

Alma Mater Studiorum · Università di Bologna

---

**Scuola di Scienze**  
**Dipartimento di Fisica e Astronomia**  
**Corso di Laurea in Fisica**

# **Proprietà ottiche di cristalli di Perovskite per applicazioni in rivelatori di radiazione**

**Relatore:**  
**Prof.ssa Daniela Cavalcoli**

**Presentata da:**  
**Lorenzo Bramucci**

**Correlatore:**  
**Dott. Giovanni Armaroli**

Anno Accademico 2019/2020



# Proprietà ottiche di cristalli di perovskite per applicazioni in rivelatori di radiazioni

Bramucci Lorenzo



## Abstract

Negli ultimi anni i dispositivi optoelettronici basati su perovskiti ibride ad alogenuri organo-metallici, come celle solari e rivelatori di radiazione, hanno destato un crescente interesse per le loro straordinarie performance. Nonostante questo, molte proprietà fondamentali di questi materiali sono ancora sconosciute e il loro studio è la chiave per l'ottimizzazione dei dispositivi finali. Per realizzare questo lavoro di tesi sono state eseguite misure di fotoluminescenza (PL) su cristalli singoli di tribromuro di metilammonio di piombo ( $\text{MAPbBr}_3$ ) a seguito di irradiazione con raggi X, con l'obiettivo di comprendere l'effetto della radiazione sulla struttura elettronica del materiale. In particolare, lo studio dei campioni è finalizzato ad analizzare il comportamento degli eccitoni, la principale sorgente di fotoluminescenza in questi materiali. Si è scelto di eseguire misure di PL per confermare l'ipotesi, nata da misure precedenti di assorbimento in funzione dell'irraggiamento effettuate dal gruppo di ricerca, che l'irraggiamento modifichi l'energia di legame eccitonica nel materiale. I dati risultanti dagli spettri di PL hanno fornito informazioni in accordo con tale ipotesi, rivelandosi uno strumento efficace per analizzare e comprendere le proprietà ottiche di questi materiali.



# Sommario

<b>INTRODUZIONE</b> .....	<b>1</b>
<b>CAPITOLO 1 - PROPRIETÀ DELLE PEROVSKITI IBRIDE A BASE DI ALOGENURI ORGANO-METALLICI</b> .....	<b>2</b>
1.1 STRUTTURA CRISTALLINA DELLE PEROVSKITI.....	2
1.2 STRUTTURA A BANDE.....	3
1.2.1 <i>Struttura a bande nelle perovskiti</i> .....	3
1.3 PROPRIETÀ OTTICHE .....	4
1.3.1 <i>Assorbimento</i> .....	4
1.4 STABILITÀ E TOSSICITÀ.....	7
1.4.1 <i>Effetto fotobleaching</i> .....	7
1.4.2 <i>Tossicità</i> .....	8
1.5 FOTOLUMINESCENZA.....	8
1.5.1 <i>Fotoluminescenza nel MAPbBr<sub>3</sub></i> .....	9
1.6 APPLICAZIONI.....	10
1.6.1 <i>Celle solari</i> .....	10
1.6.2 <i>Fotorivelatori di raggi X</i> .....	11
<b>CAPITOLO 2 - MATERIALI E METODI</b> .....	<b>12</b>
2.1 METODO DI CRESCITA DEL SINGOLO CRISTALLO DI MAPbBr <sub>3</sub> .....	12
2.2 SET-UP DI FOTOLUMINESCENZA .....	13
2.2.1 <i>Spettrometro</i> .....	14
2.3 SET-UP DI IRRAGGIAMENTO .....	15
2.3.1 <i>Radiazione assorbita</i> .....	15
2.4 PROTOCOLLO DI MISURA .....	16
<b>CAPITOLO 3 - RISULTATI E DISCUSSIONE</b> .....	<b>18</b>
3.1 RISULTATI IN PREPARAZIONE .....	18
3.1.1 <i>Misure SPV</i> .....	18
3.1.2 <i>Misure XPS</i> .....	19
3.2 MISURE DI FOTOLUMINESCENZA SU MONOCRISTALLI DI MAPbBr <sub>3</sub> .....	19
3.2.1 <i>Spettri di fotoluminescenza</i> .....	19
3.2.2 <i>Variazione dell'intensità della fotoluminescenza al variare della posizione</i> .....	23
3.2.3 <i>Integrale degli spettri di fotoluminescenza</i> .....	24
3.3 CONFRONTO TRA MISURE DI FOTOLUMINESCENZA E ASSORBIMENTO .....	26
<b>CAPITOLO 4 - CONCLUSIONI</b> .....	<b>27</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>28</b>

# Introduzione

Negli ultimi anni le perovskiti ibride a base di alogenuri organo-metallici (MHP) e i dispositivi optoelettronici basati su di esse, come le celle solari e i rivelatori, hanno subito un enorme sviluppo. Per studiare le perovskiti e la loro struttura elettronica è fondamentale analizzarne le proprietà ottiche. In questo senso, le due tecniche sperimentali più utilizzate sono spettri di assorbimento e di fotoluminescenza (PL) [1].

A seguito di considerazioni su spettri di assorbimento effettuati su singoli cristalli di  $\text{MAPbBr}_3$  sottoposti ad irradiazione con raggi X, riportati in lavori in preparazione del gruppo di ricerca di fisica dei semiconduttori dell'Università di Bologna [2], si è scelto di eseguire misure di fotoluminescenza sui medesimi materiali, per studiare l'effetto della radiazione sulle loro proprietà di emissione. In particolare, lo studio dei campioni è finalizzato ad analizzare il comportamento degli eccitoni, la principale sorgente di fotoluminescenza in questi materiali, per verificare l'ipotesi che l'irraggiamento modifichi l'energia di legame eccitonica di tali perovskiti [2].

L'elaborato è strutturato in 4 capitoli, nel primo si descrivono le proprietà delle perovskiti, in particolare delle perovskiti ibride a base di alogenuri organo-metallici (MHP), con un focus sui singoli cristalli di  $\text{MAPbBr}_3$ , oggetto di questo studio. Con un'analisi più approfondita si studiano in dettaglio l'assorbimento e la fotoluminescenza in questi materiali, esponendo anche i problemi a cui sono soggette queste tecniche. Si espongono, inoltre, le applicazioni e le problematiche alla commercializzazione di dispositivi basati su tali materiali.

Nel secondo capitolo si delinea nel dettaglio il metodo di crescita dei cristalli analizzati, il set-up di fotoluminescenza e quello di irraggiamento. Inoltre, si descrive nel dettaglio il protocollo di misura utilizzato.

All'interno del terzo capitolo si presentano e discutono i risultati ottenuti dall'analisi dei dati acquisiti, analizzando gli spettri sia al variare della posizione del cristallo che all'aumentare della dose a cui viene sottoposto. Le analisi si soffermeranno soprattutto su questi ultimi dati, in quanto più rilevanti per le comparazioni con le misure di assorbimento. Ci si focalizza particolarmente sul confronto tra le misure al variare della dose ottenute con la fotoluminescenza e quelle ottenute dagli spettri di assorbimento eseguite da altri ricercatori, per giungere a una spiegazione più esauriente su queste ultime osservazioni.

Nelle conclusioni si ricapitolano i risultati e si traggono gli esiti a cui si è giunti all'interno del lavoro di tesi.

# Capitolo 1 - Proprietà delle perovskiti ibride a base di alogenuri organo-metallici

Il termine perovskiti indica un gruppo di materiali dalla struttura cristallina del titanato di calcio  $\text{CaTiO}_3$  con formula chimica  $\text{ABX}_3$ . Negli ultimi anni le perovskiti ibride, ovvero formate da composti organici e inorganici, hanno catturato l'attenzione di numerosi studi, combinando le alte prestazioni dei componenti inorganici con la versatilità, la facilità di lavorazione e il basso costo delle perovskiti organiche [3]. Nell'elaborato si trattano le perovskiti ibride a base di alogenuri organo-metallici (MHP, dall'inglese "metal halide perovskite"), in particolare i monocristalli di tribromuro di metilammonio di piombo, con formula chimica  $\text{MAPbBr}_3$ , in quanto i cristalli analizzati sono di questo tipo. Si procede ad analizzare la struttura chimica, le proprietà fondamentali la stabilità e le applicazioni delle perovskiti, concentrandosi particolarmente sui cristalli utilizzati.

