



INTERAZIONE LUCE-MATERIA IN PEROVSKITI

Le perovskiti ad alogenuri prive di piombo, rappresentano una promettente classe di semiconduttori per le più diverse applicazioni optoelettroniche. Attraverso stimoli ottici che spaziano dal vicino infrarosso ai raggi-X è possibile studiarne la struttura e la risposta ottica ed elettronica, in funzione della dimensionalità (3D, 2D e 1D) e di modifiche chimiche o fisiche, aprendo nuove prospettive nel campo della sensoristica e dei dispositivi fotonici.

Introduzione

Le perovskiti ad alogenuri rappresentano una classe relativamente nuova di materiali semiconduttori in grado di convertire in modo efficiente diversi stimoli luminosi in cariche elettriche ed, essendo facilmente sintetizzabili, ne favoriscono l'impiego in dispositivi optoelettronici [1]. Tuttavia, l'utilizzo del piombo nelle loro varianti più studiate e performanti ne limita l'applicazione su larga scala, a causa della tossicità e della scarsa stabilità ambientale. Gran parte della ricerca recente si è quindi concentrata su alternative “Pb-free”, capaci di conservare le eccellenti proprietà ottiche ed elettroniche delle controparti a base di piombo, ma con minore tossicità e maggiore stabilità ambientale. Questa modifica compositiva, inoltre, amplia ulteriormente le possibilità di modulazione strutturale già offerte dalla classica struttura ABX_3 (A = catione monovalente, B = catione divalente, X = alogenuro), permettendo di ottenere materiali a diversa dimensionalità passando da strutture 3D, 2D a 1D (Fig. 1) [1, 2].

Perovskiti 3D: dal NIR ai raggi-X

Tra i materiali 3D più promettenti spicca $Cs_2AgBiBr_6$, una perovskite “doppia” in cui due ioni Pb^{2+} sono sostituiti da una coppia eterovalente Ag^+/Bi^{3+} (Fig. 1b). Il mio lavoro ha mostrato come, controllando il “doping”, cioè introducendo piccole quantità di eteroatomi o molecole organiche, sia possibile migliorare sensibilmente la capacità del materiale di convertire la radiazione ionizzante, rendendolo adatto all'impiego in sensori a raggi-X. Nello spe-

cifico, l'introduzione di ioni Eu^{3+} o imidazolo aumenta la sensibilità ai raggi-X fino a un ordine di grandezza, un effetto che risulta correlato positivamente con le figure di merito ottenute da studi di “optical pump-terahertz probe” [3]. Con un approccio analogo, la sostituzione parziale dei cationi metallici Ag^+/Bi^{3+} con Au^{3+} , Pd^{2+} o Ir^{3+} consente di estendere la risposta spettrale, limitata all'arancione nel materiale non dopato (~600 nm), fino al vicino infrarosso, raggiungendo circa 1600 nm nel caso del doping con Pd^{2+} (Fig. 2). In questo modo

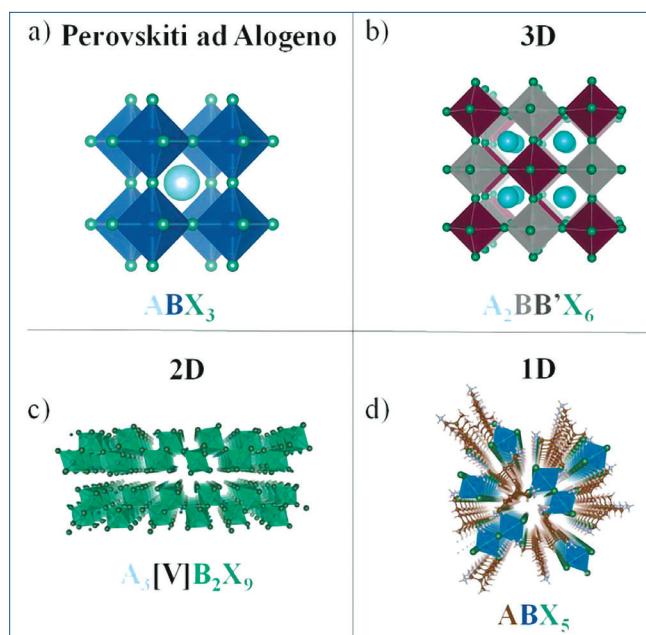


Fig. 1 - Struttura delle perovskiti ad alogeno (a) e delle loro diverse dimensionalità nel caso di perovskiti privi di piombo (b-d), b) perovskite “doppia”, c) a “lacune ordinate” e d) “perovskite-like”

La Divisione di Chimica Fisica della SCI ha conferito a Donato Valli il Premio “Giovanni Semerano” 2025.

