del band gap e quindi una variazione della loro natura ha un impatto diretto sulla sua ampiezza (Figura 9a). In particolare, al diminuire del numero atomico e quindi al diminuire del numero quantico principale degli orbitali atomici coinvolti nella formazione degli orbitali molecolari si nota come la VB si sposta ad energia minori mentre la CB si sposta ad energie maggiori con un conseguente aumento del band gap nell'ordine di $E_{gI} < E_{gBr} < E_{gCl}$.

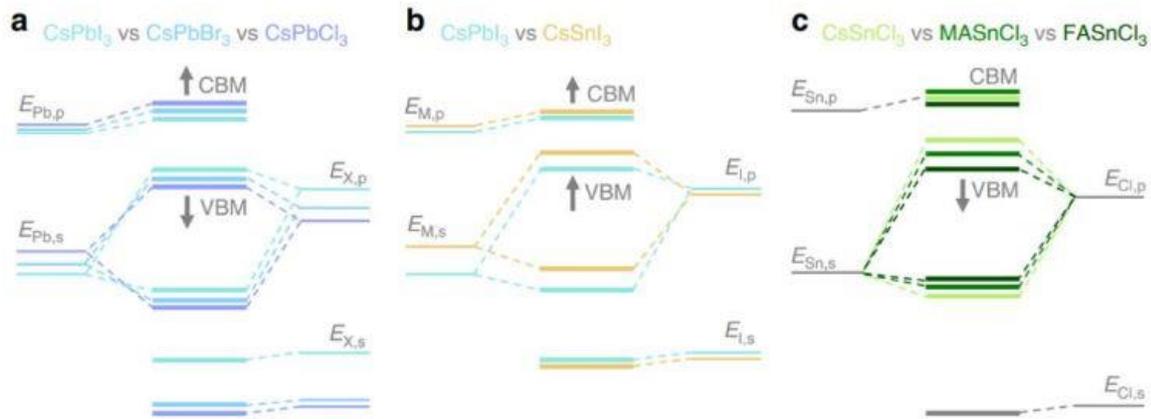
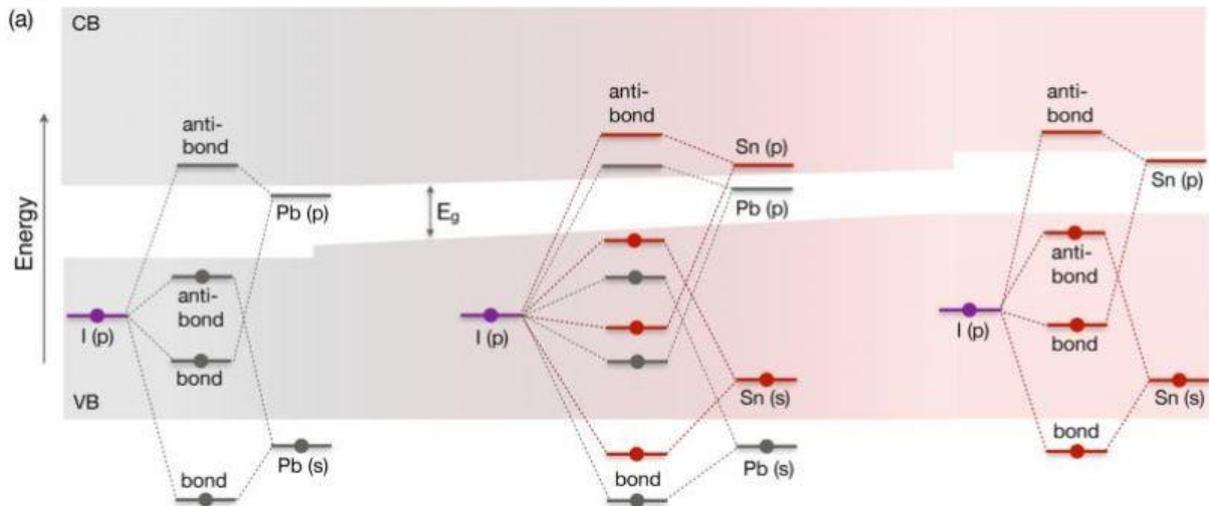


Figura 9: Variazione del band gap di una perovskite al variare di a) l'alogeno X- b) il catione B^{2+} c) il catione A^+ .⁶⁵

Come per gli alogeni anche il Pb partecipa alla formazione del band gap in qualità di catione B^{2+} ed anche una sua parziale sostituzione ha effetti diretti sull'ampiezza del band gap (Figura 9b e Figura 10). Lo ione Pb^{2+} ha raggio atomico di 0,98 Å e tipicamente viene sostituito con lo ione Sn^{2+} con conseguente riduzione del band gap. Lo ione Sn^{2+} presenta però alcuni problemi di stabilità visto che data la sua grande reattività tende ad ossidare a Sn^{4+} che ne modifica il raggio ionico e crea uno scompenso di carica per cui la perovskite implode. Pertanto, in questo lavoro di tesi si è scelto di utilizzare lo ione isovalente Mn^{2+} che presenta una buona stabilità, un raggio atomico molto simile pari a 0,97 Å e rappresenta un'alternativa meno tossica del Pb^{2+} .



35

Figura 10: effetto di una progressiva sostituzione di Pb con Sn in una perovskite di tipo $APbI_3$.⁶⁶

Infine, il ruolo del catione A^+ sul band gap del materiale non è da sottovalutare. Infatti, pur non prendendo parte direttamente alla formazione di quest'ultimo il catione A^+ ha comunque una notevole influenza data però non tanto dalla sua natura chimica quanto piuttosto dalla sua dimensione. Come anticipato precedentemente il catione A^+ risiede negli spazi interstiziali del reticolo cristallino della perovskite e se ha dimensioni sufficientemente elevate può andare a distorcere il reticolo. Questa perturbazione della geometria del reticolo si riflette a cascata sugli orbitali e sulla formazione delle bande. Una schematica rappresentazione è riportata in Figura 11.

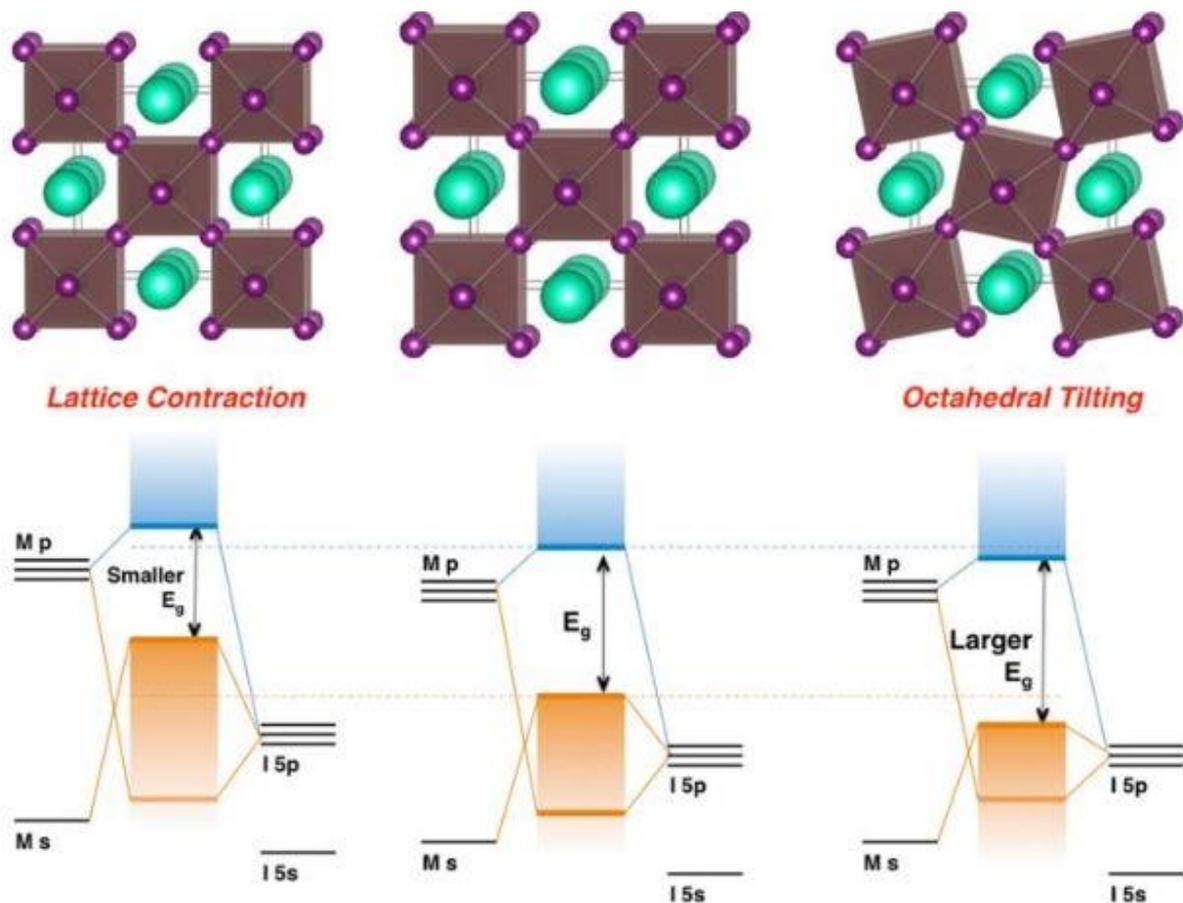


Figura 11: effetti della distorsione del reticolo sul band gap a causa del catione A^+ .⁶⁷

2.2.3 Il manganese come dopante nelle perovskiti

Il manganese è spesso utilizzato come dopante nelle perovskiti per migliorare le loro proprietà ottiche come, ad esempio, la resa quantica (“*photoluminescence quantum yield*”, PLQY) o per introdurre un largo Stokes shifts che è una caratteristica molto ricercata per le applicazioni in celle solari ed ha come conseguenza lo spostamento verso il rosso dell'emissione di questi materiali.^{36,37} Lo ione Mn^{2+} , essendo isovalente e di raggio comparabile, sostituisce lo ione Pb^{2+} nel reticolo della perovskite³⁸. Dove, in materiali con un band gap di almeno 2.1 eV come le $CsPbCl_3$ o le $CsPbBr_3$ ³⁹, può essere eccitato tramite processi di trasferimento di energia (“*Energy Transfer*”, ET) dal suo stato fondamentale $^6A_{1g}$ allo stato

eccitato ${}^4T_{1g}{}^{39,40}$ dando vita alla tipica emissione del manganese a 590 nm causata dalla transizione ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^6A_{1g}{}^{41-43}$.

È importante notare che la transizione ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ è spin proibita, conseguentemente il suo coefficiente di estinzione molare è molto piccolo ($\sim 1 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Questo risulta in un largo Stoke shift fra l'assorbimento del materiale e l'emissione da parte del Mn^{2+} ⁴⁴.

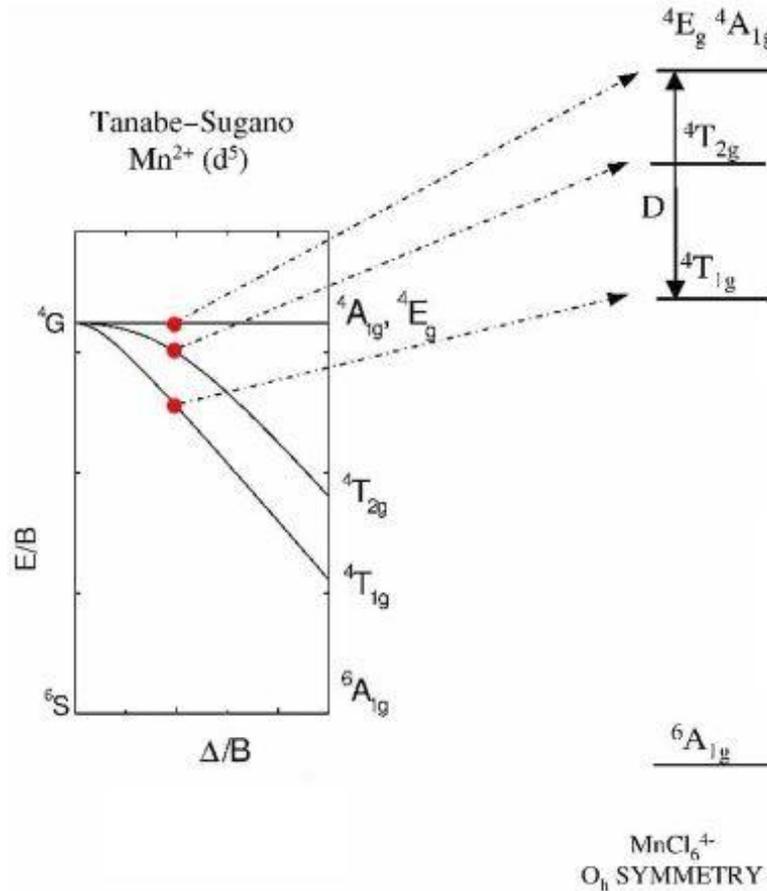


Figura 12: Diagramma di Tanabe-Sugano semplificato per lo ione Mn^{2+} (d^5) con parametri di Racah utilizzati pari a $B = 0.093 \text{ eV}$ e $C = 0.373 \text{ eV}$ ($C/B = 4.0$).⁶⁸

Questa emissione rossa è tipica per l'appunto del manganese coordinato ottaedricamente ma in letteratura è riportata anche la possibilità di avere un'emissione verde da parte del manganese se coordinato tetraedicamente^{35,45}. Le transizioni energetiche del manganese tetraedrico sono riportate in Figura 13.

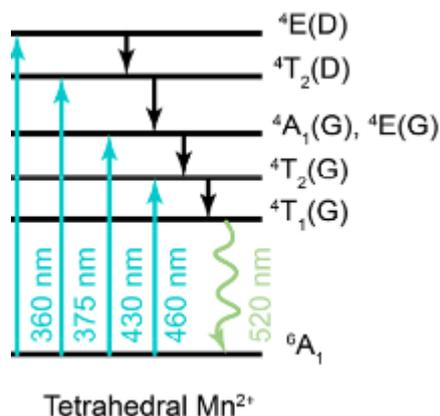


Figura 13: Transizioni energetiche per il manganese coordinato tetraedicamente.⁵⁵

Infine, vale la pena di spendere due parole in più sui meccanismi di energy transfer. Questi meccanismi possono essere di tipo radiativo e non radiativo. Il processo di tipo radiativo prevede che vi sia un trasferimento dell'emissione da una specie donatrice D ad una specie accettrice A. Perché ciò avvenga è necessario che la specie D, che assorbe la radiazione eccitante, abbia uno spettro di emissione che si sovrapponga allo spettro di assorbimento di A eccitandolo quindi per la sua successiva emissione.

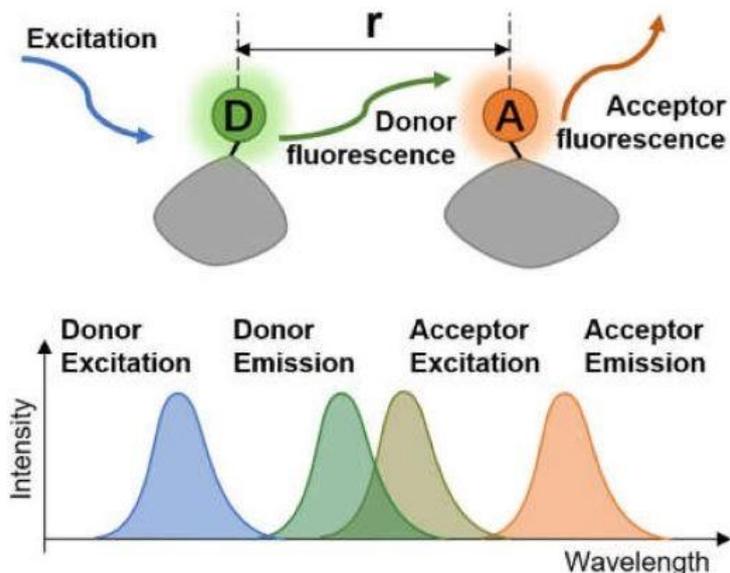


Figura 14: Schematica rappresentazione di un processo energy-transfer radiativo.⁶⁹

È possibile, però, anche trasferimento senza alcuna emissione, ovvero attraverso un meccanismo non radiativo. Sono tipicamente indentificati due processi, chiamati Förster resonance energy transfer (FRET) e Dexter energy transfer.

Nel processo FRET, proposto per la prima volta dal chimico-fisico Theodor Förster nel 1948⁴⁶, il trasferimento di energia avviene dalla specie D eccitata alla specie A attraverso un accoppiamento dipolo-dipolo. Affinché questo processo avvenga è critica la vicinanza delle due specie perché, come riportato nell'equazione (4), l'efficienza del trasferimento di energia è inversamente proporzionale alla sesta potenza della distanza fra le due specie.

$$4) E = \frac{1}{1 + (r/R_0)^6}$$

Dove:

- E è l'efficienza del trasferimento energetico;
- r è la distanza fra i centri di massa della specie donatrice D e quella accettrice A;
- R_0 , detta distanza di Förster, è la distanza a cui l'efficienza del trasferimento energetico è del 50%

Il processo Dexter prevede, invece, il trasferimento di un elettrone dallo stato eccitato di D a quello eccitato di A. Questo richiede una sovrapposizione fra le funzioni d'onda delle due specie che devono essere quindi molto vicine fra loro. In equazione (5) è riportata la costante del trasferimento di energia di Dexter k_{ET} :

$$5) k_{ET} = KJ' \exp\left[-\frac{2r}{L}\right]$$

Dove:

- K è una costante determinata sperimentalmente;
- J' è l'integrale normalizzato della sovrapposizione spettrale;
- r è la distanza fra la specie donatrice D e quella accettrice A;
- L è la somma dei raggi di Van der Waals di A e D

Il FRET è il meccanismo più diffuso quando sono coinvolti metalli. Il Dexter è, invece, più diffuso in molecole organiche e permette di avere emissione dagli stati di tripletto.

3. Materiali e metodi

3.1 Reagentario

- Ossido di piombo(II) in polvere (PbO, 99.999%, Aldrich)
- Carbonato di manganese(II) in polvere ($\text{MnCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Carlo Erba)
- Acido Bromico (HBr, 48%, Sigma-Aldrich)
- Dietil etere ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$, >99.5%, Sigma-Aldrich)
- N,N-Dimetilformammide (DMF, 99%, Alfa Aesar)
- (R)-limonene (R-lim, 96%, Thermo Fischer)
- (S)-limonene (S-lim, 96%, Thermo Fischer)
- 1(S)- α -pinene (S- α -pin, > 97%, Sigma Aldrich)
- 1(S)- β -pinene (S- β -pin, 99%, Sigma Aldrich)
- Acetato di piombo(II) triidrato ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99.995%, Thermo Fischer)
- Bromuro di piombo(II) in polvere (PbBr_2 , > 99%, Merck)
- Acetato di manganese(II) ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 99%, Alfa Aesar)
- R-feniletilammina (R-MBA, > 99%, Thermo Fischer)
- S-feniletilammina (S-MBA, > 99%, Thermo Fischer)

3.2 Tecniche di caratterizzazione

Vengono di seguito riportate le tecniche di caratterizzazione impiegate durante il lavoro di tesi. Per ognuna di esse sono stati brevemente descritti il funzionamento generale della strumentazione e le informazioni ricavabili dal loro utilizzo.

3.2.1 Diffrazione a Raggi X (XRD)

La diffrazione a raggi X è una tecnica non distruttiva e versatile che permette di indagare la struttura e le fasi cristalline del campione in esame sfruttando l'interazione di quest'ultimo con un fascio di raggi X incidenti. Infatti, questa tecnica si basa sullo sfruttamento del fenomeno fisico della diffrazione, che si manifesta quando un raggio X interagisce con una struttura cristallina periodica, le cui distanze interplanari sono dello stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda della radiazione incidente. Questa interazione produce un segnale osservabile dal rivelatore solo quando i raggi diffratti provenienti da piani adiacenti si sommano costruttivamente tra loro ed affinché ci sia interferenza costruttiva la differenza di cammino ottico fra i raggi diffratti deve essere un numero intero di lunghezze d'onda. Sfruttando questa relazione è quindi possibile calcolare la distanza fra i piani cristallini ($d_{h,k,l}$) con la legge di Bragg mostrata nell'equazione (6).

$$6): 2d_{h,k,l} \sin\theta = n\lambda$$

dove:

- $d_{h,k,l}$ = distanza tra i piani cristallini appartenenti alla famiglia {h, k, l} [nm]

- h, k, l = indici di Miller che identificano una precisa famiglia di piani reticolari
- θ = angolo di diffrazione del raggio incidente rispetto alla famiglia di piani considerata
- $2 d_{h,k,l} \sin \theta$ = differenza di cammino ottico
- n = numero intero
- λ = lunghezza d'onda del raggio incidente [nm]

Lo strumento utilizzato per queste analisi è detto diffrattometro a raggi X ed è costituito da una sorgente, un monocromatore, una cella portacampione e un detector. La sorgente è posta sottovuoto ed è detta tubo di raggi X: è costituita da un anodo metallico (spesso in rame), che produce raggi X in seguito al bombardamento di elettroni provenienti da un catodo in tungsteno. I raggi X così prodotti escono dal tubo attraverso finestre di un materiale con elevata trasmittanza in questa regione spettrale (tipicamente berillio) e raggiungono il campione. Il campione è situato in un alloggiamento allineato con le finestre del tubo di raggi X. Al fine di collimare al meglio il fascio di fotoni, fra il tubo e il campione sono poste una serie di fenditure. Da quest'ultime, i raggi diffratti dal campione raggiungono il rivelatore. Durante la misura è necessario far interagire il campione e i fotoni ad angoli diversi (θ). Ciò è possibile tenendo fissi alcuni elementi del diffrattometro e facendone ruotare altri su un cerchio centrato sul campione (cerchio diffrattometrico). È possibile lavorare in diverse modalità, in base a quali elementi sono fissi e a quali sono rotanti: nella modalità $\theta:\theta$, il tubo a raggi X varia la sua posizione di θ , l'alloggiamento del campione è fisso e il rivelatore varia di θ ; nella modalità $\theta:2\theta$ il tubo a raggi X rimane fisso, l'alloggiamento del campione varia di θ e il rivelatore di 2θ .

Ciò che si ottiene al termine dell'analisi è un grafico chiamato diffrattogramma, mostrato in Figura 15, che riporta sulle ascisse l'angolo 2θ (espresso in gradi, °) e sulle ordinate l'intensità del segnale (espressa in conteggi). Dalla posizione e dalla forma dei segnali di un diffrattogramma è possibile ottenere diverse informazioni.

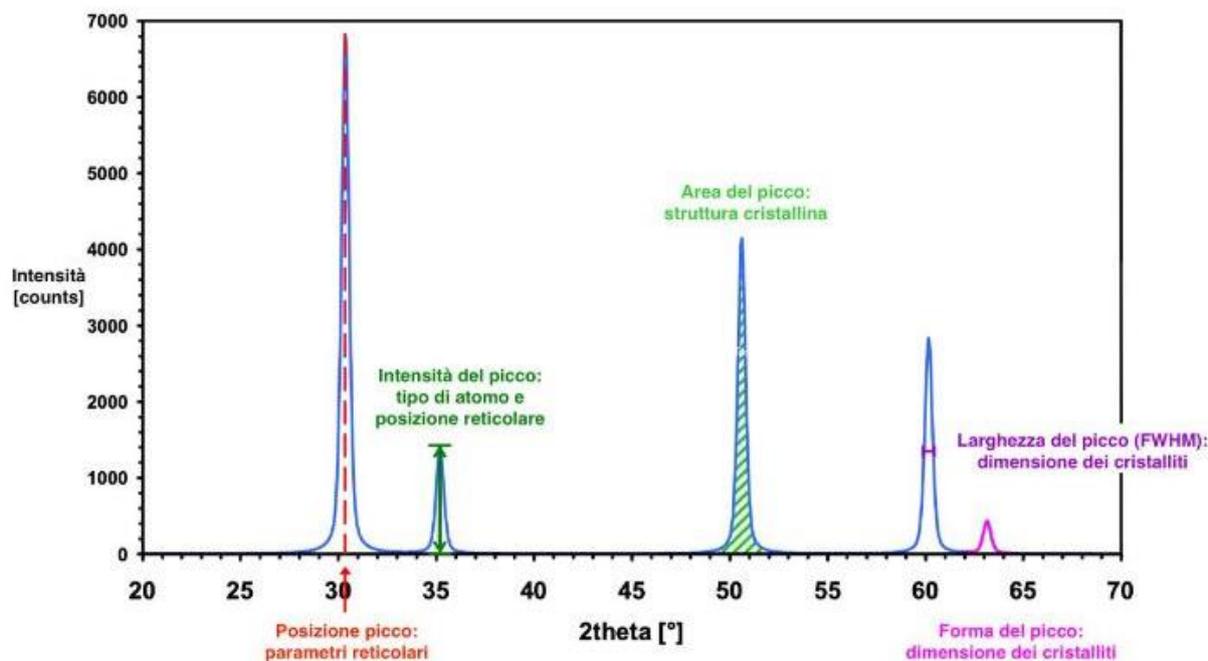


Figura 15: Rappresentazione di un generico diffrattogramma dove sono evidenziate le informazioni ricavabili.⁷⁰

In primo luogo, consideriamo le posizioni dei picchi; questi dipendono solo dalla geometria della cella unitaria e da essi si ottengono informazioni sui parametri della cella e sul gruppo

spaziale. Questo perché l'angolo 2θ di un picco di diffrazione è correlato alla distanza interplanare $d_{h,k,l}$ di una famiglia di piani reticolari attraverso la legge di Bragg. Dopodiché, si considera le intensità relative dei picchi. Queste dipendono dal tipo e dalla posizione degli atomi all'interno della cella unitaria, oltre che da altri fattori, quali lo spostamento termico e i fattori di occupazione. Le intensità sono anche proporzionali alla quantità di materiale nel campione, consentendo analisi non solo qualitative, ma anche quantitative delle miscele. Infine, si può ricavare la distribuzione dell'intensità rispetto alla posizione teorica del picco di diffrazione (forma del profilo del picco). In particolare, l'ampiezza del picco a metà altezza ("full width at half maximum", FWHM) dipende sia dagli effetti strumentali che dalle caratteristiche intrinseche del campione (dimensione dei cristalli e deformazione reticolare).

Durante questo lavoro di tesi è stato impiegato il diffrattometro di tipo Bragg-Brentano Rigaku MiniFlex 600, Figura 16, usando una sorgente di raggi X con $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ($K\alpha$ del Cu) e in modalità $\theta:2\theta$. Le misure sono state condotte nel range $5^\circ - 70^\circ$ a una velocità $7^\circ/\text{min}$ e uno step di $0,01^\circ$.

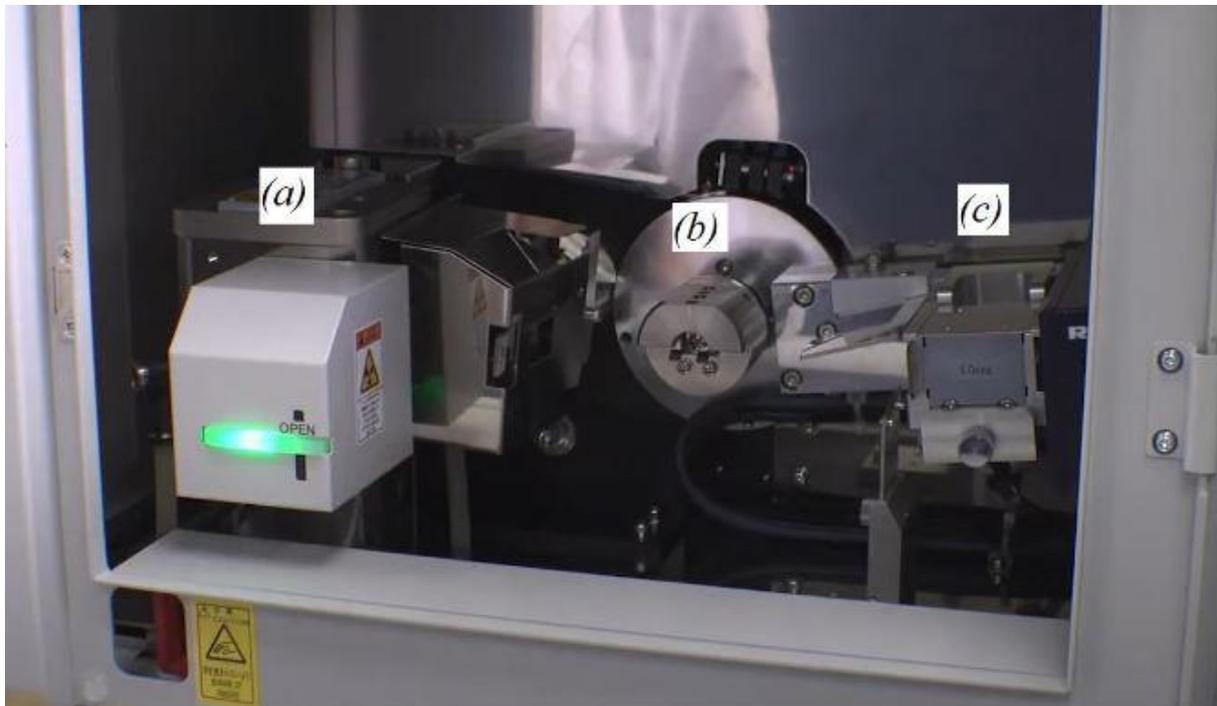


Figura 16: Fotogramma tratto da un video promozionale dello strumento utilizzato dove sono evidenziati: (a) tubo a raggi X, (b) alloggiamento per il campione, (c) detector.¹¹

Per l'inserimento del campione nello strumento è stato possibile utilizzare un wafer di silicio monocristallino supportato da un portacampione con otto postazioni per analisi sequenziali automatizzate. Per alcuni campioni particolarmente sensibili all'umidità dell'aria è stato necessario effettuare analisi sotto atmosfera inerte e conseguentemente è stato necessario adoperare un portacampione idoneo, mostrato in Figura 17. Esso è composto da due parti, un portacampione in acciaio (Figura 17a) ed una camera per il mantenimento dell'atmosfera inerte che viene avvitata sopra il portacampione. Questa camera ha una finestra, come mostrato in Figura 17b, di Kapton®, un materiale polimerico trasparente ai raggi X.

I campioni analizzati durante questo lavoro di tesi erano tutti polveri. La preparazione del campione ha quindi previsto la macinazione a mano su mortaio di agata dei cristalli ottenuti dal processo di sintesi e il susseguente impaccamento sul wafer di silicio monocristallino delle

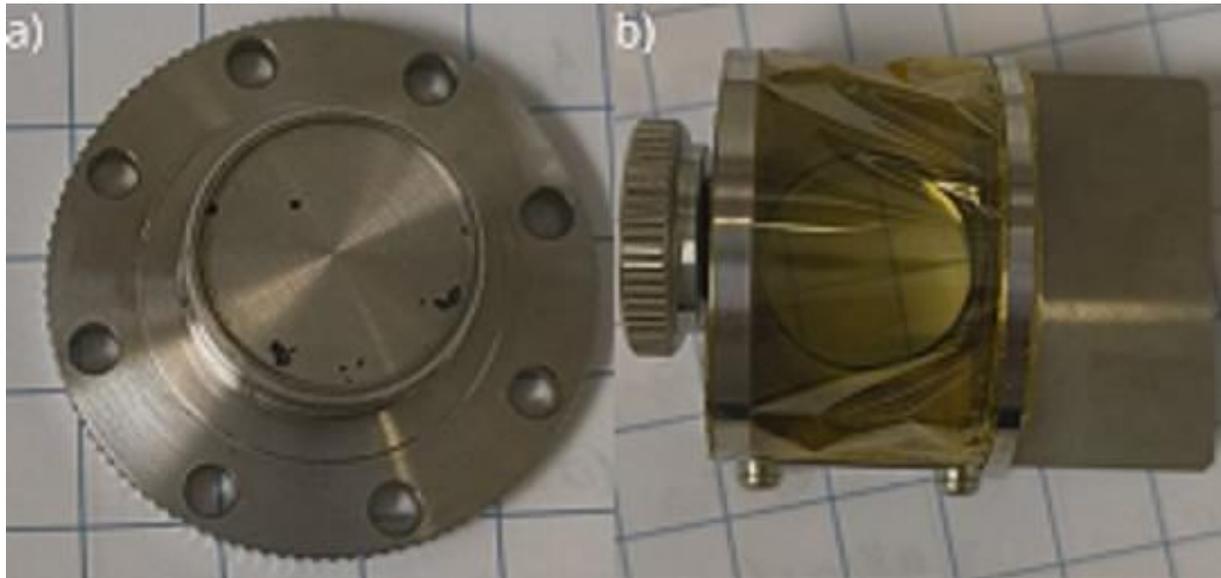


Figura 17: Porta campione per analisi XRD sotto atmosfera inerte. a) portacampione in acciaio b) camera con finestra in kapton.

polveri così ottenute. Per i campioni analizzati sotto atmosfera inerte queste operazioni sono state effettuate in glovebox.

