

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

SCUOLA DI SCIENZE  
Corso di Laurea in Fisica

**CARATTERIZZAZIONE DI DETECTOR  
DI RAGGI X BASATI SU PEROVSKITI**

**Relatore:**  
Prof.ssa Beatrice Fraboni

**Presentata da:**  
Matteo Verdi

**Correlatore:**  
Dott.ssa Laura Basiricò

Anno Accademico 2016/2017

# Abstract

La grande importanza della ricerca di materiali innovativi da impiegare come detector di raggi X è dovuta al loro utilizzo in svariati campi, dalla ricerca scientifica alla medicina, dove sono richiesti nuovi rivelatori a basso costo e a grande area. Questo spinge la ricerca ad indagare le perovskiti organometalliche che sembrano soddisfare i requisiti necessari per nuovi detector. Esse infatti possiedono un elevato assorbimento delle radiazioni ad alta energia e processabilità in fase liquida. In questa tesi sono state analizzate due perovskiti depositate da soluzione:  $MAPbI_3$  e  $CsMAFAPb(I\text{Br})_3$ . In particolare esse costituiscono lo strato attivo di due diverse tipologie di detector: fotoconduttori e celle solari. Viene dimostrato come tali dispositivi presentino una elevata sensibilità alla radiazione X e come essi possano essere impiegati come rivelatori altamente efficienti a film sottile.

# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>3</b>
<b>1 Detector di radiazione ionizzante basati su perovskiti</b>	<b>4</b>
1.1 Detector di radiazione ionizzante . . . . .	4
1.1.1 Radiazione ionizzante . . . . .	4
1.1.2 Meccanismi di rivelazione . . . . .	7
1.1.3 Principali rivelatori . . . . .	9
1.2 Perovskiti . . . . .	12
1.2.1 Origine del nome . . . . .	12
1.2.2 Struttura . . . . .	12
1.2.3 Applicazioni . . . . .	14
1.3 Detector di radiazione ionizzante basati su perovskiti . . . . .	15
<b>2 Materiali e metodi</b>	<b>19</b>
2.1 Dispositivi studiati . . . . .	19
2.1.1 Struttura . . . . .	19
2.1.2 Materiali . . . . .	21
2.2 Tubo a raggi X . . . . .	24
2.3 Caratterizzazione elettrica . . . . .	25
2.4 Analisi dati . . . . .	28
<b>3 Risultati</b>	<b>30</b>
3.1 Fotoconduttori . . . . .	30
3.2 Celle solari . . . . .	39
<b>Conclusioni</b>	<b>44</b>

# Introduzione

La rivelazione dei raggi X è di estrema importanza per una vasta gamma di applicazioni, dall'analisi cristallografica alla radioastronomia. La domanda maggiore per questi dispositivi proviene dal settore radiografico nella medicina dove si cerca di sostituire i film fotografici con sensori allo stato solido. Diversi materiali, tra i quali *Se* amorfo, *Si* cristallino e *CdTe*, presentano una efficiente fotoconduttività quando sottoposti ai raggi X. Tuttavia pochissimi di questi possono essere depositati su una matrice attiva di transistor a film sottile, necessaria per interpretare il segnale elettrico nei pixel-array detector, a costi contenuti. Una valida alternativa può essere costituita dai materiali innovativi processati da soluzione usati nelle applicazioni fotovoltaiche. Le perovskiti organometalliche, contenenti piombo, sembrano essere una valida alternativa grazie al loro elevato potere frenante e alla loro possibilità di deposizione a bassa temperatura e basso costo. Per mostrare la validità di questi materiali come detector di raggi X in questa tesi si sono studiate due perovskiti:  $MAPbI_3$  e  $CsMAFAPb(I\text{Br})_3$ . Esse costituiscono lo strato attivo di due diverse tipologie di strutture di detector: fotoconduttori e celle solari; entrambi analizzati tramite caratterizzazioni elettriche a differenti condizioni di utilizzo e sotto varie condizioni di esposizione alla radiazione ionizzante, quest'ultima generata da un tubo radiogeno al molibdeno.

Verrà mostrato come questi materiali hanno grandi potenzialità in questo ambito dati i valori di sensitività maggiori di quelli delle controparti inorganiche citate prima. Tuttavia è stato riscontrato come l'esposizione alla radiazione ionizzante comporti un degrado progressivo delle caratteristiche di buon rivelatore di questi dispositivi.

Nel primo capitolo, passando attraverso le nozioni base di radiazione ionizzante e meccanismi di rivelazione, si esplora il mondo delle perovskiti e delle loro applicazioni attuali. All'interno del secondo capitolo verranno descritti nello specifico i dispositivi studiati e si approfondiranno le caratteristiche specifiche delle due perovskiti utilizzate. Apparato sperimentale, strumenti e misure effettuate vengono descritti nella parte finale di questo capitolo.

Nel capitolo finale vengono esposti i risultati ottenuti portando come esempio i campioni più significativi. Le conclusioni vengono tratte subito dopo.

# Capitolo 1

## Detector di radiazione ionizzante basati su perovskiti

Nel primo capitolo di questo lavoro verrà fornita una visione generale sulle radiazioni ionizzanti e sui detector capaci di rilevarle. Si darà poi uno sguardo alla struttura e alle proprietà delle perovskiti ponendo l'attenzione su come questi materiali possono essere utilizzati per nuovi rivelatori.

### 1.1 Detector di radiazione ionizzante

#### 1.1.1 Radiazione ionizzante

Con il termine *radiazione* si intende l'energia che viene trasportata nello spazio e nel tempo da un certo *vettore*, ovvero una particella che può possedere massa o meno. Questi vettori vengono prodotti da processi atomici e nucleari. Vediamo ora come classificare i diversi tipi di radiazione. Per prima si esporrà la classificazione che si basa sui diversi vettori. La prima divisione riguarda la carica elettrica delle particelle che trasportano questa energia, si possono avere particelle con carica elettrica positiva o negativa oppure particelle neutre. Le particelle cariche si suddividono in:

- particelle cariche leggere
- particelle cariche pesanti

mentre quelle neutre in:

- radiazione elettromagnetica
- neutroni

Nella categoria particelle cariche veloci rientrano le particelle positive e negative con massa comparabile a quella dell'elettrone, i vettori più comuni di questa categoria sono, quindi,

le particelle  $\beta$  (elettroni). Le particelle pesanti cariche comprendono tutti gli ioni, protoni, prodotti di decadimenti e le particelle  $\alpha$ . Per quanto riguarda le particelle neutre possiamo avere i neutroni, che si dividono in neutroni veloci o lenti, oppure la radiazione elettromagnetica che ha come vettore i fotoni.

Un'altra importante classificazione, molto usata nel linguaggio comune, sfrutta la diversa energia che possono avere le radiazioni per classificarle. Si ha, quindi, a che fare con due tipi di radiazioni: *radiazioni ionizzanti* e *radiazioni non ionizzanti*. Le prime sono quelle che hanno abbastanza energia per ionizzare, direttamente o attraverso processi secondari derivanti dall'interazione, atomi o molecole delle sostanze comuni, mentre le seconde passando attraverso la materia dissipano energia attraverso fenomeni termici.[5]

## Raggi X

I raggi X sono un tipo di radiazione ionizzante facente parte della radiazione elettromagnetica; i fotoni che costituiscono questa radiazione hanno energie comprese tra 100 eV e 1 MeV e lunghezza d'onda che varia da 10 nm ad 1 pm. Essi, nello spettro della radiazione elettromagnetica, si collocano tra i raggi UV e raggi  $\gamma$ . [2] Si può fare anche una distinzione tra raggi X *soft* e *hard*, i primi caratterizzati da energia minore rispetto ai secondi.

La scoperta dei raggi X è attribuita al fisico tedesco Wilhelm Conrad Röntgen. Egli, mentre studiava i raggi catodici emessi dai tubi di Crookes, si accorse di lastre fluorescenti che si illuminavano senza un motivo apparente. La "X", che nel gergo matematico simboleggia un'incognita, nel nome di questa radiazione deriva storicamente dall'ignoranza sulla provenienza dell'energia che faceva illuminare le lastre. Cominciò a studiarli in modo sistematico a partire dal 1895, la scoperta e gli studi successivi gli valsero il premio nobel nel 1901.[12]

Data la vastità di applicazioni che i raggi X possiedono al giorno d'oggi, basti pensare all'utilizzo che se ne fa in ambito medico e della sicurezza, risulta fondamentale trovare nuovi materiali per la fabbricazione di nuovi sensori. Per sensore si intende un dispositivo in grado di assorbire i raggi X e produrre un segnale elettrico, d'intensità proporzionale all'intensità della radiazione incidente, che possa poi essere elaborato da un calcolatore. La sfida è quella di produrre gli stessi dispositivi, che oggi vengono prodotti con semiconduttori "classici", con nuovi materiali che ne aumentino l'efficienza e che allo stesso tempo ne diminuiscano i costi di produzione, magari aggiungendo qualche caratteristica interessante per nuove applicazioni, come ad esempio la possibilità di avere dispositivi flessibili o la possibilità di stamparli.

## Grandezze radiometriche

Vale la pena introdurre alcune grandezze fisiche utili nella comprensione dei capitoli successivi e nella interpretazione dei risultati. La prima è la dose assorbita ( $D$ ), grandezza fondamentale in ambito di radioprotezione, valida per ogni radiazione ionizzante è definita nel modo seguente:

$$D = \frac{d\bar{\epsilon}}{dm}$$

ovvero il rapporto tra l'energia media incidente  $d\bar{\epsilon}$  su un volume di massa  $dm$  e la quantità di materia stessa. L'unità di misura del Sistema Internazionale (SI) è il *gray* (Gy) che corrisponde a J/Kg. Possiamo poi introdurre quella che in inglese viene chiamata *dose rate* ovvero la quantità di energia incidente su un volume di massa unitaria nell'unità di tempo, quindi l'unità di misura è Gy/s. Grandezza simile alla dose assorbita è il *KERMA* (Kinetic Energy Released in Matter). E' definita come la somma di tutte le energie cinetiche delle cariche generate in un mezzo dalla radiazione ionizzante diviso per la massa considerata, differisce dalla dose assorbita solamente quando le energie in gioco sono alte (raggi  $\gamma$ ), alcune particelle infatti potrebbero cedere l'energia acquisita fuori dal volume d'interesse. In questa situazione la dose assorbita risulta inferiore rispetto al KERMA. L'*air KERMA* è la quantità di KERMA contenuta in un certo volume d'aria. Siccome il gray non tiene conto dell'interazione tra la radiazione incidente e bersaglio ma solo dell'energia incidente su esso, non è efficace nel descrivere gli effetti della radiazione dipendenti enormemente del materiale bersaglio. Per questo motivo in materia di radioprotezione sono state pensate altre grandezze per lo scopo, come la *dose pesata* e la *dose equivalente* entrambe misurate in J/Kg o in *sievert* (Sv). La dose equivalente, maggiormente utilizzata con tessuti biologici, tiene conto attraverso dei pesi del tipo di radiazione incidente e dell'effetto che ha sui tessuti biologici.

### 1.1.2 Meccanismi di rivelazione

Per questa tesi si sono studiati detector di raggi X, quindi prima di descrivere il funzionamento dei detector è necessario analizzare i diversi modi in cui la radiazione elettromagnetica interagisce con la materia, cioè i diversi modi in cui i fotoni incidenti scambiano energia con il mezzo che attraversano. La probabilità di avvenimento dei diversi processi d'interazione viene mostrata in relazione al numero atomico  $Z$  del bersaglio e all'energia della radiazione incidente, in figura 1.1.

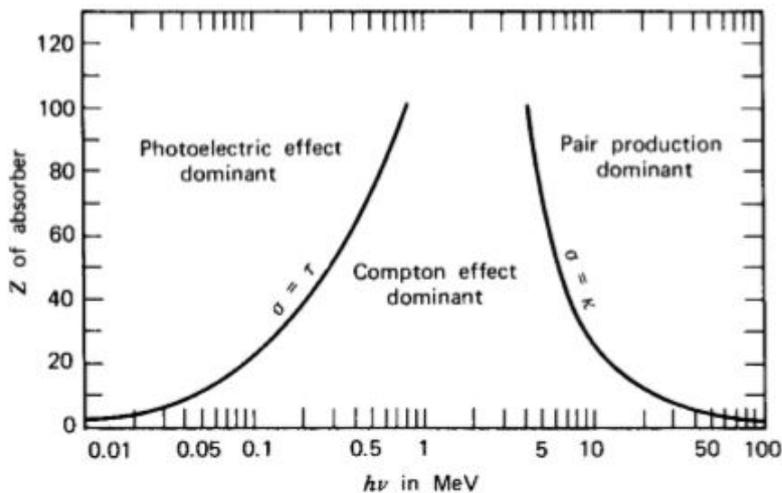


Figura 1.1: Grafico della probabilità dei processi d'interazione tra fotoni con energia  $h\nu$ , visibile sulle ascisse, e materiale bersaglio con numero atomico  $Z$  visibile sulle ordinate. Le linee nere separano la regione in tre sezioni nelle quali un processo prevale sugli altri.[5]

Siccome i fotoni sono neutri non si hanno interazioni di tipo coulombiano con gli elettroni del bersaglio o con i nuclei, inoltre lo spazio in cui è possibile la collisione con un elettrone è molto maggiore di quello di occupato dal nucleo atomico, nella trattazione seguente verranno presi in considerazione solo i processi che coinvolgono lo scambio di energia tra fotoni incidenti ed elettroni del mezzo.

#### Assorbimento fotoelettrico

Il fenomeno dell'assorbimento fotoelettrico consiste in un fotone incidente che, scomparendo, cede completamente la sua energia ad un elettrone dell'atomo bersaglio producendo quello che viene chiamato *fotoelettrone*. Il fotoelettrone emesso possiede energia pari a:

$$E_e = h\nu - E_b$$

dove  $E_b$  rappresenta l'energia di legame dell'elettrone. L'elettrone che viene eccitato solitamente, date le energie in gioco, fa parte degli elettroni di *core*, ovvero appartiene alle shell interne dell'atomo e andandosene dal suo orbitale lascia quella che viene chiamata *lacuna*. La lacuna, essendo la mancanza di un elettrone possiede carica elettrica positiva, viene riempita da un elettrone libero oppure da un elettrone delle orbite più esterne con

conseguente riarrangiamento degli elettroni dell'atomo stesso. Il processo di annichilazione di una lacuna ed un elettrone produce un fotone con energia paragonabile a quella dei raggi X; questo fotone secondario nella maggior parte dei casi viene riassorbito vicino al sito di emissione tramite assorbimento fotoelettrico coinvolgendo un elettrone appartenente a shell meno energetiche del primo elettrone eccitato. A volte può succedere che il fotone secondario riesca ad uscire dal detector diminuendone l'efficacia.

Come si evince dal grafico in figura 1.1 l'assorbimento fotoelettrico è il modo d'interagire preferito per raggi X a bassa energia. La seguente formula esprime, in modo grossolano, la probabilità che questo meccanismo avvenga:

$$\tau \simeq \frac{Z^n}{E_\gamma^{3.5}} \quad (1.1)$$

$E_\gamma$  è l'energia del fotone incidente, mentre  $n$  varia da 4 a 5 in base alla regione energetica di interesse. Da questa formula si vede che l'assorbimento delle radiazioni ionizzanti da parte di un materiale dipende fortemente dal numero atomico dei suoi costituenti. Con  $Z$  elevati si ha elevata probabilità di interazione, per questo motivo essi sono adatti per costruire schermi e rivelatori.

### Compton scattering

Il Compton scattering è un fenomeno che vede coinvolti i fotoni incidenti e gli elettroni del mezzo assorbente. Esso consiste nell'urto tra fotone ed elettrone, considerato fermo, in cui è possibile il trasferimento totale o parziale di energia dal fotone all'elettrone. Come prodotto dell'urto si ha un elettrone con energia maggiore di prima e un fotone con energia minore di quella di partenza, figura 1.2, in accordo con le leggi di conservazione della quantità di moto e dell'energia.