## 1.1 Struttura cristallina delle perovskiti

La formula chimica delle perovskiti è  $\text{ABX}_3$  dove, nel caso delle perovskiti ad alogenuri metallici, A è un catione monovalente organico o inorganico, B un catione metallico bivalente e X un anione alogenuro monovalente [4][5]. Se si utilizzano perovskiti composte sia da molecole organiche nel sito A che da atomi inorganici nei siti B e X, come nel campione analizzato, si parla di perovskiti ibride. La struttura cristallina di queste perovskiti, mostrata in figura 1.1, è costituita da una rete di ottaedri  $\text{BX}_6$  tridimensionali, con condivisione degli angoli, dove i cationi del sito A occupano i 12 vuoti coordinati (cubottaedrici) per mantenere la neutralità della carica [5]. Nei  $\text{MAPbBr}_3$  il legame chimico Pb-X deve avere una struttura di risonanza, a causa dell'orbitale 6p non occupato del  $\text{Pb}^{2+}$  e dell'orbitale 5p occupato del  $\text{Br}^-$ , il che significa che gli elettroni del legame Pb-X sono delocalizzati [6].

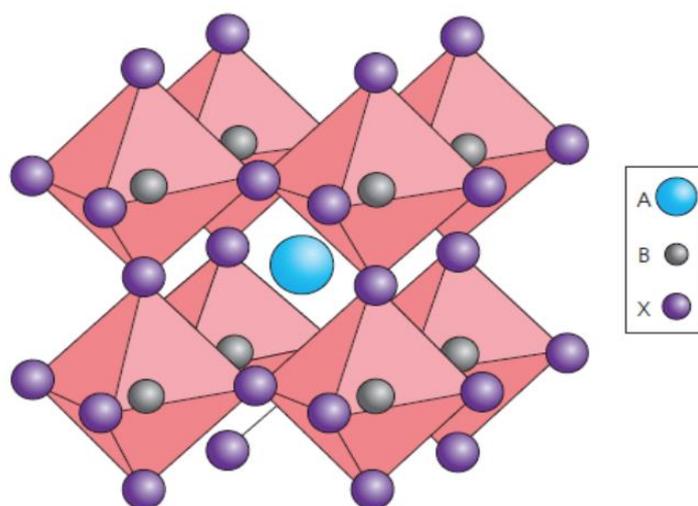


Figura 1.1: Struttura cristallina di una perovskite con formula chimica  $\text{ABX}_3$  da [3]

Nelle perovskiti ibride in cui il sito A è una molecola organica, le molecole più utilizzate in questo sito sono il metilammonio MA, con formula chimica  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ , oppure il formamidinio FA, con

formula chimica  $[R_2N-CH=NR_2]^+$ , è possibile anche trovare un composto in cui sono presenti sia FA che MA in percentuali variabili. Nel sito B il metallo più utilizzato è il Piombo, ma a causa della sua tossicità si sta provando a sostituirlo con altri metalli. Nel sito X si usano principalmente i non metalli alogenuri (Iodio, Bromo o Cloro).

## 1.2 Struttura a bande

La disposizione degli elettroni a  $T=0K$  definisce se un materiale è isolante, conduttore o semiconduttore. I materiali conduttori hanno il livello di Fermi all'interno della banda di valenza, per cui la banda di valenza e di conduzione sono sovrapposte (figura 1.2). I semiconduttori (come gli isolanti) a  $T=0K$  hanno la banda di conduzione totalmente piena e la banda di valenza vuota, con il livello di Fermi posizionato a metà tra le due bande (come è possibile vedere in figura 1.2). Tra la banda di conduzione e la banda di valenza vi è una banda proibita, ovvero una banda che non può essere occupata stabilmente né da elettroni né da lacune. Questo in realtà vale solamente a livello teorico, poiché i solidi possono presentare difetti o altre perturbazioni della condizione ideale che portano alla presenza di stati all'interno del band gap. I semiconduttori hanno un band gap sufficientemente piccolo da permettere transizioni banda-banda grazie all'eccitazione di fotoni nel vicino infrarosso e nel visibile (energie inferiori a circa 4eV). Le perovskiti sono un materiale semiconduttore.

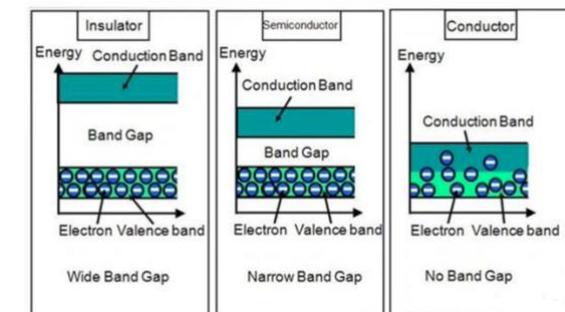


Figura 1.2: banda di valenza e di conduzione nei solidi

### 1.2.1 Struttura a bande nelle perovskiti

La principale proprietà delle perovskiti ad alogenuri metallici è la possibilità di modificare il band-gap tramite sostituzione dell'atomo alogeno [6]. La banda di valenza è data dall'ibridizzazione dell'orbitale 6s del piombo con l'orbitale p dell'alogeno, (5p, 4p o 3p a seconda dell'utilizzo rispettivamente di Iodio, Bromo o Cloro), mentre la banda di conduzione è composta da orbitali 6p del Piombo [3]. Tramite la sostituzione con un alogeno più piccolo il bandgap aumenta, per i cristalli di  $MAPbI_3$  è di circa 1.78eV, per i cristalli di  $MAPbBr_3$  aumenta di 0.44eV raggiungendo un valore di circa 2.32 eV, mentre nei cristalli di  $MAPbCl_3$  è di circa 2.5eV (figura 1.3). Un effetto del cambiamento del bandgap è visibile nel lavoro di Kulkarni et al. [7] dove in film sottili di perovskite  $MAPI_3$  è stato aggiunto gradualmente del Bromo, osservando un cambiamento del colore del film da marrone scuro/nero a rosso (figura 1.4, è visibile anche l'aumento del picco eccitonico con l'aumentare del Bromo).

Il catione organico non contribuisce all'energia, in quanto i suoi livelli elettronici sono posti più in profondità rispetto alla banda di valenza e di conduzione [3].

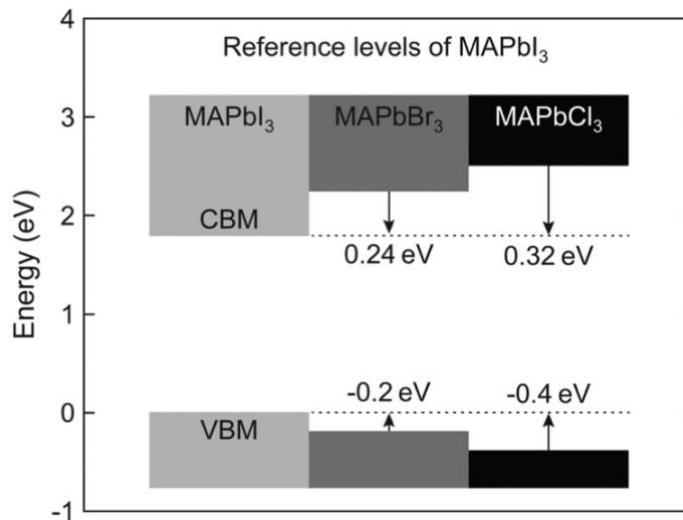


Figura 1.3: aumento del band gap tramite la sostituzione dell'alogeno.