3.2.2 Spettroscopia di Fotoluminescenza (PL/PLE)

La spettroscopia di fluorescenza o fotoluminescenza è una tecnica spettroscopica che misura l'emissione di un campione eccitato da un sorgente luminosa esterna. I principi spettroscopici su cui si basa questa tecnica sono stati approfonditi nel [capitolo 2.2](#) e lo strumento utilizzato per queste analisi è lo spettrofluorimetro di cui uno schema a blocchi è presentato in Figura 18.

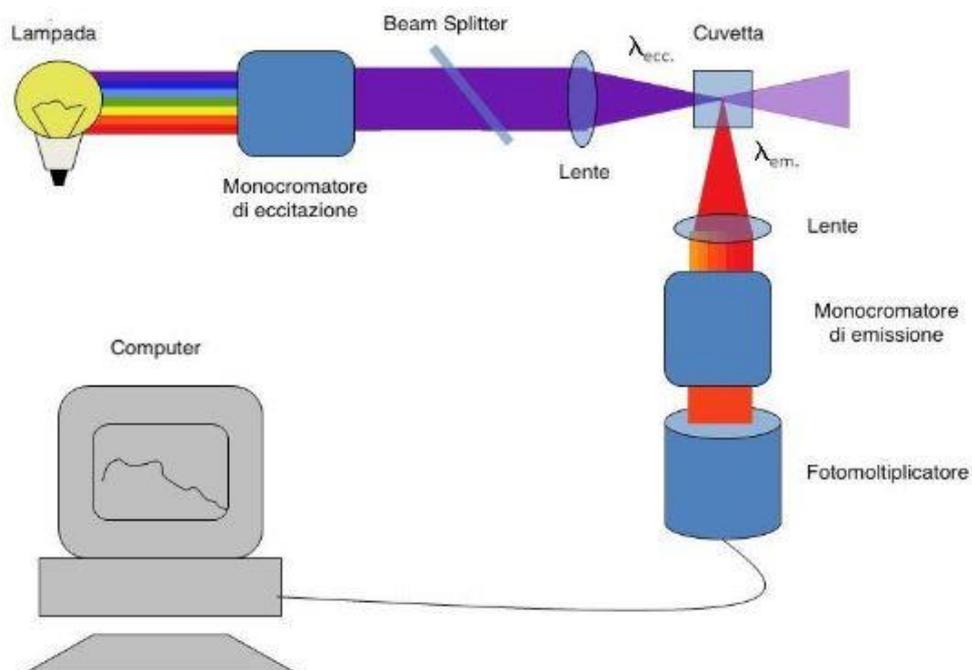


Figura 18: Schema a blocchi di un generico spettrofluorimetro.^{III}

La sorgente luminosa è tipicamente una lampada allo xenon o una coppia di lampade una al deuterio e una al tungsteno. La luce emessa viene focalizzata su un primo monocromatore, detto monocromatore primario o di eccitazione, che ha il ruolo di restringere lo spettro della lampada in uno stretto intervallo di lunghezze d'onda di eccitazione. Il fascio attraversa quindi la fenditura d'eccitazione che regola l'intensità del fascio spettrale: più è aperta la fenditura, più intensa è la luce, ma più ampi sono gli spettri. Il fascio raggiunge quindi il campione e lo eccita. Quest'ultimo a sua volta emetterà e la sua radiazione verrà convogliata verso il monocromatore secondario, o di emissione, e la corrispondente fenditura, i quali scansionano la lunghezza d'onda e l'intensità del fascio emesso.

Per evitare di raccogliere la luce trasmessa dal campione, tale sistema è posto a 90° rispetto al fascio di luce. La lunghezza d'onda selezionata viene inviata al fotomoltiplicatore collegato ad un rivelatore, che produce un segnale amplificato, proporzionale al flusso di fotoni incidente. Il segnale viene quindi elaborato da un opportuno software che fornisce lo spettro come output. Lo strumento può operare in due differenti modalità: di emissione (PL) o di eccitazione (PLE). Nella prima, lo strumento mantiene fisso il monocromatore d'eccitazione, eccitando il campione con una lunghezza d'onda selezionata e acquisisce lo spettro di emissione. Nella seconda, lo strumento mantiene fisso il monocromatore secondario monitorando una sola lunghezza d'onda di emissione. Il monocromatore primario effettua invece, una scansione delle lunghezze d'onda di eccitazione: in questo modo è possibile capire quale energia sia necessaria per innescare una specifica transizione.

Durante questo lavoro di tesi è stato utilizzato lo spettrofluorimetro FLS1000 della Edinburgh instruments riportato in Figura 19.

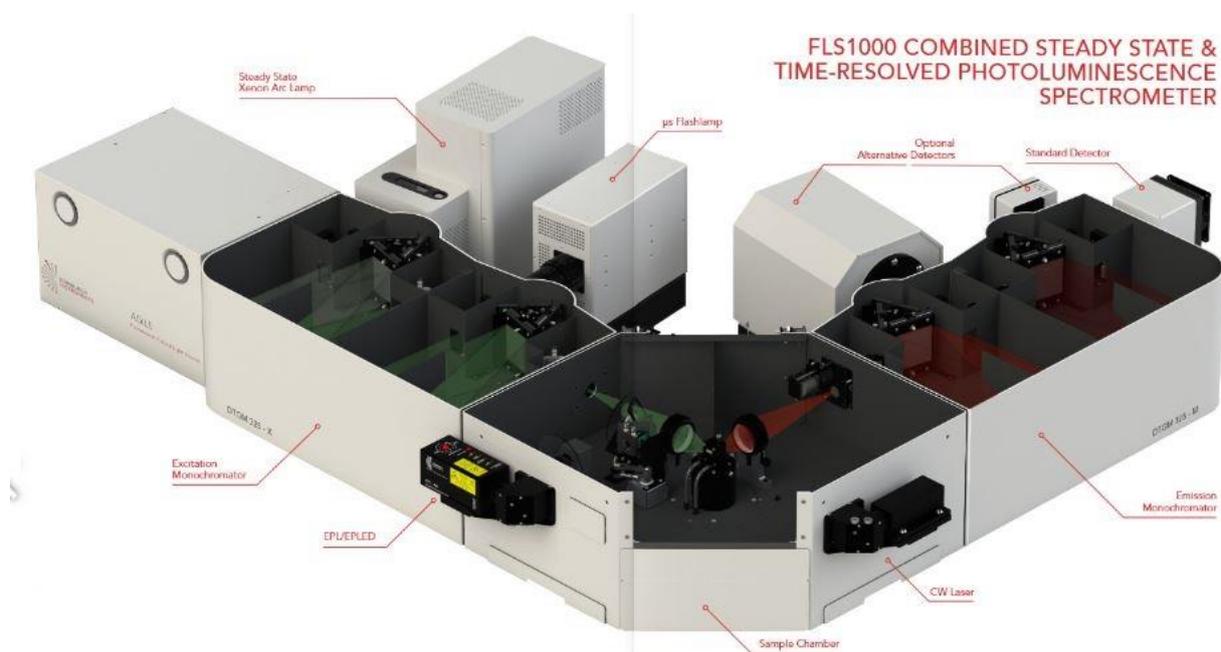


Figura 19: Rappresentazione schematica di FLS1000 Photoluminescence Spectrometer.^{IV}

Durante questo lavoro lo strumento è stato impiegato in entrambe le modalità per effettuare spettri di PL e di PLE. La preparazione del campione ha previsto la macinazione manuale dei campioni su mortaio e l'impaccamento in un apposito porta campione. Per alcuni campioni particolarmente sensibili all'umidità dell'aria è stato necessario effettuare analisi sotto

atmosfera inerte. Il campione è quindi stato preparato in glovebox e il portacampione sigillato con del parafilm. Come porta campione si sono utilizzati due vetrini in quarzo di cui uno leggermente incavo per ospitare il campione e l'altro posizionato sopra a "chiudere" il campione fra i due vetrini.

3.2.3 Spettroscopia di riflettanza diffusa (DRS)

La spettroscopia di riflettanza diffusa è una tecnica spettroscopica che misura la luce riflessa da un campione irraggiato da una sorgente luminosa esterna. Questa tecnica è considerata una sottocategoria della più comune spettroscopia di assorbimento. Dove quest'ultima misura l'attenuazione del fascio incidente sul campione, lavorando quindi in trasmittanza, la DRS misura la luce riflessa dal campione una volta irraggiato, lavorando in riflettanza. Questa tecnica è tipicamente utilizzata in campioni solidi per cui la normale spettroscopia di assorbimento non è utilizzabile.

Un tipico schema a blocchi di uno spettrometro utilizzato per analisi DRS prevede: una sorgente, costituita da una lampada ad incandescenza al tungsteno (per l'emissione nel campo del visibile) e una lampada a deuterio (per l'emissione nel vicino ultravioletto). Durante la scansione le lampade vengono intercambiate in un intervallo fra i 300 ed i 400 nm. La lunghezza d'onda di scambio della lampada è quindi scelta ad hoc a seconda del campione analizzato in modo che non vi sia sovrapposizione fra il picco dell'analita e lo scambio delle lampade. In questo lavoro di tesi lo scambio delle lampade è stato effettuato ad una lunghezza d'onda pari a 350 nm. La radiazione generata dalla sorgente attraversa la fenditura e giunge quindi al monocromatore che si occupa di scansionarla in un fascio quanto più possibile monocromatico. La radiazione uscente dal monocromatore giunge quindi sul campione e a seguito dell'interazione con quest'ultimo la porzione del fascio luminoso che non viene assorbito viene quindi riflesso. Questa radiazione riflessa è quindi raccolta dalla sfera integratrice a contatto con il campione. La sfera integratrice, schematizzata in Figura 20b, ha le sue pareti ricoperte di un materiale altamente riflettente che cattura e riflette ripetutamente la radiazione proveniente dal campione finché quest'ultima non raggiunge il detector (diodo fotomoltiplicatore) attraverso una fenditura. Tipicamente il materiale riflettente è BaSO₄ per analisi nel range UV-Vis, oppure un polimero fluorurato commercialmente conosciuto come Spectralon® se il range deve essere esteso fino al vicino infrarosso. Mediante questa tecnica si ottiene uno spettro che lungo le ascisse presenta le lunghezze d'onda della radiazione incidente, e lungo le ordinate la riflettanza percentuale.

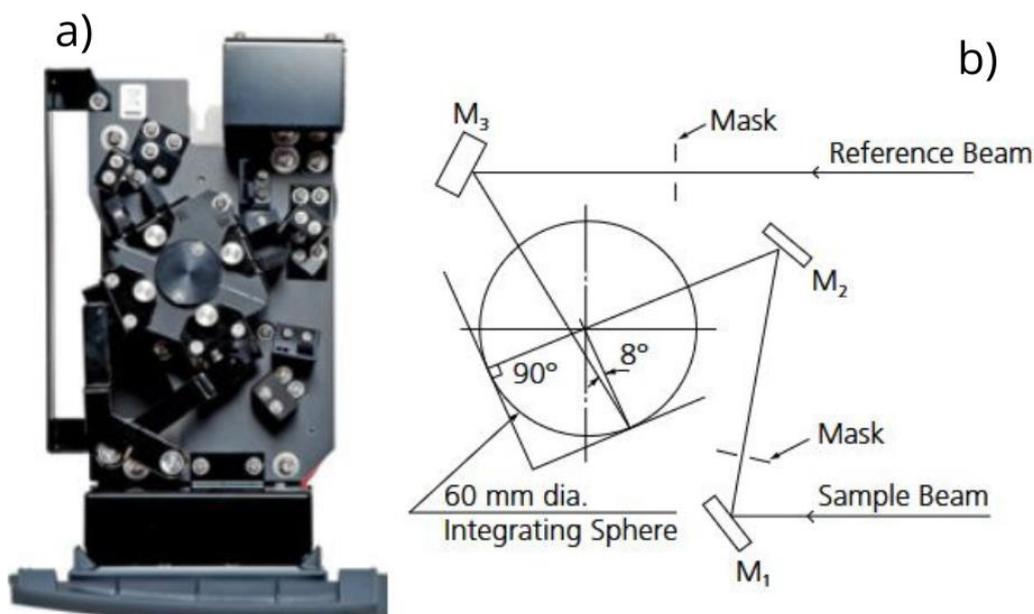


Figura 20: a) fotografia del comparto relativo alla sfera integratrice dello strumento utilizzato ^v b) schematizzazione della geometria della sfera integratrice. ^v

Attraverso le analisi DRS è possibile, sfruttando la funzione di Kubelka – Munk^{47,48} mostrata in equazione (7), ottenere un'ottima approssimazione dello spettro di assorbimento del materiale. Il metodo presenta però alcune limitazioni. Esso, infatti, assume una riflessione diffusa, non tiene conto della riflessione speculare ed assume un campione completamente non trasparente.

$$\text{equazione (7): } F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

Dove K e S rappresentano rispettivamente il coefficiente di assorbimento e il coefficiente di retrodiffusione (backscattering), mentre R la riflettanza ottenuta attraverso l'analisi DRS.

Lo strumento impiegato durante il lavoro di tesi per le analisi DRS è lo Shimadzu UV-2600i, equipaggiato da una lampada alogena da 50 W, una lampada a deuterio e la sfera integratrice. Gli spettri sono stati registrati nell'intervallo di lunghezze d'onda tra 200 e 800nm, con incrementi di 0.1nm. La preparazione del campione ha previsto la macinazione manuale dei campioni su mortaio e l'impaccamento in un apposito porta campione. Per alcuni campioni particolarmente sensibili all'umidità dell'aria è stato necessario effettuare analisi sotto atmosfera inerte. Il campione è quindi stato preparato in glovebox e il portacampione sigillato con del parafilm.

3.3 Tecniche di sintesi

In questo lavoro di tesi sono state impiegate diverse tecniche per la sintesi dei campioni. Al fine di ottenere cristalli di buona qualità sono fondamentali una rapida nucleazione ed un lento accrescimento del cristallo. Vengono quindi, di seguito riportate le tecniche di caratterizzazione impiegate durante il lavoro di tesi.

3.3.1 Metodo Solution Temperature Lowering (SLT)

Il metodo della solution temperature lowering sfrutta la differente solubilità dei precursori nel solvente a differenti temperature. I precursori vengono solubilizzati nel solvente alla temperatura di massima solubilità, dopodiché la soluzione viene raffreddata lentamente fino al raggiungimento della saturazione della soluzione che porta poi alla crescita del cristallo^{49,50}. In Figura 21 viene riportato uno schema del processo STL.

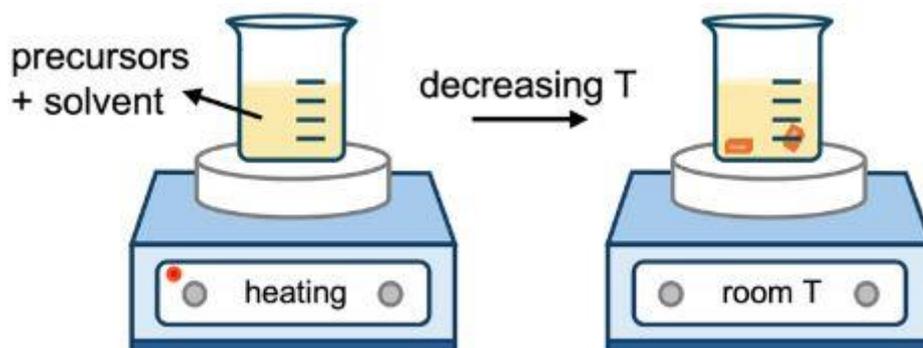


Figura 21: Schematica rappresentazione di una sintesi STL. L'abbassamento della temperatura riduce la solubilità dei precursori nella soluzione iniziale, provocando la precipitazione dei cristalli.^{VI}

Questo metodo è tipicamente utilizzato per la sintesi di cristalli di perovskiti ibride ed anche perovskiti 2D. Uno dei vantaggi di questa tecnica è che presenta condizioni facilmente controllabili e regolabili per la sintesi di cristalli bulk di buona qualità. Uno dei suoi difetti è invece, l'impossibilità di sintetizzare cristalli i cui precursori hanno una bassa solubilità ad alte temperature⁵¹.

3.3.2 Metodo Slow Evaporation (SE)

Il metodo slow evaporation è una semplice procedura sintetica per ottenere cristalli. In questo metodo i cristalli crescono da soluzioni sature; per questo motivo, un fattore fondamentale è l'opportuna solubilità dei precursori nel solvente, che deve essere scelto in modo appropriato. Per una crescita favorevole dei cristalli, il soluto deve essere moderatamente solubile; in caso di elevata solubilità, il processo di cristallizzazione risulta svantaggiato. Questo metodo prevede la dissoluzione del reagente nel solvente, seguita dalla lenta evaporazione della soluzione contenente i precursori. Questa lenta evaporazione porta quindi ad una situazione di saturazione della soluzione che porta alla graduale formazione di cristalli^{51,52}. In Figura 22 viene riportato uno schema del processo SE.

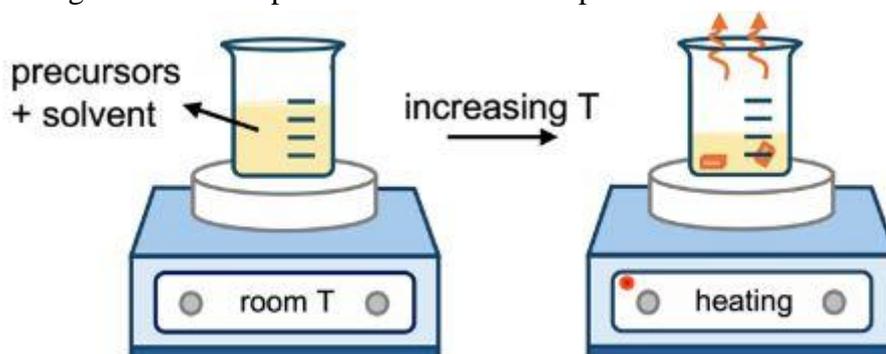


Figura 22: Schematica rappresentazione del metodo slow evaporation. La lenta evaporazione del solvente porta alla graduale formazione dei cristalli.^{VI}

Usando questo metodo di sintesi è possibile ottenere da solventi relativamente bassobollenti (nell'intervallo fra 100°C e 150°C) cristalli di buona qualità dalle dimensioni di alcuni millimetri. L'unico svantaggio del metodo risiede nel numero limitato di solventi in cui la solubilità dei precursori è adatta per la cristallizzazione. Ad esempio, uno dei solventi più utilizzati è il N,N-dimetilformammide (DMF) grazie al suo alto punto di ebollizione (153°C) e la buona solubilità che i precursori usati nella sintesi di perovskiti monocristalline hanno in questo solvente.

3.3.3 Metodo Anti-solvent Vapor-assisted Crystallization (AVC)

L'anti-solvent vapor-assisted crystallization è un metodo per la crescita dei cristalli indipendente dalla temperatura. Questa tecnica sfrutta infatti la differenza di solubilità dei precursori in due solventi diversi. La scelta di questi solventi è quindi di massima importanza che vanno ad hoc per la sintesi. Prima di tutto i precursori vengono solubilizzati dal primo solvente all'interno di una vial aperta. Questa viene posta all'interno di un contenitore sigillabile (come una vial più grossa) all'interno del quale è presente il secondo solvente denominato come "antisolvente". Questo termine deriva dalla scarsissima solubilità che sia i precursori sia i cristalli finali hanno per questo solvente. Dopodiché l'antisolvente, che deve essere volatile, diffonde i suoi vapori all'interno della soluzione contenente i precursori riducendo lentamente la loro solubilità nella soluzione fino alla formazione dei cristalli^{49,50}. In Figura 23 viene riportato uno schema del processo AVC.

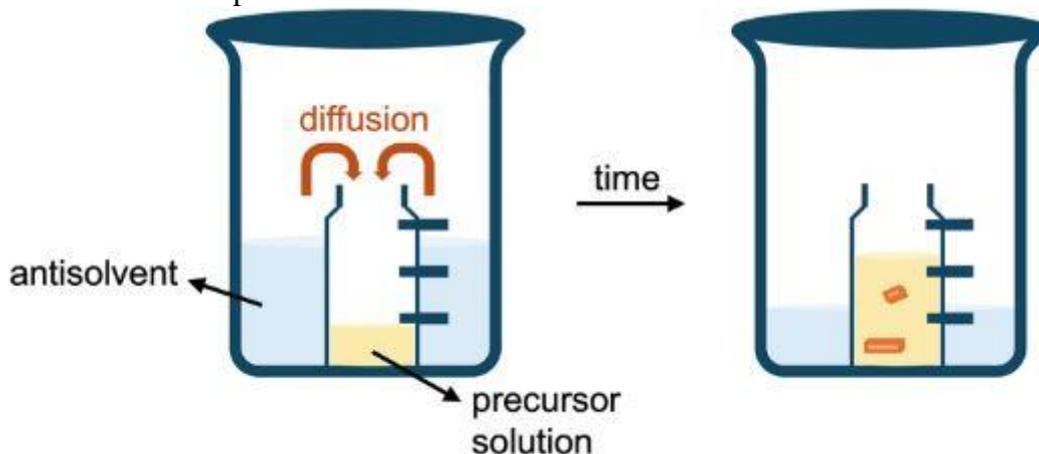


Figura 23: Schematica rappresentazione del metodo AVC. La diffusione dell'antisolvente nella soluzione del precursore ne riduce la solubilità, provocando la crescita dei cristalli.^{vi}

Tipicamente la soluzione di precursori è preparata in solventi come N,N-dimetilformammide (DMF) o dimetilsolfossido (DMSO), mentre come antisolvente sono impiegati acetonitrile e diclorometano (DCM).

4. Parte sperimentale

In questo lavoro di tesi sono state sintetizzate perovskiti ibride organiche-inorganiche del tipo MBAPbBr₃, dove MBA è il catione organico chirale α -Metilbenzilammina per la quale in letteratura è utilizzato anche il sinonimo 1-feniletilammina (α -PEA)²⁸. Sono state sintetizzate inoltre, perovskiti con stechiometria MBAPb_(1-x)Mn_xBr₃ con $x = 0.25; 0.50; 0.75; 1$.

Ognuna delle composizioni è stata sintetizzata utilizzando il metodo della Solution Temperature Lowering (STL) o quando necessario la Slow Evaporation (SE).

4.1. Sintesi di (R)-MBAPbBr₃ e (S)-MBAPbBr₃

La procedura di sintesi utilizzata si basa sulla metodica proposta da Dang et al. 2020⁵³.

Su bilancia analitica vengono pesati 1,1165 g di PbO (5 mmol), i quali vengo trasferiti in un becker da 100 mL munito di agitatore magnetico. Il PbO viene quindi solubilizzato con 10 mL di HBr (48% w/w). Una volta che tutto l'ossido è stato solubilizzato e la soluzione si presenta come limpida da un intenso colore giallo; questo colore è probabilmente dato dalla formazione di complessi come [PbBr₃]⁻; [PbBr₄]²⁻ e [PbBr₅]³⁻. Vengono quindi aggiunti molto lentamente e sotto vigorosa agitazione 636 μ L (5 mmol) di α -metilbenzilammina chirale, (S)-(-)- α -metilbenzilammina per la sintesi del (S)-MBAPbBr₃ e (R)-(+)- α -metilbenzilammina per la sintesi del (R)-MBAPbBr₃. All'aggiunta dell'ammina si forma un precipitato bianco flocculoso, che abbiamo ipotizzato essere il sale MBA⁺ Br⁻, la vigorosa agitazione (1250 rpm) è quindi fondamentale per favorire la solubilizzazione del precipitato formatosi.

Il becker contenente la soluzione viene quindi immerso in un bagno d'olio siliconico posto su una piastra riscaldante e scaldato fino a 90 °C. Nella Figura 24 viene mostrato il setup appena descritto.



Figura 24: Setup utilizzato per la sintesi: a) termometro; b) soluzione di sintesi c) bagno d'olio siliconico.

La soluzione viene quindi mantenuta a temperatura e sotto agitazione magnetica per tre ore, allo scadere delle quali viene spenta la piastra riscaldante e rimossa l'ancoretta magnetica. A questo punto la soluzione viene fatta raffreddare fino a temperatura ambiente all'interno del bagno d'olio in modo da minimizzare la velocità di raffreddamento.

Osservando la soluzione durante il raffreddamento è possibile notare la formazione dei primi cristalli aghiformi già intorno ai 60 °C, in Figura 25 viene mostrata il progressivo accrescimento dei cristalli al diminuire della temperatura.

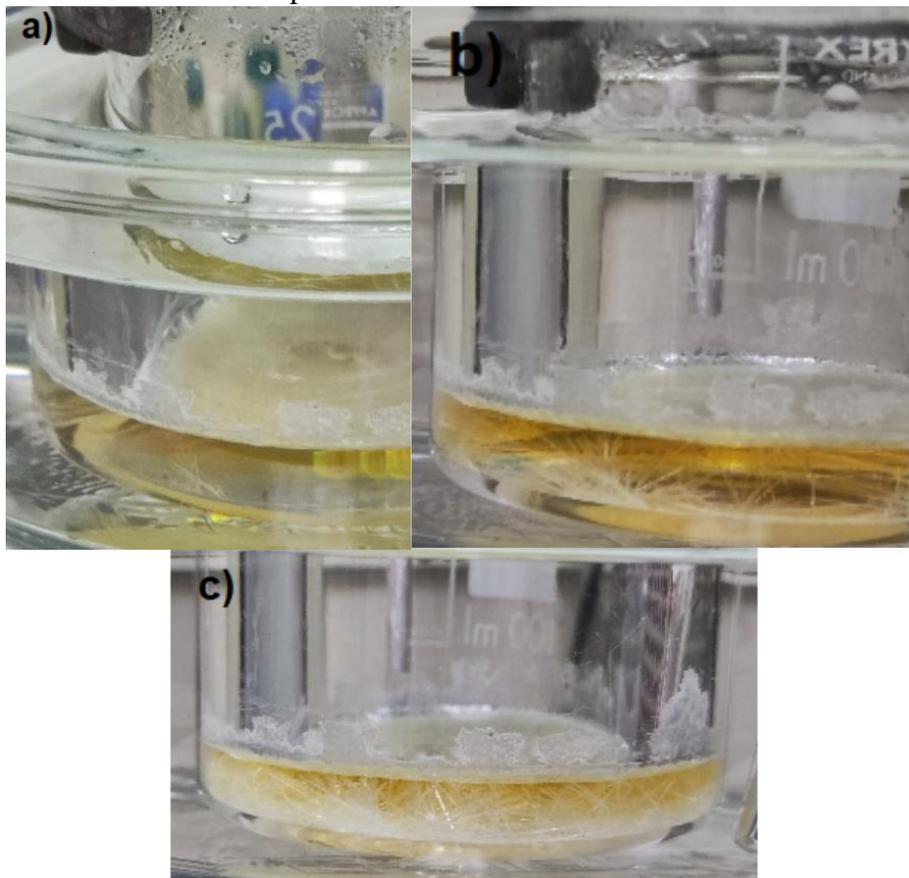


Figura 25: a) Primi cristalli a circa 60°C b) cristalli a circa 40°C c) cristalli a t ambiente

Una volta che la soluzione è arrivata a temperatura ambiente si procede a filtrarla su filtro Büchner con una pompa da vuoto ad acqua, lavando i cristalli con etere dietilico ghiacciato. I cristalli così filtrati vengono quindi raccolti su una capsula di Petri ed essiccati in stufa a 40 °C per una notte. Dopodiché i cristalli vengono trasferiti in una vial di vetro da 20 mL dove verranno conservati per il lungo termine. In Figura 26 vengono mostrati a confronto i cristalli di (S)-MBAPbBr₃ prima di essere essiccati in stufa e dopo il loro essiccamento.



Figura 26: a) cristalli di (S)-MBAPbBr₃ prima dell'essiccamento b) cristalli di (S)-MBAPbBr₃ dopo l'essiccamento

I cristalli così ottenuti sono stati quindi caratterizzati tramite diffrattogrammi XRD, spettri di riflettanza, spettri di PL e PLE. Per queste caratterizzazioni i cristalli sono stati macinati su mortaio di agata in modo da ridurli ad una polvere e susseguentemente analizzati.

4.1.1 Caratterizzazione di (R)-MBAPbBr₃ e (S)-MBAPbBr₃

In Figura 27 ed in Figura 28 sono riportati i diffrattogrammi XRD ad intensità normalizzata rispettivamente dei campioni (R)-MBAPbBr₃ e (S)-MBAPbBr₃ a confronto con i riferimenti forniti da Dang et al. 2020⁵³.

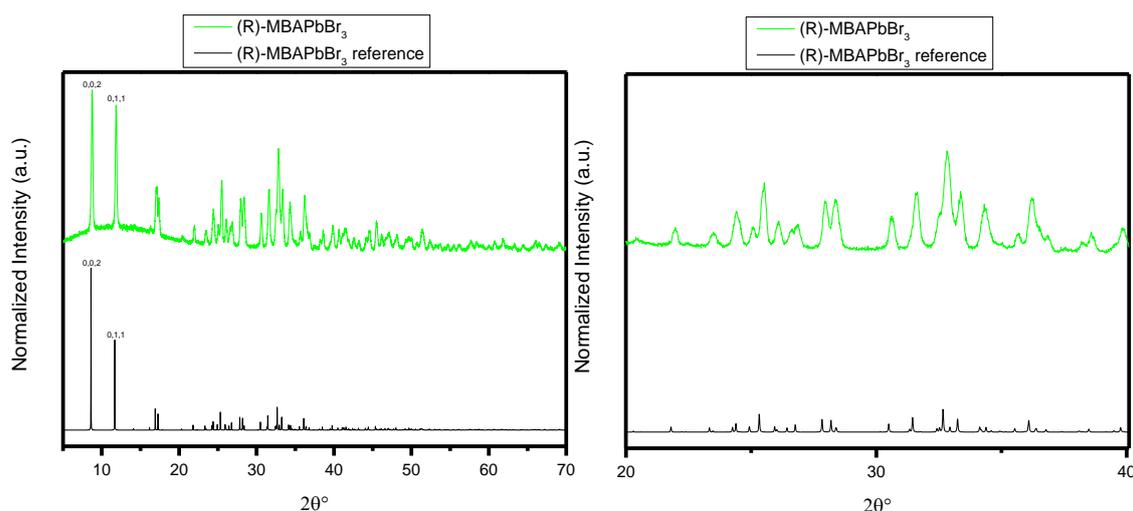


Figura 27: Confronto pattern XRD fra campione (R)-MBAPbBr₃ e riferimento bibliografico. A destra ingrandimento nell'intervallo fra 20 e 40 °.

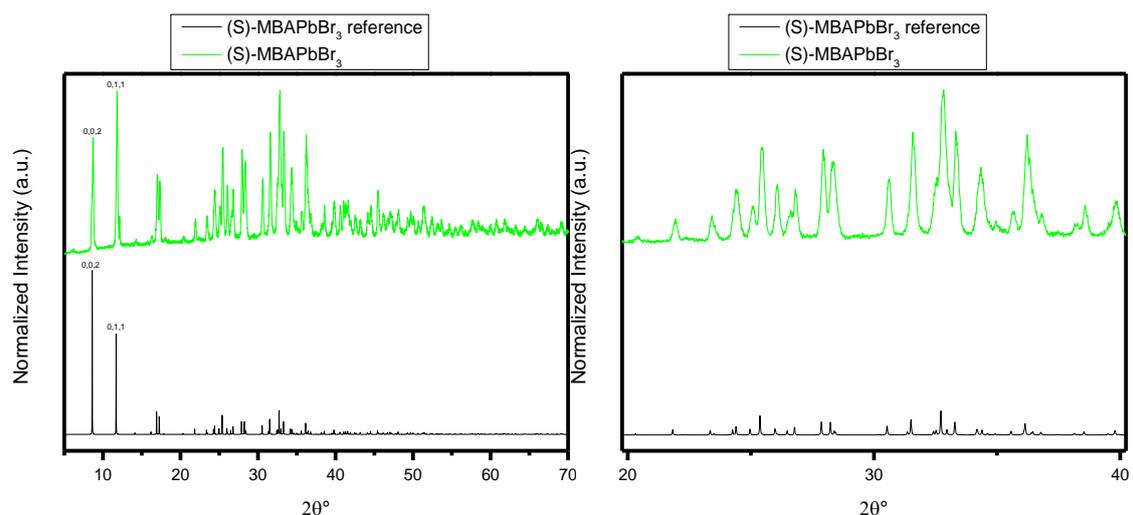


Figura 28: Confronto pattern XRD fra campione (S)-MBAPbBr₃ e riferimento bibliografico. A destra ingrandimento nell'intervallo fra 20 e 40 °.