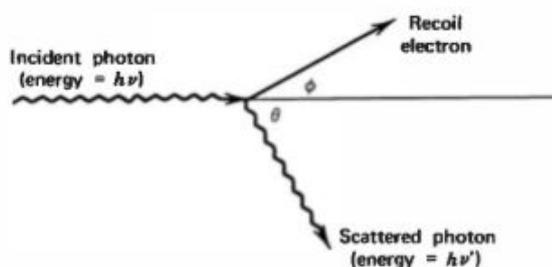


Figura 1.2: schema del Compton scattering in cui un fotone con energia  $h\nu$  interagisce con un elettrone considerato fermo.[cit Knoll]

Facendo riferimento ai simboli usati in figura 1.2 qui di seguito viene riportata la formula matematica per determinare l'energia del fotone uscente, in cui  $m_0$  è la massa a riposo dell'elettrone e  $\nu$  la frequenza del fotone.

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{m_0c^2}(1 - \cos\theta)}$$

La probabilità che questo tipo di meccanismo d'interazione avvenga dipende dal numero atomico degli elementi che sono contenuti nell'assorbente, in particolare, la probabilità aumenta all'aumentare di  $Z$  dato il conseguente aumentare di elettroni con cui il fotone può interagire.

### Creazione di coppie

La creazione di coppie elettrone positrone nel mezzo assorbente sono possibili solamente se l'energia dei fotoni dei raggi X o  $\gamma$  supera i 1.02 MeV. I fotoni che possiedono tale energia scompaiono per lasciare il posto a coppie elettrone positrone, la cui energia cinetica risulta essere pari all'energia in eccesso ai 1.02 MeV trasportata dalla radiazione. Non esistono formule precise per esprimere la probabilità di questo processo, ma si può affermare che varia approssimativamente come il quadrato del numero atomico.[5]

### 1.1.3 Principali rivelatori

Dopo aver esplorato i principali meccanismi d'interazione radiazione-materia è utile, ai fini della tesi, dare uno sguardo al funzionamento dei principali detector di raggi X o  $\gamma$ . La maggior parte di questi dispositivi si basano sullo stesso schema operativo generale:

1. Interazione radiazione-materia che deve portare alla formazione di elettroni liberi o, in generale, cariche che si possono muovere all'interno del detector.
2. Raccolta delle cariche generate all'interno del materiale e produzione di un segnale elettrico.

Ecco perché i tre diversi modi, analizzati in precedenza, con cui la radiazione interagisce con la materia sono importanti per il funzionamento di rivelatori di radiazione ionizzante. Sono infatti i modi più comuni per ottenere dall'energia della radiazione incidente cariche elettriche libere all'interno di un materiale, le quali possono essere raccolte da elettrodi a contatto con il materiale stesso creando all'interno del detector un campo elettrico. La conseguenza di tutto ciò è l'ottenimento di una corrente elettrica, che può essere misurata, proporzionale al numero di fotoni incidenti e quindi all'intensità della radiazione. Concentrandosi sui dispositivi a stato solido, lo stesso tipo caratterizzato nella parte sperimentale della tesi, vengono qui di seguito riportate le caratteristiche che deve avere un dispositivo per poterlo utilizzare a tale scopo[3]:

- Alta resistività, così per una certa tensione applicata agli elettrodi del dispositivo si avrà una corrente di fondo bassa, garantendo un rapporto segnale rumore basso. La corrente di fondo viene anche chiamata *leakage current* o *dark current* e consiste nella corrente che scorre tra gli elettrodi, quindi tra il materiale assorbente, dovuta ai portatori intrinseci del materiale ad un certo potenziale applicato. L'alta resistività si può ottenere usando materiali con un elevato gap energetico ( $E_g > 1,5eV$ ).

- Gap energetico sufficientemente piccolo per ottenere il maggior numero di coppie elettrone-lacuna possibili e aumentare il rapporto segnale rumore, infatti ad un gap basso ( $E_g < 5eV$ ) corrisponde un'energia minore per l'ottenimento di elettroni nella banda di conduzione e lacune nella banda di valenza.
- Alto numero atomico per aumentare la probabilità dell'interazione.
- Alto volume del rivelatore per aumentare la possibilità che un fotone interagisca con un elettrone all'interno del dispositivo.
- Alta densità per i motivi precedenti, questo è uno dei pregi dei rivelatori allo stato solido rispetto a quelli che utilizzano gas.
- Alto prodotto intrinseco  $\mu\tau$ . Infatti la lunghezza di deriva dei portatori è data dal prodotto  $\mu\tau E$ , con  $\mu$  mobilità dei portatori,  $\tau$  tempo di vita medio, ovvero il tempo che trascorre in media prima che una lacuna si ricombini con un elettrone.  $E$  invece rappresenta il campo elettrico applicato. Un alto valore della lunghezza di deriva è importante perché permette di raccogliere più cariche, infatti oltre ad essere prodotte devono anche arrivare fino agli elettrodi per dare origine al segnale.
- Alto grado di purezza, omogeneità e assenza di difetti nel materiale per assicurare buone proprietà del trasporto di carica, bassa corrente di fondo e l'assenza di piccoli circuiti conduttori tra i contatti del rivelatore.
- Elettrodi che non producano difetti, impurità o barriere al processo di raccolta della carica e che possano essere utilizzati in maniera efficiente per applicare un campo elettrico uniforme attraverso il dispositivo. Questa condizione è legata anche alla necessità di impedire effetti di polarizzazione del materiale che possono determinare modifiche nei tempi di risposta del rivelatore.
- Le superfici devono essere altamente resistive e stabili nel tempo per prevenire un aumento della corrente di fondo di superficie durante il tempo di vita del rivelatore.

I primi materiali che furono impiegati per la realizzazione di rivelatori allo stato solido furono il germanio e il silicio ad alto grado di purezza. Per la loro alta risoluzione energetica vengono applicati ancora oggi, il problema è che questa risoluzione è raggiungibile solo a temperature criogeniche. Il limite di questi dispositivi ha portato allo sviluppo di altri semiconduttori come il  $CdTe$ , il  $SiC$  e il  $CdZnTe$  che offrono prestazioni eccellenti anche a temperatura ambiente. Il problema di questi ultimi materiali è la produzione di cristalli grandi e puri che risulta un procedimento molto costoso.

Le principali tipologie di rivelatori per radiazione ionizzante vengono illustrati di seguito.

### Scintillatori

Questi rivelatori sono stati i primi ad essere studiati, il loro funzionamento si basa sull'interazione tra radiazione ionizzante e il materiale di cui è costituito il rivelatore per

produrre fotoni secondari tramite il fenomeno della fluorescenza. Ai fini di produrre un segnale elettrico è necessario combinare uno scintillatore con un altro dispositivo in grado di farlo (fotodiodo o fotomoltiplicatore).

I materiali impiegati come scintillatori comprendono i più utilizzati alogenuri, il favorito dei quali risulta lo ioduro di sodio (NaI), soluzioni organiche e materiali plastici.

### Fotodiodi

In figura 1.3 si può vedere la struttura di un fotodiodo convenzionale che consiste in una giunzione  $p-i-n$  da utilizzare in polarizzazione inversa.

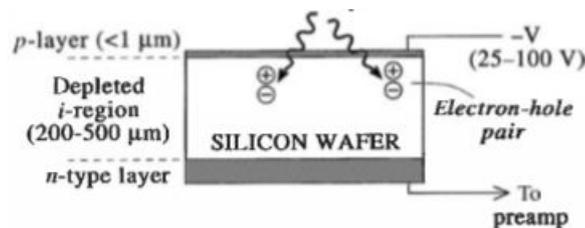


Figura 1.3: Schema mostrante la struttura e il funzionamento di un fotodiodo convenzionale.[5]

La radiazione incidente attraversa lo strato  $p$ , reso il più sottile possibile per favorire il passaggio dei fotoni, per poi raggiungere la regione in cui si trova lo stato attivo di semiconduttore, qui avviene la creazione delle coppie elettrone lacuna che vengono attratte rispettivamente verso la zona  $n$  e  $p$ , venendosi così a formare una corrente inversa che rappresenta il nostro segnale. I fotodiodi si possono anche utilizzare in maniera apolarizzata, con questa configurazione sono utilizzati nelle applicazioni fotovoltaiche.

### Fotomoltiplicatori

I fotomoltiplicatori sono sensori capaci di rivelare anche pochissimi fotoni incidenti grazie al loro meccanismo di amplificazione del segnale. In figura 1.4 è possibile osservare l'interno di questi dispositivi tenuto sotto vuoto per facilitare il movimento delle particelle all'interno. I fotoni passano attraverso il *fotocatodo* consistente in un metallo che emette elettroni per effetto fotoelettrico. Gli elettroni emessi vengono indirizzati tramite elettrodi verso il primo di una serie di elettrodi, ognuno ad un potenziale maggiore del primo, chiamati *dinodi*. Quando gli elettroni provenienti da un dinodo colpiscono il successivo si ha il fenomeno dell'emissione secondaria; se il materiale del dinodo è scelto correttamente si può ottenere un numero di elettroni emessi maggiore rispetto a quelli incidenti. Dopo aver attraversato tutti i dinodi gli elettroni secondari vengono raccolti dall'anodo ottenendo un segnale elettrico amplificato.

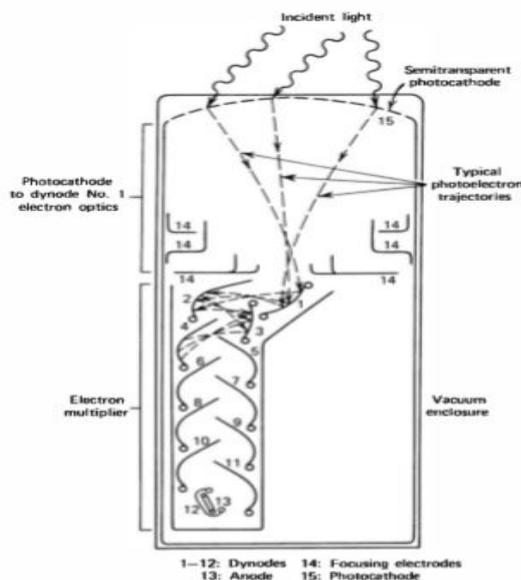


Figura 1.4: schema raffigurante un tubo fotomoltiplicatore con le sue componenti.[5]

## 1.2 Perovskiti

### 1.2.1 Origine del nome

Il termine perovskite venne coniato dal mineralogista tedesco Gustav Rose (1798–1873) nel 1840 per indicare cristalli cubici e opachi di colore scuro di un minerale da lui trovato a Achmatovskaja nei Monti Urali, in Russia, nel 1839.

Rose scelse il nome perovskite in onore del conte Lev Aleksevich von Perovski (1792–1856) grande mineralogista e collezionista russo che ricoprì anche la carica di ministro degli affari interni sotto l'imperatore Nicholas I.

Il minerale scoperto da Rose è un ossido doppio di calcio e titanio, il titanato di calcio, con formula chimica  $CaTiO_3$ . La struttura di questo ossido fu descritta per la prima volta da Victor Moritz Goldschmidt (1888-1947), mineralogista norvegese considerato il padre della geochimica moderna, nel 1926. Bisogna invece aspettare il 1945 per la determinazione dell'esatta struttura cristallina grazie allo sviluppo della cristallografia a raggi-X effettuata su campioni di titanato di bario  $BaTiO_3$ , che hanno la stessa struttura dei cristalli di titanato di calcio, da parte di Helen Dick Megaw (1907-2002).

Il termine perovskite, quindi, va ad identificare una vasta gamma di composti che hanno però una cosa in comune, condividono tutti la stessa struttura cristallina del minerale scoperto da Rose.

### 1.2.2 Struttura

Al giorno d'oggi si conoscono svariati composti con la struttura caratteristica delle perovskiti, sia naturali che artificiali; le perovskiti trattate e studiate per questo lavoro sono artificiali e sono composti organometallici, ovvero, composti le cui molecole hanno una

parte metallica e una organica.

Come già discusso la caratteristica fondamentale che rende un composto chimico una perovskite è la sua struttura cristallina che deve essere come quella rappresentata in figura 1.5.

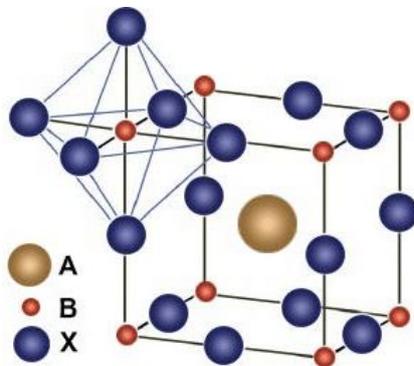


Figura 1.5: Struttura generale di una perovskite con formula chimica  $ABX_3$ .

La stechiometria di questi composti è, in generale,  $ABX_3$ ; la struttura cristallina è formata da una rete di ottaedri  $BX_6$ , all'interno dei quali risiede un catione di tipo  $B$ , che condividono un anione di tipo  $X$  nei vertici. Otto di questi ottaedri racchiudono all'interno del sito interstiziale, di forma cubottaedrica, un catione atomico o molecolare  $A$ , vedi figura 1.6. Nelle posizioni appena descritte l'atomo  $A$  ha numero di coordinazione 12, l'atomo  $B$  6 e l'atomo  $X$  2.

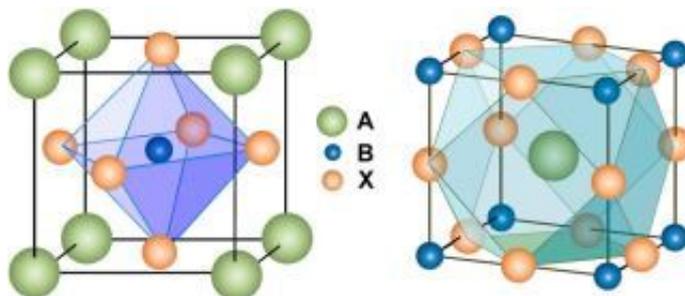


Figura 1.6: Struttura generale di una perovskite con formula chimica  $ABX_3$ , a sinistra è possibile vedere il sito ottaedrico mentre a destra quello cubottaedrico.

Teoricamente con il termine perovskite si potrebbe solamente indicare i composti a simmetria cubica, tuttavia possiamo estendere la validità del termine anche ai composti ottenuti dalla struttura ideale delle perovskiti tramite piccole distorsioni delle lunghezze e degli angoli di legame. In pratica con la parola perovskite si fa riferimento a composti con una struttura cristallina che ha gli stessi numeri di coordinazione e la stessa rete di ottaedri. La stabilità della struttura cristallina descritta precedentemente dipende strettamente dal raggio degli atomi che la costituiscono, infatti è espressa tramite il fattore  $t$  di Goldschmidt:

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}$$

dove  $R_A$ ,  $R_B$ , e  $R_X$  sono i raggi dei cationi e dell'anione rispettivamente. Per perovskiti ideali  $t$  risulta unitario, nonostante questo esistono perovskiti con un  $t$  diverso da 1, in questi casi la struttura è distorta e presenta un grado di simmetria minore rispetto al sistema cubico. È stato scoperto che questo fattore, da solo, non basta per descrivere propriamente la stabilità: un fattore  $t$  compreso tra 0.76 e 1.13, costituisce una condizione necessaria ma non sufficiente per la stabilità della struttura cubica delle perovskiti; alcune pur possedendo un fattore  $t$  compreso nella zona più favorevole non risultano stabili. Il fattore ottaedrico  $\mu$  definito dal seguente rapporto

$$\mu = \frac{R_B}{R_X}$$

è stato introdotto per tenere in considerazione l'importanza delle sotto-strutture ottaedriche sopperendo così al problema. È stato provato che per la maggior parte delle perovskiti il cui atomo  $X$  è l'ossigeno il fattore  $t$  varia tra 0.74 e 1.0 e  $\mu$  cade nell'intervallo 0.414-0.732. Per perovskiti il cui atomo  $X$  è un alogenuro  $t$  si trova tra 0.813 e 1.107 mentre  $\mu$  è compreso nell'intervallo 0.442-0.895.[1]

Le proprietà delle perovskiti variano a seconda degli ioni contenuti nella struttura cristallina, ed è questo che rende questi composti interessanti. Molte proprietà, come ad esempio la conducibilità elettrica e il band gap, possono essere modificate solamente variando la concentrazione, o magari la tipologia, di uno degli ioni all'interno della struttura.