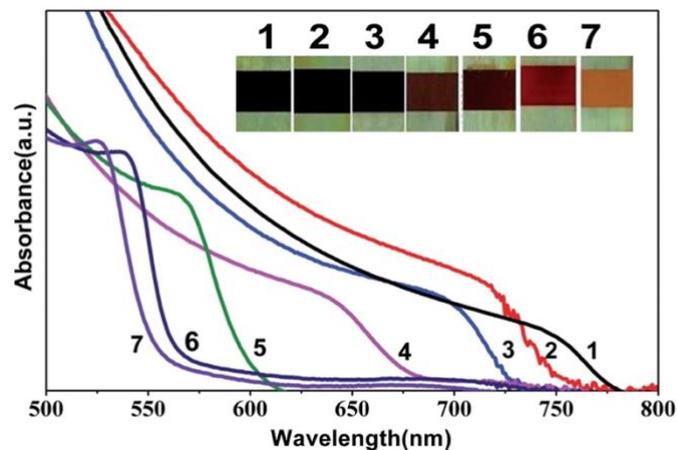


Figura 1.4: spettri di assorbimento UV-vis e colorazioni dei thin film della perovskite mista al piombo alogenuro ( $MAPb(I_{1-x}Br_x)_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ )). Da [7]

## 1.3 Proprietà ottiche

### 1.3.1 Assorbimento

Nel processo di assorbimento di fotoni, l'energia viene trasferita dal campo elettromagnetico al semiconduttore [8]. Nel caso di un processo di assorbimento lineare, quando la probabilità di assorbimento della luce è proporzionale all'intensità in entrata ( $I(0)$ ), la diminuzione dell'intensità nel mezzo assorbente è esponenziale e segue la legge di Beer-Lambert [8]:

$$I(x) = I(0)e^{-\alpha x} \quad (1.1)$$

Con  $\alpha$  coefficiente di assorbimento, identifica la lunghezza caratteristica dell'esponenziale che definisce il calo dell'intensità  $I$  di un fascio luminoso in funzione della profondità ( $x$ ) di penetrazione del materiale, quindi più  $\alpha$  è alto più velocemente l'esponenziale cala e più il materiale è assorbente. La dipendenza del coefficiente di assorbimento dall'energia fornisce lo spettro di assorbimento, che

contiene informazioni sui possibili processi di assorbimento, le loro regole di selezione di energia, quantità di moto e momento angolare, e la loro forza d'oscillazione. In figura 1.5 è rappresentato schematicamente uno spettro di assorbimento di un semiconduttore. La transizione degli elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione inizia dall'energia del band gap. L'interazione Coulombiana tra elettroni e lacune porta alla formazione di eccitoni, che assorbono fotoni sotto il band gap. Lo stesso effetto, ma tipicamente a energie più basse, si osserva a causa di transizioni di portatori (elettroni o lacune) a stati difettivi che si trovano all'interno del gap. Nella regione da 10-100 meV l'interazione con le vibrazioni del reticolo (fononi) porta all'assorbimento se i fononi sono attivi nell'infrarosso. Più avanti, nel lontano infrarosso, si trovano le transizioni dalle impurità al bordo di banda più vicino (da donatore alla conduzione e da accettore alla banda di valenza). Inoltre, si ha un fondo continuo dovuto all'assorbimento dei portatori liberi che si trovano nella banda di conduzione [8].

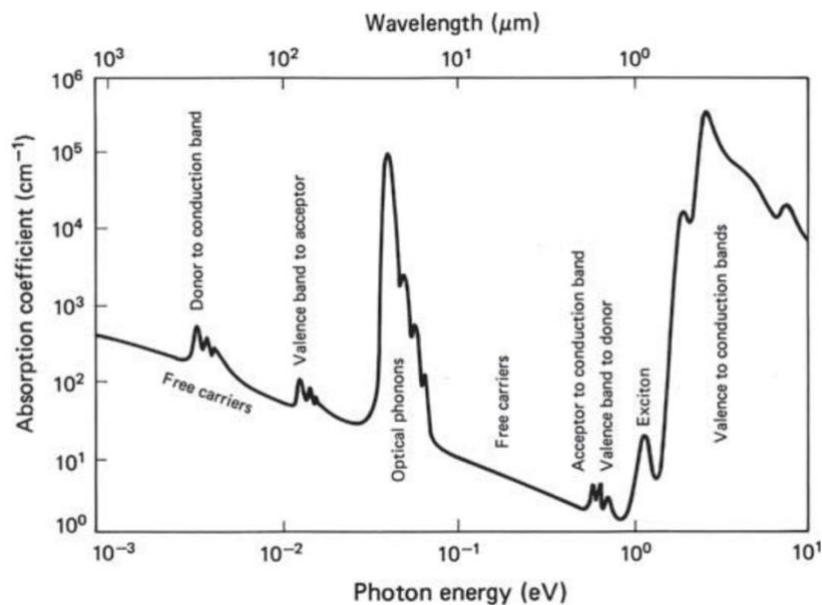


Figura 1.5: spettro di assorbimento schematico in un semiconduttore. Da [9]

### Eccitoni

Un eccitone è uno stato legato simile all'atomo di idrogeno formato da un elettrone e una lacuna che non si separano, ma rimangono legati da un'interazione di tipo Coulombiano. In questa situazione, la lacuna si trova nella banda di valenza, mentre l'elettrone in uno stato poco sotto al minimo della banda di conduzione, dentro al gap proibito. Il moto del centro di massa del sistema elettrone-lacuna così creatosi ha una dispersione:

$$E = \frac{\hbar^2}{2M} \mathbf{K}^2 \quad (1.2)$$

con  $M = m_e + m_h$  massa totale data dalla somma tra la massa dell'elettrone  $m_e$  e la massa della lacuna  $m_h$ , con  $\hbar \mathbf{K}$  centro di massa della quantità di moto  $\mathbf{K} = \mathbf{k}_e - \mathbf{k}_h$ , con  $\mathbf{k}_e$  quantità di moto dell'elettrone e  $\mathbf{k}_h$  quantità di moto della lacuna ( $\hbar$  è la costante di Planck ridotta).

Il movimento relativo produce stati quantizzati ( $E_X^n$ ) simili all'idrogeno con energia:

$$E_X^n = -\frac{m_r^*}{m_0} \frac{1}{\epsilon_r^2} \frac{m_0 e^4}{2(a\pi\epsilon_0\hbar)^2} \frac{1}{n^2} \quad (1.3)$$

Dove  $m_r^*$  è la massa ridotta,  $m_0$  la massa dell'elettrone libero,  $\epsilon_r$  la costante dielettrica del materiale,  $\epsilon_0$  la costante dielettrica del vuoto ed  $n$  la shell. Il terzo fattore nell'equazione 1.3 è l'energia atomica di Rydberg (13.6eV). L'energia di legame dell'eccitone  $E_X^b = -E_X^1$  è scalata di un fattore  $(m^*/m_0)\epsilon_r^{-2} \approx 10^{-3}$ . Il raggio di un eccitone è:  $r_X^n = n^2 \frac{m_0}{m_r^*} \epsilon_r a_B$ , con  $a_B = 0.053nm$  raggio di Bohr dell'idrogeno.

Le transizioni dovute agli eccitoni dipendono dalla temperatura T, infatti si vedono solamente le transizioni relative ad energie di legame  $E_b$  che sono maggiori di  $K_B T$ , con  $K_B$  costante di Boltzmann. Quindi tipicamente a temperatura ambiente si osservano le transizioni solamente per  $n=1$ , cioè lo stato più legato degli eccitoni e quindi con energia  $E_b$  maggiore (figura 1.6). Tuttavia, a basse temperature, tipicamente inferiori ai 4K, si possono vedere anche transizioni più alte della serie di Rydberg dell'eccitone [8] (in figura 1.7 è rappresentato uno spettro di assorbimento a  $T=1.2K$  per un film di  $Cu_2O$  nel quale si possono osservare numerosi picchi eccitonici). La tipica energia di legame degli eccitoni è nell'intervallo di 1-100 meV [8].