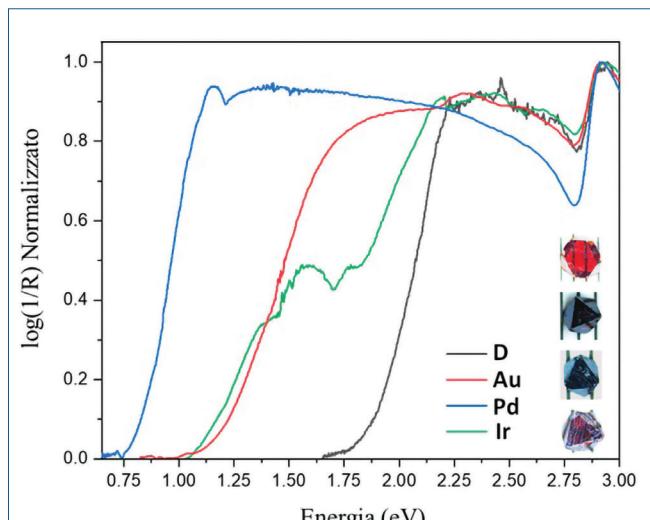
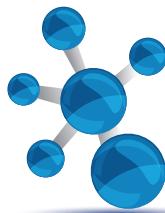


Fig. 2 - Andamento dell'“absorption onset” di $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ non dopata (nero) e dopata con Au^{3+} (rosso), Pd^{2+} (blu) e Ir^{3+} (verde). L'introduzione di metalli nobili induce un progressivo spostamento dell'assorbimento verso energie inferiori fino al vicino infrarosso [4]

un singolo materiale dopato risulta capace di rilevare stimoli luminosi che spaziano dai raggi-X al NIR, a differenza del composto madre [4]. Questi risultati collocano le perovskiti “*Pb-free*” tra i candidati più solidi per futuri rivelatori radiografici o ad ampio spettro, adatti a numerose applicazioni tecnologiche.

Perovskiti 2D: luminescenza temperatura-dipendente

Rimuovendo uno strato di ottaedri ogni tre dalla struttura 3D è possibile ottenere le cosiddette perovskiti “vacancy ordered”, la cui struttura cristallina è costituita da strati 2D intervallati da cationi (in) organici (Fig. 1c). In questa bassa dimensionalità è particolarmente interessante studiare come le proprietà ottiche possano essere modulate dalla temperatura. Nel caso specifico della perovskite 2D $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$, lo studio temperatura-dipendente ha rivelato un comportamento peculiare: la fotoluminescenza emerge solo a temperature inferiori a 110 K (Fig. 3) [5]. Questo fenomeno è stato correlato alla distorsione anisotropa della struttura cristallina, caratterizzata da una simultanea contrazione ed espansione lungo diverse direzioni cristallografiche, favorendo il processo di “self-trapped excitons (STE) recombination”, derivante dalla sofficità del reticolo cristallino dovuta alla ridotta

dimensionalità, aprendo nuove prospettive per lo sviluppo di dispositivi optoelettronici sensibili alla temperatura e di sensori criogenici.

Perovskiti 1D: relazione tra composizione e proprietà ottiche e strutturali

Infine, l'attenzione si è spostata su nuove strutture “perovskite-like” 1D a base di bismuto ioduro (Fig. 1d), ottenute impiegando cationi diammonio come agenti templanti [6]. Questi materiali, che non derivano direttamente da stecchiometrie affini alla classica architettura ABX_3 (da cui il termine “perovskite-like”), presentano bandgap indiretti e assenza di emissione, ma mostrano una buona risposta fotoconduttriva con bassissima corrente di fondo (inferiore a poche centinaia di pA) quando vengono facilmente processati in film sottili. Tali risultati mettono in evidenza il ruolo chiave del catione A, che, pur non contribuendo direttamente agli stati di banda prossimi al bandgap, risulta determinante nel modulare la geometria cristallina e la risposta elettronica del materiale.

Conclusioni e prospettive

Nel loro insieme, questi studi delineano una strategia multidimensionale per comprendere e controllare l'interazione luce-materia nelle perovskiti prive di piombo. L'approccio combina spettroscopie avanzate, dal NIR ai raggi-X, con tecniche di ingegneria chimica e strutturale, offrendo nuove opportunità per lo sviluppo di dispositivi di fotori-

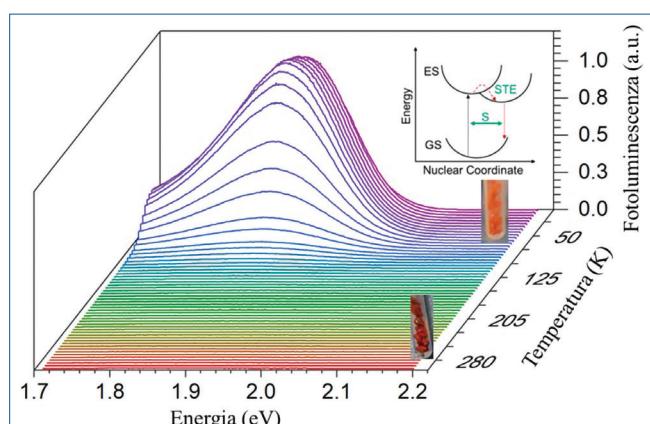


Fig. 3 - Andamento della fotoluminescenza di $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ in funzione della temperatura. Gli inserti mostrano il colore dei cristalli singoli a temperatura ambiente e a 77 K. L'inserto in alto illustra schematicamente il modello dei STE: GS = stato fondamentale, ES = stato eccitato, S = fattore di Huang-Rhys [5]