Non è possibile quindi dare una descrizione generica delle proprietà delle perovskiti ma nel seguito del testo si andranno ad approfondire le proprietà caratteristiche di una cerchia più ristretta di perovskiti. In particolar modo, quelle ibride risultano particolarmente promettenti per tutta una serie di applicazioni optoelettroniche tra cui la rivelazione di radiazione ionizzante.

### 1.2.3 Applicazioni

Le perovskiti possono avere svariate applicazioni in diversi campi:

- L'applicazione principe delle perovskiti è nelle celle solari, ovvero fotodiodi in grado di trasformare l'energia proveniente dalla luce solare in energia elettrica. Negli ultimi anni è stata effettuata molta ricerca per questa applicazione in cui le perovskiti ibride sembrano molto promettenti, infatti dal 2009 ad oggi si è passati da un'efficienza del 3.8% al record del 22.1%.[8]

Le principali perovskite usate per costruire celle solari sono  $MAPbI_3$  ( $MA$ =metilammonio  $CH_3NH_3$ ),  $FAPbI_3$  ( $FA$ =formamidinium  $CH(NH_2)_2$ ) e perovskiti che contengono un mix delle due molecole organiche. Questi materiali benché siano promettenti dal punto di vista dell'efficienza presentano, al momento, un problema non trascurabile ovvero quello della degradabilità. Queste perovskiti si degradano a contatto con l'aria e la radiazione perdendo in efficienza.

- Come materiale per catodi delle pile a combustibile ad ossido solido (SOFC). Ossidi con la struttura delle perovskiti contenenti ioni di metalli di transizione risultano molto efficienti per catalizzare le reazioni di ossidazione.[7]
- E' stata dimostrata anche la possibilità di utilizzare le perovskiti con alogenuri per la produzione di LED. Interessante la possibilità di modificare il gap energetico tra banda di conduzione e valenza giocando sulla concentrazione di alogenuri nelle perovskiti.[10]
- Le stesse proprietà che fanno delle perovskiti con alogeni buoni materiali per efficienti celle solari, grande tempo di vita dei portatori e basso rateo di ricombinazione, risultano interessanti anche per l'emissione di luce laser. Anche in questo caso è già dimostrata la possibilità di avere nanofili laser con gap modificabile.[16]
- Come rivelatori di radiazione ionizzante, questo punto verrà approfondito nella sezione successiva.

Dal punto di vista della costruzione dei vari dispositivi menzionati sopra emerge un'altra caratteristica interessante delle perovskiti ibride, possono essere processate a basse temperature e depositate tramite soluzione. Questo ne facilita la produzione e ne riduce i costi.

### 1.3 Detector di radiazione ionizzante basati su perovskiti

In questa sezione verrà esposto lo stato dell'arte dei detector di radiazione ionizzante basati su perovskite. In letteratura si trovano i seguenti device sui cui sono state fatte misure di tipo elettrico sotto irraggiamento.

#### Celle fotovoltaiche

Le celle fotovoltaiche hanno la struttura di fotodiodi, cioè dispositivi costituiti da una giunzione di tipo  $p-i-n$ . Nel lavoro di Yakunin et al.[15] le misure sono state eseguite su dispositivi con la struttura in figura 1.7. Lo strato attivo è composto da  $260 \pm 60$  nm di  $MAPbI_3$  racchiuso tra il contatto di tipo  $p$  (3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulphonate (PEDOT/PSS) e quello di tipo  $n$  phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM).

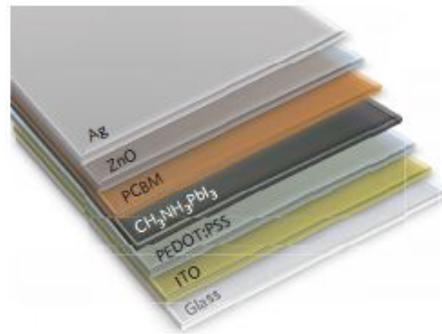


Figura 1.7: Immagine mostrante i vari layer di sostanze depositate sopra ad un substrato di vetro che vanno a costituire una cella fotovoltaica, è possibile vedere lo strato attivo di perovskite racchiuso tra i due materiali che fungono da contatti *p* e *n*. [15]

Su questo tipo di dispositivo sono state effettuate due tipi di misure, una illuminando il campione con simulatore di luce solare e l'altra illuminandolo, attraverso un ciclo di on-off, con raggi X con un'energia media di circa 37KeV. Per le misure con i raggi X alla cella non è stata applicata nessuna tensione. I risultati sono mostrati in figura 1.8.

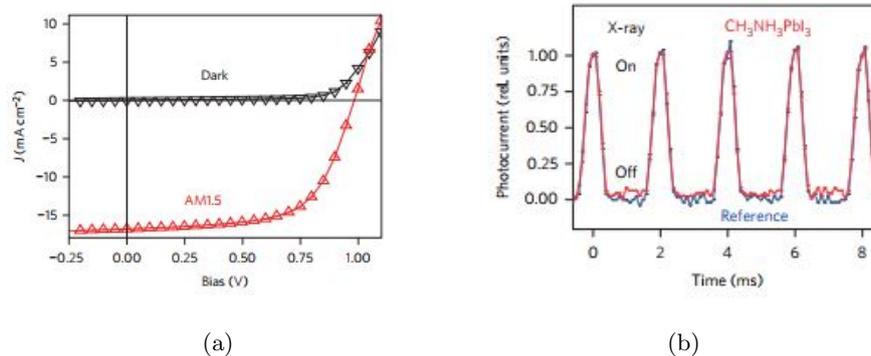


Figura 1.8: (a) Grafico della densità di corrente ( $J$ ) in funzione della differenza di potenziale applicata con campione illuminato dal simulatore di luce solare, plot rosso, nel plot nero viene riportata la densità di corrente di buio. (b) Andamento della corrente in funzione del tempo con campione illuminato da cicli on-off di raggi X. [15]

E' stata ottenuta un'efficienza di conversione, nel caso della luce visibile, pari al 10,4% provando la validità del meccanismo di collezionamento del dispositivo. I raggi X inviati sul campione con una frequenza di 50Hz vengono seguiti dal segnale di fotocorrente generato dalla cella solare.

Dalla figura 1.9 si vede come la densità di fotocorrente scali linearmente con la dose, proprietà ritenuta indicata per un detector, si può quindi calcolare la *sensitivity* e normalizzarla con il volume di materiale attivo ottenendo il valore di  $25 \mu C m Gy^{-1} cm^{-3}$  che batte i  $17 \mu C m Gy^{-1} cm^{-3}$  riportati per il Selenio amorfo. La sensitivity verrà discussa nel secondo capitolo di questa tesi, la massimizzazione della sensitivity è uno dei goal della ricerca attuale su materiali innovativi per la rivelazione di radiazione ionizzante.

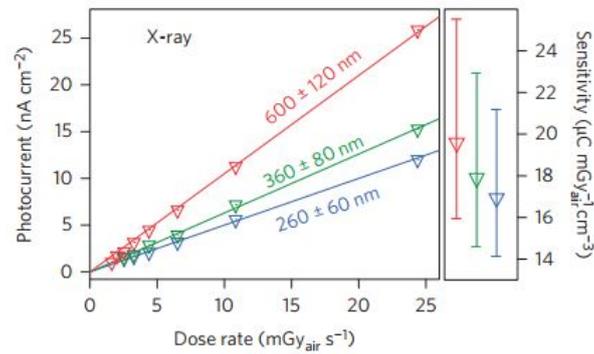


Figura 1.9: Grafico mostrandente l'andamento lineare della fotocorrente all'aumentare del dose rate per vari spessori di perovskite, a lato sono visibili i valori di sensitivity.[15]

### Dispositivi fotoconduttori

A differenza delle celle solari questi rivelatori non possiedono un campo elettrico interno per la raccolta delle cariche generate e quindi per poter generare un segnale di corrente è necessario applicare un campo elettrico al device. Il fotoconduttore è costituito dallo strato attivo, in questo caso di letteratura sempre  $MAPbI_3$ , e da due elettrodi interdigitati d'oro per la raccolta delle cariche.

La curva I-V del dispositivo, sotto irraggiamento e non, insieme alla struttura sono riportati nella figura 1.10.

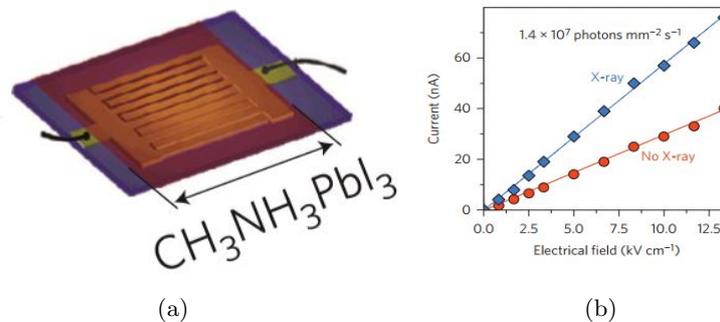


Figura 1.10: (a) Schema della struttura del fotconduttore. (b) Caratteristica I-V di un fotoconduttore con uno strato di  $60 \mu m$  di  $MAPbI_3$ , in blu la curva riferita all'irraggiamento, in rosso la caratteristica del dispositivo non sottoposto ai raggi X.[15]

A  $80 V$  e con una spaziatura di  $100 \mu m$  tra gli elettrodi è stata registrata una densità di fotocorrente di  $7 \mu A cm^{-2}$ , più di cento volte il valore ottenuto con le celle fotovoltaiche. La *responsivity*, parametro che indica il numero di cariche generate per fotone incidente, ha raggiunto i  $1.9 \times 10^4$  portatori per fotone.[15]

### Detector con monocristalli

Anche dispositivi contenenti come strato attivo un monocristallo di  $MAPbI_3$  sono stati investigati per applicazioni nell'ambito dei detector di radiazione ionizzante. Qui sotto è

raffigurato lo schema di uno dei dispositivi riportati in letterature e il suo funzionamento base, figura 1.11

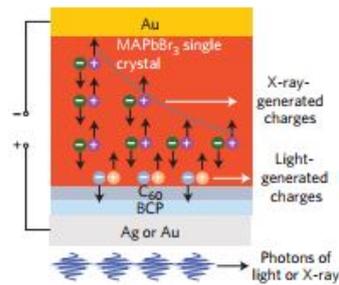


Figura 1.11: Immagine schematizzata di un detector contenente un monocristallo di  $MAPbI_3$ . [11]

I fotoni incidenti provocano la formazione di una coppia elettrone lacuna situata più o meno in profondità nel cristallo a seconda dell'energia incidente. I portatori vengono poi separati dal campo elettrico esterno applicato generando una corrente elettrica. In questi monocristalli è stato registrato un record per il prodotto intrinseco  $\mu\tau$  pari a  $1.2 \times 10^{-2} \text{cm}^2 \text{V}^{-1}$  ed è stata dimostrata una sensibility di  $80 \mu\text{CmGy}^{-1} \text{cm}^{-2}$  cioè quattro volte maggiore di concorrenti inorganici come l' $\alpha$ -Se.

### Large area detector

Kim et al. [4] hanno dimostrato la possibilità di costruire detector con uno strato spesso di perovskite a grande area sopra ad una matrice di TFT (thin film transistor).

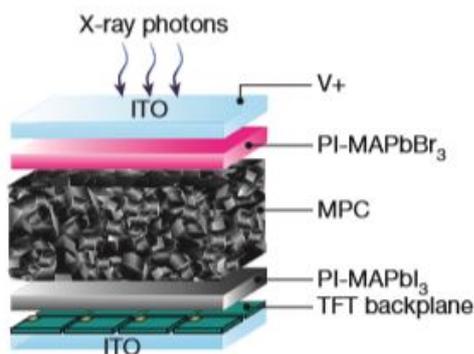


Figura 1.12: Struttura dei detector a grande area. [4]

Questi dispositivi sono costituiti dallo strato attivo di perovskite  $MAPbI_3$  policristallino spesso  $830 \mu\text{m}$  racchiuso tra due strati di perovskite polimerica per migliorare il contatto con gli elettrodi, il tutto depositato su transistor a film sottile. Gli strati di perovskite sono stati prodotti da soluzione. Hanno mostrato alti valori di sensitivity, fino a  $11 \mu\text{CGy}_{\text{air}} \text{cm}^{-2}$  comparabili con quelli ottenuti da materiali monocristallini e superiori alle controparti inorganiche.

## Capitolo 2

# Materiali e metodi

Il secondo capitolo di questa tesi è focalizzato sui materiali ed i metodi sperimentali adottati. Verranno descritti le due perovskiti utilizzate e i dispositivi caratterizzati elettricamente. Si darà uno sguardo anche alle caratterizzazioni elettriche, con e senza irraggiamento, effettuate sui vari campioni e, alla fine di questo capitolo, si mostrerà come è stata eseguita l'analisi dati che ha portato ai risultati mostrati nel capitolo 3.

### 2.1 Dispositivi studiati

I detector studiati in questa tesi sperimentale sono stati prodotti nei laboratori di Cambridge, processando le perovskiti da soluzione.

#### 2.1.1 Struttura

I rivelatori caratterizzati appartengono alla tipologia dei fotoconduttori e delle celle solari, ovvero fotodiodi con giunzione *p-i-n*.

#### Fotoconduttori

La struttura di questi dispositivi è visibile in figura 2.1, sono composti da uno strato incapsulante di cytop, fluoropolimero amorfo isolante, lo strato attivo di perovskite depositato da soluzione su elettrodi interdigitati d'oro, il tutto depositato su un substrato di vetro. Lo strato di cytop è di 500 nm per tutti i dispositivi fotoconduttori caratterizzati mentre lo strato attivo di perovskite è di 150 nm.

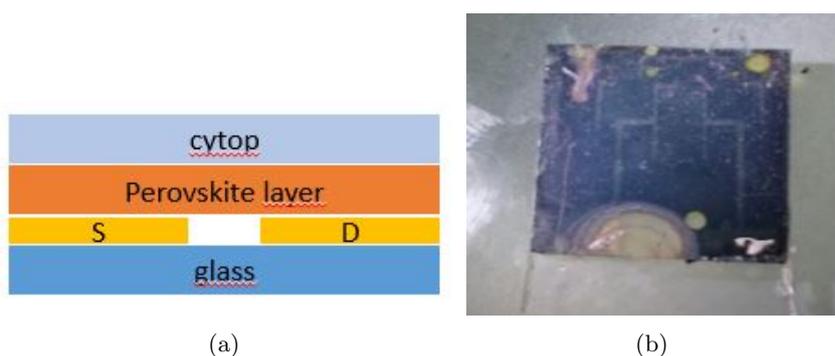


Figura 2.1: (a) Immagine ove è possibile vedere come sono strutturati i fotoconduttori studiati. Sono formati da uno strato incapsulante di cytop, lo strato attivo di perovskite e gli elettrodi interdigitati d'oro il tutto depositato su un substrato di vetro. (b) Foto di un dispositivo fotoconduttore.

La forma degli elettrodi può essere osservata meglio in figura 2.2, dove si nota la struttura interdigitata degli elettrodi per ottimizzare la raccolta degli elettroni e lacune prodotte dalla radiazione ionizzante che colpiscono lo strato attivo.

I fotoconduttori analizzati hanno le seguenti dimensioni del canale di raccolta: lunghezza 0.08 mm, larghezza 194.4 mm.

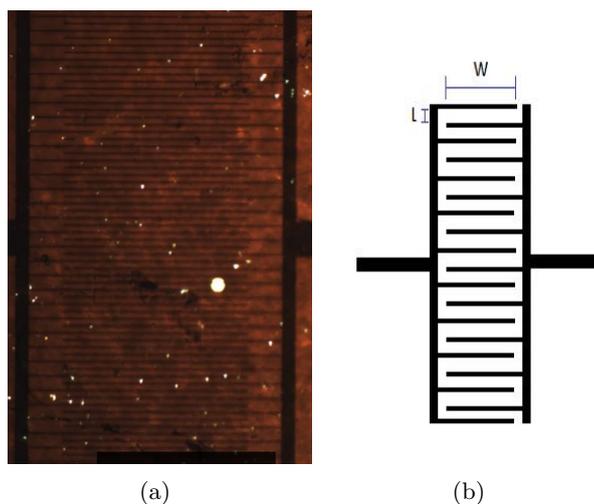


Figura 2.2: (a) Particolare del canale di raccolta di un dispositivo fotoconduttore studiato, è possibile vedere la struttura interdigitata degli elettrodi. La foto è stata realizzata tramite telecamera montata su un microscopio ottico Optika SZM. (b) Schema del canale con indicata la lunghezza del canale ( $L$ ) e la larghezza ( $w$ ) del più piccolo contributo alla larghezza totale riportata nel testo.