I pattern di riferimento sono stati realizzati con il software Vesta ver. 3.90.3a^{VII}, con l'ausilio del quale sono anche stati individuati gli indici di Miller per i due picchi principali che sono rispettivamente (002) per il picco a 8.6 ° e (011) per il picco a 11.7 °. Dal confronto dei pattern di diffrazione è quindi possibile confermare la buona riuscita della sintesi.

Sempre sfruttando il software Vesta ver. 3.90.3a^{VII} ed i dati forniti da Dang et al. 2020⁵³ si è realizzata una rappresentazione tridimensionale del reticolo cristallino del campione che è stata riportata in Figura 29 che mostra il reticolo osservato perpendicolarmente al piano a-c.

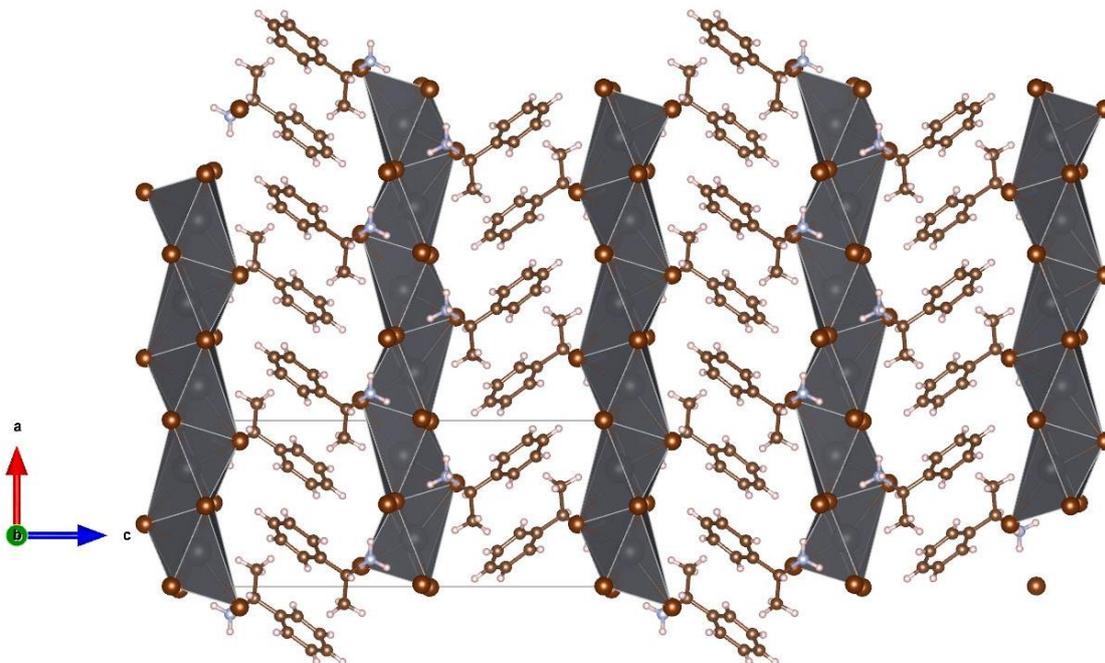


Figura 29: Rappresentazione tridimensionale della struttura cristallina del composto (R)-MBAPbBr₃ osservata perpendicolarmente al piano a-c.

Dalla Figura 29 si può notare come gli ottaedri [PbBr₆]⁴⁻ risultino distorti e siano connessi per facce in una configurazione quasi 1D.

Su questi campioni sono state, in seguito, effettuate analisi DRS in un range di lunghezze d'onda comprese fra 200 nm e 800 nm. In Figura 30 ed in Figura 31 sono forniti gli spettri ottenuti. La preparazione del campione porta intrinsecamente ad una perdita di segnale. Questa perdita di segnale fa sì che il segnale di riflettanza del campione non sia più compreso fra 0 e 100% facendo sembrare che il campione assorba anche dove questo non avviene. Per evitare confusione questi spettri sono stati normalizzati.

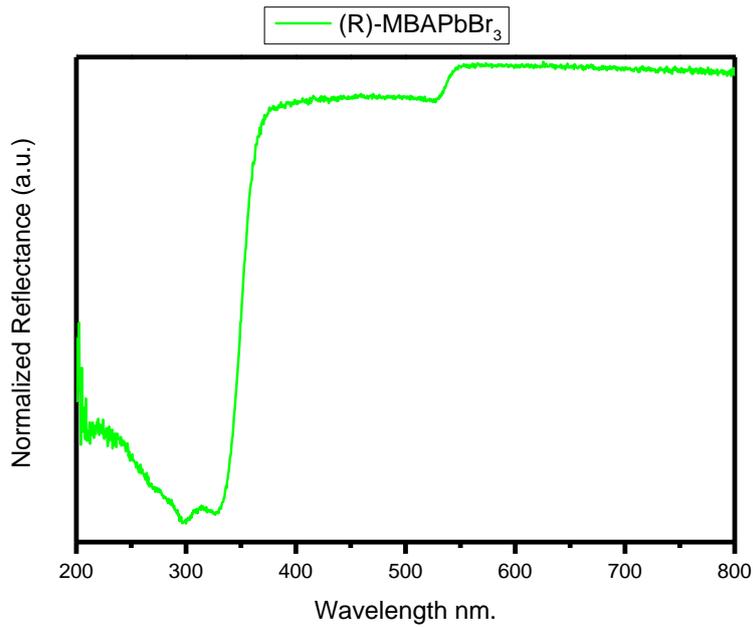


Figura 30: Spettro di riflettanza per il campione (R)- MBAPbBr₃.

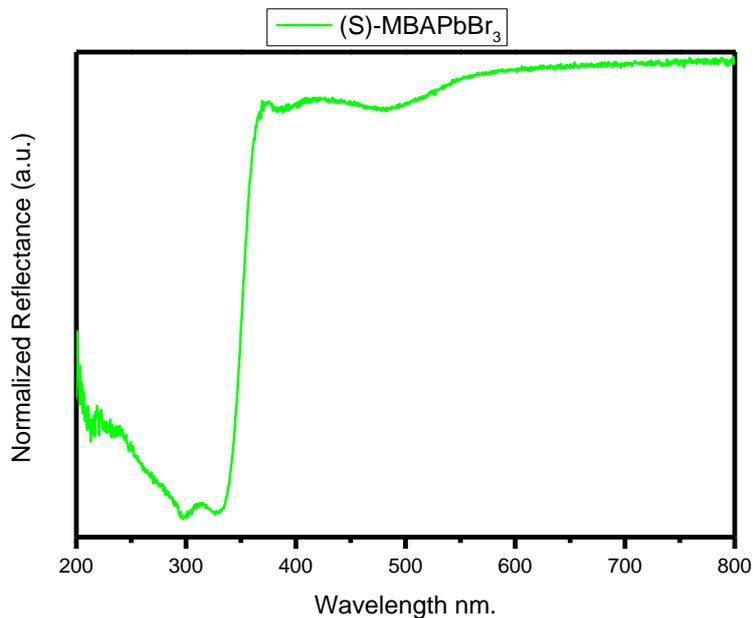


Figura 31: Spettro di riflettanza per il campione (S)- MBAPbBr₃.

Da questi grafici risulta evidente per entrambi i campioni due minimi di riflettanza nella regione intorno ai 300 nm. Inoltre, è facile notare nella regione compresa fra 200 e 250 nm un elevato rumore. Esso è stato attribuito ad una difficoltà dello strumento di operare a quelle lunghezze d'onda. Viene quindi riportato in Figura 32 lo spettro del bianco strumentale.

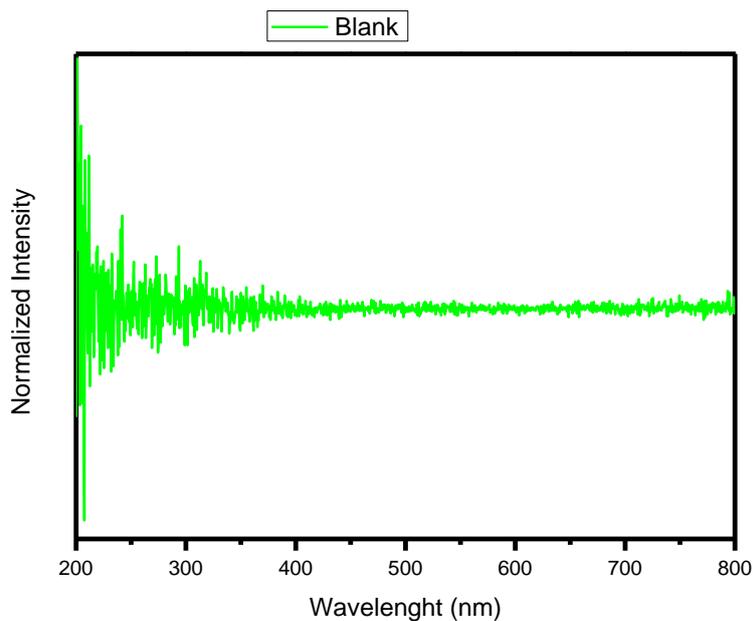


Figura 32: Bianco strumentale per analisi DRS.

Dagli spettri di riflettanza sono quindi stati ricavati gli spettri della funzione di Kubelka – Munk, equazione (7). Pur essendo consapevoli che il termine sia improprio durante il proseguo di questo lavoro verranno chiamati spettri di assorbimento per semplicità di comunicazione. In Figura 33 è riportato lo spettro di assorbimento per il campione (R)-MBAPbBr₃ mentre in Figura 34 è riportato quello per il campione (S)-MBAPbBr₃. In entrambi grafici sono state riportate le lunghezze d'onda dei picchi.

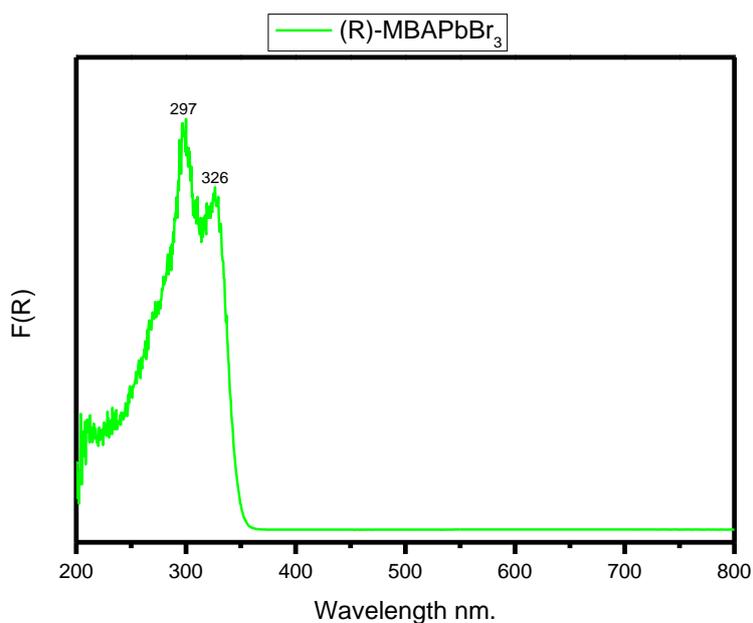


Figura 33: Spettro di assorbanza per il campione (R)-MBAPbBr₃.

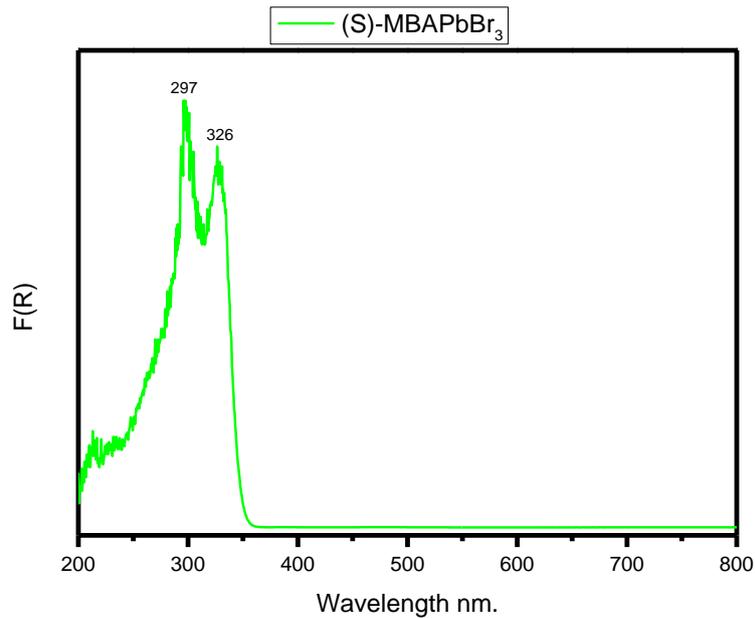


Figura 34 Spettro di assorbanza per il campione (S)-MBAPbBr₃.

Da questi grafici i picchi di assorbimento dei campioni risultano molto più evidenti ed i dati ottenuti sono in accordo con quelli della letteratura⁵³. Questi risultati di assorbanza sono concordi con gli spettri di PLE acquisiti in seguito e mostrati in Figura 35 e Figura 36, dove dopo aver fissato la lunghezza d'onda di emissione a $\lambda = 650 \text{ nm}$ si è effettuata una scansione delle lunghezze d'onda di eccitazione nell'intervallo $250 \text{ nm} \leq \lambda \leq 450 \text{ nm}$. Infatti, è facile notare la presenza di due picchi di eccitazione a $\lambda = 275 \text{ nm}$ e $\lambda = 325 \text{ nm}$.

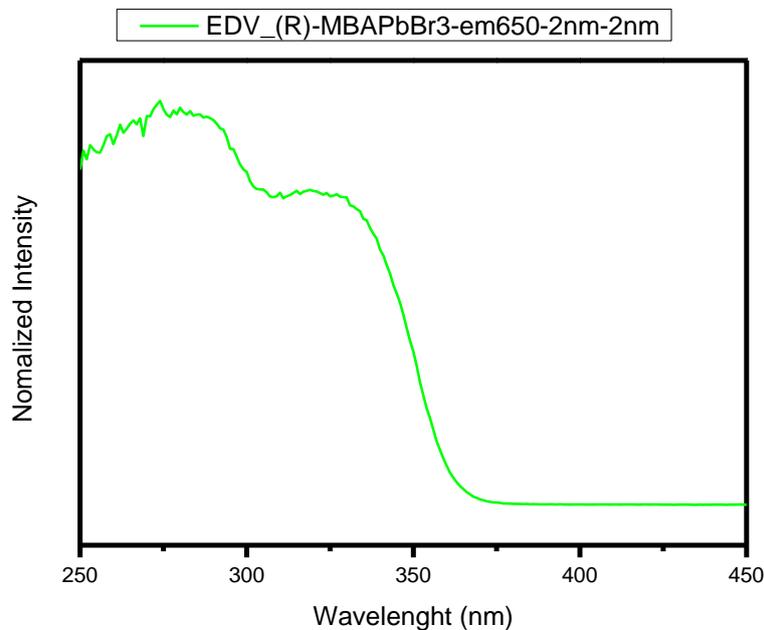


Figura 35: Spettro PLE del campione (R)-MBAPbBr₃ con emissione fissata a $\lambda = 650 \text{ nm}$ e con apertura slitte fissata a 2 nm .

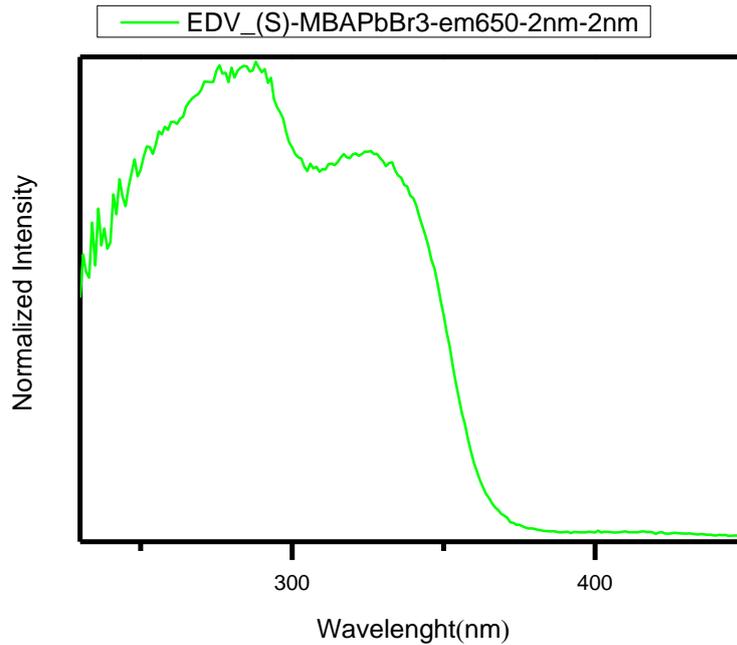


Figura 36: Spettro PLE del campione (S)-MBAPbBr₃ con emissione fissata a $\lambda = 650\text{nm}$ e con apertura slitte fissata a 2nm.

Individuati i picchi di eccitazioni tramite gli spettri di PLE si è quindi proceduto ad acquisire gli spettri di PL dei campioni. Per entrambi i campioni il primo di questi spettri è stato realizzato fissando l'eccitazione a $\lambda = 275\text{ nm}$ e scansionando il range di lunghezze d'onda $350\text{nm} \leq \lambda \leq 800\text{nm}$. Non ci si è spinti oltre 800 nm per problemi di sensibilità del detector. In Figura 37 sono riportati i due grafici ottenuti.

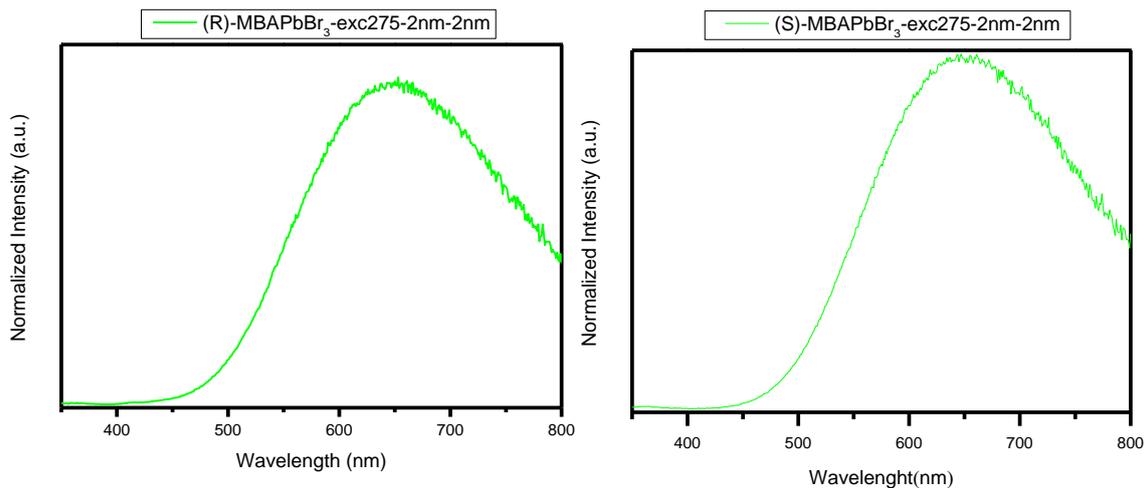


Figura 37: Spettro PL del campione (R)-MBAPbBr₃ (sinistra); Spettro PL del campione (S)-MBAPbBr₃ (destra). Per entrambi i campioni l'eccitazione è fissata a $\lambda = 275\text{ nm}$ e l'apertura delle slitte è fissata a 2 nm.

Inoltre, i due grafici ottenuti sono stati sovrapposti ed esposti in Figura 38.

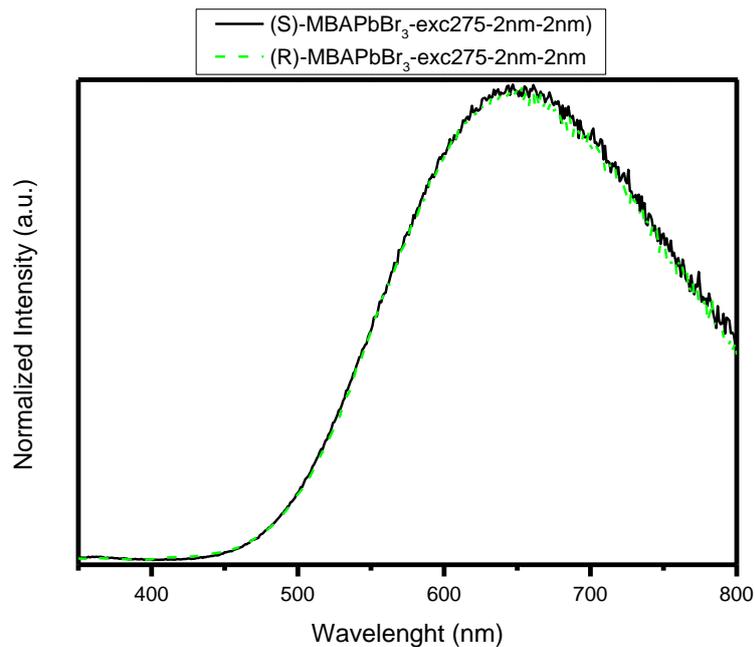


Figura 38: Spettri PL sovrapposti per i campioni (S)-MBAPbBr₃ (linea intera nera) e R)-MBAPbBr₃ (linea tratteggiata verde) con eccitazione fissata a $\lambda = 275$ nm.

Come era facile prevedere gli spettri dei due campioni si sovrappongono quasi perfettamente. I due campioni, infatti, differiscono solo per l'enantiomero utilizzato nella loro sintesi.

Dopodiché sono stati realizzati anche gli spettri PL per il secondo picco d'eccitazione. Per queste analisi si è fissato l'eccitazione a $\lambda = 325$ nm e si è scansionato il range di lunghezze d'onda $380 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ come riportato in Figura 39.

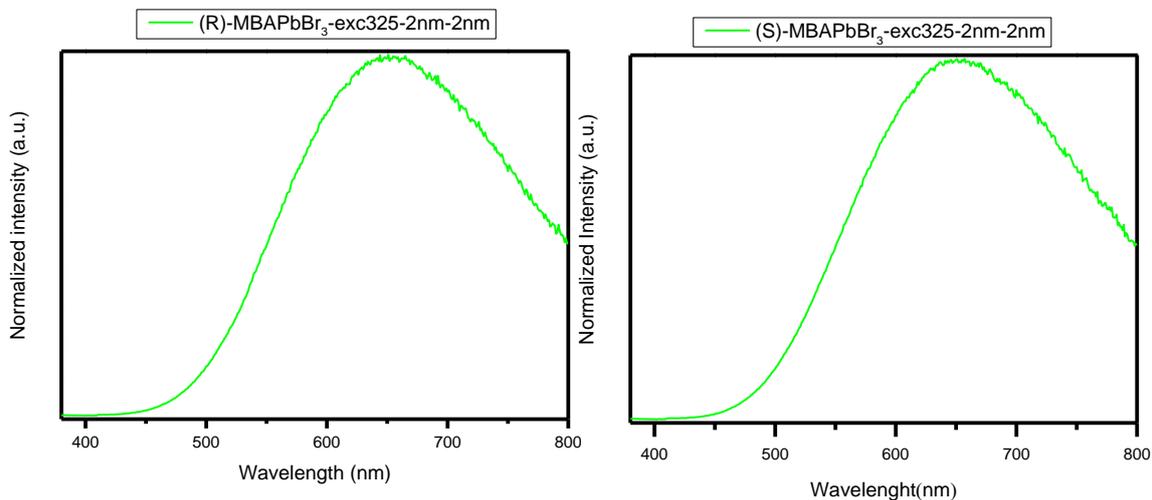


Figura 39: Spettro PL del campione (R)-MBAPbBr₃ (sinistra); Spettro PL del campione (S)-MBAPbBr₃ (destra). Per entrambi i campioni l'eccitazione è fissata a $\lambda = 325$ nm e l'apertura delle slitte è fissata a 2 nm.

Anche in questo caso i profili di emissione dei due campioni combaciano perfettamente come mostrato in Figura 40.

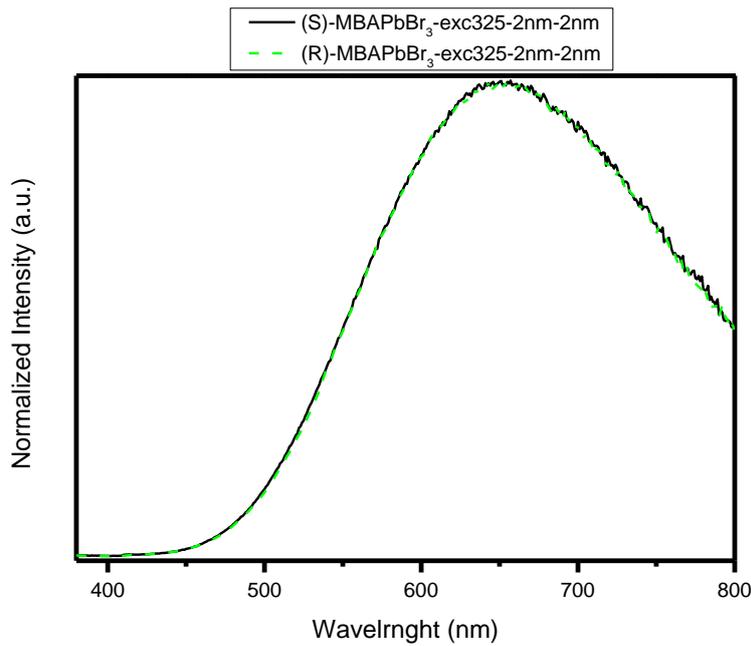


Figura 40: Spettri PL sovrapposti per i campioni (S)-MBAPbBr₃ (linea intera nera) e (R)-MBAPbBr₃ (linea tratteggiata verde) con eccitazione fissata a $\lambda = 325\text{nm}$.

Infine, si è voluto confrontare la differenza di emissione fra una lunghezza d'onda d'eccitazione e l'altra. Per fare ciò si sono posti a confronto gli spettri di emissione non normalizzati delle due diverse lunghezze d'onda d'eccitazione di uno stesso campione. È importante specificare che i grafici di PL a lunghezze d'onda d'eccitazione diverse sono stati corretti dal software dello strumento per compensare la diversa efficienza di emissione della lampada a λ diverse e la diversa sensibilità del detector. I risultati sono mostrati in Figura 41.

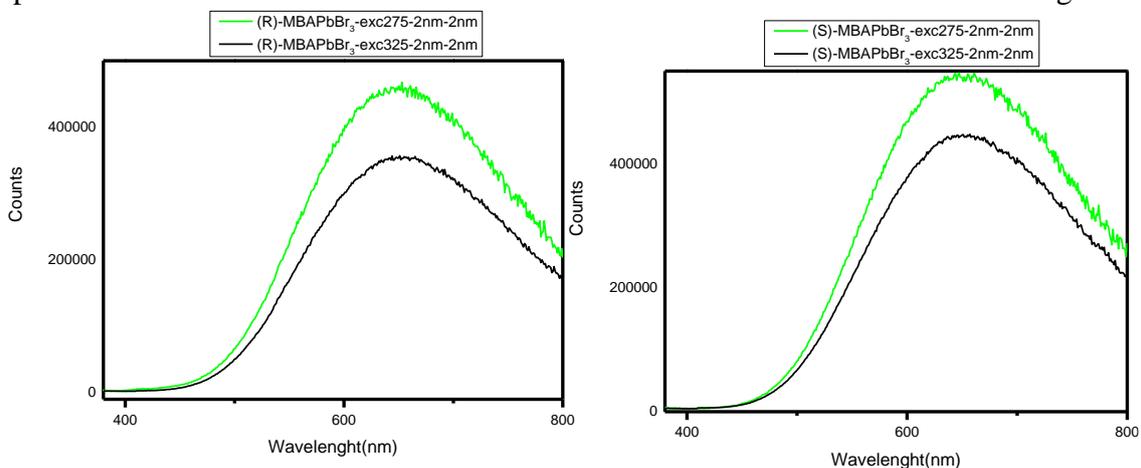


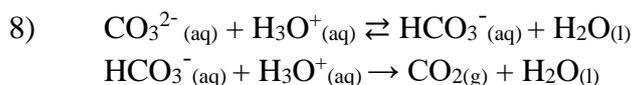
Figura 41: Confronto spettri PL a due diverse lunghezze d'onda di eccitazione dei campioni (R)-MBAPbBr₃ (sinistra) e (S)-MBAPbBr₃ (destra).

Per entrambi i campioni è facile notare come l'emissione sia maggiore per l'eccitazione a $\lambda = 275\text{ nm}$, inoltre, l'emissione rimane centrata a $\lambda = 650\text{ nm}$ per entrambe le lunghezze d'onda d'eccitazione.

Per entrambi questi campioni si può infine notare il grande Stokes shift dei segnali, infatti, vi è uno spostamento di più di 300 nm fra la lunghezza d'onda di eccitazione e di emissione. Questo fenomeno è attribuibile ad una emissione da un eccitone auto intrappolato (“*self-trapped excitons*”, STEs) come riportato da He et al. 2023 per un composto a morfologia molto simile⁵⁴.

4.2 Sintesi di (R)-MBAPb_{0.75}Mn_{0.25}Br₃ e (S)-MBAPb_{0.75}Mn_{0.25}Br₃

La sintesi di questi campioni è stata pressoché identica a quella dei campioni precedenti. L'unica differenza è trovata nella necessità di introdurre il manganese all'interno della nostra soluzione. Come fonte dello ione Mn²⁺ si è scelto di utilizzare il sale MnCO₃ perché solubile nell'ambiente di reazione e soprattutto perché il contro ione CO₃²⁻ non interferisce con la sintesi perché nelle condizioni di sintesi esso reagisce a formare CO₂ lasciando l'ambiente di reazione come mostrato nell'equazione (8).



La sintesi ha quindi previsto la pesatura su bilancia analitica di 837.0 mg di PbO (3.75 mmol) e di 143.7 mg di MnCO₃ (1.25 mmol). I solidi sono quindi stati trasferiti in un becker da 100 mL munito di agitatore magnetico e solubilizzati con 10 mL di HBr (47% w/w). È importante aggiungere l'acido bromico lentamente perché, come descritto precedentemente, a contatto con il carbonato di manganese si sviluppa una forte effervescenza data dalla produzione di CO₂ e quindi, se viene aggiunto troppo velocemente, si può rischiare la fuoriuscita della soluzione dal becker. Una volta che tutti gli ossidi sono stati solubilizzati e la soluzione si presenta come limpida da un intenso colore giallo vengono quindi aggiunti molto lentamente e sotto vigorosa agitazione 636 μL (5 mmol) di α-metilbenzilammina chirale.

Il becker contenente la soluzione viene quindi immerso in un bagno d'olio siliconico posto su una piastra riscaldante e scaldato fino a 90 °C. La soluzione viene quindi mantenuta a temperatura e sotto agitazione magnetica per tre ore, allo scadere delle quali viene spenta la piastra riscaldante e rimossa l'ancoretta magnetica. A questo punto la soluzione viene fatta raffreddare fino a temperatura ambiente all'interno del bagno d'olio in modo da minimizzare la velocità di raffreddamento.

A differenza dei campioni precedenti, dove i primi cristalli erano visibili già ad una temperatura della soluzione di 60 °C, per questi campioni i primi cristalli sono comparsi ad una temperatura inferiore, intorno ai 40 °C. Questo è stato attribuito ad un aumento della solubilità del campione per via dell'aggiunta del manganese. Come verrà illustrato più avanti questo fenomeno sarà ancora più accentuato per i campioni successivi (a maggior tenore di manganese) tanto da rendere la tecnica della Solution Temperature Lowering (STL) inutilizzabile e costringendoci a ripiegare sulla tecnica della Slow Evaporation (SE).

Una volta che la soluzione è arrivata a temperatura ambiente si procede a filtrarla su filtro Büchner con una pompa da vuoto ad acqua, lavando i cristalli con etere dietilico ghiacciato. I cristalli così filtrati vengono quindi raccolti su una capsula di Petri ed essiccati in stufa a 40 °C overnight. I campioni vengono quindi trasferiti in una vial da 20 mL per la conservazione.

I campioni sono quindi stati macinati su mortaio in preparazione per le analisi. Si è però notato che appena ridotto in polvere il campione esposto all'aria ha iniziato a degradarsi

rapidamente. Perciò, questi campioni e tutti i successivi sono stati conservati e preparati in glovebox sotto atmosfera inerte.

4.2.1 Caratterizzazione di (R)-MBAPb_{0.75}Mn_{0.25}Br₃ e (S)-MBAPb_{0.75}Mn_{0.25}Br₃

Sono quindi riportati i diffrattogrammi dei due campioni (R)-MBAPb_{0.75}Mn_{0.25}Br₃ e (S)-MBAPb_{0.75}Mn_{0.25}Br₃.