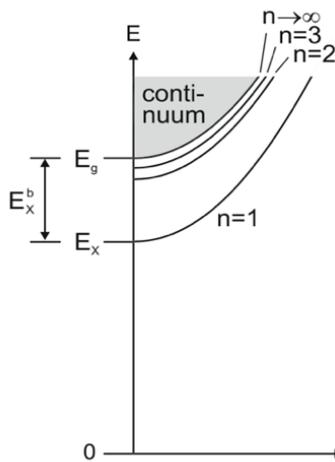


Figura 1.6: dispersione schematica dei livelli eccitonici. Da [8]

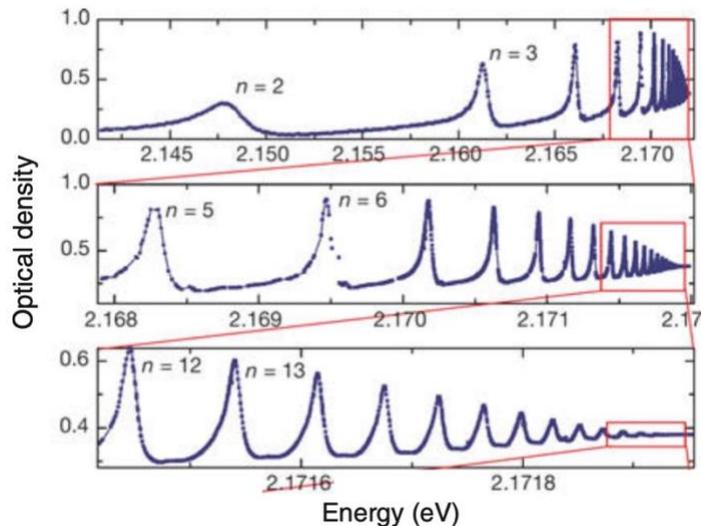


Figura 1.7: spettro di assorbimento di un film di  $Cu_2O$  a  $T=1.2K$ . Da [8]

### Assorbimento nel $MAPbBr_3$

Le perovskiti alogenure hanno un elevato coefficiente di assorbimento ( $\alpha$ ), infatti per energie dei fotoni sopra il bandgap B. Wenger et al [10] hanno riportato un valore nell'ordine  $10^5 cm^{-1}$ .

L'assorbimento totale nelle perovskiti è composto principalmente da due termini:

- l'assorbimento continuo delle cariche libere indotto dall'interazione coulombiana,
- l'assorbimento dell'eccitone caratterizzato dal picco centrato nell'energia dell'eccitone.

Solitamente le cariche libere hanno un ruolo dominante nelle specie radiative, mentre gli eccitoni hanno un ruolo trascurabile nei processi di emissione della luce [11]. Tuttavia, un'elevata presenza di stati trappola può influenzare l'equilibrio tra cariche libere ed eccitoni e, nonostante gli eccitoni rappresentino in maniera minoritaria la specie radiativa, il loro coefficiente di combinazione

radiativa (ovvero il numero di eccitoni che si ricombinano radiativamente rispetto al totale degli eccitoni presenti) può risultare superiore a quello delle cariche libere [11].

La sostituzione dell'alogeno, poiché comporta una variazione nel band-gap, implica anche una variazione dello spettro di assorbimento, variando dalle regioni spettrali del viola (se  $X = \text{Cl}$ ), del blu-verde (se  $X = \text{Br}$ ) e del rosso (se  $X = \text{I}$ ) [3]. Questa variazione dello spettro di assorbimento è ben visibile in figura 1.4, dove Kulkarni et al. [7] hanno sostituito gradualmente del Bromo in dei film sottili di  $\text{MAPbI}_3$ . Si può notare un aumento della presenza di eccitoni all'aumentare della concentrazione del Bromo. Infatti, nel  $\text{MAPbBr}_3$  l'energia di legame dell'eccitone per  $n=1$  è superiore a  $k_B T$ , contrariamente al  $\text{MAPbI}_3$ .

## 1.4 Stabilità e tossicità

Un importante problema per le perovskiti è la loro scarsa stabilità. La principale causa è l'instabilità chimica, che varia sotto differenti condizioni atmosferiche, in particolare: ossigeno, umidità, luce e condizioni termiche [5]. L'effetto della temperatura sulle prestazioni e sulla variazione delle proprietà optoelettroniche del singolo cristallo di perovskite è stato investigato per capire i meccanismi coinvolti in questi processi [5]. L'effetto della ristrutturazione della superficie in condizioni di umidità è stato esaminato a scopo di identificare le variabili critiche che governano le prestazioni dei dispositivi a cristallo singolo e, quindi, di fabbricare cristalli singoli con alta qualità della superficie. È emersa una degradazione del singolo cristallo in un ambiente umido, a causa della formazione di idrato di perovskite sulla superficie, portando ad una diminuzione della corrente tramite la formazione di grani [5]. Un altro effetto comune è la migrazione di difetti ionici, generalmente questa migrazione aumenta sotto l'effetto della luce solare nei film policristallini, ma effetti simili sono stati osservati anche nei singoli cristalli [5].

Questi studi hanno aperto nuove strade di indagine scientifica per l'ingegneria delle superficie dei singoli cristalli di perovskite, rivolta ad aumentarne la stabilità [5]. In sintesi, un bandgap più stretto, una maggiore concentrazione di eccitoni con meno ricombinazione e un'estrazione di elettroni altamente efficiente sono fattori cruciali per ottenere perovskiti a cristallo singolo molto efficienti [5].

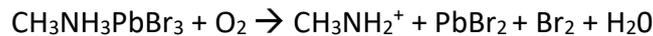
### 1.4.1 Effetto fotobleaching

Con il termine fotobleaching (o photobleaching), si intende la diminuzione della fluorescenza di un campione dovuta alla degradazione fotochimica, ovvero all'insieme di reazioni chimiche indotte dalla luce. Nei film di  $\text{MAPbI}_3$  è stata riportata una degradazione a seguito dell'esposizione ad ossigeno e raggi X [12], questo è dovuto alla seguente reazione chimica che avviene all'interno della perovskite:



In figura 1.8 è rappresentato questo processo: si ha dapprima la diffusione dell'ossigeno ( $\text{O}_2$ ) e l'incorporazione nel reticolo cristallino (1.8a), successivamente la fotoeccitazione di  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  per creare elettroni e lacune (1.8b), la formazione di superossido ( $\text{O}_2^-$ ) dall'  $\text{O}_2$  (1.8c) e infine la reazione e degradazione a strati di  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (metilammina),  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{I}_2$  (iodio) e  $\text{H}_2\text{O}$  (acqua) (1.8d) [12].

Nei MAPbBr<sub>3</sub> avviene una reazione analoga, ma avendo al posto dello iodio il bromo, questo porta alla formazione di CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> (metilammina), PbBr<sub>2</sub>, Bromo (Br<sub>2</sub>) e acqua H<sub>2</sub>O secondo la reazione:



La metilammina e il bromo sono due gas, quindi sono volatili, mentre il PbBr<sub>2</sub> è una specie con bassa efficienza nel processo di fotoemissione e la sua presenza, quindi, diminuisce sensibilmente l'intensità della PL.

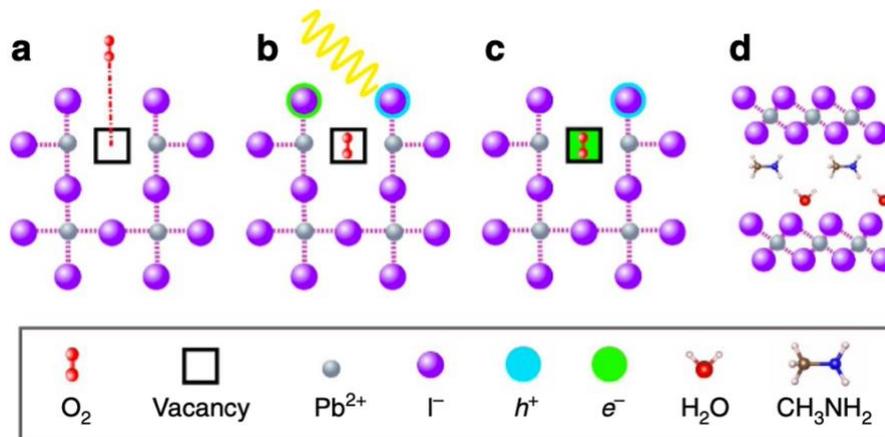


Figura 1.8: rappresentazione schematica della fotodegradazione indotta dall'ossigeno. Da [12]

#### 1.4.2. Tossicità

Un altro problema per la commercializzazione di dispositivi basati sulle le perovskiti ibride a base di alogenuri organo-metallici consiste nella tossicità parassitaria del piombo; perciò, perovskiti senza Pb, o con analoghi non tossici, sono state considerate come alternative a una perovskite a base di piombo. Le perovskiti senza Pb e l'utilizzo di alogenuri ternari a base di Bi- e Sb sono stati ampiamente studiati, ma hanno riportato una scarsa efficienza, limitandone l'uso pratico [6]. Per ovviare a questo problema, è necessario trovare una soluzione per gestire la tossicità del piombo [6].