## Celle solari

In questa tesi le celle fotovoltaiche sono state impiegate come rivelatori di raggi X, la loro struttura e la forma dell'intero substrato sono visibili in figura 2.3.

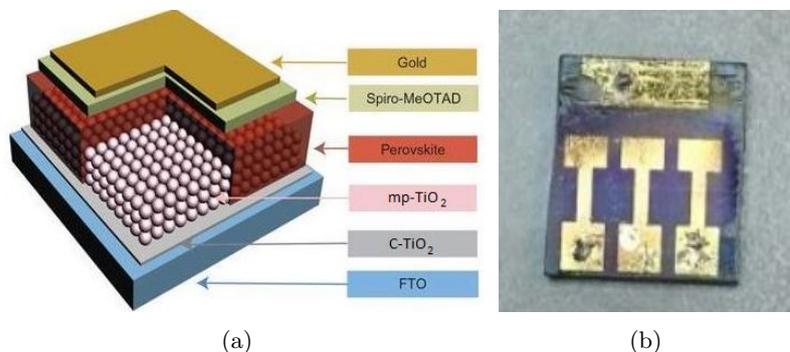


Figura 2.3: (a) Struttura a layer delle celle analizzate, oltre agli elementi indicati in figura sopra a tutta la struttura è presente uno strato di cytop spesso 500 nm. (b) Foto di un substrato analizzato in cui sono presenti tre celle solari differenti.

La struttura a multilayer, a partire dal basso, è la seguente:

- 300 nm di FTO, ossido stannico ( $\text{SnO}_2$ ) drogato con fluoro;
- 50 nm di C-TiO<sub>2</sub>, biossido di titanio con l'aggiunta di carbonio atomico come dopante;
- 150 nm di mp-TiO<sub>2</sub>, biossido di titanio mesoporoso;
- 450 nm di perovskite;
- 300 nm di Spiro-MeOTAD che funge da semiconduttore *p*;
- 80 nm d'oro che costituiscono l'elettrodo;
- 500 nm di Cytop come incapsulante;

Per ogni substrato, come quello in figura 2.3(b), sono presenti 3 celle solari, ognuna con una superficie attiva di 2mm x 3mm. E' presente inoltre un elettrodo d'oro che in figura 2.3(a) non è presente, si tratta di un contatto comune a tutti e tre le celle che serve per facilitare il collegamento con il FTO.

### 2.1.2 Materiali

Gli strati attivi utilizzati in questi rivelatori sono due perovskiti ibride:  $\text{MAPbI}_3$  e una perovskite mista MA/FA con iodio, bromo, piombo e l'aggiunta di cesio. In entrambe le perovskiti la presenza di piombo le rende appetibili per la rivelazione di raggi X, infatti per questo scopo è tanto importante la natura atomica dei costituenti quanto le buone proprietà da semiconduttori. Richiamando la formula 1.1 che descrive la probabilità di

assorbimento fotoelettrico è possibile intuire l'importanza del piombo, avendo numero atomico alto (82) è in grado di aumentare molto la probabilità d'interazione e la conseguente generazione di carica libera.

### MAPbI<sub>3</sub>

La struttura di questa perovskite è la stessa vista nel capitolo precedente, nel sito cubottaedrico è presente una molaccola di metilammonio mentre nel sito ottadrico un atomo di piombo circondato da atomi di iodio, figura 2.4.

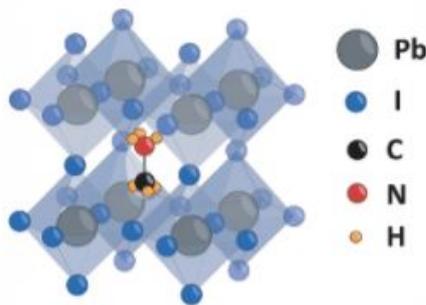


Figura 2.4: Struttura del  $MAPbI_3$ . [13]

È un materiale semiconduttore con un band gap quasi diretto dal valore teorico di 1.51 eV (figura 2.5) vicino a quello sperimentale di 1.57 eV [6]. La teoria prevede anche un'elevata mobilità dei portatori ( $\mu$ ) definita come:

$$\mu = \frac{V_d}{E}$$

dove  $V_d$  è la velocità di deriva del portatore considerato, cioè la velocità media con cui gli elettroni o le lacune attraversano il materiale posto ad una differenza di potenziale  $E$ .

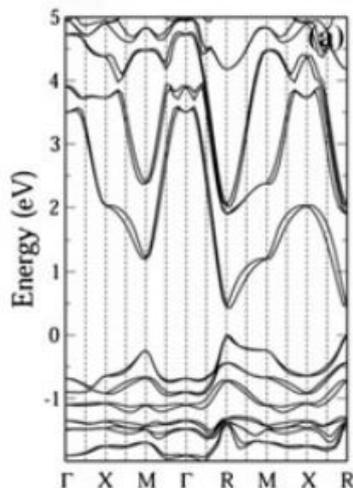


Figura 2.5: Struttura a bande del  $MAPbI_3$ . [6]

Nel caso del  $MAPbI_3$  si aggira tra 3100 e 1500  $cm^2V^{-1}s^{-1}$  per gli elettroni ( $\mu_e$ ), per le lacune ( $\mu_h$ ) la teoria prevede che sia compresa tra 800 e 500  $cm^2V^{-1}s^{-1}$  [6]. Questi valori, molto alti se confrontati con altri semiconduttori organici, sono dello stesso ordine di grandezza di semiconduttori inorganici. I contributi principali per la mobilità hanno due origini [6]

- Piccola massa efficace di elettroni e lacune rispettivamente  $0.233m_0$  e  $0.258m_0$  con  $m_0$  massa a riposo dell'elettrone. I valori riportati possono variare leggermente a seconda della fase cristallina in cui si trova il materiale.
- Debole interazione portatore-fonone nel range 6.5-10 eV, consistente con le grandi lunghezze di diffusione trovate in questo materiale.

Tuttavia per l' $MAPbI_3$  il valore sperimentale di mobilità, trovato con esperimenti basati sull'effetto Hall, risulta essere 66  $cm^2V^{-1}s^{-1}$  [6]. Valore molto più basso di quello previsto teoricamente ma comunque molto più alto rispetto ad altre sostanze processabili da soluzione.

Questa perovskite possiede anche una buona lunghezza di diffusione, caratteristica fondamentale per costruire dispositivi a giunzione e come abbiamo visto per avere dei rivelatori efficienti. Per  $MAPbI_3$  policristallino creato da soluzione è stata misurata una lunghezza di diffusione maggiore di 100 nm, molto più alta rispetto a semiconduttori organici sempre processati da soluzione in cui è tipicamente minore di 10 nm. Numero che aumenta notevolmente se si analizza lo stesso materiale in forma monocristallina in cui si può raggiungere valori di lunghezza di diffusione anche dell'ordine delle centinaia di micron.[6]

### **CsMAFAPb(IBr)<sub>3</sub>**

$Cs_{0.05}(MA)_{0.17}(FA)_{0.78}Pb(I_{0.8}Br_{0.2})_3$ , abbreviata con  $Cs_{0.05}M$  (la M sta per perovskite mista), è l'esatta formula chimica della seconda perovskite utilizzata in questa tesi. La struttura di partenza è quella del  $FAPbI_3$  dove nei siti cubottadreci sono presenti molecole di formamidinium, alcune delle quali vengono sostituite da molecole di metilammonio e atomi di cesio mentre alcuni atomi di iodio dal bromo. E' con questa combinazione di elementi e molecole che si sono ottenute celle solari con efficienze superiori al 20%. [9]

La necessità di creare perovskiti miste nasce dal fatto che le perovskiti adatte per le applicazioni fotovoltaiche sono essenzialmente due:  $MAPbX_3$ ,  $FAPbX_3$  e  $CsPbX_3$  (X=I o Br). Nonostante i molti pregi di questi due materiali, tra i quali alta mobilità e grande lunghezza di diffusione, possiedono numerosi difetti. Perovskiti con formula  $MAPbI_3$  non hanno mai raggiunto efficienze superiori al 20% nonostante siano state tra le prime ad essere studiate, in più soffrono esposizione all'aria, umidità e luce che producono all'interno del materiale stati di trappola che ne diminuiscono l'efficacia. Usare  $FAPbI_3$  porta il vantaggio di ridurre il band gap, tuttavia se questa perovskite viene usata pura presenta una struttura instabile. A temperatura ambiente può cristallizzare nella  $\alpha$ -phase, anche detta "fase nera", oppure nella fase non attiva dal punto di vista fotonico chiamata  $\delta$ -phase

o "fase gialla" che a differenza della nera non possiede la struttura di una perovskite. Nella figura 2.6 seguente è possibile osservare un campione con entrambe le fasi.



Figura 2.6: Foto mostrante un campione in cui è presente la fase gialla e nera.

Le altre perovskiti maggiormente investigate sono il  $CsPbI_3$  e il  $CsPbBr_3$ , la prima non possiede un band gap adatto per applicazioni fotovoltaiche mentre la seconda ha il problema della doppia fase visto per  $FAPbI_3$ .

E' stato osservato che a seguito dell'introduzione nella struttura cristallina dell' $FAPbI_3$  di cationi con raggio minore del formamidinium, in piccola quantità, questi tendono a stabilizzare la perovskite nella fase nera a temperatura ambiente. Quindi la presenza di cesio e metilammonio, entrambi aventi raggio minore del cesio rendono più stabile tutta la struttura.[9]

Entrambi i materiali caratterizzati sono instabili e tendono a perdere le loro proprietà a contatto con l'aria e la radiazione elettromagnetica. Per questo motivo i campioni sono stati conservati in capsule petri, avvolte dalla carta stagnola per proteggerli dalla luce e stoccati sotto una campana di vetro in cui, tramite una pompa, veniva realizzato il vuoto. Inoltre si sono prese precauzioni per proteggere i campioni anche durante le misure con l'ausilio di una camera che verrà illustrata più avanti.

## 2.2 Tubo a raggi X

La quasi totalità delle misure effettuate per questa tesi sono caratterizzazioni elettriche dei device sotto irraggiamento di raggi X. La radiazione incidente sui campioni viene prodotta da un tubo a raggi X al molibdeno.

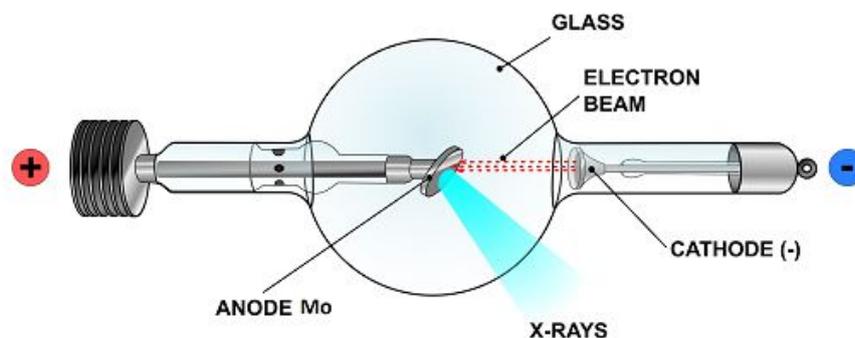


Figura 2.7: Schema di un tubo a raggi X il cui metallo bersaglio è costituito da molibdeno.

Questi tubi sfruttano la produzione di radiazione dall'interazione di elettroni accelerati e lanciati contro un bersaglio costituito da una piastra di molibdeno. Seguendo lo schema in figura 2.7 viene fatta passare corrente elettrica attraverso il catodo che emette elettroni per effetto termoionico, vengono poi accelerati tramite una differenza di potenziale e finiscono per colpire il bersaglio di molibdeno che emette fotoni attraverso due meccanismi:

- Colpendo il bersaglio gli elettroni vengono decelerati convertendo l'energia cinetica in energia elettromagnetica. La radiazione prodotta da questo fenomeno viene detta radiazione di "bremsstrahlung" ovvero di "frenamento".
- Tramite assorbimento fotoelettrico vengono eccitati gli elettroni di core del bersaglio che diseccitandosi producono fotoni a precise lunghezze d'onda, questi raggi X vengono detti "caratteristici" perché dipendono strettamente della natura atomica del bersaglio.

In figura 2.8 è riportato lo spettro di un tubo a raggi X al molibdeno in cui è possibile vedere sia la radiazione di frenamento che quella caratteristica. Quella di frenamento è caratterizzata da avere uno spettro continuo, al contrario quella caratteristica è composta da picchi di intensità a specifiche energie. L'apparato del tubo possiede uno shutter ovvero uno schermo, controllabile dallo sperimentatore, che va a bloccare l'uscita dei raggi X dal tubo; con questo sistema è stato possibile eseguire periodi di irraggiamento controllati sui campioni.

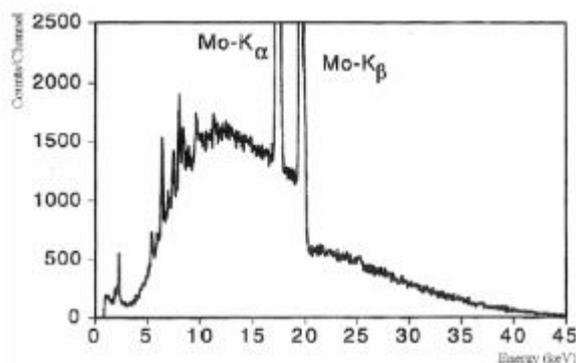


Figura 2.8: Grafico mostrante lo spettro del tubo a raggi X al molibdeno, è possibile apprezzare sia la radiazione di frenamento che i picchi alle lunghezze d'onda caratteristiche, corrispondenti a precise transizioni elettroniche.

## 2.3 Caratterizzazione elettrica

In questa sezione verrà esposto l'apparato sperimentale usato così come le varie tipologie di misure eseguite sui diversi campioni.

L'intero apparato sperimentale è composto essenzialmente da tre componenti: il tubo a raggi X, una camera a tenuta per la protezione dei dispositivi, che funge anche da gabbia di Faraday, e un sourcemeter collegato ad un computer per l'acquisizione dati.

Lo strumento utilizzato per tutte le misure elettriche è un *Keithley 2614B Source Meter*, le cui specifiche sono riportate nelle tabelle di figura 2.9.

**VOLTAGE SOURCE SPECIFICATIONS**

**VOLTAGE PROGRAMMING ACCURACY<sup>1</sup>**

Range	Programming Resolution	Accuracy (1 Year) 23°C ±5°C ±(% rdg. + volts)	Typical Noise (Peak-Peak) 0.1Hz-10Hz
200 mV	5 μV	0.02% + 375 μV	20 μV
2 V	50 μV	0.02% + 600 μV	50 μV
20 V	500 μV	0.02% + 5 mV	300 μV
200 V	5 mV	0.02% + 50 mV	2 mV

**CURRENT MEASUREMENT ACCURACY<sup>10, 21</sup>**

Range	Default Display Resolution <sup>22</sup>	Voltage Burden <sup>23</sup>	Accuracy (1 Year) 23°C ±5°C ±(% rdg. + amps)
100 nA	100 fA	<1 mV	0.06% + 100 pA
1 μA	1 pA	<1 mV	0.025% + 500 pA
10 μA	10 pA	<1 mV	0.025% + 1.5 nA
100 μA	100 pA	<1 mV	0.02% + 25 nA
1 mA	1 nA	<1 mV	0.02% + 200 nA
10 mA	10 nA	<1 mV	0.02% + 2.5 μA
100 mA	100 nA	<1 mV	0.02% + 20 μA
1 A	1 μA	<1 mV	0.05% + 1.5 mA
1.5 A	1 μA	<1 mV	0.05% + 3.5 mA
10 A <sup>24</sup>	30 μA	<1 mV	0.4% + 25 mA (typical)



**CURRENT SOURCE OUTPUT SETTLING TIME:** Time required to reach within 0.1% of final value after source level command is processed on a fixed range. Values below for  $I_{load} = I_{rated}$ ,  $R_{load} = 2V$  unless noted.