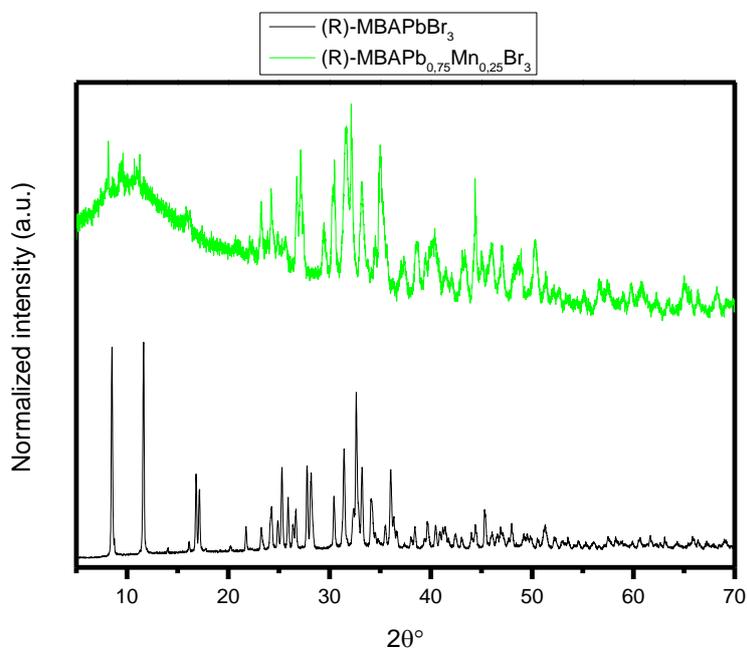


Figura 42: Pattern XRD del campione (R)-MBAPb_{0.75}Mn_{0.25}Br₃(verde) a confronto con il campione (R)-MBAPbBr₃ (nero).

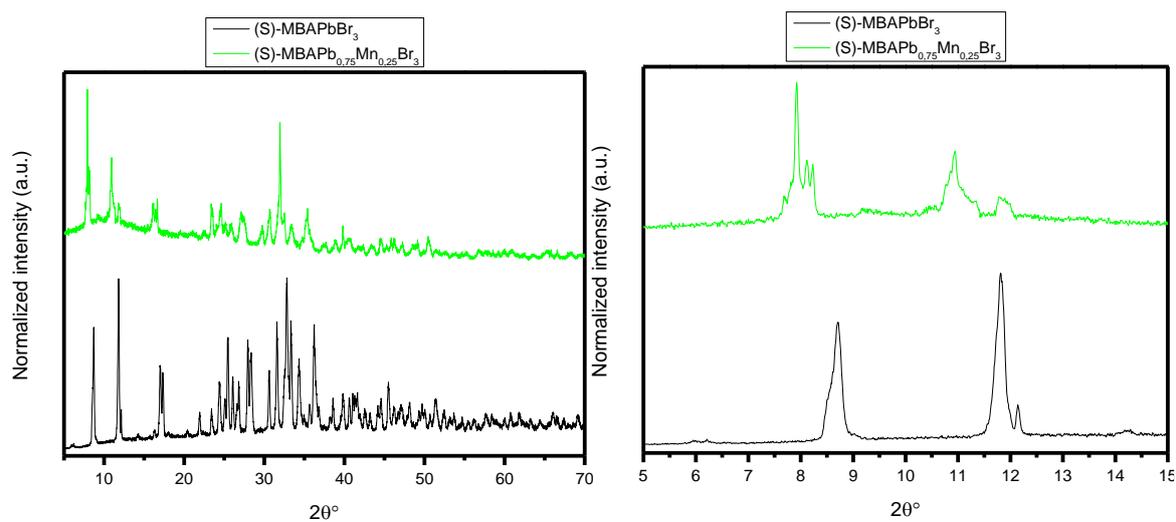


Figura 43: Pattern XRD del campione (S)-MBAPb_{0.75}Mn_{0.25}Br₃(verde) a confronto con il campione (S)-MBAPbBr₃ (nero). A destra è riportato anche un ingrandimento dei pattern nella regione compresa fra 5 e 15 °.

Dal grafico in Figura (41) è facile notare come i picchi del campione (S)-MBAPb_{0.75}Mn_{0.25}Br₃ siano spostati ad angoli minori rispetto a quelli del campione (S)-MBAPbBr₃. Questo deriva dalla parziale sostituzione del piombo da parte del manganese all'interno del reticolo cristallino. Lo ione Pb²⁺ ha infatti, un raggio atomico di 0,98 Å mentre lo ione Mn²⁺ è leggermente più piccolo con un raggio atomico di 0,97 Å.

Questo shift dei picchi ad angoli minori è più difficile da notare per il campione (R)-MBAPb_{0.75}Mn_{0.25}Br₃ in quanto il suo diffrattogramma, riportato in Figura 42, presenta un alto rumore che ingloba i due picchi principali. Questo tipo di segnale potrebbe essere spiegato da una parziale amorfizzazione del campione. Come è stato detto precedentemente, durante questo lavoro di tesi, si è notato che i campioni contenenti manganese sono sensibili all'umidità dell'aria. Questo campione è quindi stato probabilmente danneggiato parzialmente dall'esposizione all'aria.

In seguito, si è proceduti con le analisi DRS dei due campioni, i cui spettri di riflettanza sono riportati in Figura 44 ed in Figura 45.

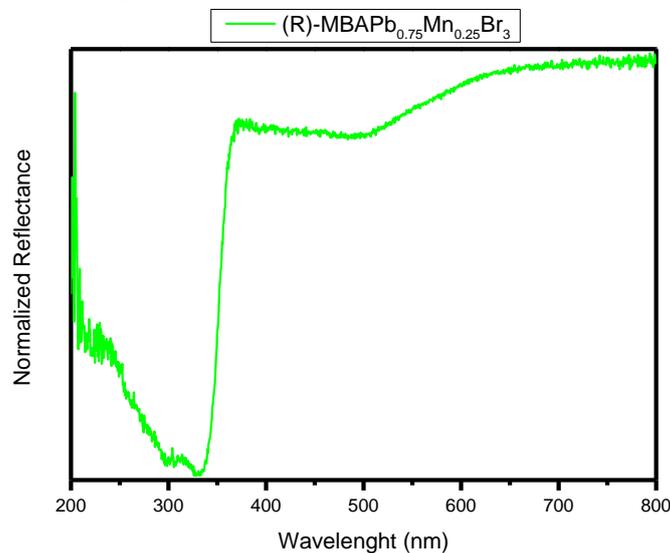


Figura 44: Spettro di riflettanza per il campione (R)-MBAPb_{0.75}Mn_{0.25}Br₃.

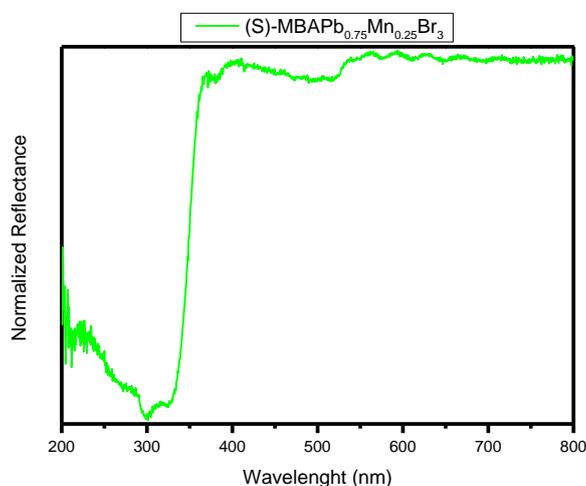


Figura 45: Spettro di riflettanza per il campione (S)-MBAPb_{0.75}Mn_{0.25}Br₃.

Per entrambi i campioni si possono notare due minimi di riflettanza intorno ai 300 nm mentre, come per i campioni precedenti, si può notare nella zona compresa fra 200 e 250 nm un elevato rumore di fondo che è però del tutto attribuibile ad una difficoltà dello strumento.

Anche per questi campioni dagli spettri di riflettanza sono stati ricavati quelli di assorbanza sfruttando la funzione di Kubelka-Munk mostrata in equazione (7). In Figura 46 è riportato lo spettro di assorbanza per il campione (R)-MBAPb_{0.75}Mn_{0.25}Br₃ mentre in Figura 47 quello per il campione (S)-MBAPb_{0.75}Mn_{0.25}Br₃.

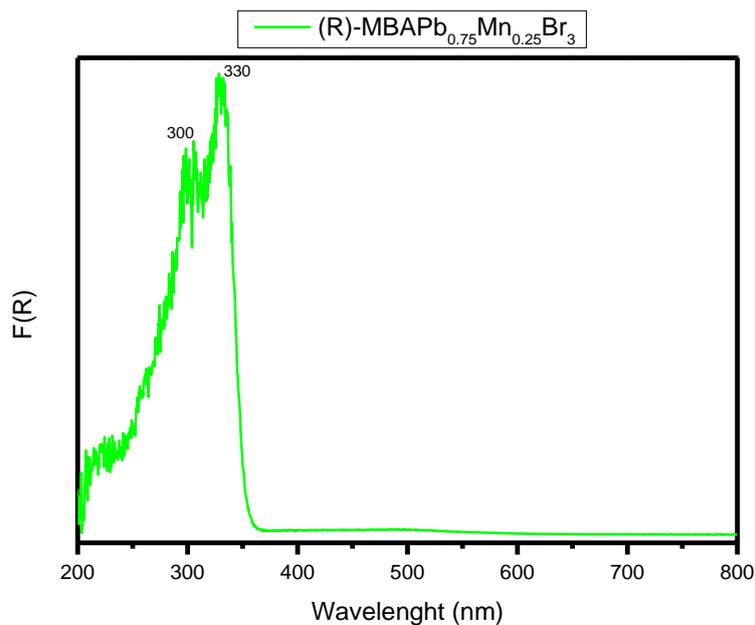


Figura 46: Spettro di assorbimento per (R)-MBAPb_{0.75}Mn_{0.25}Br₃.

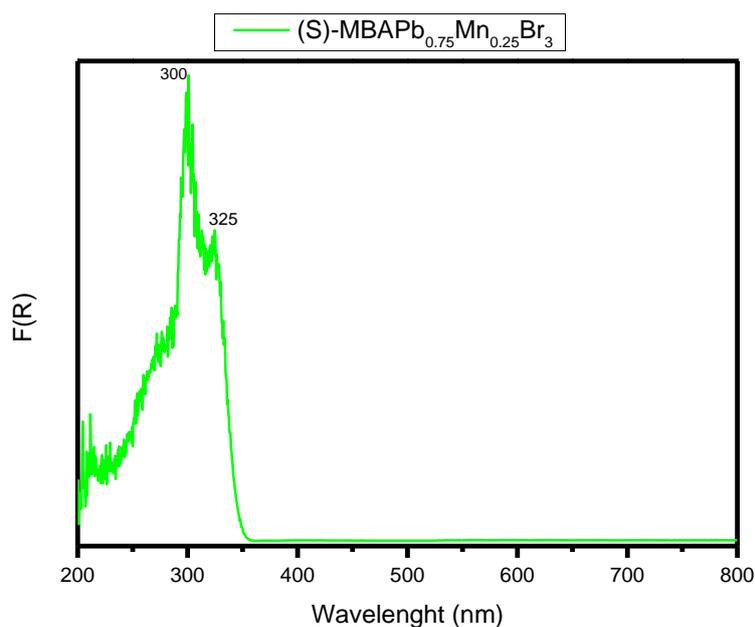


Figura 47: Spettro di assorbimento per (S)-MBAPb_{0.75}Mn_{0.25}Br₃.

Per entrambi i campioni i picchi d'assorbimento si posizionano intorno ai 300 e i 325 nm come per i campioni precedenti. Si è quindi proceduto ad effettuare le prove di PLE e PL sui campioni.

In Figura 48 è riportato lo spettro PLE del campione (R)-MBAPb_{0.75}Mn_{0.25}Br₃. Per questa analisi la lunghezza d'onda di emissione è stata fissata a 650 nm ed è stata effettuata una scansione delle lunghezze d'onda d'eccitazione nel range compreso fra 230 e 400 nm.

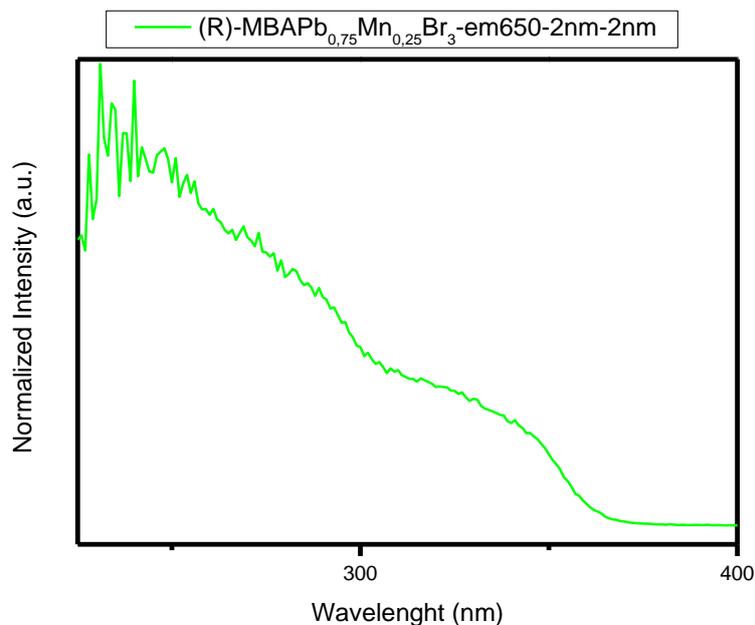


Figura 48: Spettro PLE del campione (R)-MBAPb_{0.75}Mn_{0.25}Br₃ con emissione fissata a $\lambda = 650$ nm e con apertura slitta fissata a 2 nm.

Dal grafico si riescono ad intravedere un picco frastagliato intorno ai 250 nm ed una seconda gobba intorno ai 330 nm. Per questo motivo le prove di fotoluminescenza sono state effettuate eccitando a queste due lunghezze d'onda.

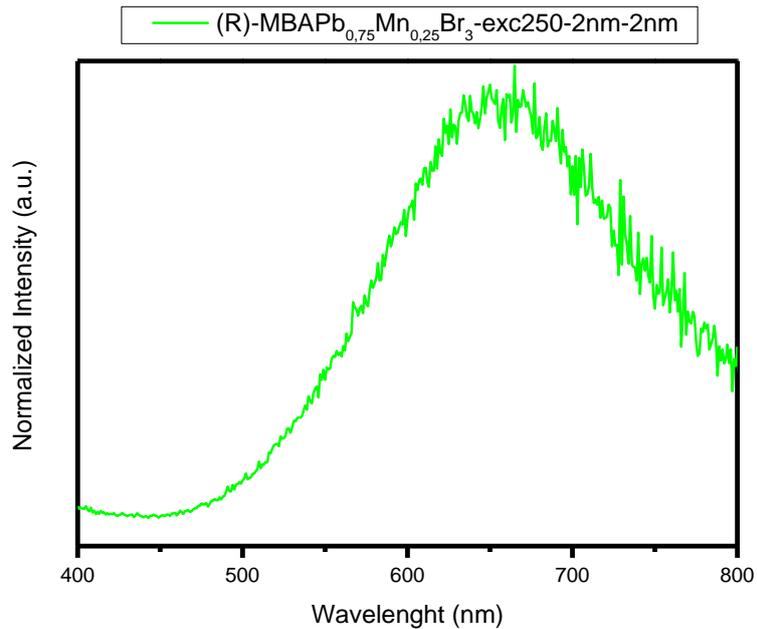


Figura 49: Spettro PL per il campione (R)-MBAPb_{0.75}Mn_{0.25}Br₃ con eccitazione fissata a $\lambda = 250\text{nm}$ e con apertura slitte fissata a 2nm.

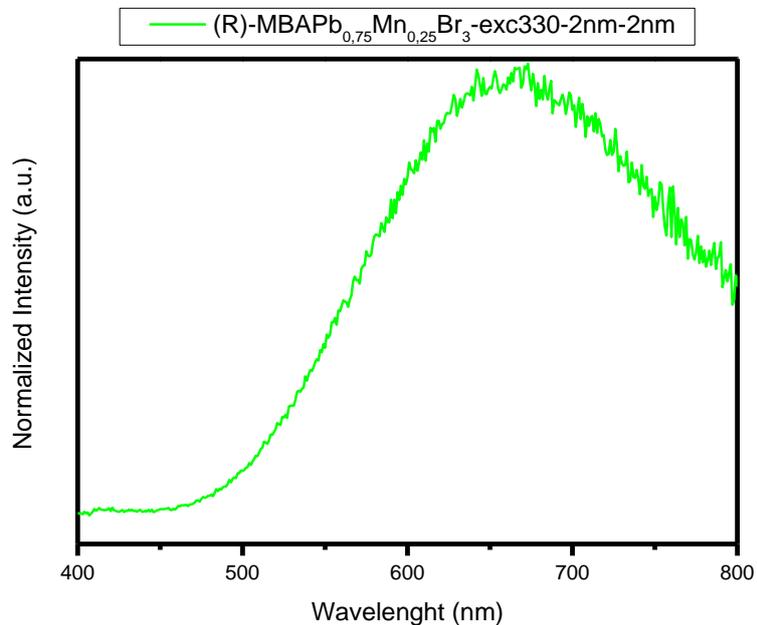


Figura 50: Spettro PL per il campione (R)-MBAPb_{0.75}Mn_{0.25}Br₃ con eccitazione fissata a $\lambda = 330\text{nm}$ e con apertura slitte fissata a 2nm.

Per entrambi gli spettri l'emissione rimane centrata a 650 nm. In Figura 51, invece, viene riportato lo spettro PLE del campione (S)-MBAPb_{0.75}Mn_{0.25}Br₃. Come per il campione precedente la lunghezza d'onda di emissione è stata fissata a 650 nm ed è stata compiuta una scansione delle lunghezze d'onda d'eccitazione nel range compreso fra 230 e 450 nm.

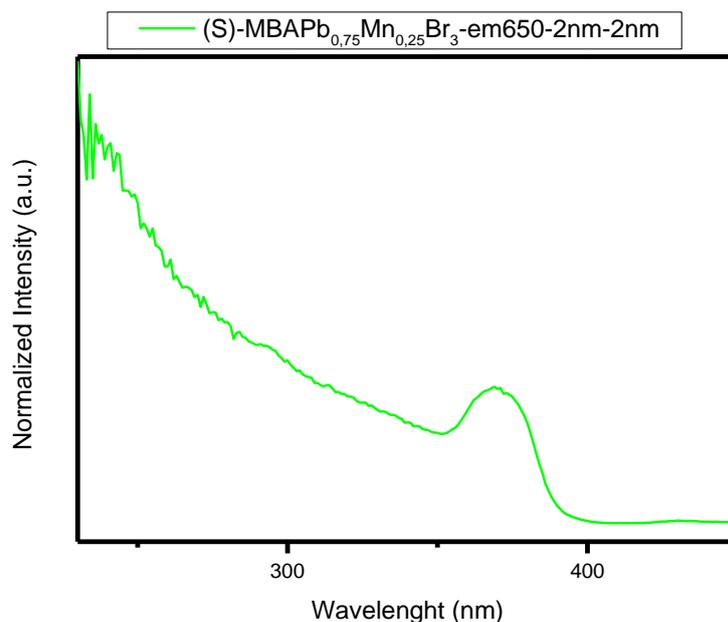


Figura 51: Spettro PLE del campione (S)-MBAPb_{0.75}Mn_{0.25}Br₃ con emissione fissata a $\lambda = 650\text{nm}$ e con apertura slitte fissata a 2nm.

Questo campione anch'esso un picco d'eccitazione a 250 nm ma a differenza dell'altro campione presenta un secondo picco centrato a 370 nm. In Figura 52 è riportato a sinistra lo spettro PL per questo campione con eccitazione a 250 nm mentre a destra è riportato quello con eccitazione fissata a 370 nm.

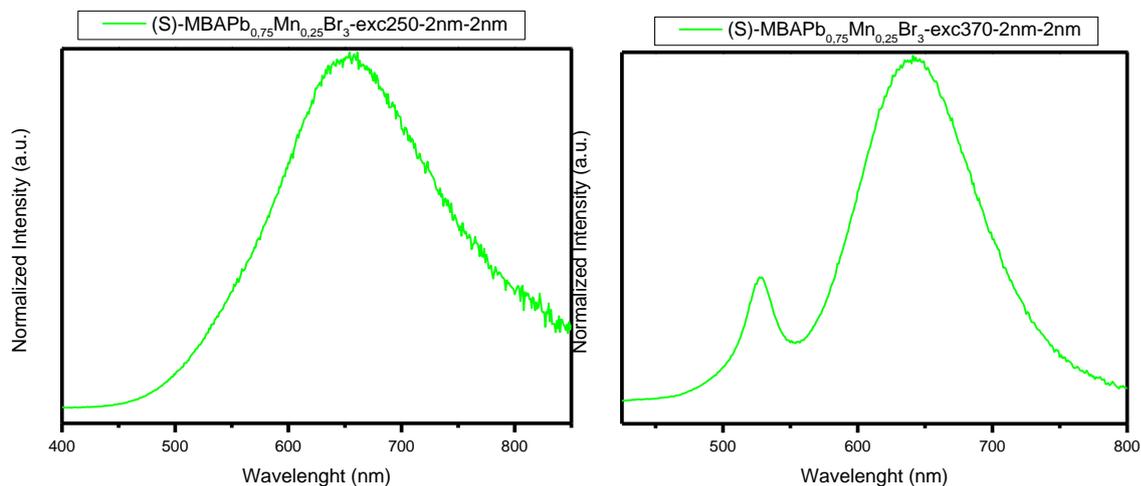


Figura 52: Spettro PL per il campione (S)-MBAPb_{0.75}Mn_{0.25}Br₃ con eccitazione fissata a $\lambda = 250\text{nm}$ (sinistra); ed eccitazione fissata a $\lambda = 370\text{nm}$ (destra). Per entrambi i campioni l'apertura delle slitte è fissata a 2nm.

Lo spettro derivante dall'eccitazione a 250 nm da risultati abbastanza aspettati con un picco di emissione centrato a 650 nm. Più interessante è il grafico in Figura 53 dove oltre al picco principale a 650 nm compare un secondo picco d'eccitazione centrato a 528 nm che non compare con l'altra lunghezza d'onda d'eccitazione. Questo picco di emissione verde è caratteristico del manganese tetra coordinato e la sua comparsa indica la probabile presenza di una seconda fase dove il manganese è coordinato in maniera tetraedrica, la cui identificazione richiederebbe analisi composizionali più approfondite, che a questa lunghezza d'onda di eccitazione viene eccitata direttamente e non tramite eccitazione da matrice.

4.3 Sintesi di (R)-MBAPb_{0.5}Mn_{0.5}Br₃ e (S)-MBAPb_{0.5}Mn_{0.5}Br₃

La sintesi di questi campioni si è svolta in maniera identica alla sintesi descritta nel [capitolo 4.2](#) ed in tabella (1) sono riportate le quantità dei reagenti utilizzati.

Tabella 1: Quantità dei reagenti utilizzati per la sintesi dei campioni (R)-MBAPb_{0.5}Mn_{0.5}Br₃ e (S)-MBAPb_{0.5}Mn_{0.5}Br₃.

	mg	mmol	μL
PbO	588.0	2.5	-
MnCO ₃	287.4	2.5	-
(R/S)-MBA	597.8	5	636

È interessante notare che durante la fase di raffreddamento della soluzione i primi cristalli sono comparsi ad una temperatura ancora più bassa dei campioni precedenti continuando la tendenza notata nei capitoli precedenti di aumentare la loro solubilità all'aumento del tenore di manganese. Infatti, se nei campioni precedenti i primi cristalli si intravedevano a partire da una temperatura della soluzione di 40 °C in questi campioni i primi cristalli non sono comparsi prima dei 30 °C.

Come i campioni precedenti e quelli successivi questi campioni sono stati macinati a mano su mortaio dentro la glovebox, all'interno della quale sono anche state conservati.

4.3.1 Caratterizzazione di (R)-MBAPb_{0.5}Mn_{0.5}Br₃ e (S)-MBAPb_{0.5}Mn_{0.5}Br₃

Come per gli altri campioni per prima cosa si sono realizzate le analisi XRD. In Figura 53 è riportato il diffrattogramma per il campione (R)-MBAPb_{0.5}Mn_{0.5}Br₃ mentre in Figura 54 è riportato quello per il campione (S)-MBAPb_{0.5}Mn_{0.5}Br₃.

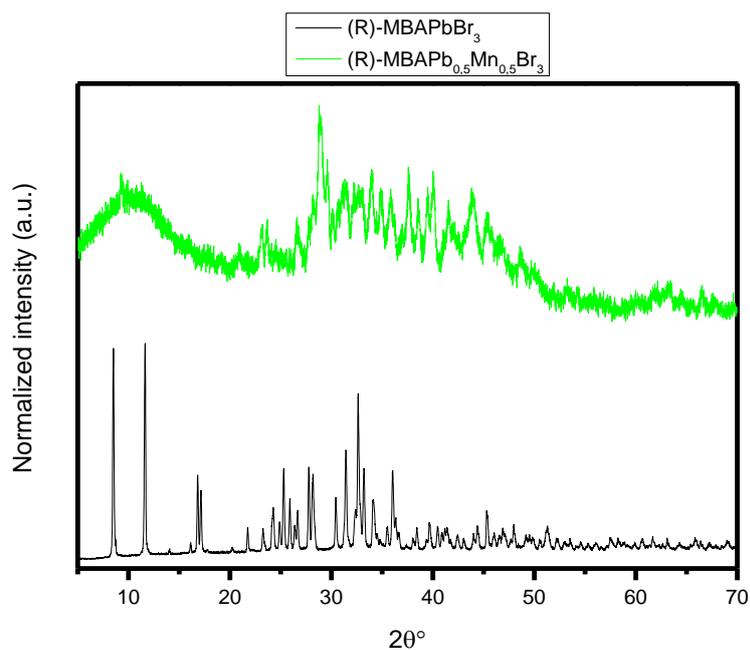


Figura 53: Pattern XRD del campione (R)-MBAPb_{0.5}Mn_{0.5}Br₃(verde) a confronto con il campione (R)-MBAPbBr₃ (nero).

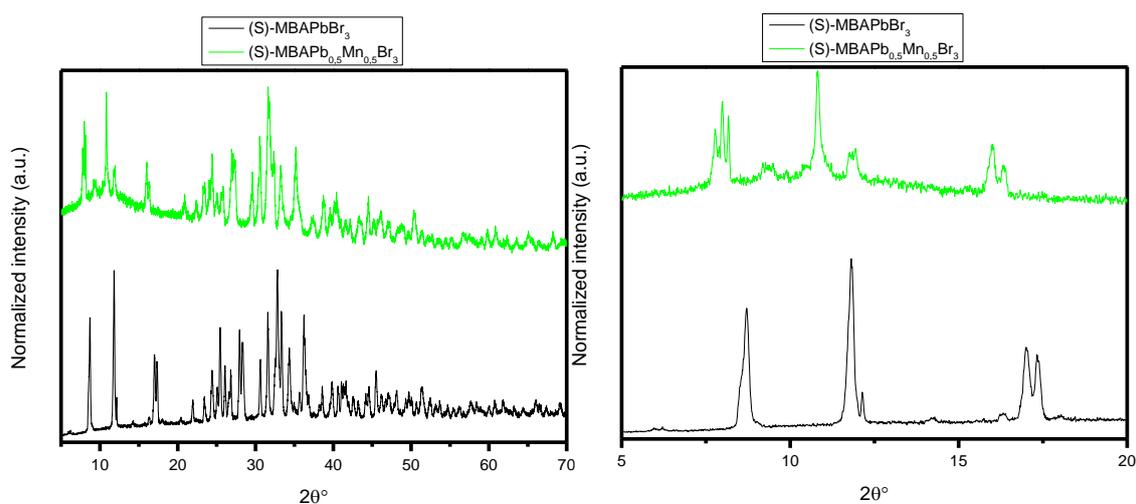


Figura 54: Pattern XRD del campione (S)-MBAPb_{0.5}Mn_{0.5}Br₃(verde) a confronto con il campione (S)-MBAPbBr₃ (nero). A destra è riportato anche un ingrandimento dei pattern nella regione compresa fra 5 e 20 °.

Come per i campioni precedenti dal grafico in Figura 54 si può notare lo shift dei picchi ad angoli minori rispetto al campione senza manganese che risulta molto più evidente dall'ingrandimento dello spettro nell'intervallo 5 ° - 20 °. Da questo ingrandimento si può notare anche la possibile presenza di una seconda fase nel campione che risulterà evidente con le analisi di fotoluminescenza. Il campione (R)-MBAPb_{0.5}Mn_{0.5}Br₃, invece, sembra purtroppo essere stato anch'esso danneggiato dal contatto con l'umidità dell'aria che lo ha portato ad una parziale amorfizzazione.

Sono quindi state effettuate le analisi DRS sui due campioni. Queste analisi sono state realizzate scansionando il range di lunghezze d'onda compreso fra 235 e 800 nm.

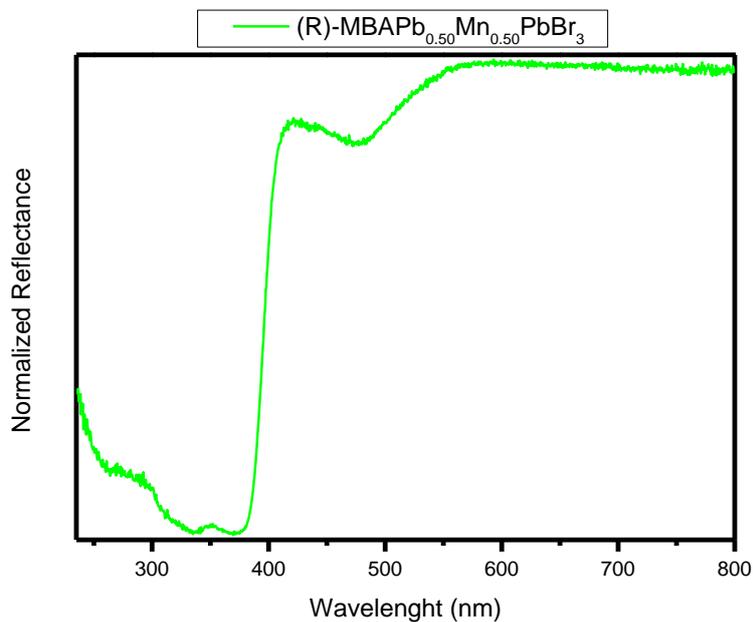


Figura 55: Spettro di riflettanza del campione (R)-MBAPb_{0.5}Mn_{0.5}Br₃.

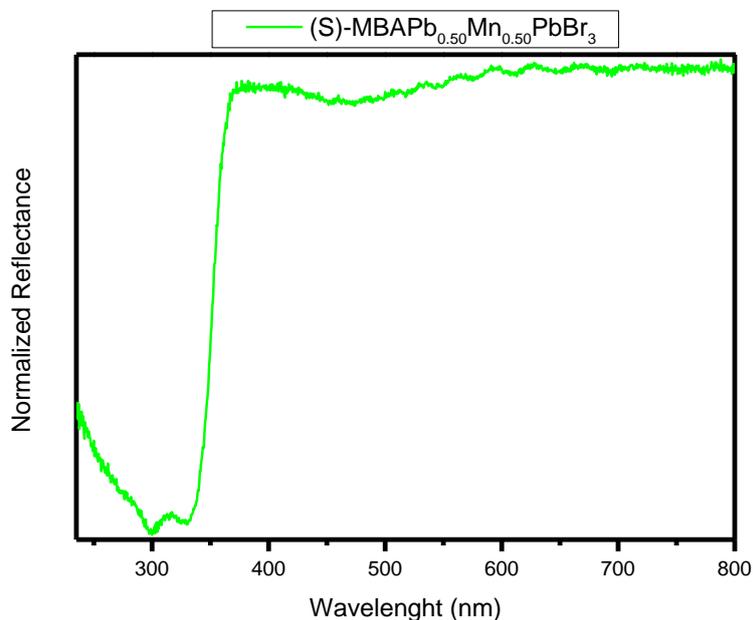


Figura 56: Spettro di riflettanza del campione (S)-MBAPb_{0.5}Mn_{0.5}Br₃.

Per entrambi i campioni si possono individuare due minimi di riflettanza nella regione di spazio compresa fra i 300 ed i 370 nm. Come fatto precedentemente dalle analisi DRS sono stati ricavati gli spettri di assorbimento riportati in seguito, in particolare in Figura 57 è riportato

lo spettro del campione (R)-MBAPb_{0.5}Mn_{0.5}Br₃ mentre in Figura 58 è riportato quello del campione (S)-MBAPb_{0.5}Mn_{0.5}Br₃.