#### 1.5 Fotoluminescenza

La fotoluminescenza (in inglese "photoluminescence" PL) è l'emissione di luce a seguito dell'assorbimento di fotoni. In un tipico esperimento PL, un semiconduttore viene eccitato con una sorgente luminosa che fornisce fotoni con un'energia maggiore dell'energia del bandgap, questo porta all'eccitazione di elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione (figura 1.9 a). Gli elettroni eccitati in seguito si ricombinano con una lacuna nella banda di valenza, con l'emissione di un fotone con energia pari a quella del bandgap (figura 1.9 b). In un semiconduttore diretto, gli elettroni possono fare una transizione ottica tra il fondo della banda di conduzione e la cima della banda di valenza [8]. Le transizioni dirette dalla banda di valenza alla banda di conduzione possono avvenire in quasi tutti i punti dello spazio delle fasi (tranne quelli vietati dalle regole di selezione) [13].

Anche se la spettroscopia PL è stata usata intensamente e in modo versatile in passato, è ancora comune che gli spettri di PL misurati in condizioni nominalmente identiche differiscano da lavoro a lavoro o da gruppo a gruppo, e in molti casi mostrino diversi picchi all'interno di una banda PL [1].

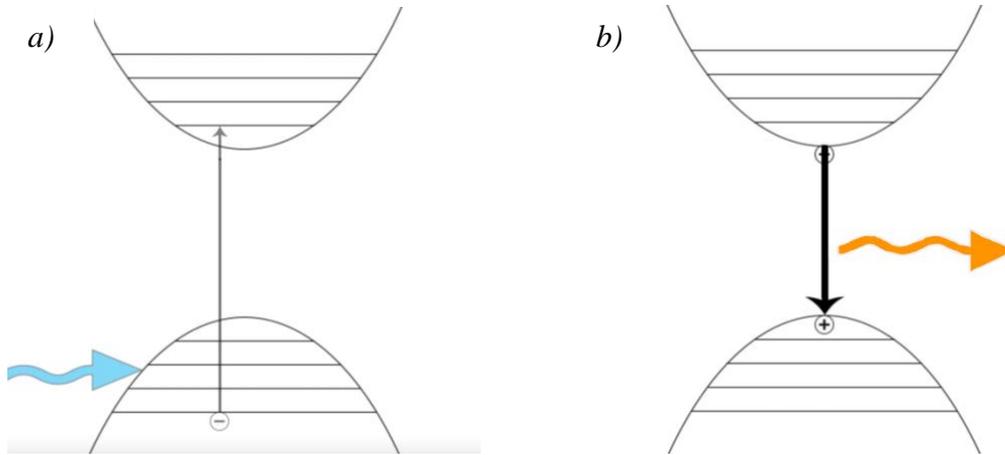


Figura 1.9: processo di fotoluminescenza: a) Assorbimento, b) Ricombinazione con emissione di un fotone

Una costante di tempo per descrivere il processo di ricombinazione è il tempo di rilassamento  $t_0$ , che indica il tempo in cui elettroni e buche si ricombinano, più piccolo è questo tempo, più velocemente si ricombinano e “scompaiono”. Tempi di rilassamento veloci sono tipicamente presenti nei semiconduttori diretti, nei semiconduttori con alta densità di difetti e nei semiconduttori amorfi [8].

### 1.5.1 Fotoluminescenza nel MAPbBr<sub>3</sub>

Un problema della fotoluminescenza nelle perovskiti a base di alogenuri organo-metallici è l'eterogeneità spaziale nell'efficienza [10], ovvero la sensibilità dell'intensità a seguito di cambiamenti, anche minimi, del posizionamento del fascio di fotoni sul campione. Inoltre, B. Wenger et al. [10] hanno mostrato come, nonostante l'apparente alta qualità di gran parte dei monocristalli analizzati, si ha una grande disparità nelle proprietà ottiche e nel picco della fotoluminescenza.

Il lavoro di Mariano et al. [11] mostra come sia l'assorbimento che la fotoluminescenza in un film di MAPbBr<sub>3</sub> siano dominati dalla ricombinazione radiativa monomolecolare di eccitoni, piuttosto che da quella bimolecolare delle cariche libere. Nello spettro di assorbimento (figura 1.10 a) è ben visibile il picco eccitonico sotto il gap. Inoltre, il principale risultato che emerge dalle loro analisi consiste nell'evidenza della predominanza dei contributi eccitonici (liberi e localizzati) nello spettro PL (figura 1.10 b), con una componente della PL eccitonica totale ( $PL_x$ ) che è circa 36 volte più grande di quella dovuta alle cariche libere ( $PL_{FC}$ ) (a 535 nm, ovvero 2.31eV). Inoltre, dal confronto tra eccitoni localizzati ( $EX_{Loc}$ ) e eccitoni liberi (EX) emerge un'energia di localizzazione di 15meV.

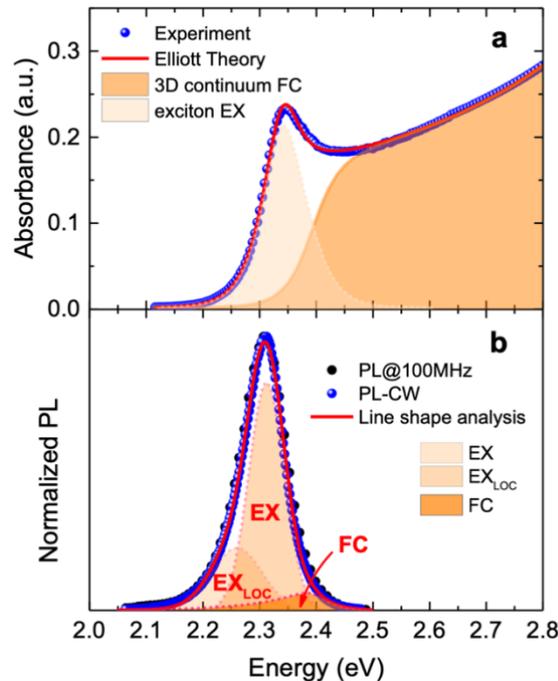


Figura 1.10: spettri di assorbimento (a) e di fotoluminescenza(b) di un film di MAPbBr<sub>3</sub>, con analisi della forma. Da [11]

## 1.6 Applicazioni

Negli ultimi anni le perovskiti ad alogenuri metallici hanno catturato l'attenzione dei ricercatori a causa delle loro interessanti proprietà e delle fenomenali prestazioni in numerosi dispositivi optoelettronici [5]. Le principali applicazioni delle perovskiti sono finalizzate alla realizzazione di celle solari ma nel tempo si sono rivelate un materiale adatto ed efficiente anche nell'applicazione in diodi ad emissione di luce (LED) e nei fotorivelatori a raggi X.