Current Range	Settling Time
1.5 A - 1 A	<120 μs (typical) ( $R_{load} > 6Ω$ )
100 mA - 10 mA	<80 μs (typical)
1 mA	<100 μs (typical)
100 μA	<150 μs (typical)
10 μA	<500 μs (typical)
1 μA	<2 ms (typical)
100 nA	<20 ms (typical)

Figura 2.9: Keithley 2614B source meter con relative specifiche.[14]

Per evitare la degradazione dei campioni durante le misure dovuta al contatto con aria e umidità il campione, per ogni misura effettuata in questa sede, è stato posizionato al centro della camera a tenuta visibile, da vari punti di vista, in figura 2.10.

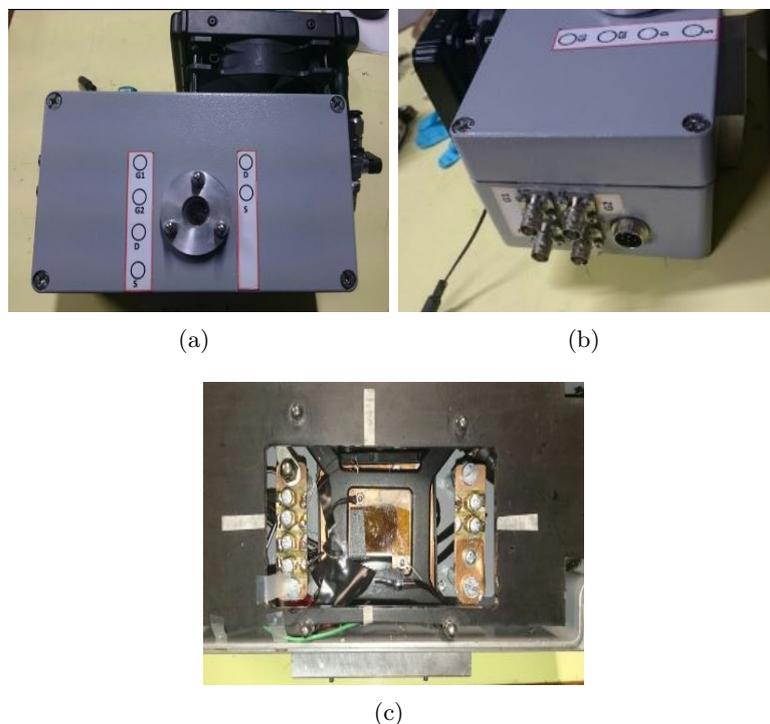


Figura 2.10: (a) Vista frontale della camera da cui è possibile notare la finestrella trasparente attraverso la quale i raggi X passano per poi colpire il device. (b) Vista laterale dove sono presenti i connettori per collegare il sourcemeter al campione. (c) Vista dell'interno della camera dove viene posizionato il campione, lo spot scuro è il punto in cui i raggi X colpiscono il fondo della camera.

Il rivelatore posizionato al centro della camera sopra lo spot scuro visibile in figura 2.10(c) è collegato tramite fili di rame ai contatti esterni della camera, figura 2.10(b), per poi essere collegati al sourcemeter che polarizzerà il campione e ne misurerà la corrente che vi scorre attraverso. Nella camera viene poi creato il vuoto tramite una pompa e successivamente riempita di azoto.

La camera contenete atmosfera d'azoto è poi posizionata su una guida atta ad allineare l'apertura trasparente della camera con il foro da cui fuoriescono i raggi X. Nella foto di figura 2.11 è presente l'insieme della camera e tubo al molibdeno.



Figura 2.11: foto dell'apparato sperimentale utilizzato per le misure elettriche, è possibile vedere la camera la cui finestrella è allineata con il foro di uscita dei raggi X.

Nella foto sovrastante si nota anche un guanto azzurro che collegato alla camera funge da riserva di azoto e anche per evidenziare eventuali perdite.

Durante tutte le acquisizioni i campioni sono posizionati a 21 cm dal tubo i cui elettrodi sono stati tenuti ad 35 KV di differenza di potenziale, la corrente che scorre nel tubo va da 5 mA a 30 mA e viene variata durante le misure per cambiare la dose di radiazione che arriva al rivelatore. In tabella 2.1 vengono riportati per alcuni valori di corrente che passa nel filamento del tubo la corrispondente dose di radiazioni che giungono al detector in esame.

Corrente (mA)	Dose Rate $mGys^{-1}$
5	11
10	24
15	35
20	49
25	58
30	71

Tabella 2.1: Tabella in cui viene riportato per ogni valore di corrente che arriva al tubo l'effettiva dose per unità di tempo che incide sul campione.

### Fotoconduttori

Per i dispositivi a fotoconduttore sono state eseguite le seguenti misure:

- Acquisizione di una caratteristica corrente tensione, prima e dopo le misure con irraggiamento (I-V), polarizzando il campione da -10 V a +10V e, immediatamente dopo, da +10V a -10V.
- Caratteristica I-V, con le stesse modalità al punto precedente, ai diversi valori di dose nella tabella precedente.
- Per ogni valore di dose acquisizione di una caratteristica corrente-tempo a diversi valori di tensione degli elettrodi: 0, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 e 10 V. Lo shutter eseguiva cicli con 10 s di apertura e 20 di chiusura mentre il sourcemeter cambiava la differenza di potenziale ogni 30 s. In questo modo si sono potuti ottenere cicli di irraggiamento della durata di 10 s per ogni tensione di polarizzazione nella stessa acquisizione.

Per un campione sono state eseguite le stesse misure anche in vuoto.

### Celle solari

Per le celle solari le misure sono sostanzialmente le stesse viste per i fotoconduttori:

- Caratteristica I-V prima e dopo l'irraggiamento del campione applicando potenziali crescenti da -1V a +1V e poi decrescenti nello stesso intervallo.
- Per ogni valore di dose e tensione applicata al fotodiode si è registrata la variazione di corrente attraverso il circuito nel tempo mentre lo shutter eseguiva per, ogni acquisizione, tre cicli con 30 s di buio e 30 s di irraggiamento. In questa analisi sono state scandagliate varie tensioni di polarizzazione sia in inversa che in diretta.
- Sono state eseguite delle misure per determinare il tempo di salita del segnale della fotocorrente polarizzando a -0.8V. Inviando al campione una dose pari a  $71mGys^{-1}$  e utilizzando lo shutter per produrre impulsi di durata 2s si sono ottenute caratteristiche corrente in funzione del tempo da cui, facendo la media tra tutti i tempi di salita, si è ottenuto il tempo medio per due campioni.

## 2.4 Analisi dati

Dai grafici ottenuti con i metodi esposti nella sezione precedente sono stati estrapolati vari parametri indici dell'efficacia di un dispositivo come detector di raggi X.

### Fotocorrente

La fotocorrente è definita come la differenza tra corrente che scorre nel rivelatore quando è irraggiato e la corrente che circola quando non è irraggiato, cioè:

$$\Delta I = I_{on} - I_{off}$$

Un detector efficiente possiede una fotocorrente alta che corrisponde a meccanismi di generazione e raccolta della carica più performanti. Non basta però avere solo fotocorrenti alte ma bisogna anche avere una corrente di buio basse per avere un rapporto segnale rumore basso. Nell'analisi dei dati che è stata fatta per questa tesi la fotocorrente è stata calcolata facendo la differenza, fissato un bias e una dose incidente, tra il punto prima della salita del segnale, corrispondente al momento in cui viene aperto lo shutter e colpito dagli X il device, e il punto più alto di corrente registrata mentre il campione è irraggiato.

### Sensitivity

Parametro molto importante indica la sensibilità del rilevatore al variare della dose incidente ed è definito come segue:

$$S = \frac{\Delta I}{D}$$

dove la  $D$  rappresenta la dose assorbita nell'unità di tempo. Per una determinata tensione di polarizzazione dalla pendenza di un fit lineare (procedimento valido solamente se la variazione di fotocorrente è lineare con la variazione di dose) del grafico fotocorrente contro dose è possibile ottenere il valore della sensitivity del dispositivo per quel dato bias. Solitamente questa grandezza viene normalizzata per il volume o la superficie di materiale attivo utile per la generazione della carica.

### Responsivity

Corrisponde al numero di portatori di carica generati da un singolo fotone interagente con il dispositivo, viene calcolata con la seguente formula:

$$R = \frac{\Delta I}{eF}$$

dove  $e$  è la carica dell'elettrone,  $\Delta I$  la fotocorrente e  $F$  è il flusso incidente calcolato come segue:

$$F = \frac{DA}{\alpha E}$$

$D$  rappresenta la dose,  $A$  è l'area su cui il fascio incide,  $\alpha$  il coefficiente di attenuazione di massa e infine  $E$  è l'energia del fascio incidente sul campione, in questo caso 17KeV.

### Tempo di salita

Per tempo di salita si intende il tempo che impiega il segnale di corrente, quando il campione è sotto irraggiamento, a passare dal 10% al 90% dell'ampiezza totale del picco preso in considerazione.

## Capitolo 3

# Risultati

Nell'ultimo capitolo, diviso in due sezioni, vengono presentati i risultati ottenuti per i campioni più significativi.

### 3.1 Fotoconduttori

In questa parte vengono confrontati due campioni chiamati *Sub.9* e *Sub.7\_HE*. Sono entrambi due fotoconduttori differenziati solamente dalla perovskite che forma lo strato attivo, nel caso del *Sub.7* è la perovskite mista ad alta efficienza ( $CsMAFAPb(I\text{Br})_3$  indicata con HE: High Efficiency), per il *Sub.9* invece si tratta di  $MAPbI_3$ .

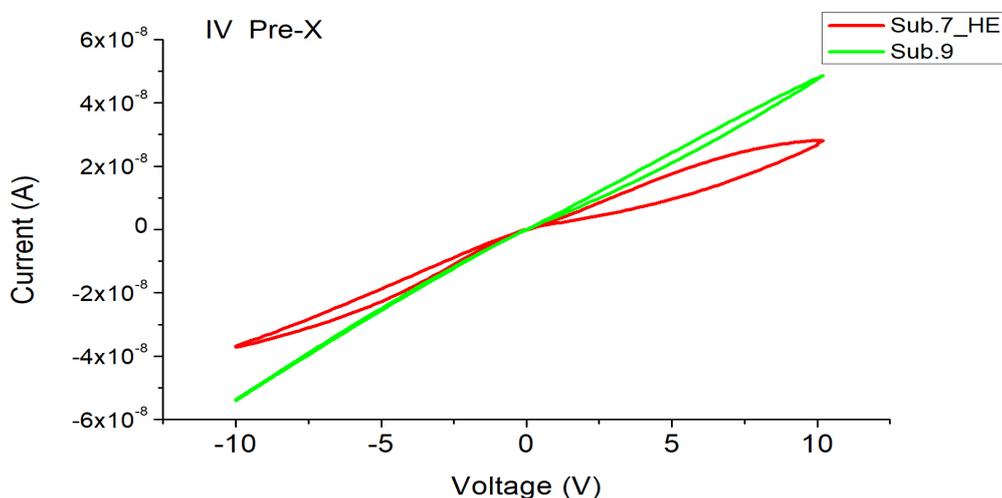


Figura 3.1: Caratteristiche IV dei due campioni prima dell'esposizione ai raggi X.

Quelle riportate in fig 3.1 sono le caratteristiche corrente-tensione dei due fotoconduttori prima di qualsiasi irraggiamento, costituiscono quindi le caratteristiche dei device iniziali. Si nota un andamento lineare, caratteristico dei resistori, e un effetto d'isteresi. I grafici sono ottenuti, come già indicato nel capitolo precedente, ponendo i campioni a diverse differenze di potenziale e misurando la corrente che gli fluisce attraverso.

Sono state effettuate due rampe di tensione, una che parte da -10V e arriva a 10V e un'altra l'opposto, si ottengono due curve che idealmente dovrebbero coincidere. In questi campioni la seconda curva, di ritorno, risulta essere diversa dalla prima, in particolare modo nel campione con la perovskite ad alta efficienza che a 5V, tra le due curve, presenta una differenza di 8.5nA. L'effetto di isteresi può essere dovuto ad una non ideale evaporazione del solvente in fase di fabbricazione. Quelle riportate nei grafici di figura 3.2 e 3.3 sono sempre caratteristiche IV. Per ogni campione sono riportate tutte le acquisizioni effettuate: prima dell'irraggiamento, durante irraggiamento a diversi dose rates, e dopo l'irraggiamento. Per la perovskite ad alta efficienza è possibile notare che sotto irraggiamento perde l'andamento lineare che presenta a raggi X spenti. Per entrambi i campioni persiste il fenomeno di isteresi anche sotto irraggiamento. Si può notare come la corrente incrementi sotto irraggiamento e ritorni a sovrapporsi all'andamento iniziale dopo l'irraggiamento. Da questo tipo di misure la fotocorrente generata dall'esposizione ai raggi X non sembra proporzionale alla dose della radiazione.

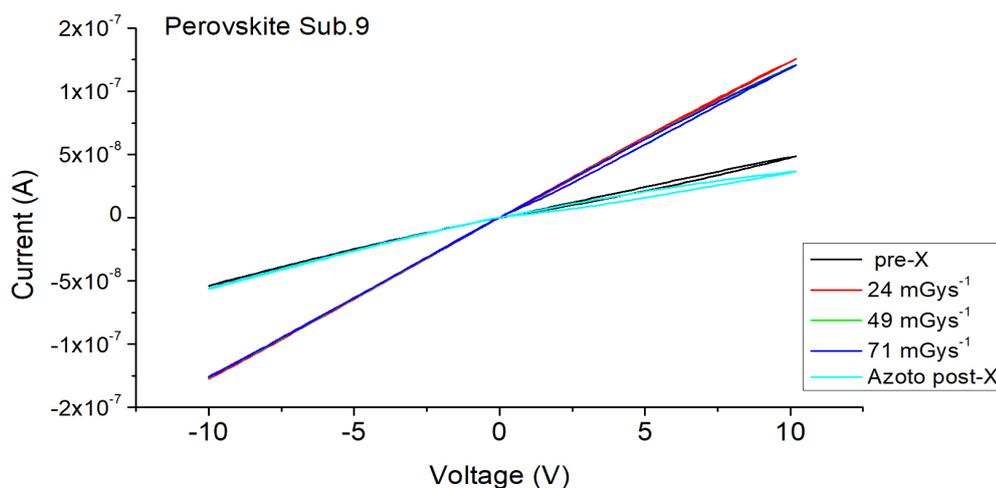


Figura 3.2: Caratteristica IV del campione Sub.9 contenente  $MAPbI_3$ . Sono presenti diverse curve: IV prima dell'irraggiamento del campione, IV del campione sotto irraggiamento a diverse dosi e una IV finale dopo l'esposizione.

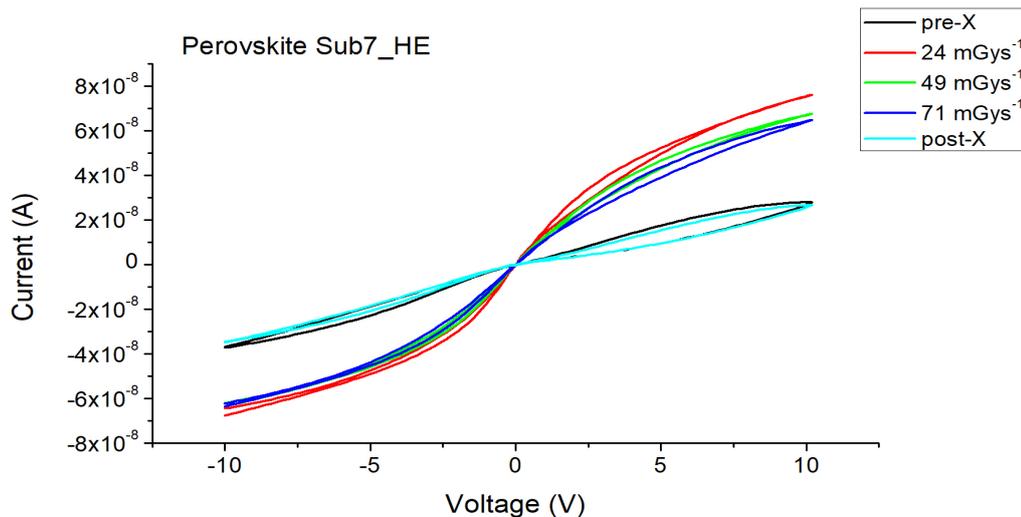


Figura 3.3: Caratteristica IV del campione Sub.7.HE contenente  $CsFAMAPb(IBr)_3$ . Sono presenti diverse curve: IV prima dell'irraggiamento del campione, IV del campione sotto irraggiamento a diverse dosi e una IV finale dopo l'esposizione.