velazione, sensori ottici di temperatura e rivelatori a bassa corrente di fondo. Il percorso tracciato mostra come la sostituzione del piombo non rappresenti soltanto una sfida ambientale alla quale è possibile dare una risposta, ma soprattutto come lo studio dell'interazione luce-materia nello stato solido offra un'occasione unica per comprendere più a fondo le proprietà e ampliare le funzionalità di questa affascinante famiglia di materiali.

Ringraziamenti

L'autore desidera ringraziare la Divisione di Chimica Fisica della Società Chimica Italiana per il conferimento del Premio “Giovanni Semerano” 2025. Il lavoro presentato [6] è stato svolto presso la Katholieke Universiteit Leuven (KU Leuven, Belgio), sotto la supervisione del prof. Johan Hofkens e con il supporto dei co-relatori Elke Debroye, Maarten Roeffaers e Masoumeh Keshavarz. L'autore ringrazia inoltre il Fonds voor Wetenschappelijk Onderzoek - Research Foundation Flanders (FWO) per il sostegno finanziario (grant numbers 1S45221N e 1S45223N).

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. Clinckemalie *et al.*, *ACS Energy Lett.*, 2021, **6**(4), 1290.
- [2] I. López-Fernández *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, 2024, **34**, 2307896.
- [3] D. Valli *et al.*, *ACS Appl. Opt. Mater.*, 2024, **2**(10), 2075.
- [4] D. Valli *et al.*, *Small Sci.*, 2025, **5**, 2500135.
- [5] D. Valli *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2023, **127**(41), 20419.
- [6] **Shining Light on the Optoelectronic Properties of Lead-Free Halide Perovskites Across Different Dimensionalities**

Light-Matter Interaction in Perovskites

Lead-free halide perovskites represent a promising class of semiconductors for a wide range of optoelectronic applications. By applying optical stimuli from the near-infrared to X-rays, their structural and optoelectronic response can be investigated as a function of dimensionality (3D, 2D, and 1D) and of chemical or physical modifications, opening new perspectives for sensing and photonic devices.

Istruzioni per gli Autori

La *Chimica e l’Industria* è una rivista di scienza e tecnologia e di informazione per i chimici. Nella rubrica “Attualità” ospita articoli o comunicati brevi su argomenti di interesse rilevante per tutti coloro che operano nella chimica, richiesti dalla redazione o ricevuti come lettere al direttore.

Nella sezione “Chimica e...” ospita articoli in italiano o in inglese di carattere applicativo, tecnologico e informativo per tutti i settori rilevanti della chimica.

Tutti gli articoli saranno sottoposti al giudizio di almeno un referee.

Testi

I testi possono essere trasmessi via e-mail con chiara indicazione dei nomi degli autori, scrivendo per esteso anche il nome di battesimo, gli Istituti o Enti presso i quali svolgono la loro attività e relativo indirizzo.

I testi dovranno rispettare le seguenti norme editoriali:

- l'articolo, da inviare in formato word, dovrà essere preferibilmente in italiano; non è necessaria alcuna particolare formattazione;
- lunghezza totale (compresi riassunto, abstract, riferimenti bibliografici e didascalie delle figure): 16.000 caratteri spazi inclusi (corrispondenti a circa 5 pagine di rivista).

In particolare:

- il titolo non dovrà essere lungo più di 40 caratteri;
- l'articolo dovrà essere corredata di un riassunto di 400 caratteri e di un abstract in inglese (con traduzione anche del titolo) della medesima lunghezza;
- immagini, schemi, figure: gradite almeno 1 per pagina. Le immagini vanno inviate in formato jpg, tiff o gif in file separati. Si raccomanda di uniformare la lingua delle immagini a quella del testo. Si consiglia di inserire anche un'immagine esplicativa da utilizzare in apertura dell'articolo;
- gli eventuali riferimenti bibliografici (max 30) vanno inseriti in ordine numerico all'interno del testo entro parentesi quadre, posti alla fine del testo e redatti secondo i seguenti esempi:
 - [1] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, J. Wiley, New York, 1974, 320.
 - [2] R.D. Shannon, T. Finningan, *Acta Crystallogr.*, 1976, **32**, 751.
 - [3] R.P. Mason, S.M. Macdonald *et al.*, *Water Air and Soil Pollution*, 1992, **64**, 617.

Si ricorda che “La Chimica e l’Industria” viene pubblicata esclusivamente online: si consiglia di inserire link a collegamenti esterni da cui poter scaricare eventuale materiale integrativo (immagini, testi, ecc.) a completamento dell'articolo.

Tutto il materiale deve essere inviato per e-mail a:
dott. Anna Simonini, anna.simonini@soc.chim.it