### 1.6.1 Celle solari

Le celle solari fotovoltaiche (PSC) basati sulle perovskiti sono dispositivi altamente promettenti a causa del basso costo e dell'alta efficienza e della possibilità di scalarne facilmente la produzione a livello industriale [6]. Attualmente la produzione di celle solari è incentrata sui film sottili di perovskite. Le proprietà opto-elettroniche uniche di una perovskite organica-inorganica alogenura hanno portato al raggiungimento di un'efficienza di conversione della potenza (PCE, dall'inglese "power conversion efficiency") del 23,3% nel 2018, superando quella delle celle solari a film sottile ad alta efficienza basate su CIGS (seleniuro di rame indio e gallio), CdTe (tellurio di cadmio) o silicio policristallino [6]. L'alta efficienza riscontrata nelle perovskiti è dovuta alle caratteristiche ioniche, in particolare alla bassa energia di reticolo, che porta ad una forte polarizzazione della perovskite sotto il campo elettrico. Si è osservato che l'efficienza di conversione fotovoltaica (PCE) varia a seconda dell'ambiente e ai metodi di preparazione e, quindi, è necessario che i film di perovskite siano ben definiti e di alta qualità [6]. Un altro fattore che influenza significativamente le prestazioni fotovoltaiche delle celle solari a perovskiti è la morfologia del film di perovskite [6]. Dispositivi ad alte prestazioni sono stati ottenuti con perovskiti policristalline a film sottile, ma i problemi di

stabilità a lungo termine che sorgono a causa dei difetti strutturali, specialmente le dislocazioni, e i bordi di grano, impediscono la commercializzazione dei suddetti dispositivi. Pertanto, la ricerca si concentra sull'impiego di film monocristallini di questi materiali, le cui proprietà optoelettroniche assomigliano a quelle dei monocristalli. In particolare, il film monocristallino è ottimale per migliorare le prestazioni dei dispositivi optoelettronici, grazie alla sua elevata mobilità dei portatori e l'assorbimento ottico, fondamentale per le prestazioni fotovoltaiche. Un potente strumento per ingegnerizzare la struttura della banda in una perovskite  $ABX_3$  è la sostituzione degli elementi: è possibile ottenere un alto rendimento dalle celle solari di perovskite controllando la dinamica dei portatori e la scelta dei materiali di trasporto della carica. Le condizioni necessarie per ottenere il massimo rendimento da un fotodiodo di perovskite includono la corrispondenza dei livelli energetici degli assorbitori di perovskite e dei materiali di trasporto di carica adiacenti, con una minima perdita di energia e una ridotta ricombinazione dei portatori. È possibile migliorare questi aspetti drogando il cristallo con ioni o con materiali a trasporto di buche (HTM, dall'inglese "hole-transporting material") che hanno migliorato la morfologia e la corrispondenza dei livelli energetici tra strati diversi [5].

### 1.6.2 Fotorivelatori di raggi X

Le radiazioni ad alta energia ( $> 1$  keV), come i raggi X e i raggi  $\Gamma$ , sono ampiamente utilizzate per le aree mediche e la ricerca scientifica. Tuttavia, poiché l'accumulo di radiazioni ad alta energia causa effetti collaterali, ottenere immagini a raggi X ad alta risoluzione utilizzando basse dosi è necessario per ridurre i rischi legati alle radiazioni [6]. Negli ultimi anni, le perovskiti hanno mostrato prestazioni esemplari come fotorivelatori, ovvero dispositivi che convertono segnali luminosi in segnali elettrici. A causa delle loro sorprendenti proprietà optoelettroniche, i fotorivelatori con perovskiti monocristalline hanno più vantaggi rispetto alle loro controparti (cioè i film policristallini), tanto che i fotorivelatori più veloci sono stati fabbricati usando perovskiti monocristalline, portando all'interesse mondiale per i fotorivelatori basati su MHP a cristallo singolo [5]. La prima ragione per cui le perovskiti alogenure sono attrattive come rivelatori di radiazioni è che contengono elementi ad alto numero atomico (nello specifico: Pb con  $Z=82$ , I con  $Z=53$  o Cs con  $Z=55$ ). Questo garantisce un elevato coefficiente di attenuazione, che permette di ottenere un elevato rapporto tra coppie elettrone-lacuna generate e fotoni X incidenti, e quindi un segnale più alto in uscita. La seconda ragione è che questi materiali presentano un alto valore di mobilità dei portatori di carica ( $\mu$ ). Le perovskiti a cristallo singolo hanno mostrato alti valori di  $\mu\tau$  (con  $\tau$  vita media) a causa dei ridotti difetti di massa, indicandone un promettente uso come rivelatori di raggi X. Anche se i cristalli singoli possono essere buoni candidati per i rivelatori di raggi X, sembra essere difficile usarli per sistemi di imaging a raggi X su pannelli piatti di grande superficie, perché è complicato fare un film spesso di grande superficie [6]. In questo senso la ricerca si concentra sul produrre monocristalli su larga area [6].

## Capitolo 2 - Materiali e metodi

I campioni analizzati sono perovskiti organiche alogenure costituite da un singolo cristallo di tribomuro di metilammonio di piombo, ovvero  $\text{MAPbBr}_3$ . Rispetto alla struttura chimica delle perovskiti  $\text{ABX}_3$ , il catione A è costituito dal metilammonio MA, un composto organico con formula chimica  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ , il catione B è il  $\text{Pb}^{2+}$  e l'anione alogenuro è costituito da  $\text{Br}^-$ .

### 2.1 Metodo di crescita del singolo cristallo di $\text{MAPbBr}_3$

I cristalli di  $\text{MAPbBr}_3$  analizzati sono stati cresciuti in laboratorio tramite il metodo di cristallizzazione a temperatura inversa (ITC dall'inglese "inverse temperature crystallization"). I singoli cristalli derivano da una soluzione di  $\text{MAPbBr}_3$  ottenuta dissolvendo due precursori ( $\text{MABr}$  e  $\text{PbBr}_2$ ) in rapporto molare 1:1 in una soluzione di N,N- dimetilformamide (DMF) (figura 2.1a). La soluzione viene agitata a temperatura ambiente per 3 ore, filtrata e posta in una fiala chiusa. Successivamente viene riscaldata da temperatura ambiente fino a  $85^\circ\text{C}$  [5], a una velocità di  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ . Questo rapido aumento di temperatura porta alla nucleazione spontanea e alla formazione di piccoli cristalli, chiamati semi (figura 2.1b). Successivamente, una nuova soluzione è riscaldata fino a  $65^\circ\text{C}$  ad una velocità di  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  e, raggiunta questa temperatura, vi si introducono uno o più semi ottenuti al passaggio precedente. Infine, la soluzione contenente i semi viene riscaldata a una velocità di  $10^\circ\text{C}/\text{h}$  fino a raggiungere una temperatura di  $85^\circ\text{C}$ . In questo modo avviene una nucleazione eterogenea intorno ai semi, generando il cristallo singolo di perovskite (figura 2.1c).

I cristalli ottenuti hanno una forma di parallelepipedo a base quadrata, con dimensioni approssimative di  $5 \times 5 \times 2$  mm, come mostrato in figura 2.2.

I campioni analizzati sono stati cresciuti nella medesima soluzione in modo da ottenere proprietà fisiche e ottiche simili e da evitare disomogeneità legate al processo di crescita.