Nei grafici sottostanti, figura 3.4 e 3.6, sono riportate le misure dinamiche cioè la variazione di corrente in funzione del tempo per diverse correnti al tubo. Si possono notare gradini e picchi di corrente. I gradini delimitati dalle linee nere verticali rappresentano zone a diversa tensione, indicata nella parte alta del grafico, tra gli elettrodi del rivelatore. I picchi di corrente sono invece dovuti alla fotocorrente generata all'interno del dispositivo dai raggi X. Da questi grafici sono state calcolate, per ogni valore di tensione e dose incidente, le fotocorrenti. In questa tesi, la fotocorrente è stata calcolata come la differenza tra la corrente di buio, rappresentata per ogni potenziale dai gradini descritti prima, presa un istante prima della salita del segnale e il valore massimo della corrente che scorre nel campione mentre esso è irraggiato. Notare che all'aumentare della tensione di polarizzazione dei dispositivi aumentano corrente la corrente di fondo ma anche la corrente totale sotto irraggiamento; inoltre è possibile vedere in figura 3.6 come in questo campione cambi la velocità di raccolta delle cariche: nelle zone 2V, 5V, 10V il picco massimo di corrente si sposta progressivamente dalla fine dell'irraggiamento all'inizio. In figura 3.5 è riportata la risposta dinamica del campione Sub.9 in vuoto invece che in atmosfera di azoto. E' stato riportato perché la sensitivity del Sub.9 è stata ottenuta proprio da quella dato che in atmosfera di azoto il campione non ha presentato fotocorrenti proporzionali al dosaggio di radiazione.

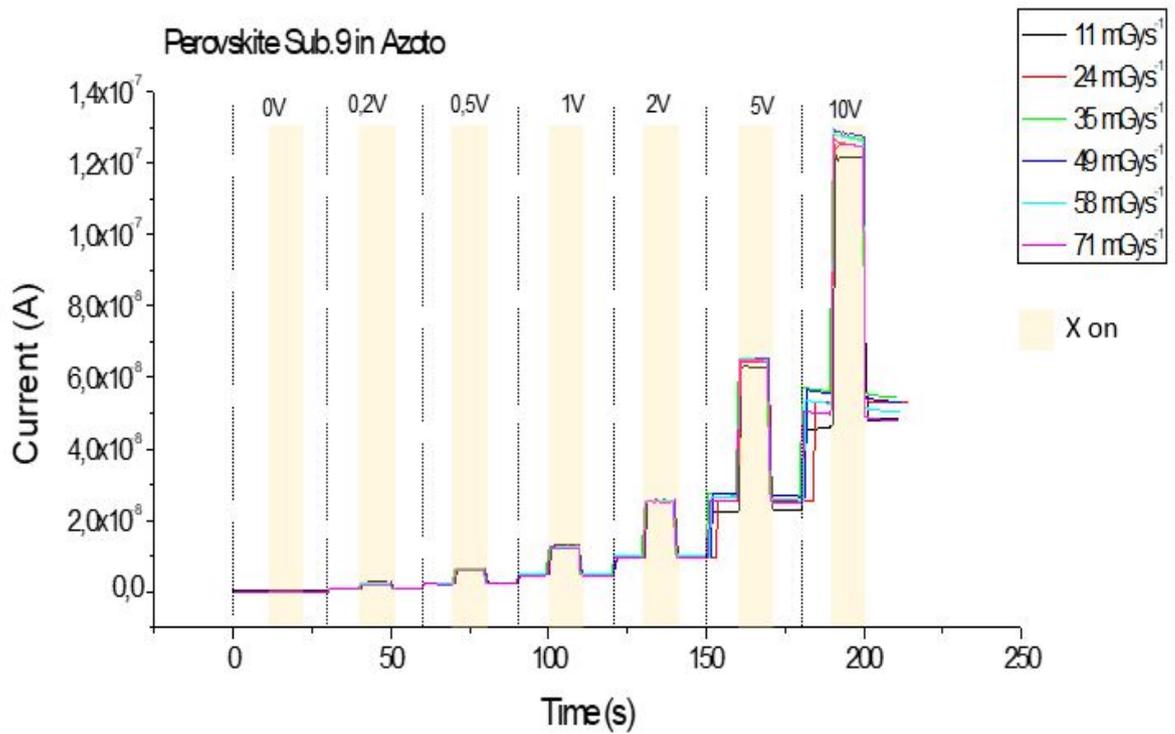


Figura 3.4: Caratteristica della corrente in funzione del tempo del campione Sub.9; è possibile notare i vari cicli di irraggiamento a diverse tensioni applicate ai capi degli elettrodi.

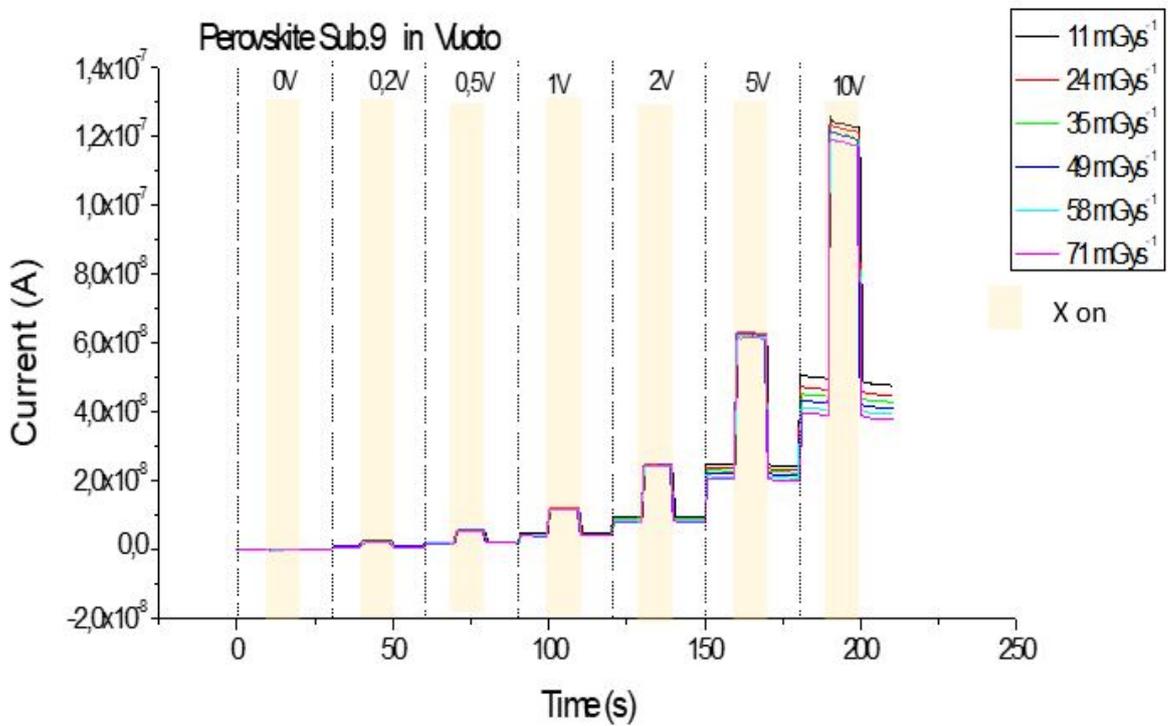


Figura 3.5: Caratteristica della corrente in funzione del tempo del campione Sub.9 in vuoto; è possibile notare i vari cicli di irraggiamento a diverse tensioni applicate ai capi degli elettrodi.

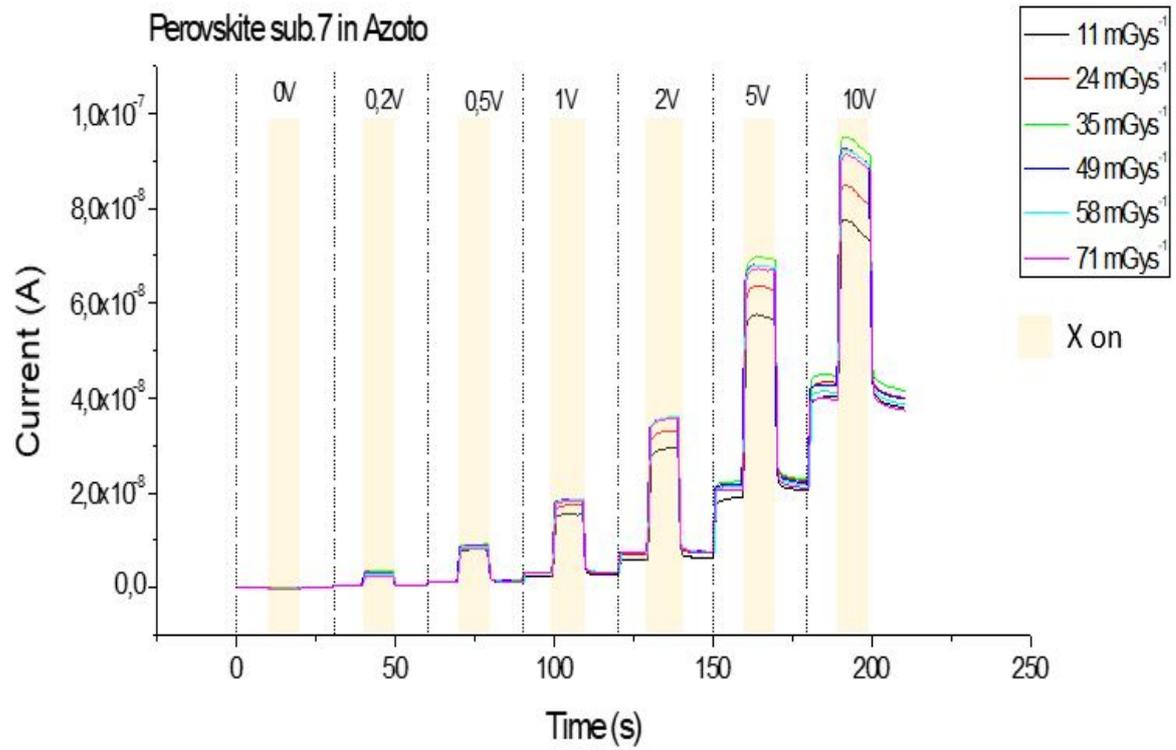


Figura 3.6: Caratteristica della corrente in funzione del tempo del campione Sub.7\_HE; è possibile notare i vari cicli di irraggiamento a diverse tensioni applicate ai capi degli elettrodi.

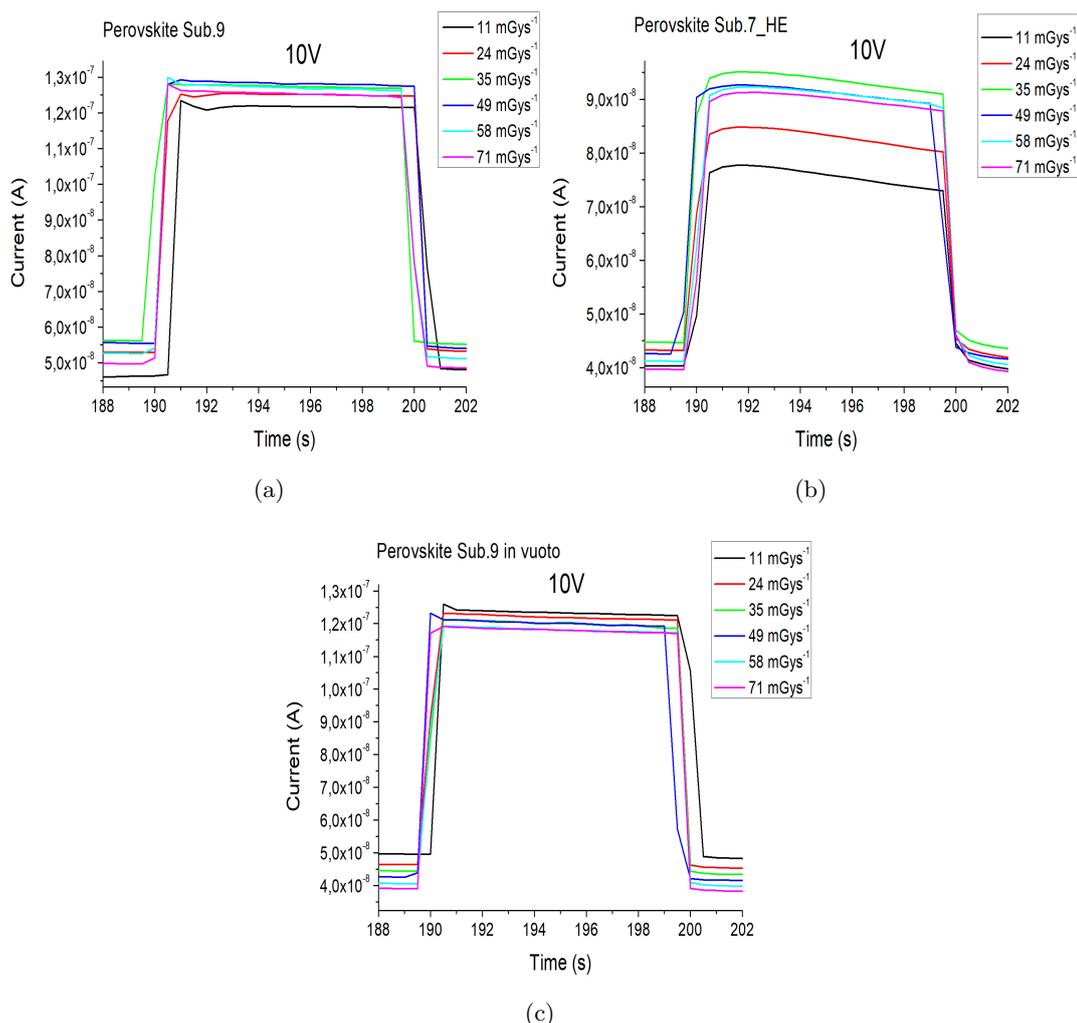


Figura 3.7: Immagini dei dettagli dei singoli picchi di corrente ottenuti nei due campioni polarizzati a 10 V. Nell'immagine (c) è riportato il dettaglio di un picco proveniente dal grafico della caratteristica corrente tempo del campione Sub.9 acquisita con il campione in vuoto.

Nei grafici di figura 3.7 sono mostrati dettagli dei picchi delle dinamiche precedenti. In questi ingrandimenti dei picchi di tensione a 10V è possibile vedere come la corrente di buio non sia costante ma cambi ad ogni dose; in particolare nell'immagine (c) corrispondente al campione Sub.9 in vuoto la corrente di fondo risulta inversamente proporzionale alla corrente al tubo, fenomeno probabilmente dovuto a qualche effetto degradante visibile anche negli altri picchi qui non riportati, infatti gli irraggiamenti sono stati effettuati per ordine crescente di dose ed è possibile che il campione si sia degradato gradualmente, degradazione che potrebbe aver portato ad un peggioramento della conducibilità del materiale diminuendone la corrente di buio.

La variazione di corrente data dall'effetto dei raggi X calcolata per ogni bias è riportata per entrambi i rivelatori in figura 3.8.