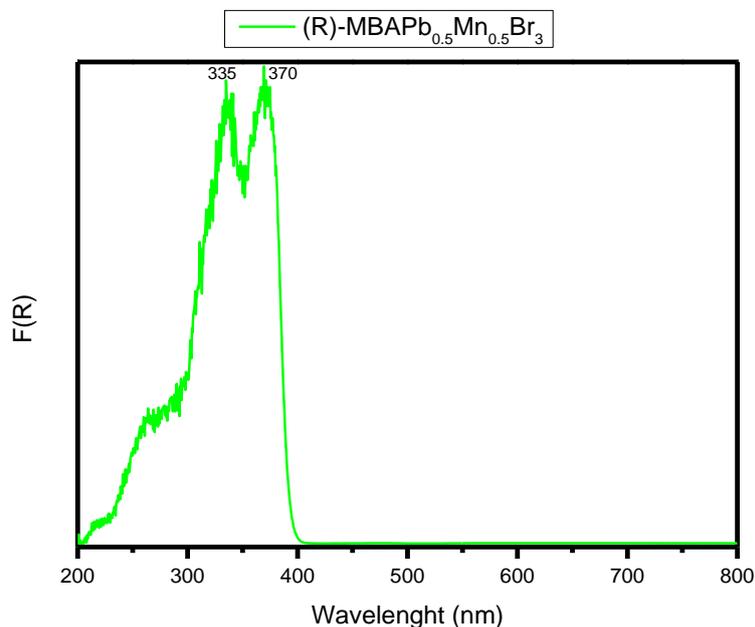


Figura 57: Spettro di assorbanza del campione (R)-MBAPb_{0.5}Mn_{0.5}Br₃.

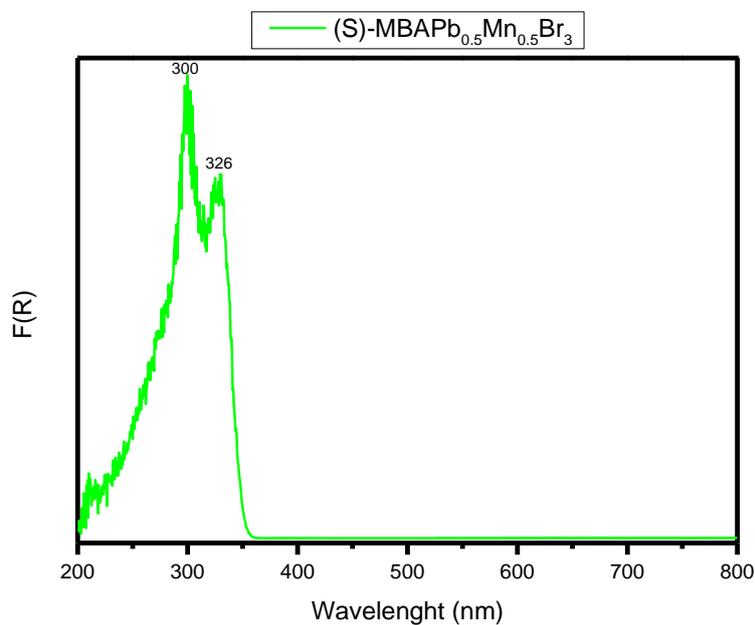


Figura 58: Spettro di assorbanza del campione (S)-MBAPb_{0.5}Mn_{0.5}Br₃.

I picchi del campione (S)-MBAPb_{0.5}Mn_{0.5}Br₃, posizionati a 300 e 326 nm, sono in linea con quelli dei campioni precedenti mentre i picchi del campione (R)-MBAPb_{0.5}Mn_{0.5}Br₃ sono shiftati verso lunghezze d'onda maggiori, rispettivamente 335 e 370 nm. L'unica spiegazione a cui si è giunti per questa differenza fra i due campioni è il sopra citato danno da esposizione

all'umidità dell'aria che si sospetta abbia subito il campione (R)-MBAPb_{0.5}Mn_{0.5}Br₃. Questo perché i due campioni differiscono soltanto per l'enantiomero utilizzato nella sintesi e dovrebbero quindi interagire con la luce non polarizzata alla stessa maniera.

Questa differenza di comportamento persiste anche nelle prove di luminescenza che sono state svolte in seguito. In Figura 59 è quindi riportato lo spettro PLE del campione (R)-MBAPb_{0.5}Mn_{0.5}Br₃. Come per i campioni precedenti è stata osservata la lunghezza d'onda di emissione a 650 nm e si è scansionato le lunghezze d'onda di eccitazione nel range compreso fra 250 e 450 nm.

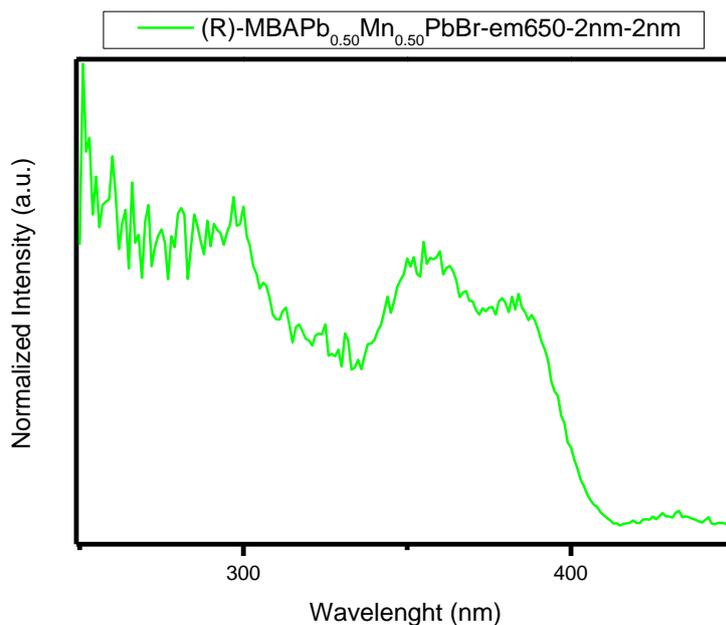


Figura 59: Spettro PLE del campione (R)-MBAPb_{0.5}Mn_{0.5}Br₃ con emissione fissata a $\lambda = 650\text{nm}$ e con apertura slitte fissata a 2nm.

Dallo spettro PLE del campione (R)-MBAPb_{0.5}Mn_{0.5}Br₃ si possono individuare i due picchi di eccitazione situati a 350 e 385 nm. Sono quindi stati realizzate due spettri di fotoluminescenza eccitando a queste lunghezze d'onda. Essi sono mostrati rispettivamente in Figura 61 ed in Figura 62.

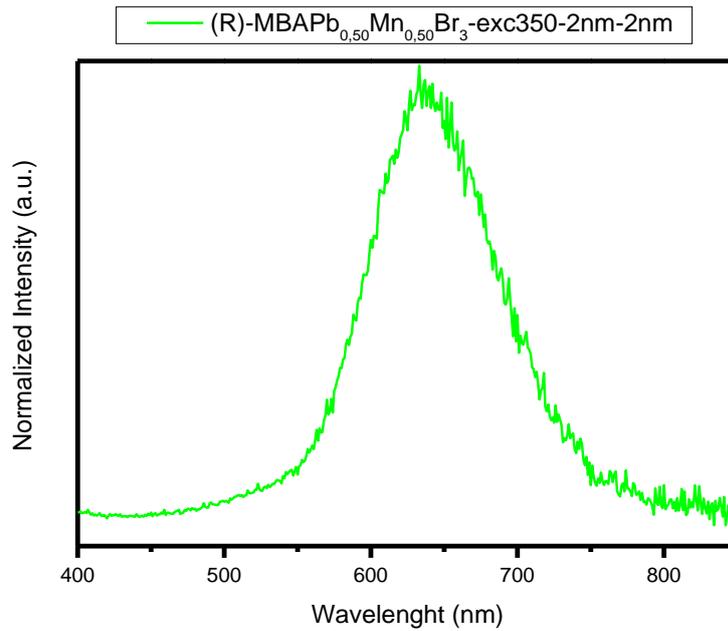


Figura 60: Spettro PL per il campione (R)-MBAPb_{0.5}Mn_{0.5}Br₃ con eccitazione fissata a $\lambda = 350\text{nm}$ e con apertura slitte fissata a 2nm.

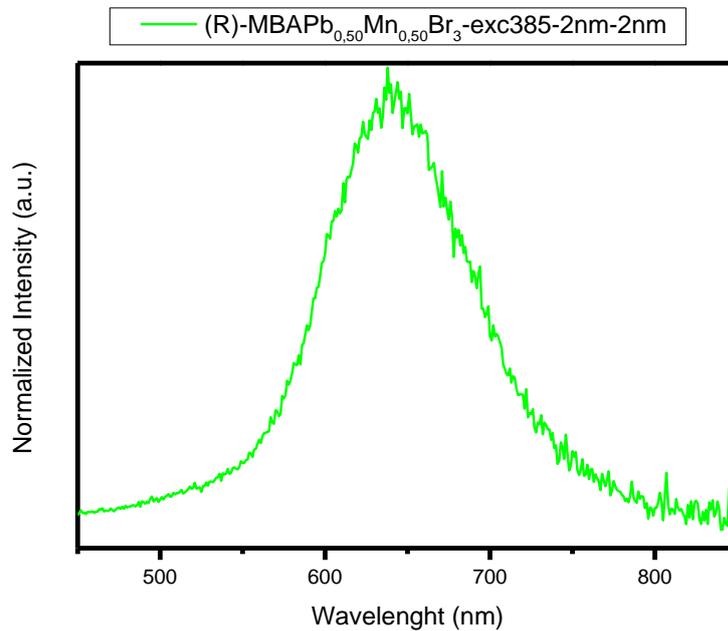


Figura 61: Spettro PL per il campione (R)-MBAPb_{0.5}Mn_{0.5}Br₃ con eccitazione fissata a $\lambda = 385\text{nm}$ e con apertura slitte fissata a 2nm.

Questi spettri sono stati realizzando scansionando le lunghezze d'onda di eccitazione nell'intervallo compreso fra 400 e 850 nm per lo spettro in Figura 60 e l'intervallo compreso fra 450 e 850 nm per lo spettro in Figura 61. Ad entrambe le lunghezze d'onda il campione presente un picco d'eccitazione centrato a 650 nm.

In Figura 62 , invece, è riportato lo spettro PLE del campione (S)-MBAPb_{0.5}Mn_{0.5}Br₃.

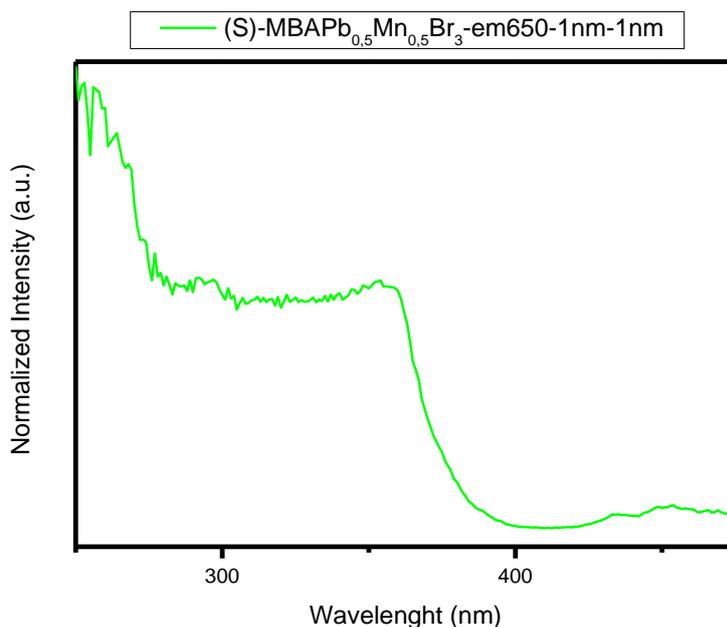


Figura 62: Spettro PLE per il campione (S)-MBAPb_{0.5}Mn_{0.5}Br₃ con emissione fissata a $\lambda = 650\text{nm}$ e con apertura slitte fissata a 1nm.

Questo spettro è stato realizzato fissando l'emissione a 650 nm e scansionando le lunghezze d'onda d'eccitazione da 250 a 480 nm. In un primo momento si sono individuati due picchi di eccitazione a centrati a 258 nm e a 360 nm.

Un altro dettaglio rilevante di questo spettro sono le slitte aperte solo di 1 nm rispetto ai 2 nm usati finora. Il campione è risultato infatti, più emissivo di quelli precedenti ed è stato necessario chiudere le slitte dello strumento per non saturare il detector.

Sono quindi stati realizzati gli spettri PL per i corrispettivi picchi di eccitazione individuati. Anche per essi è stato necessario chiudere le slitte ad 1 nm. In Figura 63 è riportato lo spettro con eccitazione fissata a 258 nm mentre in Figura 64 quello con eccitazione fissata a 360 nm.

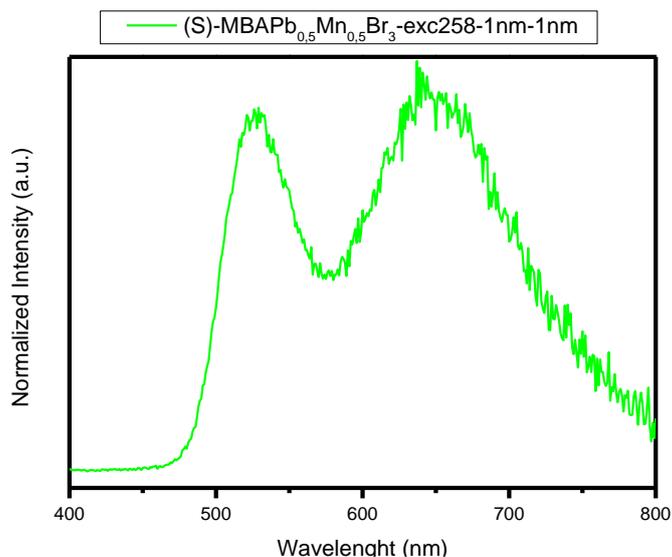


Figura 63: Spettro PL per il campione (S)-MBAPb_{0.5}Mn_{0.5}Br₃ con eccitazione fissata a $\lambda = 258\text{nm}$ e con apertura slitte fissata a 1nm.

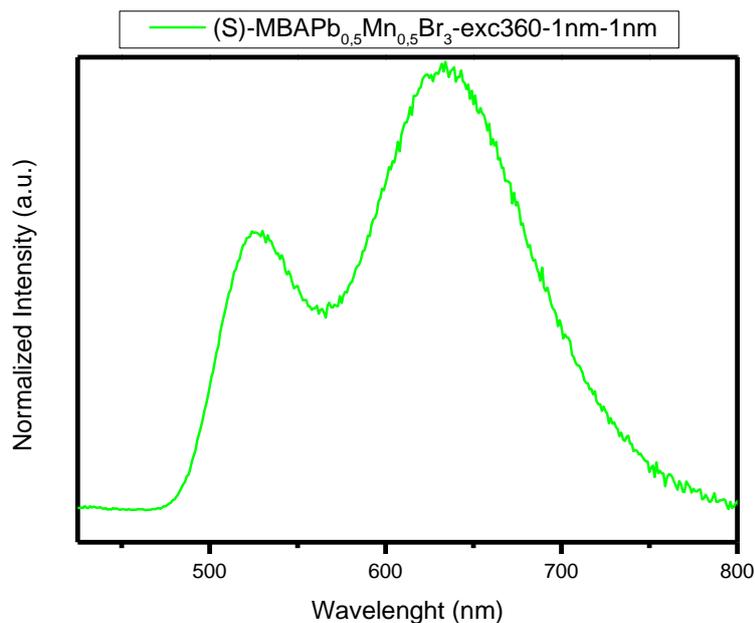


Figura 64: Spettro PL per il campione (S)-MBAPb_{0.5}Mn_{0.5}Br₃ con eccitazione fissata a $\lambda = 360\text{nm}$ e con apertura slitte fissata a 1nm.

Ad entrambe le lunghezze d'onda di eccitazione il campione mostra due picchi di emissione; uno centrato a 650 nm in linea con i campioni precedenti ed uno centrato invece a 525 nm come quello trovato per il campione (S)-MBAPb_{0.75}Mn_{0.25}Br₃ nel grafico in Figura 53. Anche in questo campione è evidente la presenza di una seconda fase di manganese coordinato tetraedicamente che emette nel verde e di cui si era sospettato osservando le analisi XRD.

Si è quindi effettuata un secondo spettro PLE per questo campione centrando questa volta la lunghezza d'onda di emissione a 525 nm e si è ottenuto il grafico riportato in Figura 65.

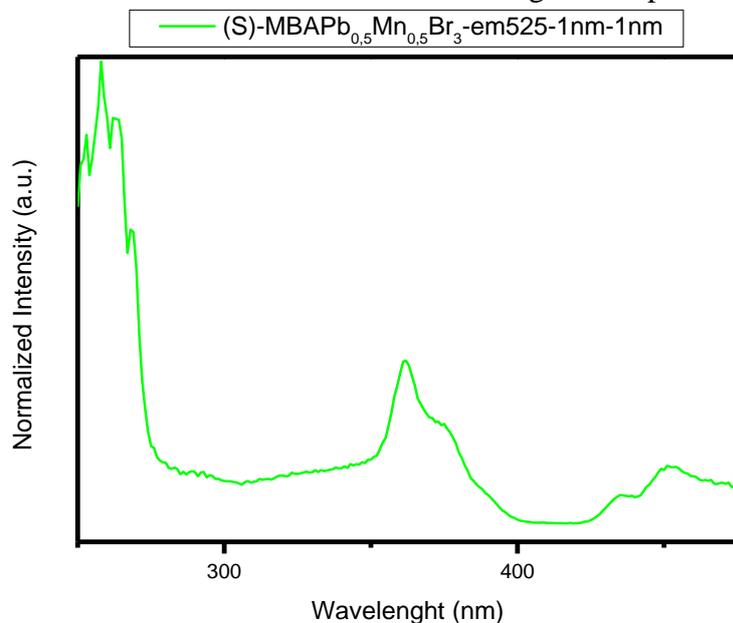


Figura 65: Spettro PLE per il campione (S)-MBAPb_{0.5}Mn_{0.5}Br₃ con emissione fissata a $\lambda = 525\text{nm}$ e con apertura slitte fissata a 1nm.

Da questo spettro emerge, oltre ai due picchi d'eccitazione già individuati, un terzo picco di eccitazione centrato a 453 nm che è una eccitazione tipica del manganese e per cui è stata effettuata un'ulteriore prova di fotoluminescenza che è stata riportata in Figura 66.

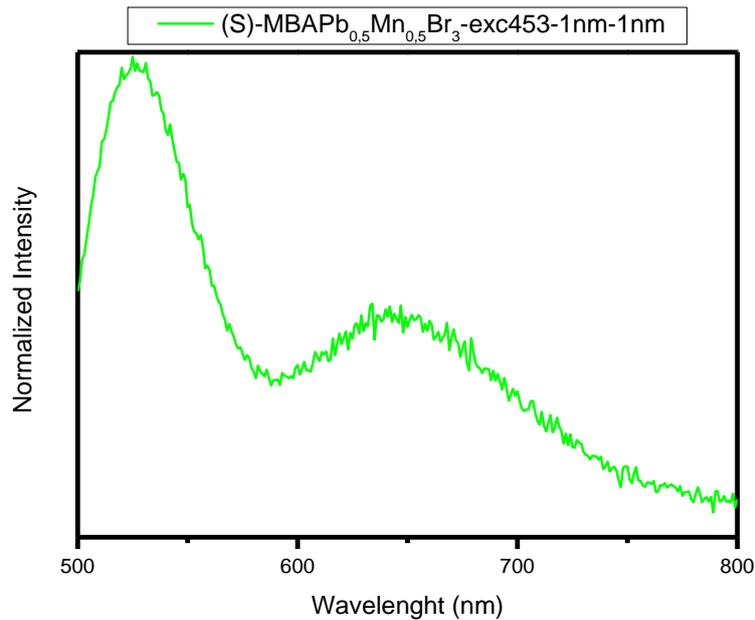


Figura 66: Spettro PL per il campione (S)-MBAPb_{0.5}Mn_{0.5}Br₃ con eccitazione fissata a $\lambda = 453\text{nm}$ e con apertura slitte fissata a 1nm.

Si può notare dal grafico in Figura 66 come eccitando a questa lunghezza d'onda il picco di emissione verde a 525 nm risulti di intensità maggiore rispetto a quello rosso a 650 nm. Questa differenza di intensità è spiegata dal fatto che eccitando a 453 nm si eccita direttamente il manganese tetraedrico mentre il manganese ottaedrico ha una eccitazione più efficace quando deriva da processi di energy transfer dalla matrice a base piombo.

4.4 Sintesi di (R)-MBAPb_{0.25}Mn_{0.75}Br₃ e (S)-MBAPb_{0.25}Mn_{0.75}Br₃

Inizialmente la sintesi prevista per questi campioni era identica a quelle descritte finora ma sono state necessarie alcune modifiche in corso d'opera data l'instabilità del campione. In tabella (2) sono riportate le quantità dei reagenti utilizzati per la sintesi.

Tabella 2: *Quantità di reagenti utilizzati per la sintesi dei campioni (R)-MBAPb_{0.25}Mn_{0.75}Br₃ e (S)-MBAPb_{0.25}Mn_{0.75}Br₃.*

	mg	mmol	μL
PbO	279.0	1.25	-
MnCO ₃	431.1	3.75	-
(R/S)-MBA	597.8	5	636

La prima modifica apportata alla procedura di sintesi per questi campioni ed i successivi è la tecnica di cristallizzazione utilizzata. Infatti, nella prima iterazione della sintesi per questi campioni anche quando la soluzione arrivava a temperatura ambiente nessun cristallo era presente in essa. Si è dapprima provato ad abbassare ulteriormente la temperatura della soluzione immergendola in un bagno di acqua e ghiaccio. Questo tentativo ha portato alla formazione di un precipitato, ma la velocità di raffreddamento è stata troppo drastica e la qualità dei cristalli ne è risultata compromessa.

Si è quindi deciso per un cambio della tecnica di cristallizzazione, passando dalla solution temperature lowering alla slow evaporation del solvente.

Il processo di sintesi è stato quindi il seguente: su bilancia analitica si sono pesate le quantità di PbO e MnCO₃ riportate in tabella (2) e sono quindi trasferiti in un becker da 100 mL munito di ancoretta magnetica. 10mL di HBr 48%(w/w) vengono aggiunti lentamente per solubilizzare i solidi. Quando tutti i solidi sono disciolti e la soluzione si presenta limpida e con un intenso colore giallo viene gocciolata lentamente al suo interno la α -metilbenzilammina chirale. Al termine di questo processo il becker viene immerso in un bagno di olio siliconico, scaldato fino a 90 °C e mantenuto a quella temperatura per tre ore.

Allo scadere di questo tempo la temperatura dell'olio siliconico in cui il becker è immerso viene abbassata a 50 °C e la soluzione è stata lasciata ad evaporare overnight. La mattina dopo i cristalli formatosi sono stati filtrati su filtro Büchner con una pompa da vuoto ad acqua, lavando i cristalli con etere dietilico ghiacciato.

A questo punto si è riscontrato il secondo problema nella sintesi di questi campioni. Dove quelli precedenti venivano essiccati in stufa a 40 °C questi campioni si sono dimostrati essere troppo instabili all'umidità atmosferica. In Figura 67 è riportata la foto di un campione (R)-MBAPb_{0.25}Mn_{0.75}Br₃ dopo appena mezz'ora di esposizione all'aria.

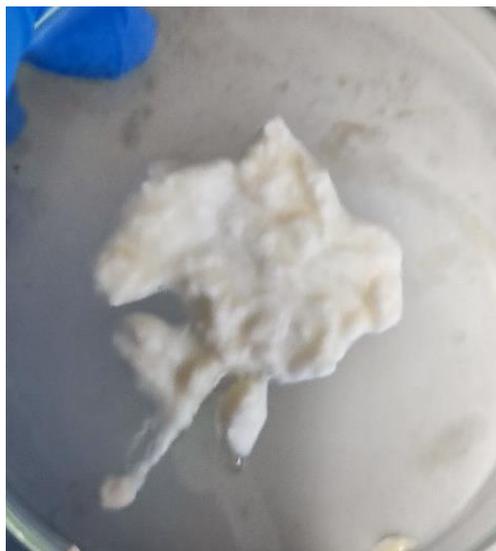


Figura 67: Campione (R)-MBAPb_{0.25}Mn_{0.75}Br₃ dopo 30 minuti di esposizione all'aria.

La sintesi è quindi stata ripetuta ma il campione subito dopo la filtratura è stato posto in un vial di vetro da 20mL chiusa con un tappo a setto e portata a secco sottovuoto con l'ausilio di una Schlenk line ed una pompa da vuoto a membrana. Inizialmente si è tentato di scaldare leggermente il campione sottovuoto per favorire l'eliminazione dell'acqua residua. Queste condizioni si sono però rivelate troppo dure ed hanno portato alla degradazione del campione come mostrato in Figura 68.

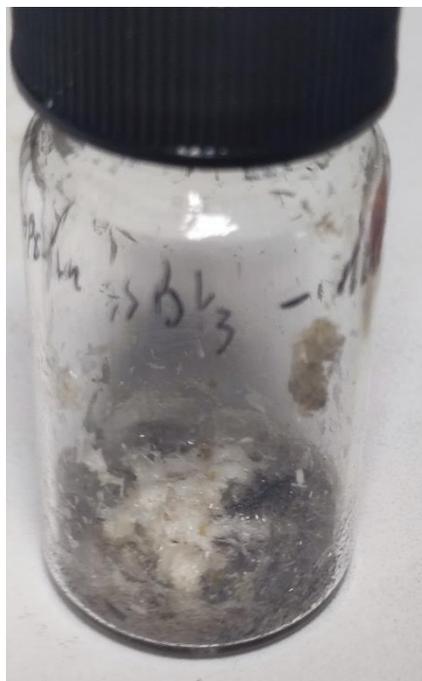


Figura 68: Campione (R)-MBAPb_{0.25}Mn_{0.75}Br₃ degradato.

Il campione è quindi stato scartato e la sintesi ripetuta. L'essiccamento è stato svolto mantenendo il campione sottovuoto per alcune ore al termine delle quali è stato trasferito in glovebox per la conservazione e la preparazione dei campioni.

4.4.2 Caratterizzazione di (R)-MBAPb_{0.25}Mn_{0.75}Br₃ e (S)-MBAPb_{0.25}Mn_{0.75}Br₃

Sono ora riportate le analisi di caratterizzazione effettuate su questi campioni. In primo luogo, si sono effettuate le analisi XRD riportate in Figura 69 ed in Figura 70.

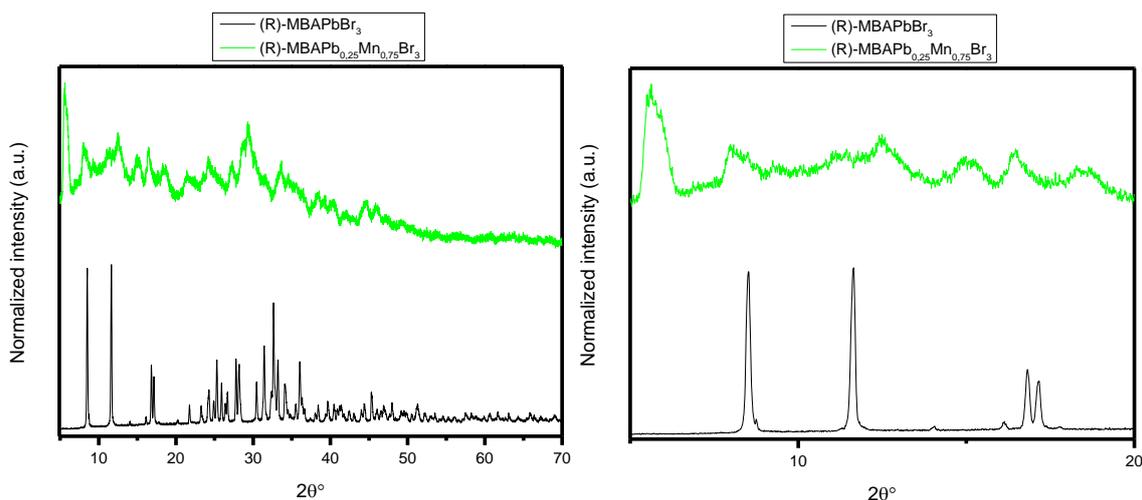


Figura 69: Pattern XRD del campione (R)-MBAPb_{0.25}Mn_{0.75}Br₃(verde) a confronto con il campione (R)-MBAPbBr₃ (nero). A destra è riportato un ingrandimento della regione compresa fra 5 e 20 °.

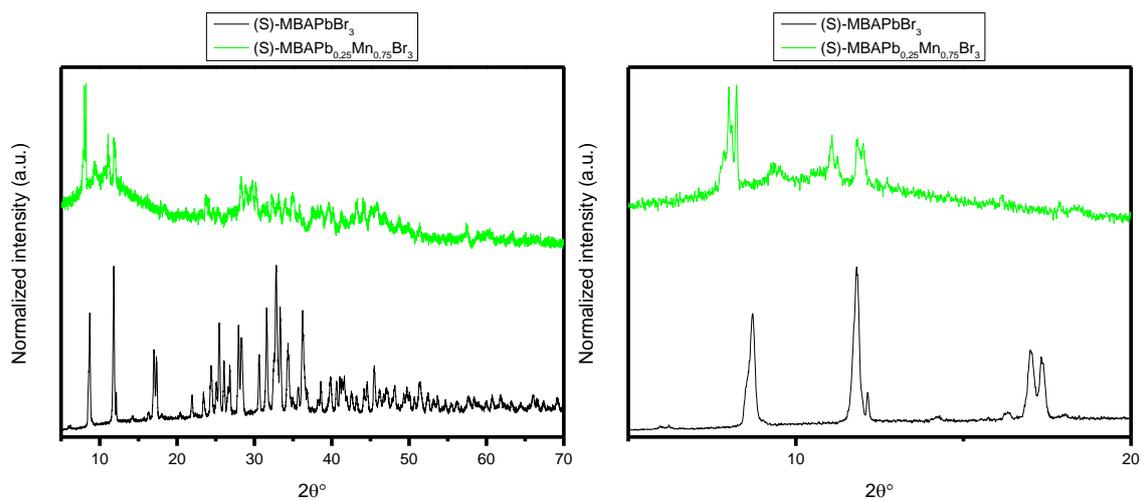


Figura 70: Pattern XRD del campione (S)-MBAPb_{0.25}Mn_{0.75}Br₃(verde) a confronto con il campione (R)-MBAPbBr₃ (nero). A destra è riportato un ingrandimento della regione compresa fra 5 e 20 °.

Purtroppo, è notevole dai grafici che entrambi i campioni abbiano subito una parziale amorfizzazione dal contatto con l'umidità atmosferica nonostante tutti i passi intrapresi per evitarlo. Inoltre, si è notato durante la macinazione del campione per la sua preparazione alle analisi un brusco innalzamento dei livelli di umidità all'interno della glovebox. Questa umidità è quella che non si è riusciti ad allontanare dal campione durante il processo di essiccamento ed è probabilmente l'indiziato principale per i danni subiti dal campione. Per entrambi i campioni è si può comunque notare la probabile presenza di seconde fasi.

In seguito, sono state svolte le analisi DRS sui campioni e da esse sono stati ricavati gli spettri di assorbanza sfruttando la funzione di Kubelka-Munk come già descritto. In Figura 71 ed in Figura 72 sono riportati rispettivamente gli spettri di riflettanza diffusa del campione (R)-MBAPb_{0.25}Mn_{0.75}Br₃ e del campione (S)-MBAPb_{0.25}Mn_{0.75}Br₃.

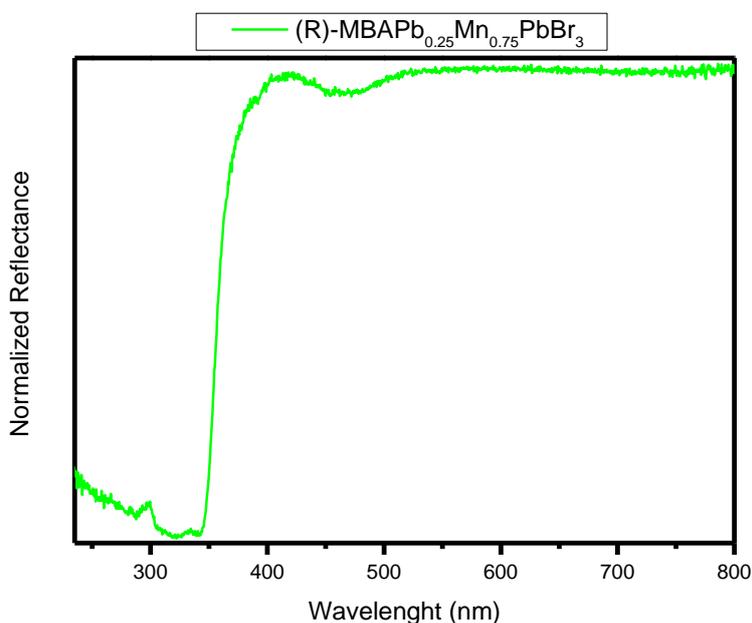


Figura 71: Spettro di riflettanza per il campione (R)-MBAPb_{0.25}Mn_{0.75}Br₃.