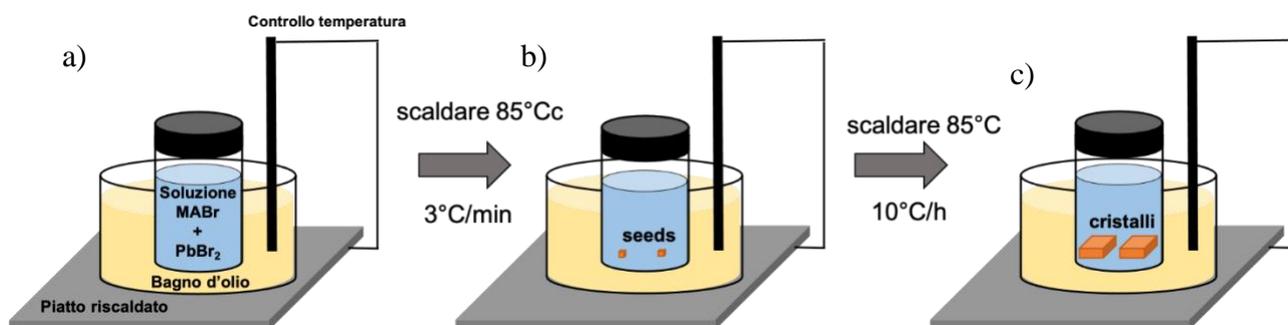


Figura 2.1: processo di formazione dei cristalli di  $\text{MAPbBr}_3$

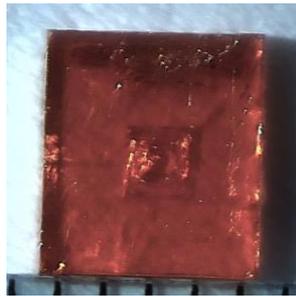
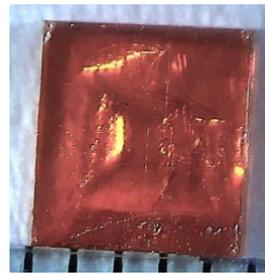
MAPbBr<sub>3</sub> 221, controlloMAPb Br<sub>3</sub> 222, irradiato

Figura 2.2: visione dall'alto, acquisita tramite un microscopio ottico, di cristalli di perovskite MAPbBr<sub>3</sub> utilizzati, è possibile vedere il seed attorno a cui è cresciuto il cristallo

## 2.2 Set-up di fotoluminescenza

Le misure sono state effettuate tramite la tecnica della fotoluminescenza (PL). Il set-up sperimentale usato per l'analisi è raffigurato in figura 2.3 a. Il laser utilizzato è un laser a diodo di marca *Picoquant* (modello: LDH-1B-375-B), con lunghezza d'onda di 315.400 nm ed una potenza  $P_0$  massima di 7mV. Per controllarne i parametri è stato usato un controller *Picosecond* modello *taiko Pdl M1*.

Il fascio emesso dal laser è stato indirizzato utilizzando due specchi ed è stato possibile raggiungere la convergenza nel campione grazie ad una lente. La fotoluminescenza emessa dal campione (evidenziata con le linee verdi in figura 2.3) è catturata da una fibra ottica connessa ad uno spettrometro. Il campione e la fibra sono stati posti su uno stage (figura 2.4), con la possibilità di muoversi in direzione perpendicolare al fascio di laser incidente. Dovendo irradiare il campione con raggi X in un setup separato, si è scelto di montarlo su un supporto rimovibile, stampato appositamente in 3D nel laboratorio. Questo ha permesso di estrarre il campione dal setup, irraggiarlo e riposizionarlo nella posizione precedente per acquisire nuovamente lo spettro PL. Questa soluzione è stata scelta in modo da lasciare invariata la posizione del campione all'interno del set-up in quanto, come da considerazioni di B. Wenger et al. [10], la PL sui cristalli di MAPbBr<sub>3</sub> è altamente sensibile alle variazioni di posizione. In questo modo è stato possibile estrarre più volte il campione per sottoporlo ad irraggiamento X ottenendo una buona riproducibilità dei dati.

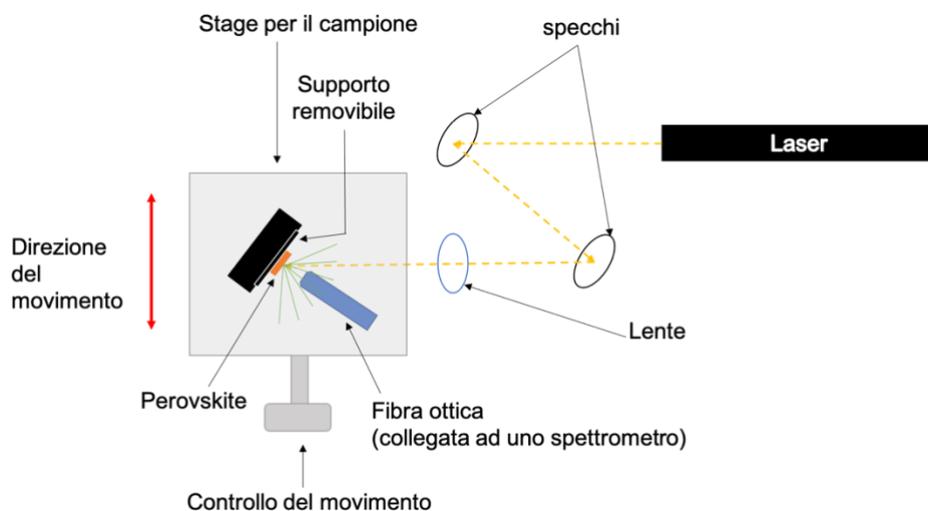


Figura 2.3: set-up sperimentale per misure di PL

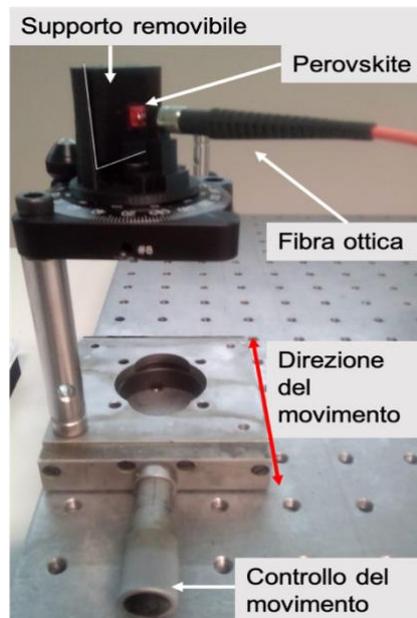


Figura 2.4: stage porta campione

### 2.2.1 Spettrometro

Lo spettrometro utilizzato (figura 2.5) è il CCS200 di *Thorlabs*, ovvero uno spettrometro ad accoppiamento di carica compatto con range da 200 a 1000 nm. Il funzionamento dello spettrometro è rappresentato in figura 2.6. La luce esterna entra nello spettrometro attraverso la fibra ottica. Successivamente la luce è collimata tramite uno specchio in un reticolo di diffrazione, che separa la luce entrante nelle varie componenti, ognuna con lunghezza d'onda, quindi con energia, diversa. La luce scomposta viene focalizzata tramite uno specchio nel dispositivo ad accoppiamento di carica (CCD), questo consiste in un circuito integrato formato da una griglia di elementi semiconduttori in grado di accumulare carica elettrica proporzionale alla radiazione elettromagnetica che li colpisce. Questi elementi sono accoppiati in modo che ognuno di essi, sollecitato da un impulso elettrico, possa trasferire la propria carica ad un altro elemento adiacente. Inviando a questo dispositivo una sequenza temporizzata di impulsi si ottiene in uscita un segnale elettrico che fornisce la matrice dei pixel che compongono l'immagine proiettata sulla superficie del CCD. Nel nostro caso, la sequenza temporizzata di impulsi è data dai diversi tempi di arrivo delle varie componenti della luce. Questo consente un'acquisizione quasi immediata dell'intero spettro di fotoluminescenza entrante nello spettrometro.



Figura 2.5: spettrometro Thorlabs utilizzato

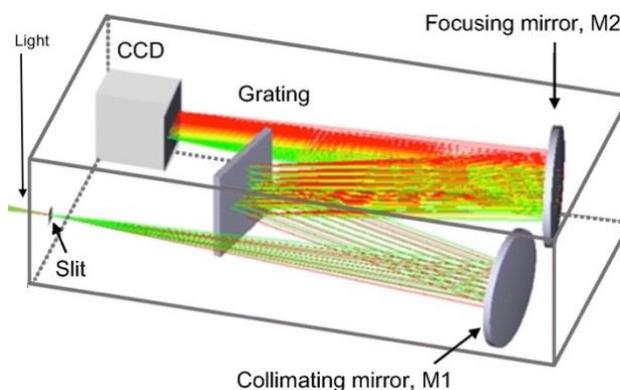


Figura 2.6: schema di funzionamento di uno spettrometro CCS

## 2.3 Set-up di irraggiamento

Il funzionamento di un tubo radiogeno, o tubo a raggi X, è illustrato in figura 2.7. Un tubo radiogeno è un sistema portato in vuoto all'interno del quale una corrente elettrica è convertita in raggi X. All'interno dell'ampolla vi è una resistenza che al passaggio di corrente (500 $\mu$ A nel tubo utilizzato) si scalda liberando elettroni per effetto termoionico. Questi elettroni sono accelerati, tramite una differenza di potenziale  $U_a$  (150KV nel tubo utilizzato), in direzione di un target (Tungsteno). Questi elettroni ad alta energia vengono assorbiti dagli atomi del target, che entrano in uno stato eccitato e, diseccitandosi, emettono raggi X. Il target è angolato tra 1° e 20° fuori dalla perpendicolare alla corrente di elettroni in modo da permettere la fuga di fotoni dei raggi X che sono emessi perpendicolarmente alla direzione della corrente di elettroni.