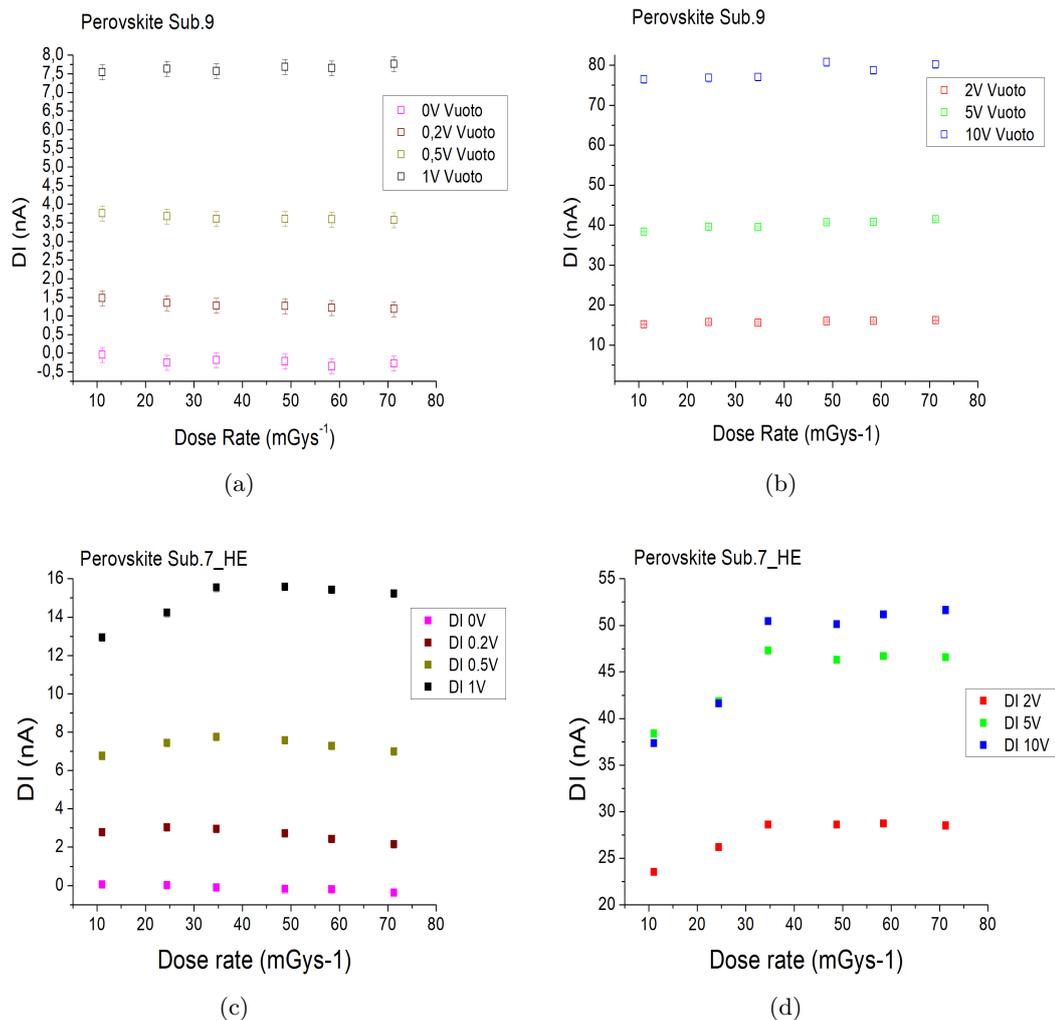


Figura 3.8: Fotocorrente in funzione del dose rate per ogni bias applicato.

I grafici sovrastanti mostrano come la fotocorrente sia proporzionale alla tensione applicata agli elettrodi, inoltre la perovskite ad alta efficienza raggiunge fotocorrenti minori rispetto all' $MAPbI_3$  a parità di tensione applicata. Per il  $CsFAMAPb(IBr)_3$  è possibile osservare una saturazione della fotocorrente: con bias applicato maggiore di 0,5V dopo un aumento lineare della fotocorrente satura per poi non avere più grossi cambiamenti. Gli errori sulla fotocorrente derivano dalla propagazione degli errori strumentali delle singole misure di corrente, in figura 2.9 è presente l'accuratezza dello strumento in base al range d'interesse. Le barre d'errore non sono visibili nella figura precedente per una questione di scala del grafico. La sensitivity è stata ottenuta dal coefficiente angolare della retta di best fit, esempi visibili nella figura 3.9, delle curve riportate in figura 3.8.

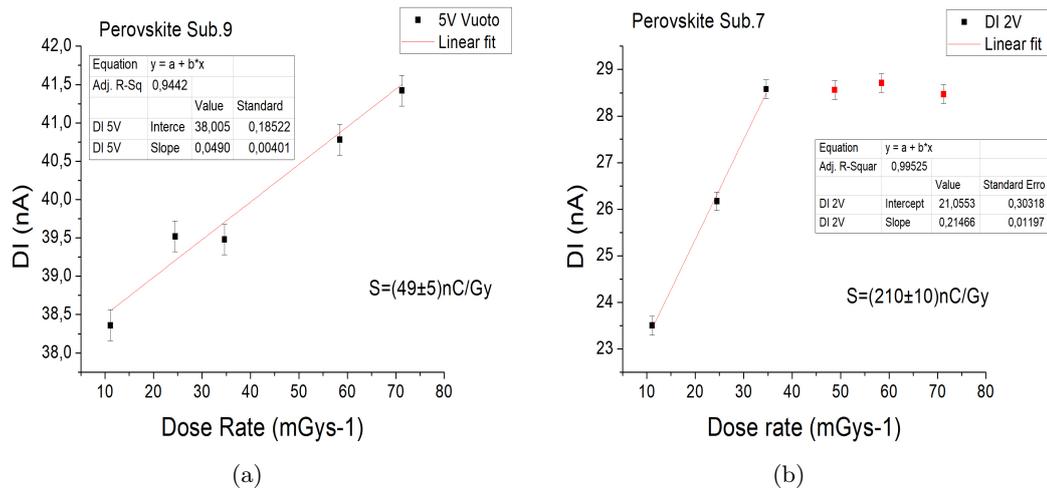


Figura 3.9: (a) Fit lineare della fotocorrente a 5V del campione Sub.9 in vuoto, è riportato anche il valore della sensitivity ottenuta per questo fit. (c) Fit lineare della fotocorrente del campione Sub.7.HE. Per il fit sono considerati solo i punti neri mentre quelli rossi sono stati scartati nel calcolo della sensitivity.

Dalla figura 3.9 (b) si può capire meglio il commento fatto prima. Anche se il comportamento del Sub.9 non è perfettamente lineare si è comunque utilizzato il fit lineare per valutare la sensitivity, mentre per il Sub.7.HE si è eseguito il fit solamente nella parte lineare iniziale.

Le seguenti tabelle contengono i valori di sensitivity e responsivity calcolate per i due campioni successivamente graficate nei grafici 3.10.

	Sensitivity per unità di volume ( $\mu\text{CmGy}^{-1}\text{cm}^{-3}$ )	
Tensione (V)	$\text{MAPbI}_3$	$\text{CsFAMAPb}(\text{IBr})_3$
0.5	-	$18 \pm 2$
1	$1.3 \pm 0.3$	$47 \pm 4$
2	$7 \pm 1$	$90 \pm 4$
5	$21 \pm 2$	$(1.6 \pm 0.3) \times 10^2$
10	$30 \pm 9$	$(2.1 \pm 0.4) \times 10^2$

Tabella 3.1: Tabella riportante i valori di sensitivisty dei due campioni.

	Responsivity a 10V(portatori/ph)	
Flusso incidente ( $\text{phs}^{-1}\text{mm}^{-2}$ )	$\text{MAPbI}_3$	$\text{CsFAMAPb}(\text{IBr})_3$
$5.57 \times 10^6$	$(8.6 \pm 0.4) \times 10^2$	$(4.2 \pm 0.2) \times 10^2$
$1.23 \times 10^7$	$(3.9 \pm 0.2) \times 10^2$	$(211 \pm 0.1) \times 10^2$
$1.74 \times 10^7$	$(2.8 \pm 0.1) \times 10^2$	$181 \pm 9$
$2.45 \times 10^7$	$(206 \pm 0.1) \times 10^2$	$128 \pm 6$
$2.93 \times 10^7$	$168 \pm 8$	$109 \pm 5$
$3.58 \times 10^7$	$140 \pm 7$	$90 \pm 5$

Tabella 3.2: Tabella riportante i valori di responsivity dei due campioni.

Gli errori associati ai valori di sensitivity in tabella derivano dall'errore sul coefficiente angola del fit. Come errore per la responsivity si è utilizzato il 5% del valore stesso

in seguito alla valutazione delle fonti di errore sui valori di dose rate. Dai dati ottenuti risulta che per entrambi i campioni la sensitivity aumenta all'aumentare della tensione di polarizzazione, tuttavia il campione contenente la perovskite mista, a parità di voltaggio, esibisce dei valori di sensitivity più alti del  $MAPbI_3$ . Per quanto riguarda la responsivity la situazione si ribalta. In letteratura come sensitivity viene riportato il valore di  $25\mu C m Gy^{-1} cm^{-3}$  [15] per celle solari, contenenti  $MAPbI_3$ , che vengono ampiamente battute dal Sub.7 mentre hanno valori paragonabili al Sub.9, per quanto riguarda la responsivity in letteratura viene riportato, per fotoconduttori sempre con strato attivo di  $MAPbI_3$ , il valore di  $1.9 \times 10^4$  portatori per fotone incidente che risulta essere maggiore di quello ottenuto in questa sede, probabilmente ciò è dovuto al minore spessore della perovskite nei campioni analizzati (150 nm -180 nm rispetto ai 60um del lavoro riportato in letteratura).[15]

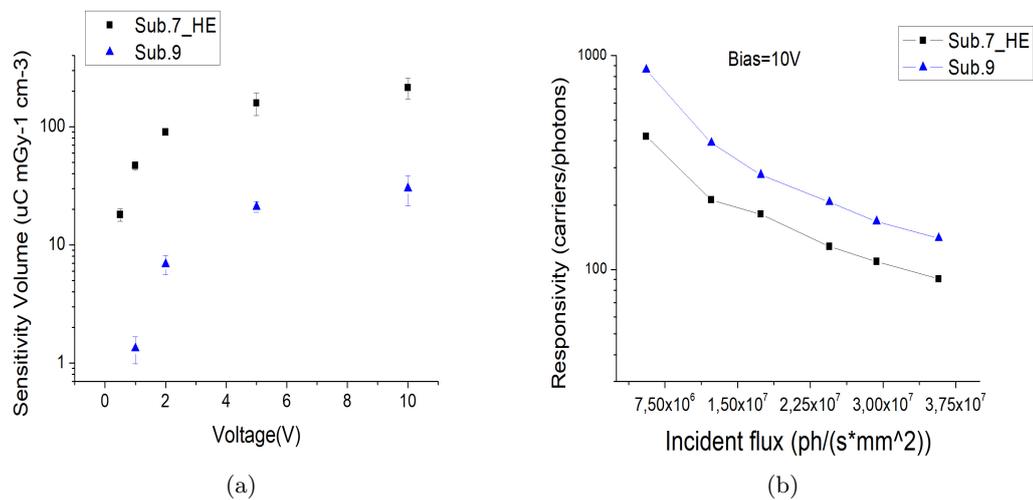


Figura 3.10: a) Grafico della sensitivity, normalizzata sul volume, in funzione della tensione applicata per entrambi i campioni. (b) Grafico della responsivity con tensione fissata a 10V.

### 3.2 Celle solari

Un substrato di questi campioni contiene tre celle solari con strato attivo formato dalla perovskite mista ad alta efficienza, si faccia riferimento alla figura 2.3 (b) in cui si notano tre elettrodi in basso corrispondenti ai tre dispositivi, che partendo dal basso sono indicati con D1, D2 e D3. Quindi è da tenere presente che l'irraggiamento di un campione in questo caso comporta anche l'esposizione degli altri due.

Nella figura 3.11 sono visibili le caratteristiche corrente tensione di una cella solare prima e dopo l'irraggiamento. La IV acquisita prima dell'azione dei raggi X è quella di un diodo, quale è la cella fotovoltaica, che entra in regime di conduzione diretta circa 0.8V. La curva ottenuta dopo tutti i cicli di irraggiamento del campione risulta comunque avere l'andamento tipico della caratteristica di un diodo, ma, come corrente massima raggiunge un valore di quasi un ordine di grandezza inferiore e inoltre presenta isteresi. L'effetto di degradazione appena descritto è presente in due dei tre substrati studiati.

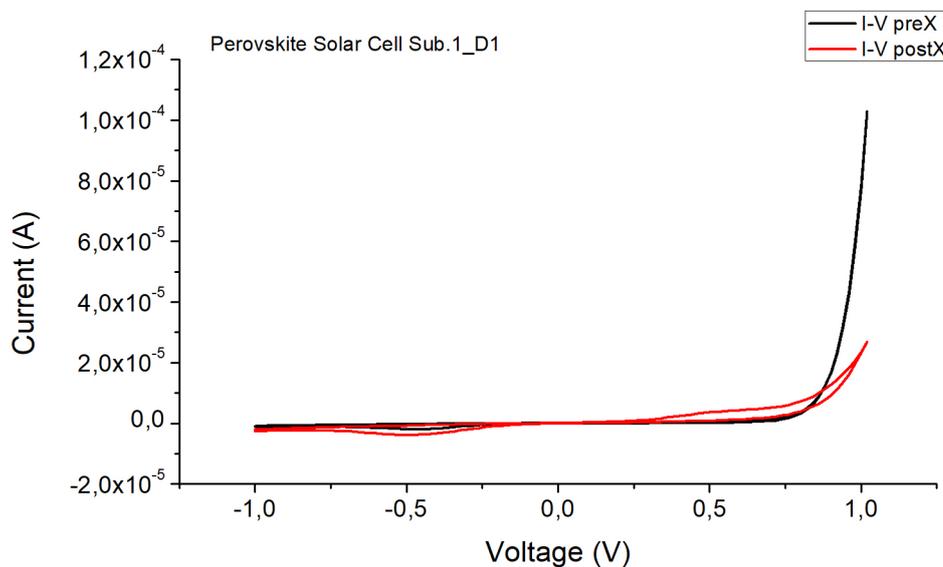


Figura 3.11: Caratteristica IV della cella solare Sub.1.D1. prima e dopo l'irraggiamento.

Le risposte dinamiche delle celle fotovoltaiche, visibili in figura 3.12, sono state acquisite in modo diverso dai fotoconduttori. Sono state indagate varie tensioni di polarizzazione della giunzione  $p-i-n$ , quelle riportate qui sono  $-0.4V$  e a circuito aperto ovvero senza tensione applicata dal sourcemeter; in quest'ultima modalità la raccolta delle cariche avviene tramite il potenziale interno creato dalla giunzione. In entrambi i casi, il dispositivo sembra comportarsi molto bene come detector di raggi X: la corrente che circola nei campioni scala linearmente con la dose incidente. Esistono però delle differenze tra i due modi di utilizzo.

Con bias nullo applicato si può notare come sia bassa la corrente di buio, vantaggio che può migliorare il rapporto segnale rumore (pari a 36.3 per un dose rate di  $71mGys^{-1}$ ), mentre polarizzando inversamente la giunzione si ha, come ci si aspetterebbe, un segnale di fondo

molto più alto, circa tre ordini di grandezza maggiore, portando ad avere un rapporto segnale rumore più basso (1.9 allo stesso dose rate) nonostante il notevole miglioramento nella raccolta della carica. Nel grafico 3.12 (a), corrispondente a 0V di tensione applicati, si può osservare una diminuzione progressiva della velocità di raccolta della carica generata all'aumentare della dose incidente. Questo rallentamento non è presente polarizzando il campione che risulta molto veloce nel collezionare i portatori di carica, infatti il massimo della fotocorrente risulta, a tutte le correnti al tubo utilizzate, nella parte iniziale del picco. Comportamenti analoghi sono stati osservati in tutti i campioni di celle solari caratterizzate.