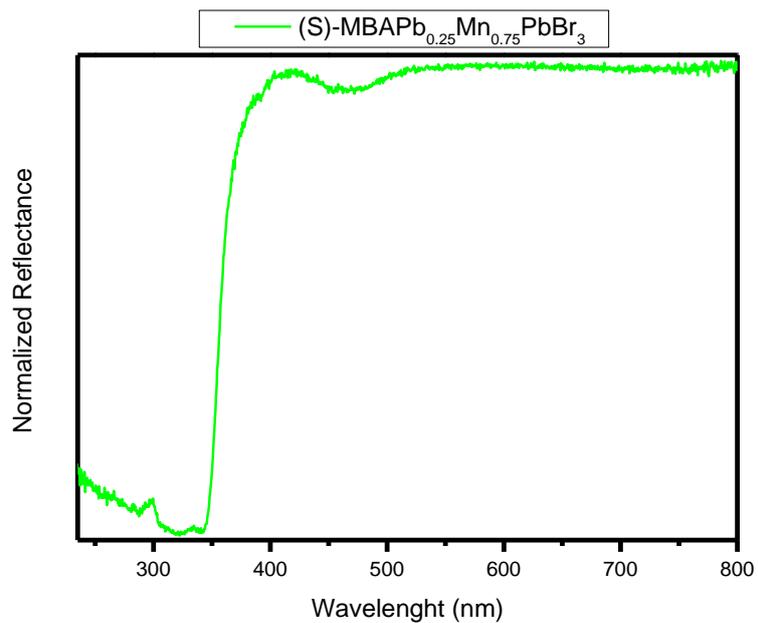


Figura 72: Spettro di riflettanza per il campione (S)-MBAPb_{0.25}Mn_{0.75}Br₃.

I grafici riportano tre minimi di riflettanza intorno ai 300 nm che sono visibili più facilmente negli spettri di assorbanza riportati in Figura 73 ed in Figura 74.

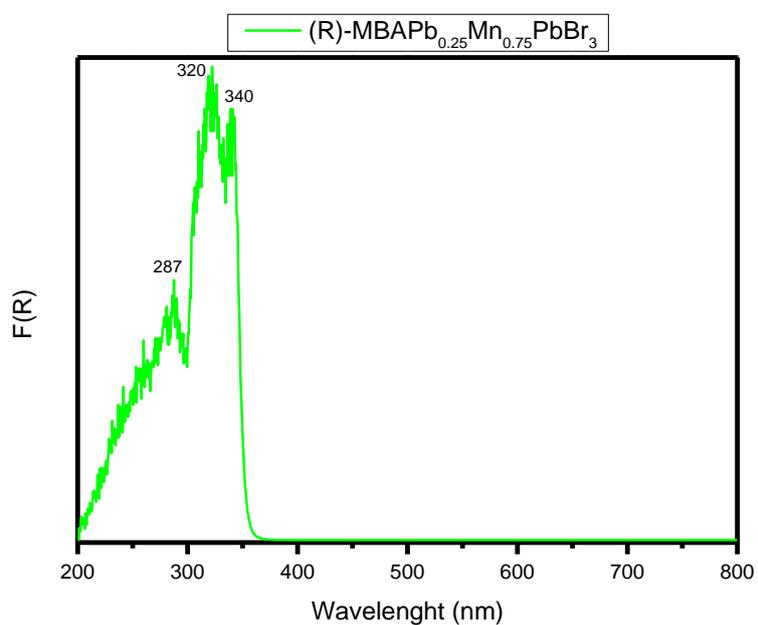


Figura 73: Spettro di assorbanza per il campione (R)-MBAPb_{0.25}Mn_{0.75}Br₃.

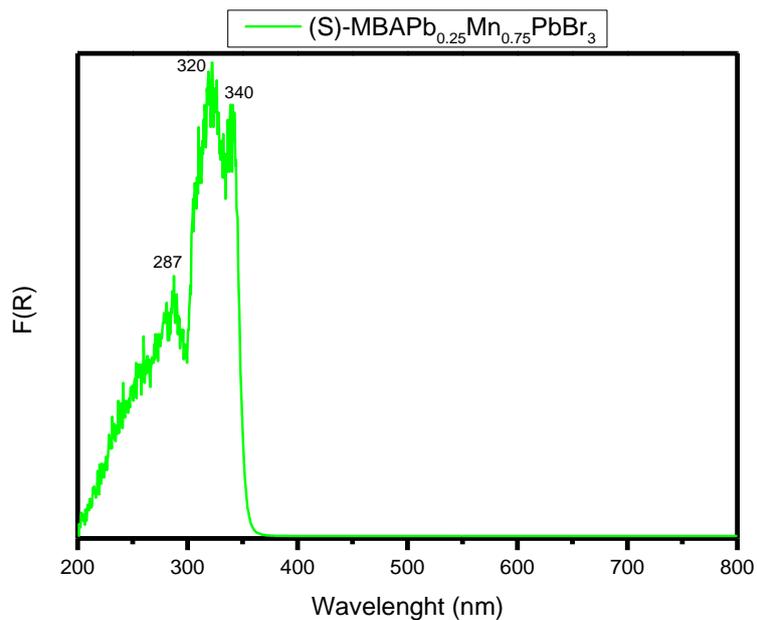


Figura 74: Spettro di assorbanza per il campione (S)-MBAPb_{0.25}Mn_{0.75}Br₃.

Da i grafici si può notare come i due campioni presentino gli stessi picchi di assorbimento.

In seguito, sono stati effettuati gli spettri PLE per i campioni. Per il campione (R)-MBAPb_{0.25}Mn_{0.75}Br₃ l'analisi è stata realizzata fissando la lunghezza d'onda di emissione osservata a 650 nm ed effettuando la scansione delle lunghezze d'onda di eccitazione da 225 nm a 450 nm.

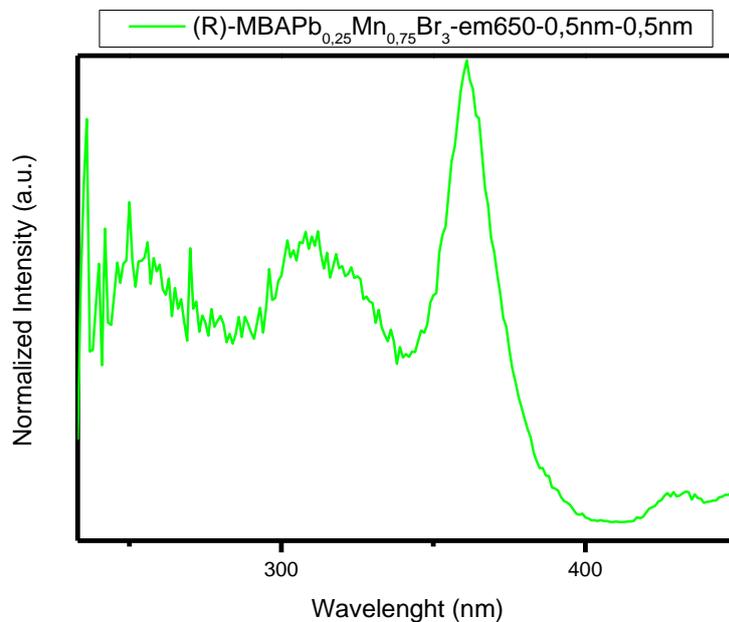


Figura 75: Spettro PLE del campione (R)-MBAPb_{0.25}Mn_{0.75}Br₃ con emissione fissata a $\lambda = 650\text{nm}$ e con apertura slitte fissata a 0.5nm .

Dal grafico in Figura 75 si notano due picchi di eccitazione uno a 310 nm e l'altro a 360 nm. Sono quindi state effettuate le analisi di PL a quelle lunghezze d'onda e sono state riportate in seguito.

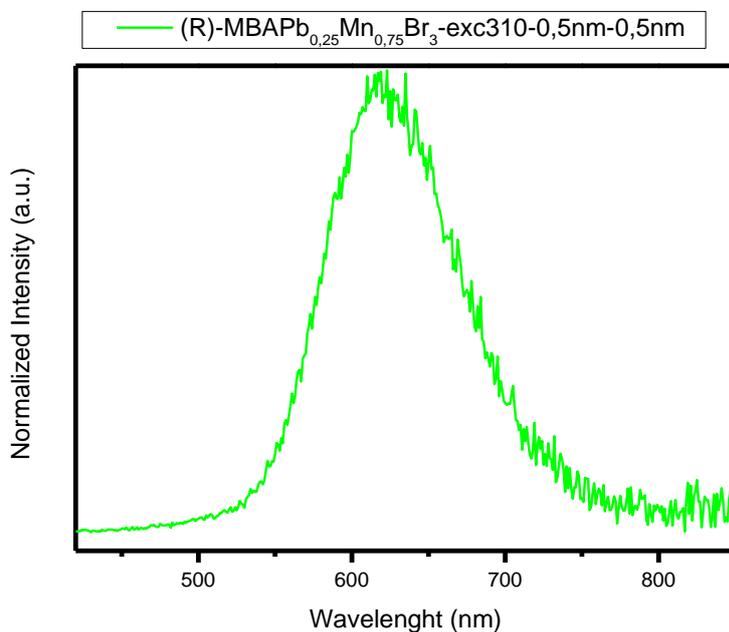


Figura 76: Spettro PL per il campione (R)-MBAPb_{0.25}Mn_{0.75}Br₃ con eccitazione fissata a $\lambda = 310\text{nm}$ e con apertura slitte fissata a 0.5nm.

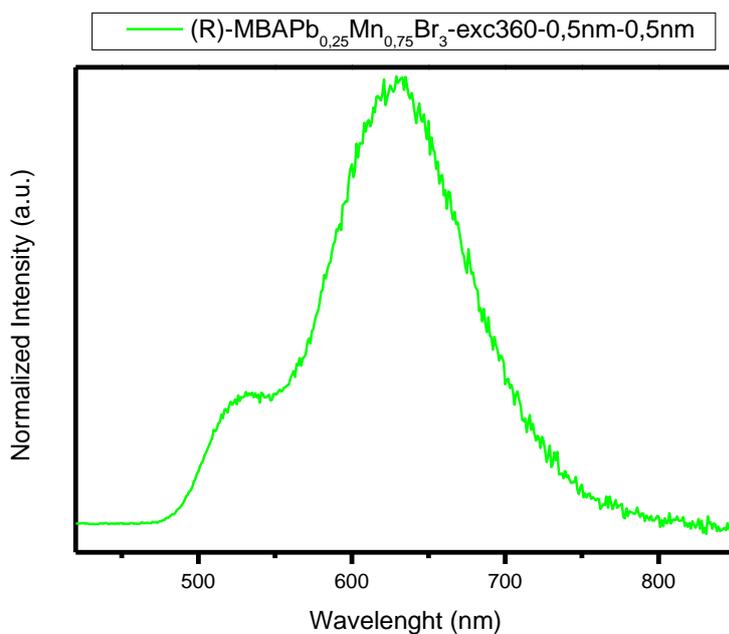


Figura 77: Spettro PL per il campione (R)-MBAPb_{0.25}Mn_{0.75}Br₃ con eccitazione fissata a $\lambda = 360\text{nm}$ e con apertura slitte fissata a 0.5nm.

Dai grafici in Figura 76 ed in Figura 77 si può notare come il picco di emissione non sia centrato su 650 nm ma bensì su 620 nm. Perciò è stata effettuata una seconda analisi PLE fissando la lunghezza d'onda di emissione osservata a tale valore. Inoltre, si può notare dal grafico in Figura 77 un picco secondario di emissione a 525 nm attribuito nuovamente ad una seconda fase con manganese in coordinazione tetraedrica.

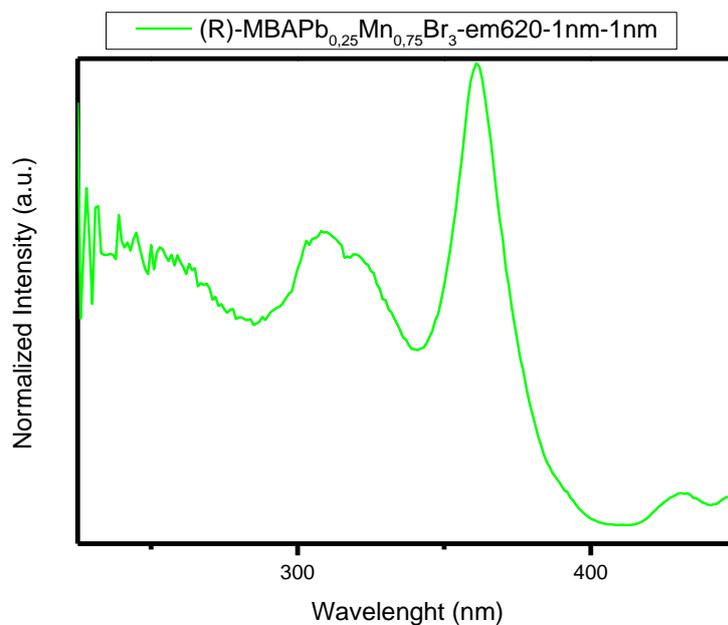


Figura 78: Spettro PLE del campione (R)-MBAPb_{0.25}Mn_{0.75}Br₃ con emissione fissata a $\lambda = 620\text{nm}$ e con apertura slitte fissata a 1nm.

Da questa analisi si è individuato un terzo picco di eccitazione a 320 nm per cui è stata effettuata la relativa analisi di fotoluminescenza presentata in Figura 79.

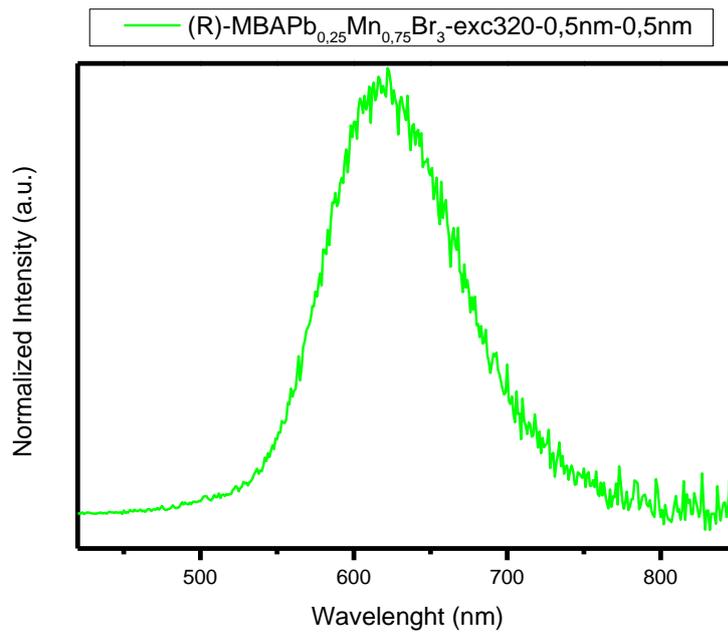


Figura 79: Spettro PL per il campione (R)-MBAPb_{0.25}Mn_{0.75}Br₃ con eccitazione fissata a $\lambda = 320\text{nm}$ e con apertura slitte fissata a 0.5nm .

Le analisi PLE per il campione (S)-MBAPb_{0.25}Mn_{0.75}Br₃ sono invece state effettuate fissando direttamente la lunghezza d'onda di emissione osservata a 620 nm e scansionando quelle di eccitazione nell'intervallo compreso fra 250 e 450 nm .

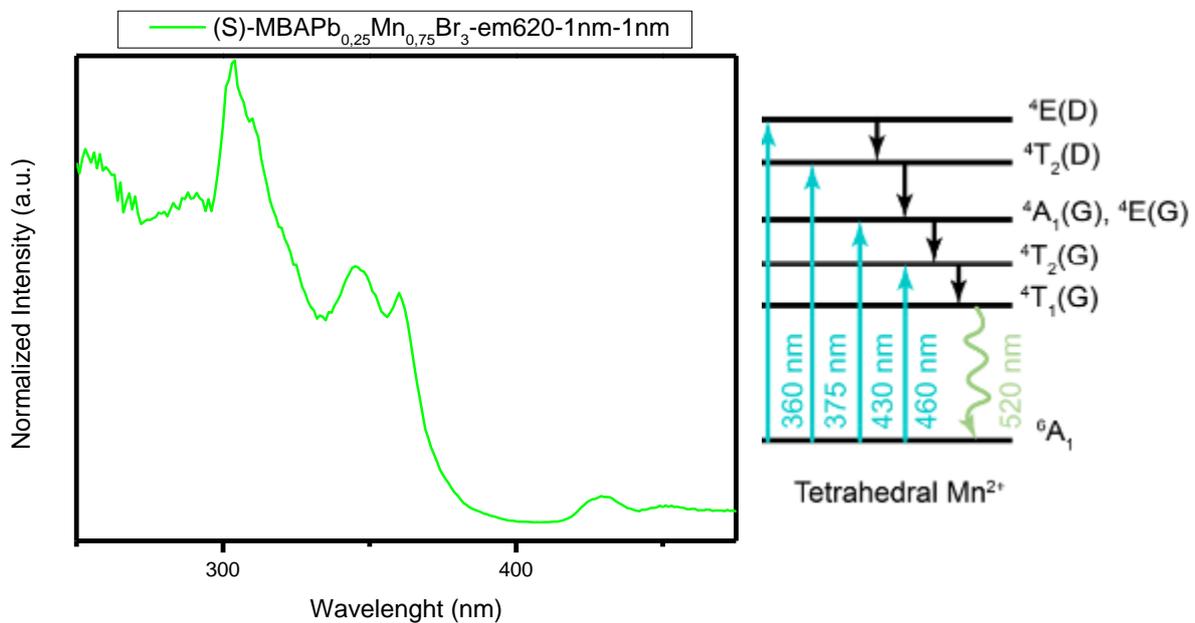


Figura 80: Spettro PLE del campione (S)-MBAPb_{0.25}Mn_{0.75}Br₃ con emissione fissata a $\lambda = 620\text{nm}$ e con apertura slitte fissata a 1nm (sinistra); transizioni del manganese tetraedrico (destra).

Dallo spettro in Figura 80 si possono individuare diversi picchi di eccitazione. In particolare, sono stati individuati picchi a: 300 nm; 345 nm; 360 nm e 430 nm. In particolare, i picchi di eccitazione a 360 e 430 nm sono caratteristici delle transizioni energetiche del manganese tetraedrico⁵⁵ come mostrato a destra del grafico.

Comunque, per ognuno dei picchi di eccitazione individuati sono state effettuate analisi PL eccitando a tali lunghezze d'onda.

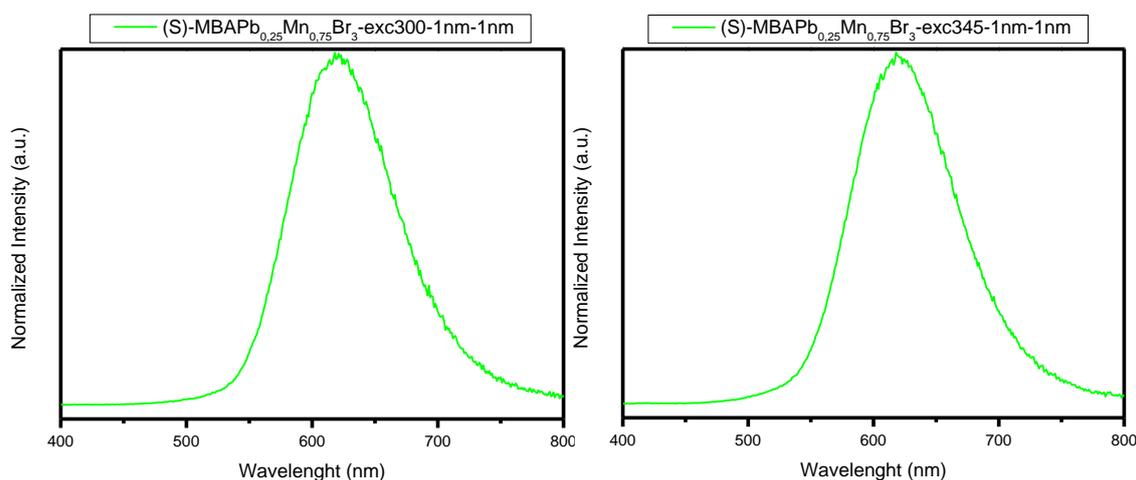


Figura 81: Spettro PL per il campione (S)-MBAPb_{0.25}Mn_{0.75}Br₃ eccitato a $\lambda = 300$ nm (sinistra); Spettro PL per il campione (S)-MBAPb_{0.25}Mn_{0.75}Br₃ eccitato a $\lambda = 345$ nm (destra). Per entrambi i campioni le slitte sono fissate a 1 nm.

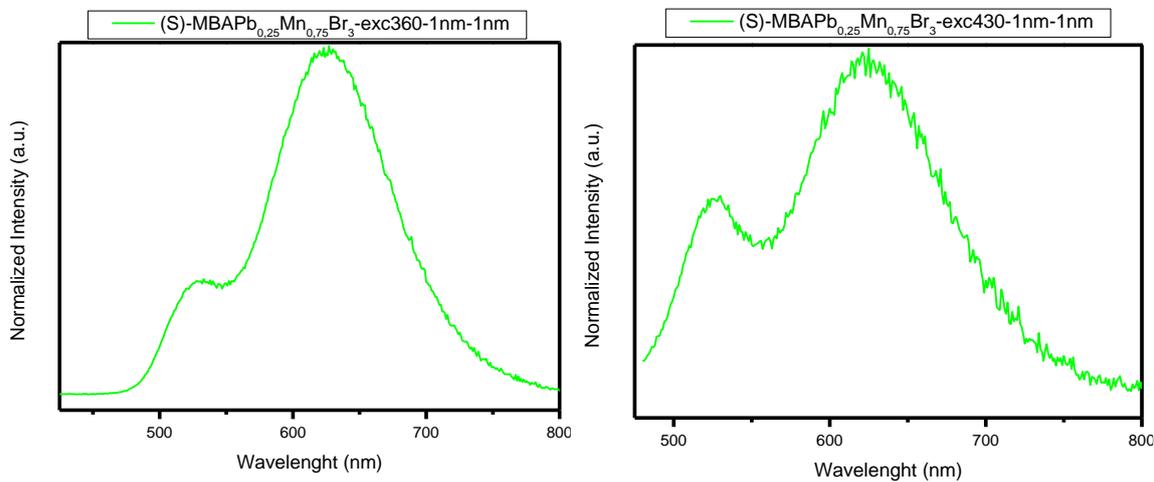


Figura 82: Spettro PL per il campione (S)-MBAPb_{0.25}Mn_{0.75}Br₃ eccitato a $\lambda = 360$ nm (sinistra); Spettro PL per il campione (S)-MBAPb_{0.25}Mn_{0.75}Br₃ eccitato a $\lambda = 430$ nm (destra). Per entrambi i campioni le slitte sono fissate a 1 nm.

Dai grafici in Figura 82 si può notare la comparsa di un secondo picco di emissione a 530 nm come prevedibile data l'eccitazione a lunghezza d'onda idonea per l'eccitazione delle transizioni del manganese tetra coordinato confermando la presenza di una seconda fase nel campione. Di conseguenza, è stata fatta una seconda analisi PLE centrando la lunghezza d'onda di emissione osservata a quel valore ed è stata riportata nel grafico in Figura 83.

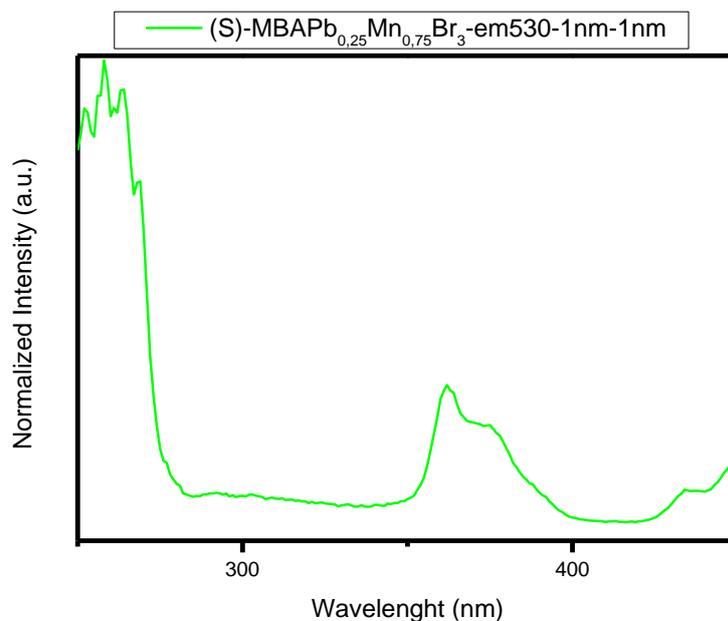


Figura 83: Spettro PLE del campione (S)-MBAPb_{0.25}Mn_{0.75}Br₃ con emissione fissata a $\lambda = 530\text{nm}$ e con apertura slitte fissata a 1nm.

4.5 Sintesi di (R)-MBAMnBr₃ e di (S)-MBAMnBr₃

La sintesi di questi campioni ha ricalcato i passaggi intrapresi nel [capitolo 4.4](#) ed in tabella (3) sono riportate le quantità di reagente utilizzato.

Tabella 3: Quantità di reagenti utilizzata per i campioni (R)-MBAMnBr₃ e (S)-MBAMnBr₃

	mg	mmol	μL
PbO	-	-	-
MnCO ₃	574.1	5	-
(R/S)-MBA	597.8	5	636

I campioni ottenuti sono quindi stati conservati in glovebox dove sono anche stati macinati su mortaio in preparazione per le analisi successive.

4.5.1 Caratterizzazione di (R)-MBAMnBr₃ e di (S)-MBAMnBr₃

In Figura 84 ed in Figura 85 sono riportati gli spettri XRD per i campioni (R)-MBAMnBr₃ e (S)-MBAMnBr₃.

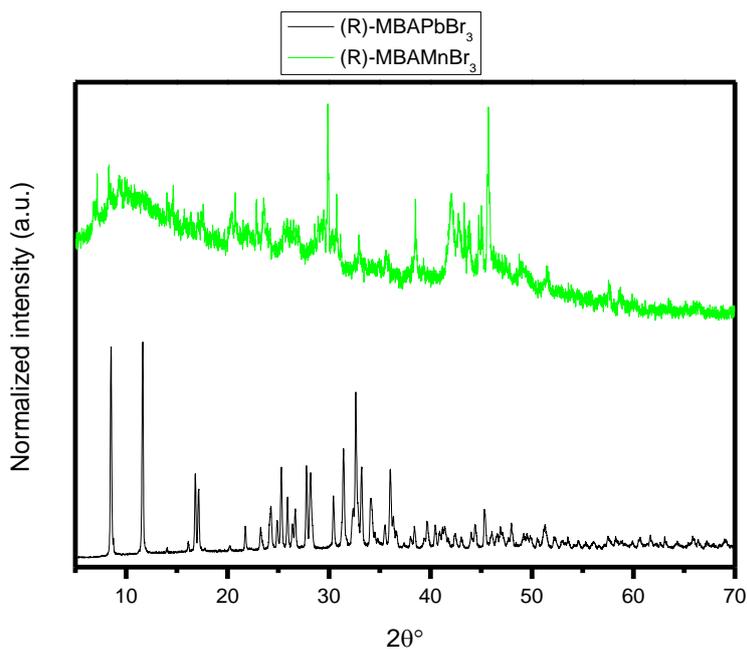


Figura 84: Pattern XRD del campione (R)-MBAMnBr₃(verde) a confronto con il campione (R)-MBAPbBr₃(nero).

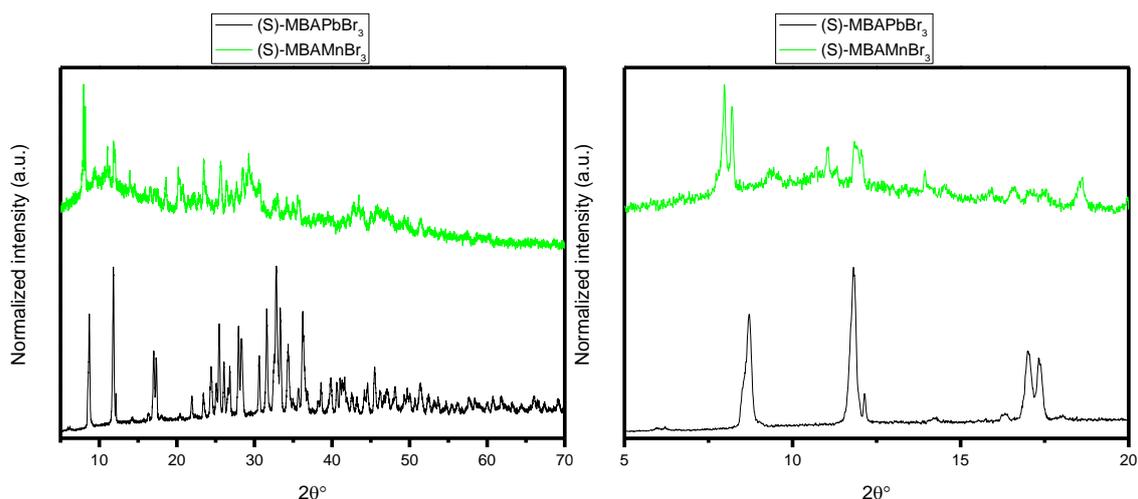


Figura 85: Pattern XRD del campione (S)-MBAMnBr₃(verde) a confronto con il campione (S)-MBAPbBr₃ (nero). A destra è fornito un ingrandimento della regione compresa fra 5 e 20 °.

Per entrambi i campioni e soprattutto dal grafico in Figura 84 si può notare un alto rumore di fondo indice di almeno una parziale amorfizzazione da parte dell'umidità atmosferica. Come già rimarcato più volte i campioni sintetizzati durante questo lavoro di tesi hanno presentato una particolare instabilità all'esposizione all'aria.

Sono quindi state effettuate le analisi DRS sui campioni da cui sono poi stati ricavati gli spettri di assorbimento per i campioni. In Figura 86 sé riportato lo spettro di riflettanza per il campione (R)-MBAMnBr₃ mentre in Figura 87 quello per il campione (S)-MBAMnBr₃.

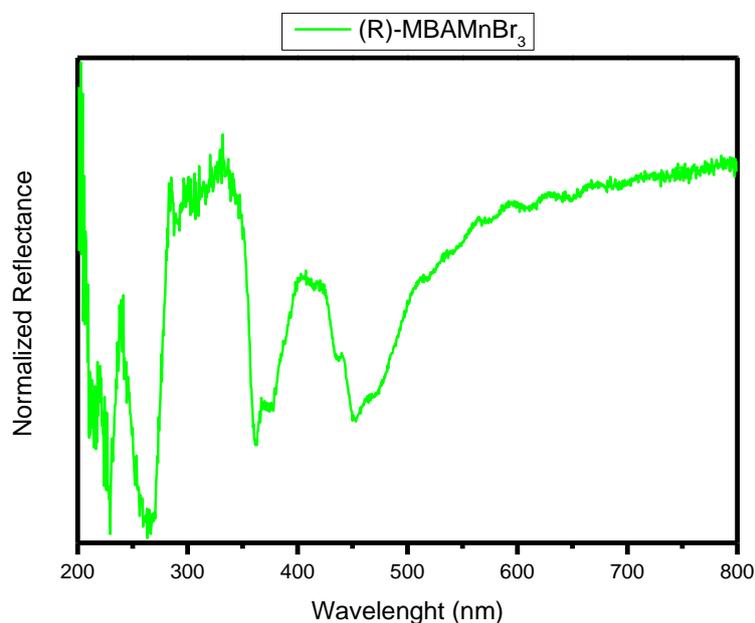


Figura 86: Spettro di riflettanza per il campione (R)-MBAMnBr₃.

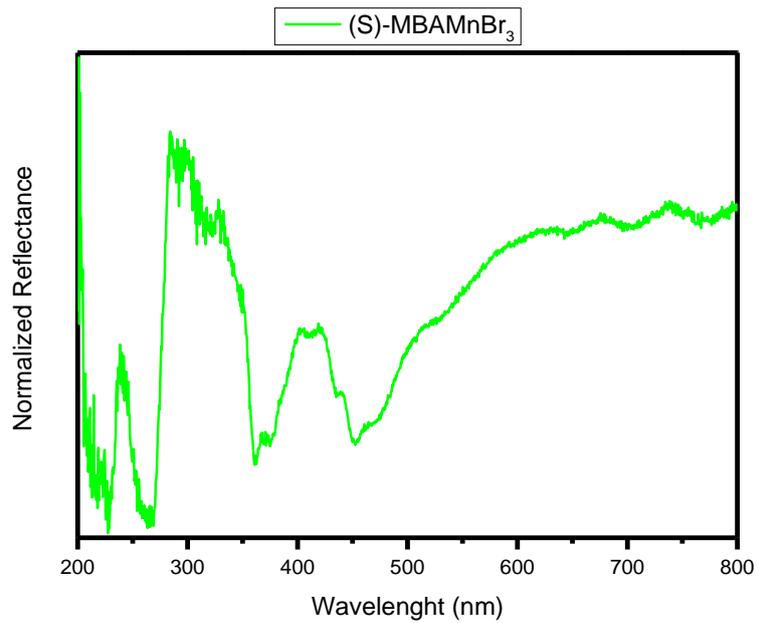


Figura 87: Spettro di riflettanza per il campione (S)-MBAMnBr₃.

Già ad un primo sguardo si può notare come questi spettri siano drasticamente differenti da quelli dei campioni precedenti. Di più facile interpretazione sono gli spettri di assorbanza presentati in Figura 88 ed in Figura 89.

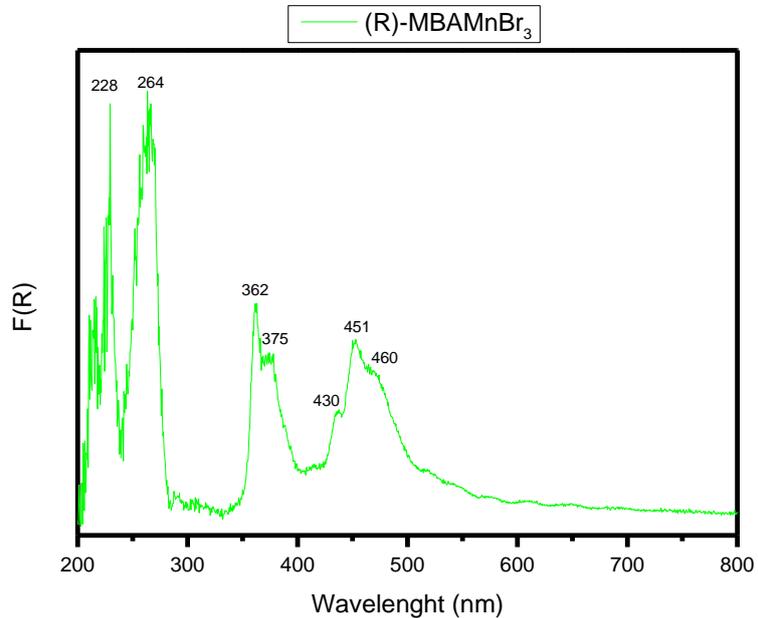


Figura 88: Spettro di assorbanza per il campione (R)-MBAMnBr₃.

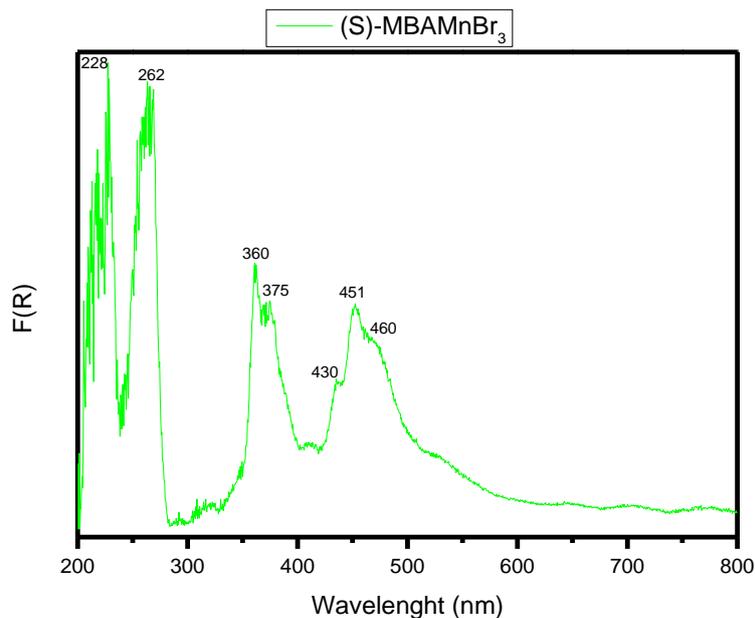


Figura 89: Spettro di assorbanza per il campione (S)-MBAMnBr₃.

Dai grafici riportati si può evincere che i campioni si comportano allo stesso modo e presentano gli stessi sei picchi di assorbanza posizionati a 228 nm; 262 nm; 360 nm; 375 nm; 430 nm; 451 nm e 460 nm. In particolare, i picchi a 360, 375, 430 e 460 nm sono attribuibili alle transizioni del manganese tetraedrico come mostrato precedentemente in Figura 80.

In seguito, sono state effettuate le analisi PLE e PL sui campioni. In Figura 90 è riportato lo spettro PLE del campione (R)-MBAMnBr₃ dove la lunghezza d'onda di emissione osservata è stata fissata a 650 nm.

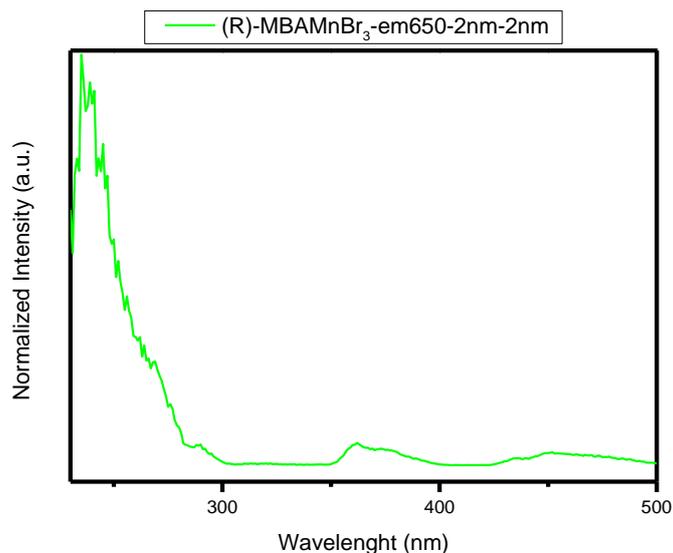


Figura 90: Spettro PLE del campione (R)-MBAMnBr₃ con emissione fissata a $\lambda = 650\text{nm}$ e con apertura slitte fissata a 2nm.

Per prima cosa si è effettuata una analisi di PL fissando l'eccitazione a 240 nm.

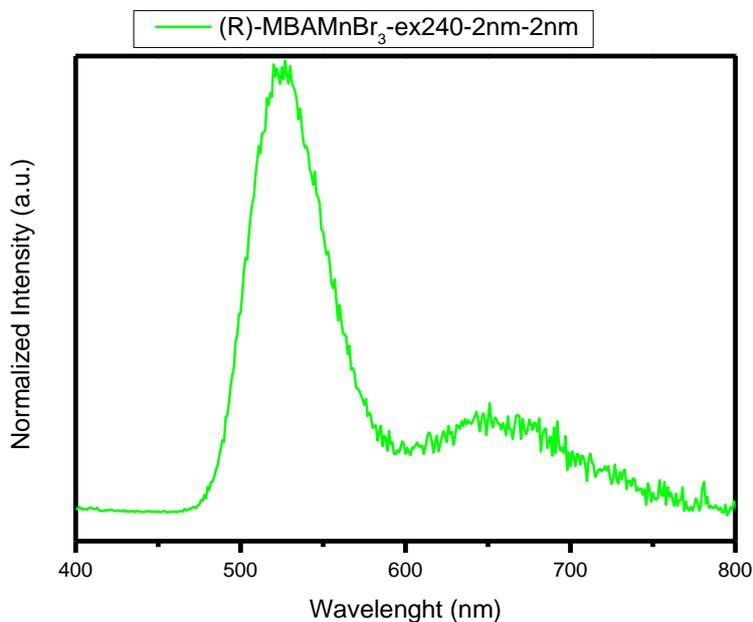


Figura 91: Spettro PL per il campione (R)-MBAMnBr₃ con eccitazione fissata a $\lambda = 240\text{nm}$ e con apertura slitte fissata a 2nm.

Dal grafico in Figura 91 risultano evidenti due picchi, il primo a 525 nm ed il secondo a 650 nm, inoltre, risulta altrettanto evidente come non sia il picco a 650 nm quello ad intensità maggiore bensì quello a 525 nm. È quindi stata effettuata una ulteriore analisi PLE fissando la lunghezza d'onda di emissione osservata a 525 nm ed è stata riportata in Figura 92.

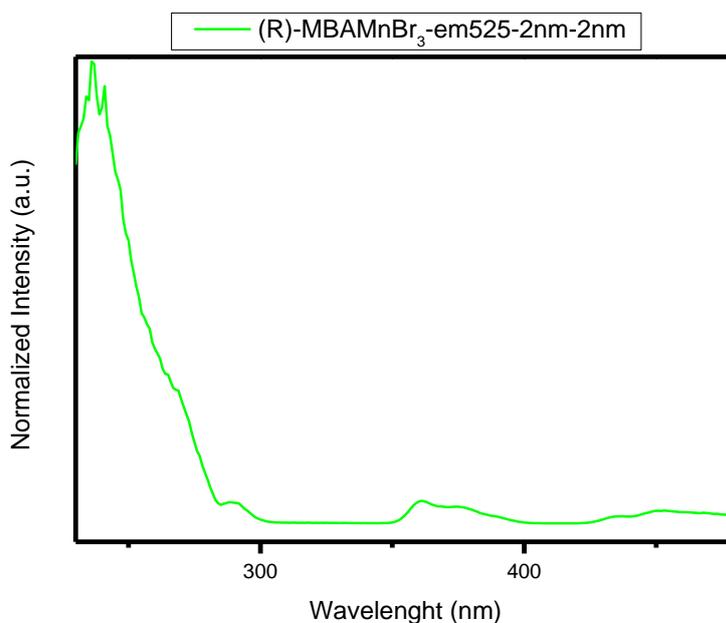


Figura 92: Spettro PLE del campione (R)-MBAMnBr₃ con emissione fissata a $\lambda = 525\text{nm}$ e con apertura slitte fissata a 2nm.

Quindi oltre all'analisi PL con eccitazione fissata a 240 nm presentata in Figura 91 sono state condotte tali analisi fissando l'eccitazione a 290 nm; 360 nm e 450 nm.

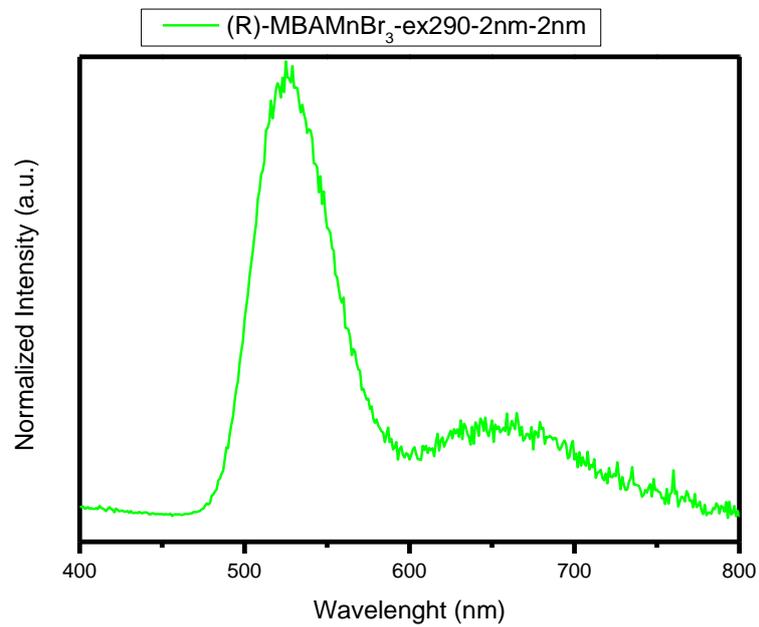


Figura 93: Spettro PL per il campione (R)-MBAMnBr₃ con eccitazione fissata a $\lambda = 290\text{nm}$ e con apertura slitte fissata a 2nm.

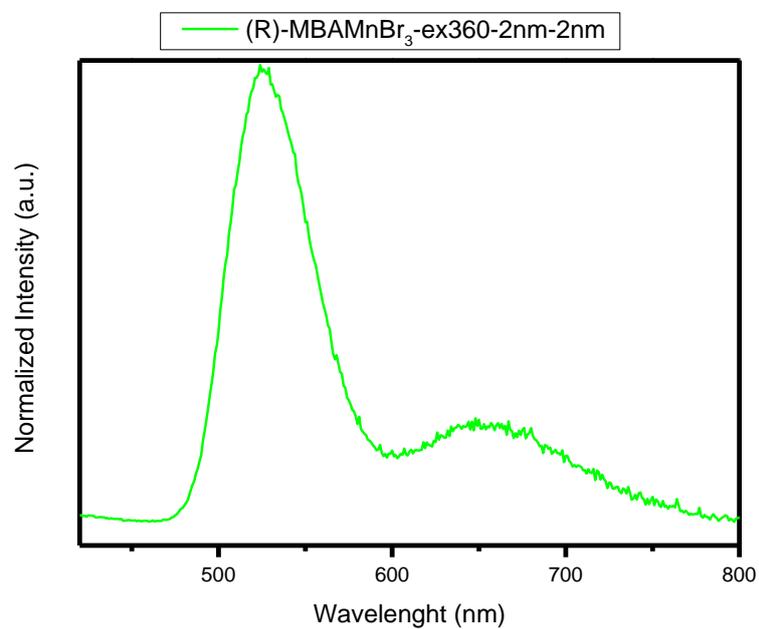


Figura 94: Spettro PL per il campione (R)-MBAMnBr₃ con eccitazione fissata a $\lambda = 360\text{nm}$ e con apertura slitte fissata a 2nm.

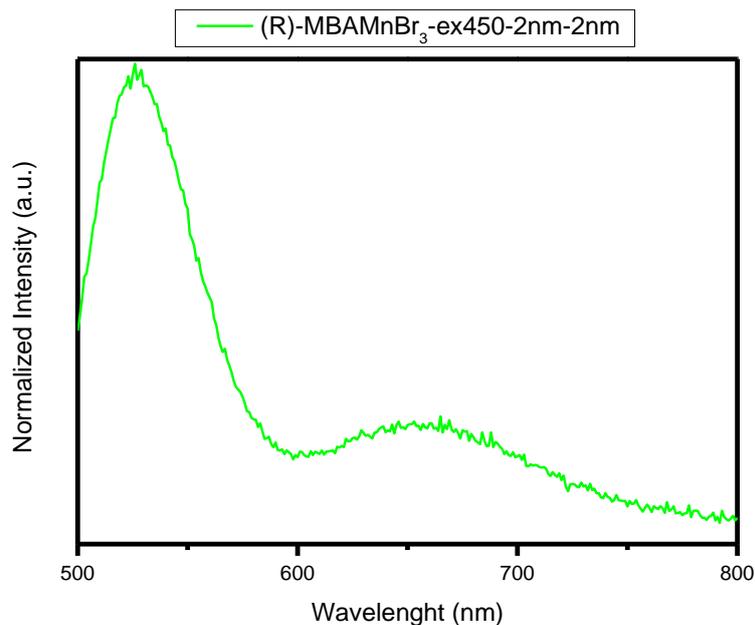


Figura 95: Spettro PL per il campione (R)-MBAMnBr₃ con eccitazione fissata a $\lambda = 450\text{nm}$ e con apertura slitte fissata a 2nm.

Per tutti gli spettri appena riportati si possono osservare i due picchi di emissione posizionati a 525 nm e 650 nm, dove l'emissione verde del manganese tetraedrico risulta dominante su quella rossa del manganese ottaedrico.

In maniera analoga per il campione (S)-MBAMnBr₃ sono state effettuate le stesse analisi PLE e PL. L'analisi PLE è stata svolta direttamente fissando la lunghezza d'onda di emissione osservata a 525 nm.

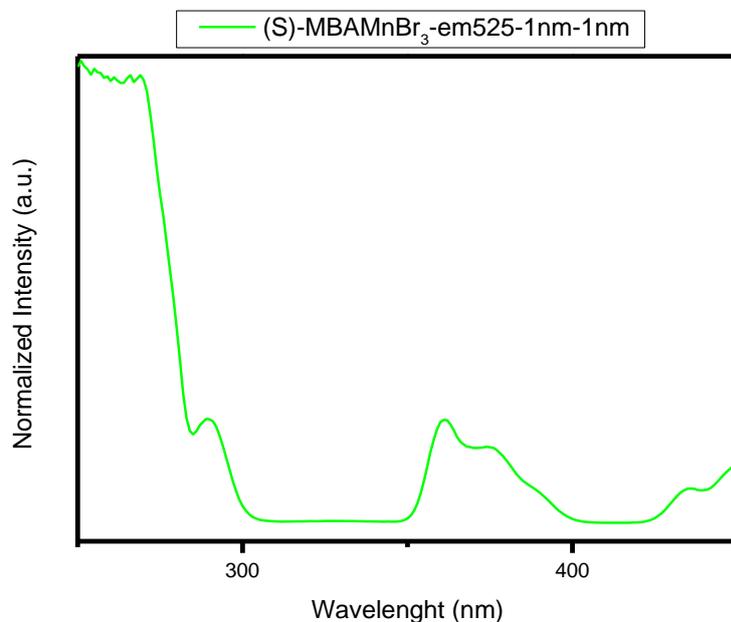


Figura 96: Spettro PLE del campione (S)-MBAMnBr₃ con emissione fissata a $\lambda = 525\text{nm}$ e con apertura slitte fissata a 1nm.

Il grafico mostrato in Figura 96 è piuttosto simile a quello mostrato in Figura 92, la principale differenza risiede in una emissività maggiore. Per questo campione, infatti, è stato necessario ridurre l'apertura delle slitte dello strumento da 2 a 1 nm.

In seguito all'analisi PLE sono state effettuate le analisi PL fissando l'eccitazione a 290 nm; 360 nm e 450 nm.

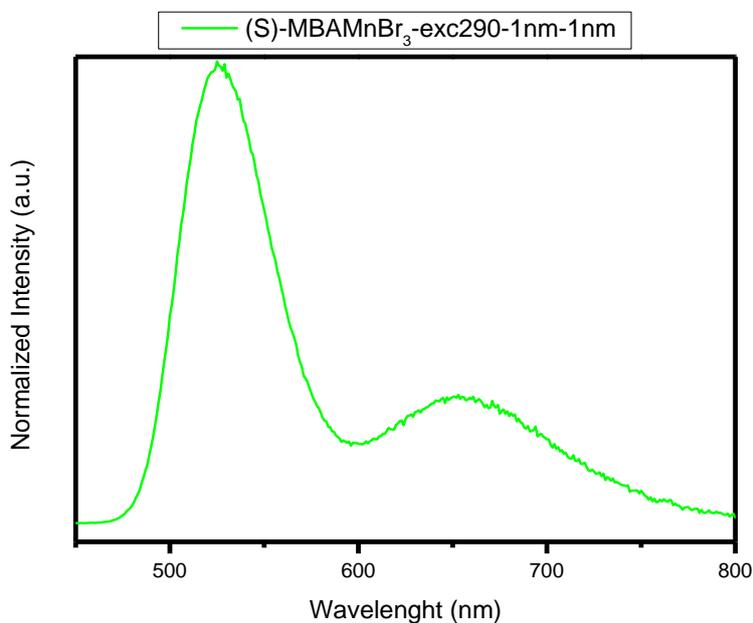


Figura 97: Spettro PL per il campione (S)-MBAMnBr₃ con eccitazione fissata a $\lambda = 290\text{nm}$ e con apertura slitte fissata a 1nm.

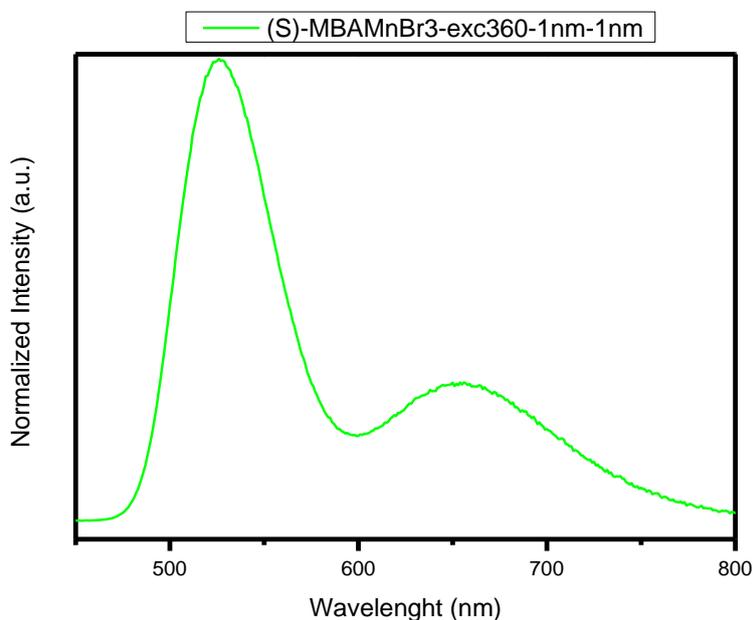


Figura 98: Spettro PL per il campione (S)-MBAMnBr₃ con eccitazione fissata a $\lambda = 360\text{nm}$ e con apertura slitte fissata a 1nm.

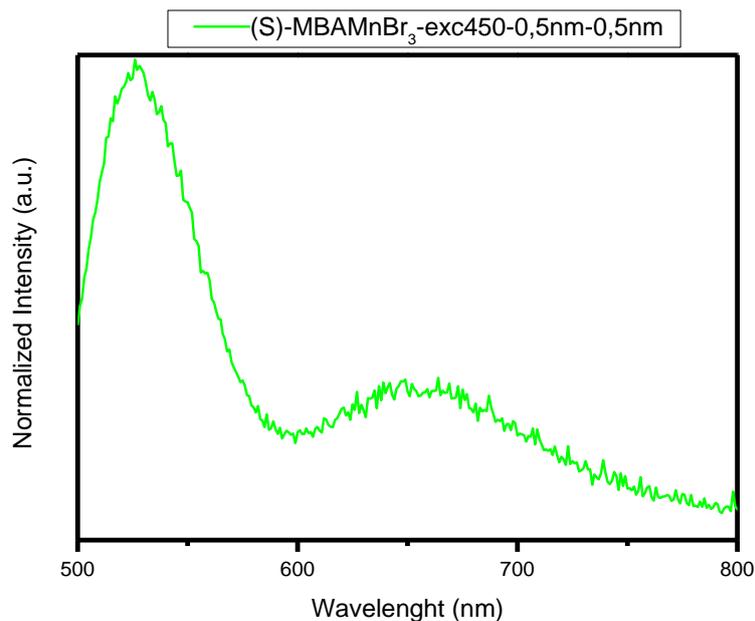


Figura 99: Spettro PL per il campione (S)-MBAMnBr₃ con eccitazione fissata a $\lambda = 450\text{nm}$ e con apertura slitte fissata a 0.5nm .

In tutti i grafici presentati in Figura 97; Figura 98 e Figura 99 sono individuabili gli stessi due picchi, centrati a 525 nm e 650 nm, presenti nell'altro campione. L'unica differenza risiede che per gli spettri del campione (S)-MBAMnBr₃ è stato necessario ridurre l'apertura delle slitte dello strumento da 2 nm a 1 nm ed addirittura a 0.5 nm per lo spettro con eccitazione a 450 nm.

L'unica spiegazione a cui si è giunti per spiegare questa differenza di emissione in questi campioni che dovrebbero interagire con la luce non polarizzata alla stessa maniera è ancora una volta l'esposizione all'umidità atmosferica.

4.6 Stechiometrie a confronto

In questo capitolo si è deciso di spostare il focus del discorso dal confronto fra enantiomeri diversi a stessa stechiometria al confronto fra stechiometrie diverse con lo stesso enantiomero in modo da indagare sugli effetti che la progressiva sostituzione del piombo con il manganese ha sui campioni. In Figura 100 vengono quindi riportati i pattern XRD dei campioni contenenti l'enantiomero (R) a confronto fra di loro. Inoltre, sono riportati nel grafico anche il riferimento teorico per la stechiometria (R)-MBAPbBr₃ ed i riferimenti teorici per i due più probabili sottoprodotti della sintesi PbBr₂ e MnBr₂. I pattern XRD per i due sali appena citati sono stati tratti dalla banca dati ICSD (Inorganic Crystal Structures Database)^{VIII}. In maniera analoga è stato realizzato il grafico presentato in Figura 101 per i campioni contenenti l'enantiomero (S).

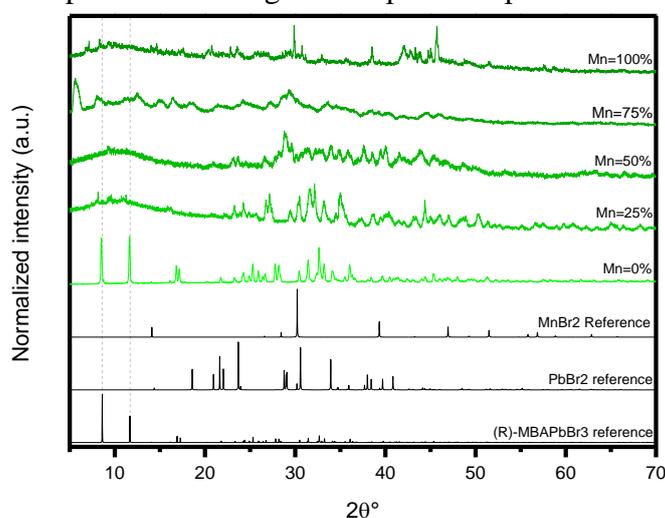


Figura 100: Confronto fra i pattern XRD dei campioni contenenti l'enantiomero (R). A destra dei pattern è indicato il loro contenuto nominale di manganese.

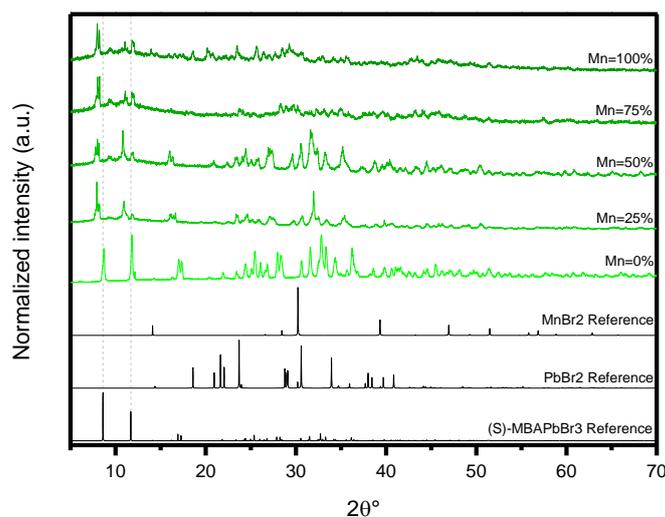


Figura 101: Confronto fra i pattern XRD dei campioni contenenti l'enantiomero (S). A destra dei pattern è indicato il loro contenuto nominale di manganese.

Dai grafici si può notare come in generale i campioni di enantiomero (R) risultino più danneggiati di quelli (S). Questo è perché, nonostante i campioni siano stati fino ad ora trattati a coppie, i campioni (R) sono stati sintetizzati prima dei campioni (S) e solo con la sintesi dei campioni (R)- $\text{MBAPb}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Br}_3$ è diventato evidente l'instabilità dei campioni all'aria. I campioni (S) sono quindi stati da subito conservati in glovebox limitando così il loro danneggiamento.

Nei grafici riportati sopra sono state aggiunte due linee tratteggiate in corrispondenza dei due picchi principali del riferimento per la stechiometria MBAPbBr_3 per evidenziare lo spostamento ad angoli minori dei picchi causato dalla parziale sostituzione del piombo da parte del manganese. Inoltre, nei campioni non sembra essersi formato né PbBr_2 né MnBr_2 .

Un confronto analogo è stato effettuato con gli spettri di assorbanza dei campioni. È stato scelto di utilizzare gli spettri di assorbanza rispetto a quelli di riflettanza perché di più immediata lettura.

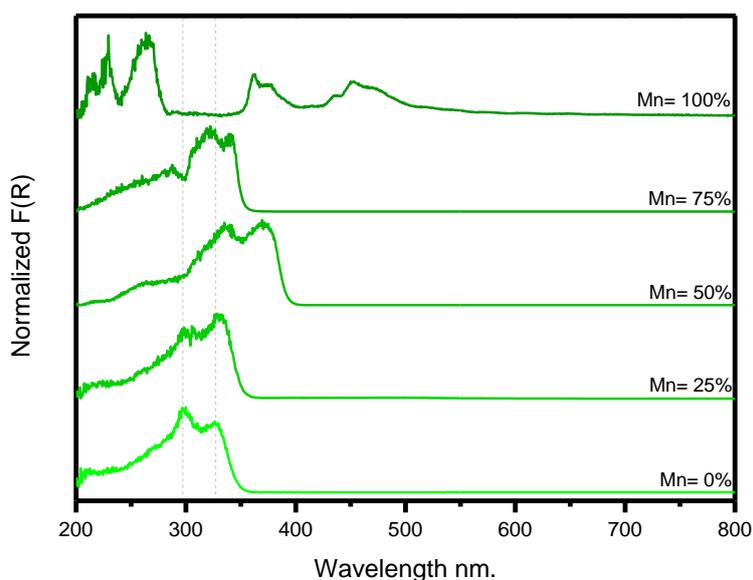


Figura 102: Confronto fra gli spettri di assorbimento dei campioni contenenti l'enantiomero (R). A destra degli spettri è indicato il loro contenuto nominale di manganese.

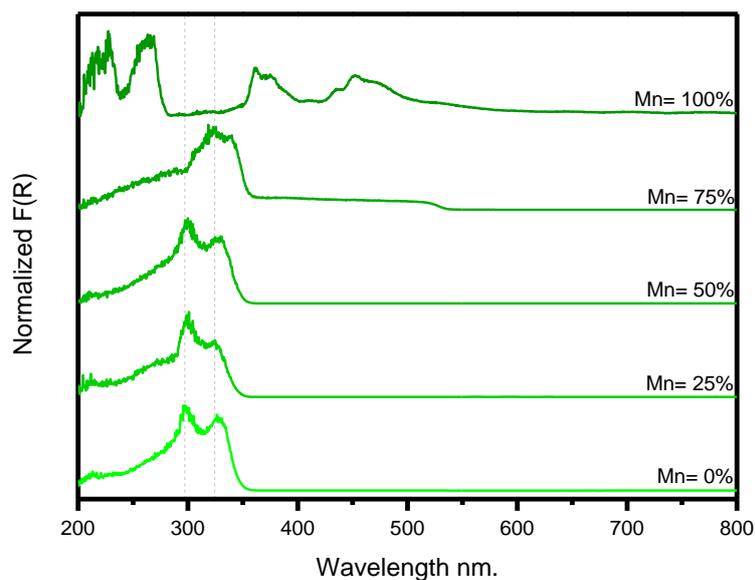


Figura 103: Confronto fra gli spettri di assorbimento dei campioni contenenti l'enantiomero (S). A destra degli spettri è indicato il loro contenuto nominale di manganese.

Dai grafici in Figura 102 e in Figura 103 è facile notare come all'aumentare del contenuto di manganese dei campioni i picchi di assorbimento shiftino verso lunghezze d'onda maggiori.

I campioni con solo manganese invece, presentano dei picchi completamente diversi dagli altri campioni probabilmente per l'assenza del piombo.

Per quanto riguarda le prove di fotoluminescenza data la grande eterogeneità delle lunghezze d'onda di eccitazione presentate dai campioni a stechiometrie diverse e in ordine di fornire un confronto fra gli spettri di emissione dei campioni si è optato per confrontare gli spettri PL con lunghezza d'onda di eccitazione minore di ogni campione.