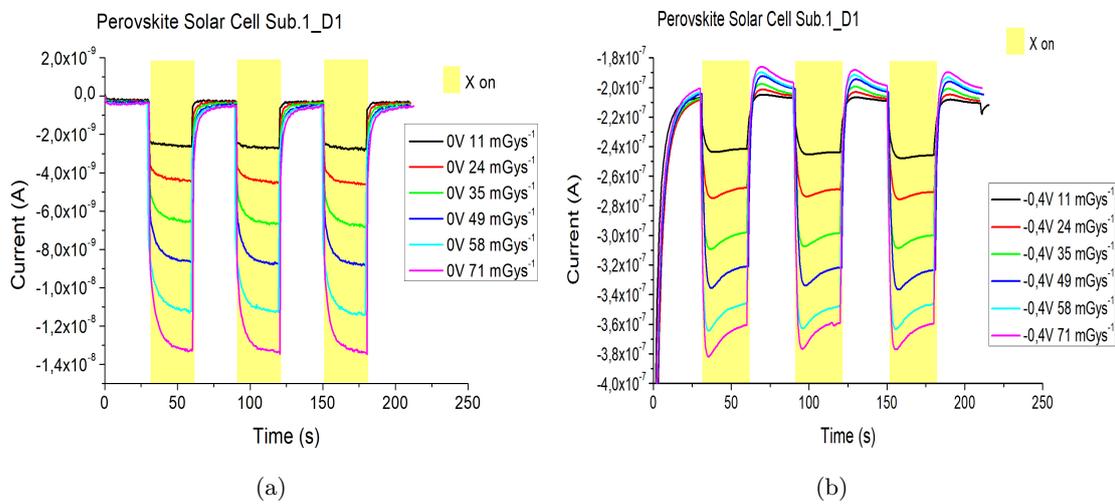


Figura 3.12: Variazione della corrente rispetto al tempo per due differenti tensioni di polarizzazione.

Per ogni tensione di polarizzazione e per ogni dose rate la fotocorrente è stata calcolata come la media delle differenze, nella stessa modalità vista per i fotoconduttori, tra le correnti di buio e correnti massime dei tre picchi.

I valori così ottenuti sono mostrati in relazione alla dose qui di seguito nei grafici di figura 3.13.

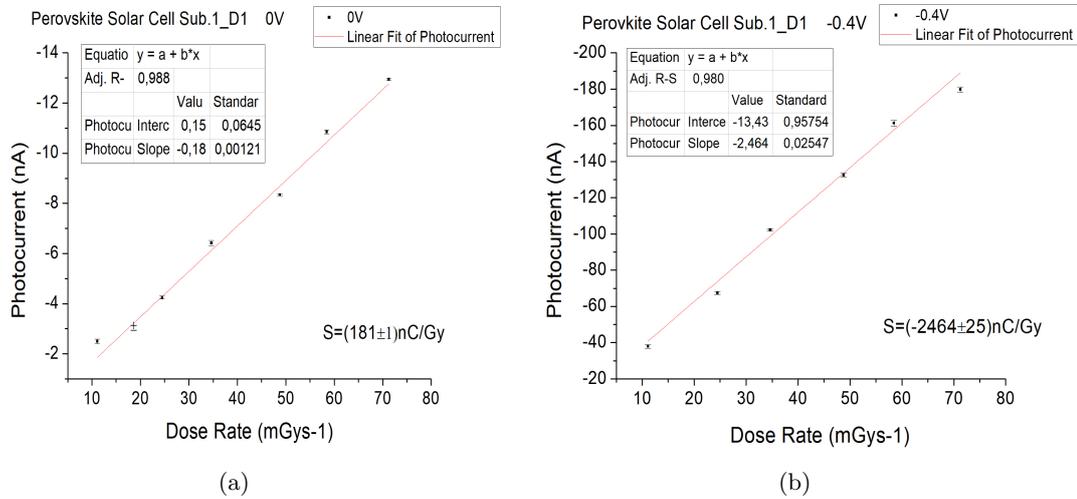


Figura 3.13: Grafici della fotocorrente in funzione della dose incidente per due valori fissati di tensione, (a) 0V e (b) -0.4V, con relativi fit lineari.

L'andamento risulta molto più lineare rispetto ai fotoconduttori, i valori di sensitivity ottenuti dalla pendenza delle rette di best fit sono consultabili in tabella 3.3 per tutti i campioni testati.

	Sensitivity per unità di volume ( $\mu\text{CmGy}^{-1}\text{cm}^{-3}$ )	
<b>Campioni</b>	<b>0V</b>	<b>-0.4V</b>
Sub.1_D1	$67.0 \pm 0.3$	$912 \pm 9$
Sub.2_D1	$82 \pm 1$	$(8.8 \pm 0.1) \times 10^2$
Sub.3_D1	$58 \pm 1$	$(2.2 \pm 0.3) \times 10^3$
Sub.1_D2	$80 \pm 1$	$137 \pm 9$
Sub.2_D2	$59 \pm 1$	$(5.2 \pm 0.1) \times 10^2$
Sub.3_D2	$40.8 \pm 0.3$	$(5.8 \pm 0.1) \times 10^2$
Sub.1_D3	$9.3 \pm 0.7$	$25 \pm 5$
Sub.2_D3	$6.7 \pm 0.7$	$(3 \pm 4) \times 10$
Sub.3_D3	$32 \pm 1$	$32 \pm 1$

Tabella 3.3: Tabella con i valori di sensitivity a 0 e -0.4V di tensione applicata per tutti i dispositivi studiati.

Dalla tabella si vede come la polarizzazione inversa aumenti notevolmente la sensitivity che risulta molto più grande, anche 25 volte maggiore, dei valori visti prima della letteratura [15, 11]. Risultano comunque molto buoni anche i valori di sensitivity a 0V. Dalla tabella inoltre si nota la degradazione di questi dispositivi, infatti per tutti e tre i substrati il terzo dispositivo si è comportato decisamente peggio del primo.

La figura 3.14 mostra gli effetti della radiazione ionizzante sui campioni.

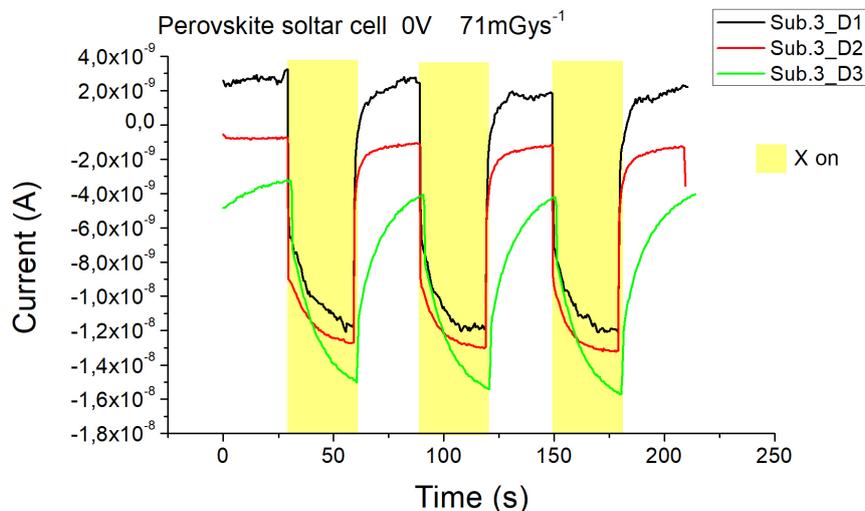


Figura 3.14: Grafico che racchiude curve I-t appartenenti a tre device distinti presenti su un unico substrato.

Tenendo a mente che in tutte le misure effettuate sulle celle solari si è partiti irraggiando prima il D1, poi il D2 ed infine il D3. In media il D2 prima di essere caratterizzato ha già assorbito 67Gy e il D3 circa il doppio 134Gy. Nel grafico sovrastate saltano all'occhio alcune conseguenze dell'esposizione:

- Progressivo aumento della corrente di fondo e del picco massimo di fotocorrente.
- Progressivo peggioramento nella raccolta della carica arrivando al Sub.3.D3 che in trenta secondi di esposizione non arriva più alla saturazione del segnale.
- Progressivo aumento del tempo con cui il segnale torna al valore minimo di corrente.
- Progressiva diminuzione della fotocorrente e quindi della sensitivity, tabella 3.3, probabilmente dovuto all'introduzione di difetti nei film di perovskite dall'interazione coi raggi X .

In fine vengono esposti i risultati di misure di corrente in funzione del tempo con piccoli tempi di acquisizione (tot s) che avevano lo scopo di misurare il tempo di salita del segnale in questi dispositivi. Un esempio dell'andamento della corrente in funzione del tempo durante queste misure è visibile in figura 3.15.

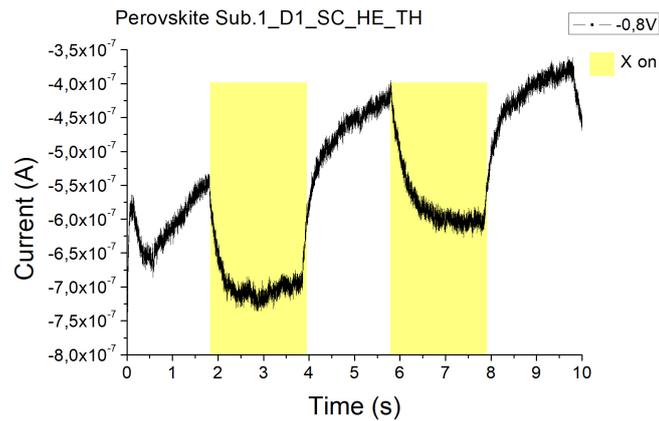


Figura 3.15: Andamento della corrente durante l'acquisizione dei dati per le "misure veloci"

Calcolando il tempo di salita, con le modalità viste nel capitolo due, per ogni picco, corrispondente all'irraggiamento del campione, facendone poi una media si è risaliti al tempo di salita del segnale della fotocorrente.

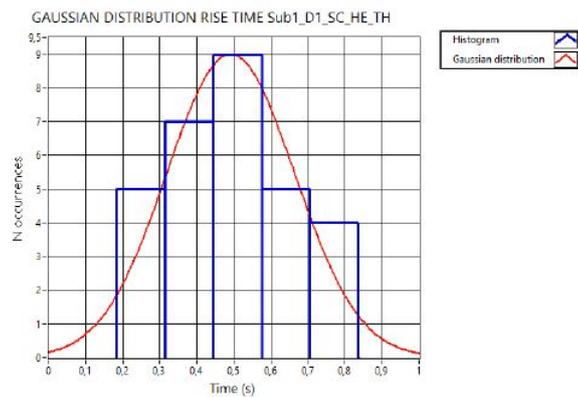


Figura 3.16: Istogramma con corrispondente gaussiana dei tempi di salita.

Da questo tipo di analisi sono stati ottenuti i seguenti tempi di salita per due campioni di celle solari:

$$t_1 = (0.49 \pm 0.03)s$$

$$t_2 = (0.49 \pm 0.04)s$$

dove  $t_1$  è riferito ad un campione non caratterizzato precedentemente, mentre  $t_2$  è il tempo di salita del Sub.2\_D1. Entrambi i tempi sono maggiori di quelli registrati in letteratura dove celle solari a base di  $MAPbI_3$  riuscivano a stare al passo con impulsi a 50Hz.[15]

# Conclusioni

Lo scopo di questa tesi è stato quello di mostrare la validità o meno di questi dispositivi, basati su perovskiti, come detector di raggi X con due diverse strutture: fotoconduttori e celle solari.

Per i fotoconduttori abbiamo un confronto tra  $MAPbI_3$  e  $CsMAFAPb(I\text{Br})_3$ . Anche se la fotocorrente massima registrata nei due dispositivi è stata ottenuta nel  $MAPbI_3$ ,  $CsMAFAPb(I\text{Br})_3$  risulta avere, a parità di tensione, una sensitivity molto maggiore: a 10V ha raggiunto i  $210\mu\text{CmGy}^{-1}\text{cm}^{-3}$  contro i  $30\mu\text{CmGy}^{-1}\text{cm}^{-3}$  del  $MAPbI_3$ . Per celle solari contenenti  $MAPbI_3$  in letteratura è riportato il valore di  $25\mu\text{CmGy}^{-1}\text{cm}^{-3}$  [15], valore paragonabile a quelli ottenuti con il campione contenente la stessa perovskite. Risulta invece piccolo se paragonato ai valori calcolati per il  $CsMAFAPb(I\text{Br})_3$ . Mentre per la responsivity Yakunin et al.[15] riportano un valore di  $1.9 \times 10^4$  portatori per fotone, molto più grande di quello calcolato per i due fotoconduttori analizzati pari, nel migliore dei casi a 860 portatori per fotone. Facendo riferimento alla tabella 3.2 si può notare che al contrario della sensitivity la responsivity è più bassa per il campione contenente la perovskite  $CsMAFAPb(I\text{Br})_3$  classificata ad alta efficienza. La differenza della responsivity può essere dovuta alla differenza di spessore dei campioni, infatti in letteratura il dato presentato prima è riferito ad un fotoconduttore con spessore dello strato attivo di  $60\mu\text{m}$  contro i 150nm di quelli analizzati per questa tesi.

Le celle solari rispetto ai fotoconduttori presentano un andamento della risposta indotta dalla radiazione X molto più lineare al variare della dose. Tra le varie tensioni di polarizzazione utilizzate quelle che hanno prodotto risultati soddisfacenti sono due in particolare: 0V e -0.4V. A 0V la corrente di buio è molto bassa però il processo di raccolta della carica è lento e a dosi alte si vede che fa fatica a raggiungere la saturazione in 30s. A -0.4V la corrente di buio sia più elevata, abbassando così il rapporto segnale rumore, allo stesso tempo però si ha un notevole miglioramento nella raccolta della carica che produce come conseguenza un segnale più alto e molto più veloce. I valori di sensitivity a -0.4V supera di gran lunga quella a 0V, tabella 3.3, e anche tutti i valori riportati in letteratura per dispositivi analoghi.

Si è inoltre notato un progressivo peggioramento della fotocorrente e della sensitivity, con diminuzioni fino al 99%.

Concludendo, i dispositivi si sono rivelati molto promettenti come rivelatori di raggi X. Essi infatti presentano valori di sensitivity molto alti che superano quelli dei materiali

inorganici e, specialmente per le celle solari, mostrano un andamento lineare con la dose incidente. Tuttavia è stata riscontrata la loro instabilità e degradazione, probabilmente dovuta alla creazione di difetti in seguito all'interazione coi raggi X. Si potrebbe verificare l'ipotesi usando l'apparato sperimentale DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) capace di individuare stati di trappola all'interno del materiale.

# Bibliografia

- [1] Federico Brivio. “Atomistic modelling of perovskite solar cells”. Tesi di dott. UNIVERSITY OF BATH Department of Chemistry, 2016.
- [2] Bernard Dennis Cullity, Stuart RBD Cullity e SR Stock. *Elements of X-ray Diffraction*. Sirsi) i9780201610918. 2001.
- [3] Beatrice Fraboni et al. “Organic semiconducting single crystals as solid-state sensors for ionizing radiation”. In: *Faraday discussions* 174 (2014), pp. 219–234.
- [4] Yong Churl Kim et al. “Printable organometallic perovskite enables large-area, low-dose X-ray imaging”. In: *Nature* 550.7674 (2017), pp. 87–91.
- [5] Glenn F Knoll. *Radiation detection and measurement*. John Wiley & Sons, 2010.
- [6] Francesco Maddalena et al. “Charge Transport in Organometal Halide Perovskites”. In: *Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics*. Springer, 2016, pp. 201–222.
- [7] VA Sadykov et al. “Perovskites and Their Nanocomposites with Fluorite-Like Oxides as Materials for Solid Oxide Fuel Cells Cathodes and Oxygen-Conducting Membranes: Mobility and Reactivity of the Surface/Bulk Oxygen as a Key Factor of Their Performance”. In: *ChemInform* 42.37 (2011).
- [8] Michael Saliba et al. “Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency”. In: *Energy & environmental science* 9.6 (2016), pp. 1989–1997.
- [9] Michael Saliba et al. “Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency”. In: *Energy & environmental science* 9.6 (2016), pp. 1989–1997.
- [10] Zhi-Kuang Tan et al. “Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite”. In: *Nature nanotechnology* 9.9 (2014), pp. 687–692.
- [11] Haotong Wei et al. “Sensitive X-ray detectors made of methylammonium lead tribromide perovskite single crystals”. In: *Nature Photonics* 10.5 (2016), pp. 333–339.
- [12] [www.nobelprize.org](http://www.nobelprize.org).
- [13] [www.nrel.gov](http://www.nrel.gov).

- [14] [www.TestEquipmentDepot.com](http://www.TestEquipmentDepot.com). *System SourceMeter SMU (Source-Measure Unit) Instruments*.
- [15] Sergii Yakunin et al. “Detection of X-ray photons by solution-processed lead halide perovskites”. In: *Nature photonics* 9.7 (2015), pp. 444–449.
- [16] Haiming Zhu et al. “Lead halide perovskite nanowire lasers with low lasing thresholds and high quality factors”. In: *Nature materials* 14.6 (2015), pp. 636–642.