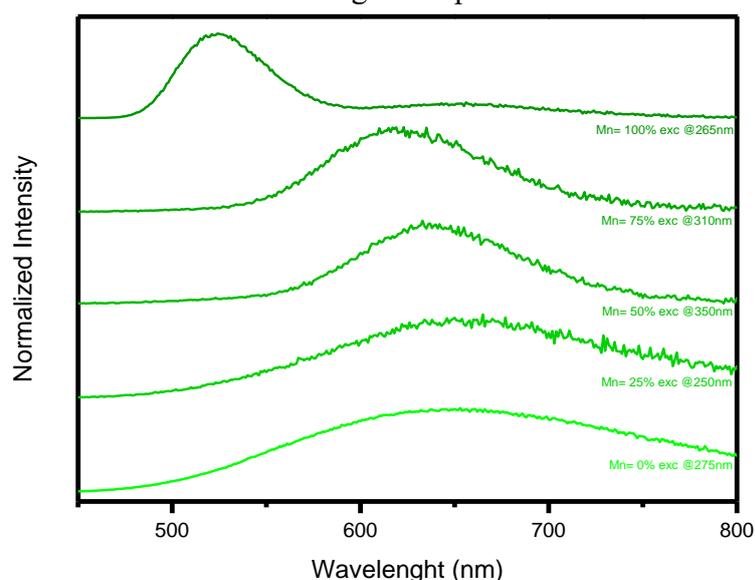


Figura 104: Confronto fra gli spettri di emissione dei campioni contenenti l'enantiomero (R). A destra degli spettri è indicato il loro contenuto nominale di manganese e la lunghezza d'onda di eccitazione.

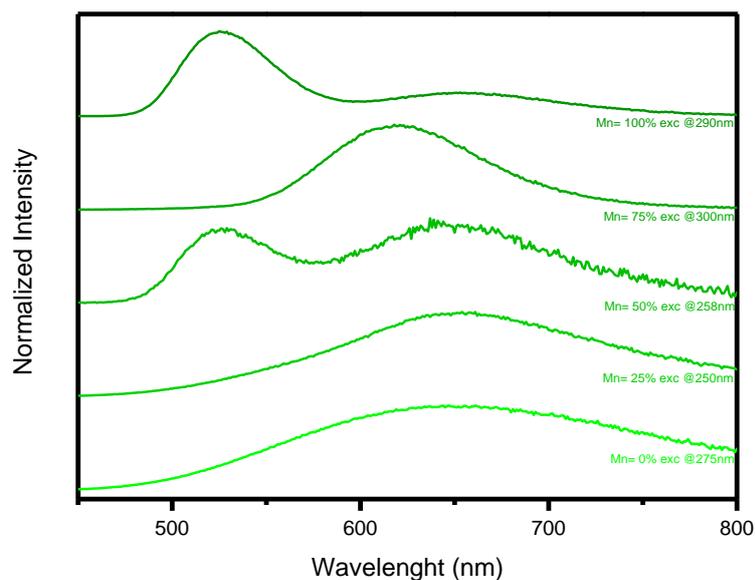


Figura 105: Confronto fra gli spettri di emissione dei campioni contenenti l'enantiomero (S). A destra degli spettri è indicato il loro contenuto nominale di manganese e la lunghezza d'onda di eccitazione.

Dai grafici in Figura 104 e Figura 105 si può osservare come all'aumentare della quantità di manganese i picchi di emissione si spostino a lunghezza d'onda minori. In generale tutti i campioni contenenti manganese hanno mostrato la presenza di seconde fasi dove il manganese si trova in coordinazione tetraedrica, fatto reso evidente dalla presenza della sua caratteristica emissione nel verde (525 nm).

4.7 Sintesi in solventi chirali

L'ultima parte di questo lavoro di tesi ha previsto il tentativo di replica della sintesi illustrata al [capitolo 4.1](#) in un solvente chirale per studiare eventuali interazioni fra la chiralità del solvente e della perovskite. I solventi utilizzati sono stati: (*R*)-limonene; (*S*)-limonene; 1(*S*)- α -pinene e 1(*S*)- β -pinene. La scelta è ricaduta su questi composti per via di esperienze pregresse del gruppo di ricerca e la loro conseguente disponibilità in laboratorio.

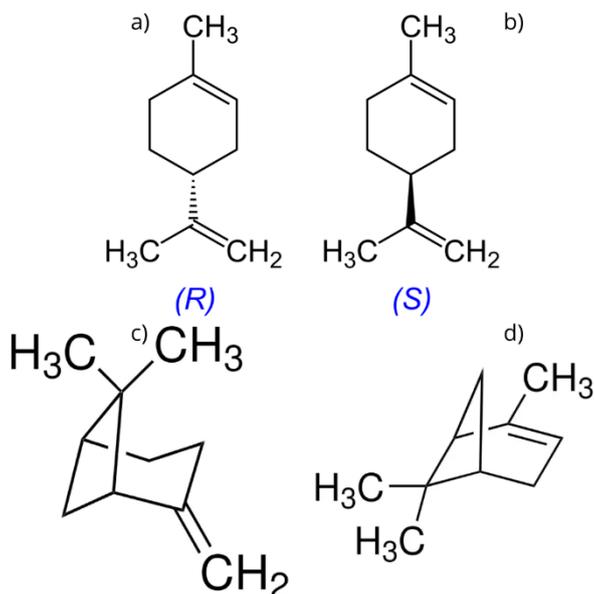


Figura 106: Strutture dei solventi utilizzati, a) *R*-limonene; b) *S*-limonene; c) 1*S*- β -pinene; d) 1*S*- α -pinene

La prima sfida giunge dal cambio delle condizioni di sintesi, infatti, si passa da un solvente polare in condizioni molto acide ad un solvente apolare a pH neutro. È quindi necessario cambiare i reagenti utilizzati per la sintesi perché occorre introdurre la α -Metilbenzilammina sotto forma di catione ed occorre inoltre introdurre in qualche modo lo ione bromuro all'interno dell'ambiente di reazione. Per rispondere a queste esigenze ci si è quindi rivolti alla letteratura della sintesi di perovskiti sotto forma di nano cristalli. Infatti, il solvente principe per questo tipo di sintesi è l'1-ottadecene ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}=\text{CH}_2$, ODE)⁵⁶ che è anch'esso molto apolare. I reagenti che sono stati individuati sono il bromuro di piombo(II) (PbBr_2) e l'acetato di piombo(II) ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)^{57,58}.

Per introdurre il catione organico si è sintetizzato il sale bromuro di (*R*)- α -metilbenzilammonio (*R*)- MBA^+Br^- . La sintesi ha previsto il lento gocciolamento di 5mL di (*R*)- α -Metilbenzilammina in 10mL di HBr 48% (w/w) a 0 °C e lasciando la soluzione sotto agitazione magnetica per 4h al termine delle quali il sale bianco precipitato è stato raccolto per filtrazione. Successivamente il prodotto è stato purificato per ricristallizzazione dissolvendolo in etanolo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) assoluto ed aggiungendo etere dietilico ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$) fino a riprecipitazione. Infine, il prodotto è stato recuperato per evaporazione del solvente⁵⁹.

Dopodiché, si è proceduto a identificare quale potesse essere il miglior reagente fra quelli identificati dalla letteratura per svolgere la reazione in ambiente fortemente apolare. Per prima cosa si sono effettuate delle prove per studiare quale dei reagenti fosse più facilmente

solubilizzabile. Le prove sono state effettuate nel seguente modo: in vial da 20 mL sono stati pesati 50,0 mg di reagente sono, quindi, stati aggiunti 3mL di solvente. Dopodiché la soluzione con i solidi indisciolti è stata scaldata a 140 °C in bagno d'olio siliconico sotto vigorosa agitazione magnetica e mantenuta a temperatura per circa 10 minuti. Dopo questo lasso di tempo se vi è ancora del solido nella vial si procede con l'aggiunta di 1mL di solvente, si aspetta che la soluzione torni a temperatura e il procedimento viene ripetuto. I risultati delle prove sono riassunti in tabella (4), per tutte le prove si è arrivati ad un volume totale finale di solvente di 10 mL prima di interrompere la prova.

Tabella 4: Esito prove di solubilità. Con "ns" è indicata la non solubilità del reagente nel solvente mentre con "s" la solubilità.

	R-limonene	S-limonene	1S- α -pinene	1S- β -pinene
PbBr ₂	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>
Pb(CH ₃ COO) ₂	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>

Purtroppo, nessuno dei reagenti individuati sono risultati solubili nei solventi disponibili nonostante siano utilizzati nella sintesi di perovskiti sotto forma di nano particelle. Questa differenza è probabilmente spiegata dal fatto che nelle sintesi di nano particelle sono impiegati come leganti superficiali molecole organiche a lunga catena dalla testa polare come l'acido oleico (CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇COOH, OAc) e l'oleilamina (CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₂NH₂, OIAm) il cui ruolo nel complessamento delle specie ioniche dei reagenti non può essere sottovalutato per la solubilizzazione di quest'ultimi nella soluzione.

Data la comprovata insolubilità dei reagenti nei solventi a disposizione si è deciso di cambiare strategia ed effettuare una sintesi anti-solvent vapor-assisted (AVC). Per questo metodo di sintesi è necessario individuare un solvente in cui siano solubili i reagenti ed un solvente volatile e miscibile con il primo solvente in cui il prodotto desiderato non sia solubile, in modo tale che la diffusione dei vapori del secondo solvente (definito antisolvente) all'interno della soluzione formata dal primo solvente e dai reagenti in esso solubilizzati porti ad una graduale diminuzione della solubilità e alla eventuale precipitazione del prodotto desiderato.

Inizialmente il solvente individuato per solubilizzare i reagenti è l' N,N-Dimetilformammide (HCON(CH₃)₂, DMF) e l'antisolvente è invece l'R-limonene. Il limonene non è però utilizzabile come antisolvente in quanto è poco volatile, la pressione di vapore a 20 °C è infatti solo 0.19 kPa^{IX}. Conseguentemente si è optato per utilizzare come solvente principale una miscela fra DMF e limonene⁶⁰ mentre come anti-solvente in una sintesi è stato utilizzato il dietil etere e in un'altra sintesi il toluene.

La sintesi AVC ha quindi previsto che su bilancia analitica fossero pesati 67.2 mg di (R)-MBA⁺Br⁻ e 61.2 mg di PbBr₂. Che i solidi fossero trasferiti in una vial da 7 mL a cui vengono successivamente aggiunti 400 μ L di DMF per solubilizzarli. Dopodiché sono stati aggiunti 300 μ L di R-Limonene; la soluzione si è subito intorbidita quindi è stato aggiunto altro DMF con aggiunte da 10 μ L alla volta, per un totale di 110 μ L, fino a che la soluzione non è tornata limpida. A questo punto la vial da 7mL contenente la soluzione è stata inserita aperta in una vial da 40 mL contenente 8 mL dell'anti-solvente selezionato, avendo cura che i due liquidi non entrassero a contatto. La vial da 40 mL è quindi stata sigillata con il suo tappo e riposta in un luogo riparato in modo da evitare il più possibile che venisse urtata o in qualche modo disturbata durante il periodo di diffusione dei vapori.

La vial contenente il dietil etere come antisolvente ha impiegato due settimane a diffondere completamente all'interno della soluzione con i reagenti mentre quella con il toluene, a causa della sua minore volatilità, ha impiegato circa un mese. In entrambi i casi la soluzione all'interno della vial da 7 mL ha fallito a produrre qualsiasi precipitato. Probabilmente non si è riusciti a raggiungere la soglia di concentrazione critica di antisolvente per indurre la precipitazione da una soluzione satura. In Figura 107 è riportata la foto delle vial due settimane dopo la chiusura.



Figura 107: vial per sintesi AVC due settimane dopo la loro chiusura.

Si è quindi deciso di fare un ultimo tentativo partendo dal campione (R)-MBAPbBr₃ già sintetizzato ed effettuare una ricristallizzazione sfruttando il metodo già utilizzato della solution temperature lowering in una miscela di DMF e R-Limonene come quella utilizzata per le sintesi AVC.

La prova è stata quindi svolta nel modo seguente: su bilancia analitica sono stati pesati 50.7 mg del campione (R)-MBAPbBr₃; il solido è stato trasferito in una vial da 7 mL munita di ancoretta magnetica; è stato aggiunto 1 mL di R-limonene e la vial è stata posta in un bagno d'olio siliconico a 138 °C sotto forte agitazione magnetica. Una volta che la soluzione ha raggiunto la temperatura sono stati aggiunti 100 µL di DMF, si è atteso che la soluzione tornasse a temperatura e si è ripetuta l'aggiunta di DMF fino alla totale solubilizzazione del solido. In totale sono stati aggiunti 500 µL di DMF alla soluzione. A questo punto, una volta che la soluzione è tornata a temperatura, si è spento la piastra sotto il bagno d'olio siliconico e dopo aver rimosso l'ancoretta magnetica si è permesso alla soluzione di tornare lentamente a temperatura ambiente lasciandola immersa nel bagno.

Purtroppo, anche questo tentativo non ha prodotto alcun risultato in quanto una volta a temperatura ambiente non era presente nessun precipitato.

5. Conclusioni

Il lavoro di tesi ha riguardato la sintesi e la caratterizzazione di perovskiti ibride a stechiometria (R/S)-MBAPbBr₃ e (R/S)-MBAPb_(1-x)Mn_xBr₃. In particolare, si sono sintetizzate le stechiometrie con X=0,25; X=0,50; X=0,75 e X=1. Per ognuna delle composizioni sono stati preparati campioni per entrambi gli enantiomeri di α -Metilbenzilammina. Infine, la terza ed ultima parte di questo progetto ha previsto il tentativo di sintesi di questi composti in solventi chirali per studiare le eventuali variazioni di proprietà del materiale.

Riguardo i campioni a stechiometria (R/S)-MBAPbBr₃ essi sono stati sintetizzati sfruttando il metodo della solution temperature lowering e si presentano come cristalli aghiformi bianchi. Questi campioni hanno presentato due picchi di assorbanza intorno a 300 e 325 nm ed una emissione abbastanza larga centrata a 650 nm. Tutti i dati raccolti per questi campioni sono comunque concordi a quelli di letteratura.

I campioni (R/S)-MBAPb_(1-x)Mn_xBr₃ sono stati esemplificativi di tutti quelli che sono i principali problemi delle perovskiti ibride. In particolare, hanno presentato una spiccata instabilità all'umidità atmosferica che ha costretto a conservarli e svolgere le analisi di caratterizzazione sotto atmosfera inerte aumentando considerevolmente la difficoltà di queste operazioni. In particolare, i campioni con contenuti di manganese per $X \geq 0.75$ hanno richiesto una metodologia di sintesi differente, la slow evaporation, data la loro altissima solubilità in ambiente acquoso.

Dal punto di vista delle proprietà ottiche di questi materiali tutti i campioni hanno mostrato picchi di assorbimento compresi fra i 300 ed i 370 nm con un progressivo spostamento a destra dei picchi all'aumentare della percentuale di manganese nella stechiometria. Per quanto riguarda le emissioni i campioni hanno tutti mostrato due picchi di emissione. Il primo è centrato a 650 nm per i campioni a minor contenuto di manganese mentre si è spostato a lunghezze d'onda minori all'aumentare del tenore di manganese fino ad arrivare ad essere centrato a 620 nm per il campione contenente solo manganese. Il secondo picco, invece, è risultato posizionato nella regione intorno ai 530 nm e la sua intensità è cresciuta, relativamente a quella del picco a 650, con l'aumentare del contenuto di manganese dei campioni. Questo picco è stato identificato come l'emissione di una seconda fase dove il manganese ha coordinazione tetraedrica.

Infine, in questo lavoro di tesi si è cercato di replicare le sintesi svolte in HBr in un solvente chirale. I solventi provati sono stati l'R-limonene, l'S-limonene, l'1S- α -pinene e l'1S- β -pinene. Purtroppo, nessuno dei tentativi effettuati ha portato ai risultati sperati per via della spiccatissima apolarità dei solventi utilizzati.

Per il futuro sarebbe interessante effettuare delle analisi sull'interazione di questi campioni con luce polarizzata, come dicroismo circolare o l'emissione di luce polarizzata circolarmente, in modo da esplorare e caratterizzare anche le proprietà chirali di questi materiali. Queste analisi erano in programma già per questo progetto di tesi ma a causa delle varie difficoltà riscontrate nelle sintesi dei campioni non si è riusciti ad effettuarle in tempo.

Inoltre, potrebbe valere la pena di focalizzare le attenzioni su campioni a contenuto di manganese minore o uguale del 25% per via della loro maggiore stabilità.

Infine, occorre trovare un diverso solvente chirale che si in grado di solubilizzare i reagenti necessarie a queste sintesi se si intende ancora esplorare questo percorso.

6. Bibliografia

1. Hirose, K., Sinmyo, R. & Hernlund, J. *Perovskite in Earth's Deep Interior*. <https://www.science.org>.
2. Akkerman, Q. A. & Manna, L. What Defines a Halide Perovskite? *ACS Energy Letters* vol. 5 604–610 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.0c00039> (2020).
3. *GOLDSCILLGDT: Die Gesetze Der Krystallochemie. [Die Natur*.
4. Kieslich, G., Sun, S. & Cheetham, A. K. An extended Tolerance Factor approach for organic-inorganic perovskites. *Chem Sci* **6**, 3430–3433 (2015).
5. Lin, H., Zhou, C., Tian, Y., Siegrist, T. & Ma, B. Low-Dimensional Organometal Halide Perovskites. *ACS Energy Lett* **3**, 54–62 (2018).
6. Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. & Miyasaka, T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J Am Chem Soc* **131**, 6050–6051 (2009).
7. Yang, W. S. *et al.* *Iodide Management in Formamidinium-Lead-Halide-Based Perovskite Layers for Efficient Solar Cells*. <https://www.science.org>.
8. Smith, M. D., Connor, B. A. & Karunadasa, H. I. Tuning the Luminescence of Layered Halide Perovskites. *Chemical Reviews* vol. 119 3104–3139 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00477> (2019).
9. Wang, D., Wright, M., Elumalai, N. K. & Uddin, A. Stability of perovskite solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* vol. 147 255–275 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.12.025> (2016).
10. Grätzel, M. The rise of highly efficient and stable perovskite solar cells. *Accounts of Chemical Research* vol. 50 487–491 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00492> (2017).
11. Berhe, T. A. *et al.* Organometal halide perovskite solar cells: Degradation and stability. *Energy and Environmental Science* vol. 9 323–356 Preprint at <https://doi.org/10.1039/c5ee02733k> (2016).
12. Tsai, H. *et al.* High-efficiency two-dimensional Ruddlesden-Popper perovskite solar cells. *Nature* **536**, 312–317 (2016).
13. Grancini, G. *et al.* One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering. *Nat Commun* **8**, (2017).
14. Smith, I. C., Hoke, E. T., Solis-Ibarra, D., McGehee, M. D. & Karunadasa, H. I. A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability. *Angewandte Chemie - International Edition* **53**, 11232–11235 (2014).
15. Saparov, B. & Mitzi, D. B. Organic-Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design. *Chemical Reviews* vol. 116 4558–4596 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00715> (2016).
16. Zhou, C., Lin, H., Lee, S., Chaaban, M. & Ma, B. Organic-inorganic metal halide hybrids beyond perovskites. *Mater Res Lett* **6**, 552–569 (2018).
17. Feringa, B. L. & Van Delden, R. A. *Absolute Asymmetric Synthesis Absolute Asymmetric Synthesis Fundamentals Absolute Asymmetric Synthesis: The Origin, Control, and Amplification of Chirality*.
18. Long, G. *et al.* Chiral-perovskite optoelectronics. *Nature Reviews Materials* vol. 5 423–439 Preprint at <https://doi.org/10.1038/s41578-020-0181-5> (2020).

19. Naaman, R., Paltiel, Y. & Waldeck, D. H. Chiral molecules and the electron spin. *Nature Reviews Chemistry* vol. 3 250–260 Preprint at <https://doi.org/10.1038/s41570-019-0087-1> (2019).
20. Chen, C. *et al.* Circularly polarized light detection using chiral hybrid perovskite. *Nat Commun* **10**, (2019).
21. Ahn, J. *et al.* A new class of chiral semiconductors: Chiral-organic-molecule-incorporating organic-inorganic hybrid perovskites. *Mater Horiz* **4**, 851–856 (2017).
22. Gao, J. X., Zhang, W. Y., Wu, Z. G., Zheng, Y. X. & Fu, D. W. Enantiomorphic Perovskite Ferroelectrics with Circularly Polarized Luminescence. *J Am Chem Soc* **142**, 4756–4761 (2020).
23. Humphreys, P. C. *et al.* Deterministic delivery of remote entanglement on a quantum network. *Nature* **558**, 268–273 (2018).
24. Kim, Y. H. *et al.* Chiral-induced spin selectivity enables a room-temperature spin light-emitting diode. *Science (1979)* **371**, 1129–1133 (2021).
25. Billing, D. G. & Lemmerer, A. Bis[(S)- β -phenethylammonium] tribromoplumbate(II). *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online* **59**, (2003).
26. Xue, S., Xing, P., Zhang, J., Zeng, Y. & Zhao, Y. Diverse Role of Solvents in Controlling Supramolecular Chirality. *Chemistry - A European Journal* **25**, 7426–7437 (2019).
27. Rickhaus, M., Mayor, M. & Juriček, M. Strain-induced helical chirality in polyaromatic systems. *Chemical Society Reviews* vol. 45 1542–1556 Preprint at <https://doi.org/10.1039/c5cs00620a> (2016).
28. Pietropaolo, A. *et al.* Rationalizing the design and implementation of chiral hybrid perovskites. *Chem* vol. 8 1231–1253 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2022.01.014> (2022).
29. Dang, Y., Liu, X., Cao, B. & Tao, X. Chiral halide perovskite crystals for optoelectronic applications. *Matter* vol. 4 794–820 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.12.018> (2021).
30. Sirenko, V. Y. *et al.* Chiral organic-inorganic lead halide perovskites based on α -alanine. *New Journal of Chemistry* **45**, 12606–12612 (2021).
31. Zhao, B., Gao, X., Pan, K. & Deng, J. Chiral Helical Polymer/Perovskite Hybrid Nanofibers with Intense Circularly Polarized Luminescence. *ACS Nano* **15**, 7463–7471 (2021).
32. Zhao, H. R., Li, D. P., Ren, X. M., Song, Y. & Jin, W. Q. Larger spontaneous polarization ferroelectric inorganic-organic hybrids: [PbI₃] ∞ chains directed organic cations aggregation to Kagomé-shaped tubular architecture. *J Am Chem Soc* **132**, 18–19 (2010).
33. Wei, Q. & Ning, Z. Chiral Perovskite Spin-Optoelectronics and Spintronics: Toward Judicious Design and Application. *ACS Materials Letters* vol. 3 1266–1275 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.1c00274> (2021).
34. Stoumpos, C. C. & Kanatzidis, M. G. The Renaissance of Halide Perovskites and Their Evolution as Emerging Semiconductors. *Acc Chem Res* **48**, 2791–2802 (2015).
35. Jalali, H. B. *et al.* Cesium Manganese Bromide Nanocrystal Sensitizers for Broadband Vis-to-NIR Downshifting. *ACS Energy Lett* **7**, 1850–1858 (2022).
36. He, M. *et al.* Mn-Doped cesium lead halide perovskite nanocrystals with dual-color emission for WLED. *Dyes and Pigments* **152**, 146–154 (2018).

37. Liu, H. *et al.* CsPbxMn1-xCl3 Perovskite Quantum Dots with High Mn Substitution Ratio. *ACS Nano* **11**, 2239–2247 (2017).
38. Das Adhikari, S., Dutta, S. K., Dutta, A., Guria, A. K. & Pradhan, N. Chemically Tailoring the Dopant Emission in Manganese-Doped CsPbCl3 Perovskite Nanocrystals. *Angewandte Chemie - International Edition* **56**, 8746–8750 (2017).
39. Liu, W. *et al.* Mn2+-Doped Lead Halide Perovskite Nanocrystals with Dual-Color Emission Controlled by Halide Content. *J Am Chem Soc* **138**, 14954–14961 (2016).
40. Lin, C. C., Xu, K. Y., Wang, D. & Meijerink, A. Luminescent manganese-doped CsPbCl3 perovskite quantum dots. *Sci Rep* **7**, (2017).
41. Van der Stam, W. *et al.* Highly Emissive Divalent-Ion-Doped Colloidal CsPb1-xMxBr3 Perovskite Nanocrystals through Cation Exchange. *J Am Chem Soc* **139**, 4087–4097 (2017).
42. Mir, W. J., Jagadeeswararao, M., Das, S. & Nag, A. Colloidal Mn-doped cesium lead halide perovskite nanoplatelets. *ACS Energy Lett* **2**, 537–543 (2017).
43. Parobek, D. *et al.* Exciton-to-Dopant Energy Transfer in Mn-Doped Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *Nano Lett* **16**, 7376–7380 (2016).
44. Pinchetti, V. *et al.* Trap-Mediated Two-Step Sensitization of Manganese Dopants in Perovskite Nanocrystals. *ACS Energy Lett* **4**, 85–93 (2019).
45. Kong, Q. *et al.* Phase Engineering of Cesium Manganese Bromides Nanocrystals with Color-Tunable Emission. *Angewandte Chemie - International Edition* **60**, 19653–19659 (2021).
46. Förster, T. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. *Ann Phys* **437**, 55–75 (1948).
47. Kokhanovsky, A. A. Physical interpretation and accuracy of the Kubelka-Munk theory. *J Phys D Appl Phys* **40**, 2210–2216 (2007).
48. Kubelka, P. *New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I The System of Differential Equations of Kubelka-Munk.* *JOURNAL OF THE OPTICAL SOCIETY OF AMERICA* vol. 38 (1948).
49. Li, S. *et al.* Metal halide perovskite single crystals: From growth process to application. *Crystals (Basel)* **8**, (2018).
50. Rong, S. S., Faheem, M. B. & Li, Y. B. Perovskite single crystals: Synthesis, properties, and applications. *Journal of Electronic Science and Technology* **19**, 1–18 (2021).
51. Arya, S. *et al.* A comprehensive review on synthesis and applications of single crystal perovskite halides. *Progress in Solid State Chemistry* vol. 60 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2020.100286> (2020).
52. Jiang, H. & Kloc, C. Single-crystal growth of organic semiconductors. *MRS Bull* **38**, 28–33 (2013).
53. Dang, Y. *et al.* Bulk Chiral Halide Perovskite Single Crystals for Active Circular Dichroism and Circularly Polarized Luminescence. *Journal of Physical Chemistry Letters* **11**, 1689–1696 (2020).
54. He, B. *et al.* Broadband red emission from one-dimensional hexamethonium lead bromide perovskitoid. *Chemical Communications* **59**, 11795–11798 (2023).
55. Morad, V. *et al.* Manganese(II) in Tetrahedral Halide Environment: Factors Governing Bright Green Luminescence. *Chemistry of Materials* **31**, 10161–10169 (2019).

56. Sharma, D. K., Hirata, S. & Vacha, M. Single-particle electroluminescence of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals reveals particle-selective recombination and blinking as key efficiency factors. *Nat Commun* **10**, (2019).
57. Zeng, M. *et al.* Boosting the Er³⁺ 1.5 μ m Luminescence in CsPbCl₃ Perovskite Nanocrystals for Photonic Devices Operating at Telecommunication Wavelengths. *ACS Appl Nano Mater* **3**, 4699–4707 (2020).
58. Palazon, F. *et al.* Postsynthesis Transformation of Insulating Cs₄PbBr₆ Nanocrystals into Bright Perovskite CsPbBr₃ through Physical and Chemical Extraction of CsBr. *ACS Energy Lett* **2**, 2445–2448 (2017).
59. Byun, J. *et al.* Efficient Visible Quasi-2D Perovskite Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials* **28**, 7515–7520 (2016).
60. Xue, S., Xing, P., Zhang, J., Zeng, Y. & Zhao, Y. Diverse Role of Solvents in Controlling Supramolecular Chirality. *Chemistry - A European Journal* **25**, 7426–7437 (2019).
61. Koh, T. M., Thirumal, K., Soo, H. Sen & Mathews, N. Multidimensional Perovskites: A Mixed Cation Approach Towards Ambient Stable and Tunable Perovskite Photovoltaics. *ChemSusChem* vol. 9 2541–2558 Preprint at <https://doi.org/10.1002/cssc.201601025> (2016).
62. Akkerman, Q. A. “Lead Halide Perovskite Nanocrystals: A New Age of Semiconductive Nanocrystals”, *Ph.D. Thesis* (2019).
63. Bıyıklı, O. MANUFACTURING AND CHARACTERIZATION OF PEROVSKITE THIN FILMS USING NOVEL METHODS. (2020) doi:10.13140/RG.2.2.19637.96483.
64. Ünlü, F. *et al.* Understanding the interplay of stability and efficiency in A-site engineered lead halide perovskites. *APL Materials* vol. 8 Preprint at <https://doi.org/10.1063/5.0011851> (2020).
65. Tao, S. *et al.* Absolute energy level positions in tin- and lead-based halide perovskites. *Nat Commun* **10**, (2019).
66. Goyal, A. *et al.* Origin of Pronounced Nonlinear Band Gap Behavior in Lead-Tin Hybrid Perovskite Alloys. *Chemistry of Materials* **30**, 3920–3928 (2018).
67. Prasanna, R. *et al.* Band Gap Tuning via Lattice Contraction and Octahedral Tilting in Perovskite Materials for Photovoltaics. *J Am Chem Soc* **139**, 11117–11124 (2017).
68. Nataf, L., Rodriguez, F., Valiente, R. & Gonzalez, J. Spectroscopic and luminescence properties of (CH₃)₄NMnCl₃: A sensitive Mn²⁺-based pressure gauge. in *High Pressure Research* vol. 29 653–659 (2009).
69. Qiao, Y., Luo, Y., Long, N., Xing, Y. & Tu, J. Single-molecular Förster resonance energy transfer measurement on structures and interactions of biomolecules. *Micromachines* vol. 12 Preprint at <https://doi.org/10.3390/mi12050492> (2021).
70. Sharma, R., Bisen, D. P., Shukla, U. & Sharma, B. G. X-ray diffraction: a powerful method of characterizing nanomaterials. **4**, 77–79 (2012).

7. Sitografia

- I. <https://jascoinc.com/learning-center/theory/spectroscopy/fluorescence-spectroscopy/>
- II. <https://rigaku.com/products/x-ray-diffraction-and-scattering/xrd/miniflex>
- III. <https://www.slideserve.com/miette/3-propriet-della-fluorescenza>
- IV. <https://www.edinst.com/product/fls1000-photoluminescence-spectrometer/>
- V. https://www.shimadzu.com/an/sites/shimadzu.com.an/files/pim/pim_document_file/brochures/11008/c101-e070.pdf
- VI. <https://hdl.handle.net/20.500.14242/68519>
- VII. <https://jp-minerals.org/vesta/en/>
- VIII. <https://icsd.fiz-karlsruhe.de/index.xhtml?jsessionid=9BD8F40FE6D214041FFA59C02E7857B7>
- IX. https://chemicalsafety.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_version=2&p_card_id=0918

8. Ringraziamenti

Ora che questo mio viaggio accademico è finalmente giunto a destinazione vorrei cogliere l'occasione per ringraziare tutti coloro che mi hanno accompagnato lungo la strada. Temo sarà un lungo elenco ma questa cosa mi riempie di gioia perché credo, probabilmente per deformazione professionale a questo punto, che una persona possa ritenersi forte solo quanto la forza dei legami che ha stretto con chi gli è vicino.

Innanzitutto, ringrazio il professor Locardi per avermi guidato nel mondo a me sconosciuto delle perovskiti.

Un grazie di cuore a Marta, sei stata per me come Virgilio per Dante ed è grazie a te se alla fine anche io uscii a riveder le stelle.

Ringrazio tutti i ragazzi della sezione di chimica fisica che hanno saputo rendere accogliente anche il dipartimento di chimica una partita di cirilla alla volta. Grazie in particolare a Pamela, per essermi sempre stata vicino in laboratorio ed in sessione e a Luca per avermi insegnato l'importanza dello stretching e che anche quando sembra andare tutto storto bisogna continuare a spingere.

Ringrazio la mia famiglia per avermi sempre sostenuto sia moralmente che materialmente, senza di voi non avrei mai potuto nemmeno intraprendere questo percorso che oggi finalmente ho completato.

Grazie ad Alessandro, Luca, Andrea, Cecilia, Matteo, Mario, Luigi e Valentino per aver sempre creduto in me anche quando ero io il primo a non farlo.

Grazie a tutti i miei amici di Compagna Communis che con il vostro entusiasmo travolgente mi avete fatto sentire a casa anche a Genova, in alto i calici!

Grazie a Francesca senza la quale probabilmente sarei ancora in triennale ad evitare di dare chimica biologica. Sei davvero una amica preziosa.

Grazie Alessandra per essere un porto sicuro in mezzo alla tempesta che è la vita e per rendermi ogni giorno una persona migliore di quella che sarei senza di te.

Infine, vorrei dedicare un pensiero a Franca e Adele. Non dirò molto perché quando penso a voi le parole perdono ogni significato. Mi basta sapere che oggi sareste state fiere di me.