L'emissione di raggi X parte da una lacuna lasciata libera in una delle shell interne a seguito dell'eccitazione con gli elettroni provenienti dalla resistenza. Gli elettroni nelle shell più esterne si diseccitano occupando la lacuna lasciata vuota. Questo processo di diseccitazione è accompagnato dall'emissione di un fotone X con un'energia caratteristica della specifica transizione elettronica avvenuta. Lo spettro di emissione di raggi X (figura 2.8 per il tubo con target a Tungsteno utilizzato) è dato da una sovrapposizione di una curva continua dovuta all'effetto bremsstrahlung, dovuta ad una decelerazione degli elettroni nel materiale che provoca a sua volta l'emissione di raggi X e dai picchi di emissione dei raggi X caratteristici del materiale. La massima energia raggiungibile dai raggi X è quella del potenziale  $U_a$  fornita per accelerare gli elettroni.

### 2.3.1 Radiazione assorbita

La radiazione assorbita è una misura dell'energia depositata nella materia dalla radiazione ionizzante. Il Gray (Gy) è solitamente usato come unità di misura della dose assorbita, in particolare un'esposizione di 1 Gy corrisponde alla radiazione che deposita un Joule per chilogrammo di materia:  $Gy = \frac{J}{Kg} = \frac{m^2}{s^2}$ .

Solitamente si usa il Gy<sub>aria</sub> che è definita come l'assorbimento per un kg di aria. Da ora in avanti si userà il Gy<sub>aria</sub>, ma sarà indicato semplicemente come Gy per semplificare la notazione.

Un'altra unità di misura usate nel sistema CGS è il rad, che è definito come la dose che causa un assorbimento di 100 ergs di energia in un grammo di materia (100 erg  $\cdot$  g<sup>-1</sup>); in particolare 1 rad = 0.010 Gy.

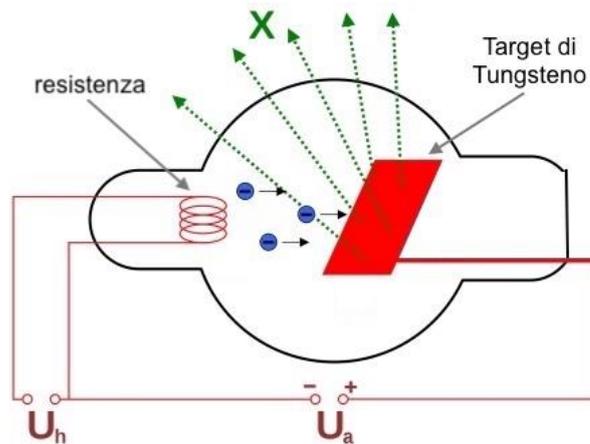


Figura 2.7: schema di funzionamento di un tubo a raggi X

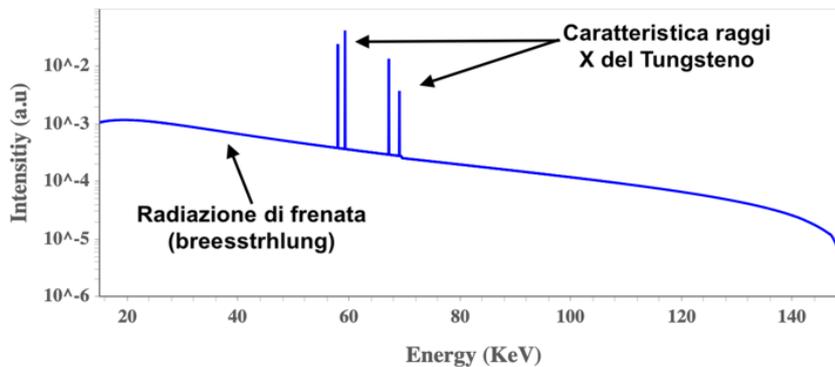


Figura 2.8: spettro del tubo a raggi X utilizzato applicando una differenza di potenziale di 150KeV

## 2.4 Protocollo di misura

Tutte le misure sono state effettuate tramite il software *Thorlabs*, acquisendo i dati tramite lo spettrometro della medesima marca; questi dati sono stati in seguito analizzati usando il linguaggio di programmazione *Python*.

Per misurare l'intensità della fotoluminescenza (PL), il campione è stato illuminato dal laser con frequenza di 100MHz, potenza di 1mW. La lunghezza d'onda di 375nm, a cui corrisponde un'energia di 3.30eV, è maggiore rispetto a quella del band-gap delle perovskiti MAPbBr<sub>3</sub> analizzate, permettendo una corretta eccitazione elettronica, fondamentale per ottenere l'effetto di fotoluminescenza.

Prima di procedere all'acquisizione dei dati, tutto il set-up è stato coperto con un telo nero per eliminare le interferenze con la luce esterna, in modo da poter svolgere le misure lungo l'intero arco della giornata e in giorni differenti, eliminando l'effetto della differente illuminazione ambientale. Prima di acquisire i dati è stato eseguito un *background correct* nel software *Thorlabs* per eliminare il rumore di fondo del sistema. Per il campione di controllo il tempo di acquisizione del segnale da parte della CCD nello spettrometro è stato impostato a 1.5s, mentre per il campione sottoposto ad irraggiamento 2.5s. Questi tempi di acquisizione degli spettri hanno permesso di ottenere un buon

rapporto segnale/rumore dello spettro di emissione, allo stesso tempo senza incorrere in una saturazione del segnale. Tutti i dati sono stati acquisiti eseguendo una media di 10 spettri acquisiti dallo spettrometro (processo che il software *Thorlabs* esegue tramite il comando *average*).

Data la sensibilità dell'intensità della fotoluminescenza al variare della posizione [10], per ogni misura si sono acquisiti gli spettri in 7 posizioni diverse del campione, variando la posizione in step di 10 $\mu$ m grazie al micromanipolatore montato nel setup.

Per ottenere un maggiore accordo tra le misure, sono stati utilizzati due cristalli cresciuti nella stessa soluzione, il campione 821 di controllo e l'822 sottoposto ad irraggiamento.

Quest'ultimo è stato irraggiato fino a raggiungere una dose di 200Gy, tramite step di 20Gy. Per irraggiare, il campione, posizionato sul portacampione removibile della PL, è stato posizionato a 9 cm dall'uscita del tubo a raggi X per un tempo di 277s.

Nell'ottica di un maggiore accordo tra le varie misure, il campione di controllo è stato estratto e rimesso nello stage dopo un tempo pari a quello necessario all'irraggiamento. Considerando questo tempo, più il tempo necessario al variare le posizioni e quello per acquisire i vari spettri, è emerso che tra misure a dosaggi diversi intercorrevano 10 minuti. Perciò nel campione irraggiato le varie misure sono mostrate in funzione della dose in Gy, a differenza del campione di controllo dove sono mostrate in funzione del tempo, intervallate di 10 minuti ciascuna.

Sono state effettuate le misurazioni del campione di controllo il giorno antecedente alle misure del cristallo irraggiato e, per entrambi, sono stati acquisiti nuovamente gli spettri PL dopo un giorno e dopo dieci giorni dalle misure effettuate sul campione irraggiato, per analizzare il comportamento del cristallo a breve e lungo termine a seguito di irradiazione.

## Capitolo 3 - Risultati e discussione

### 3.1 Risultati in preparazione

Il gruppo di ricerca di fisica dei semiconduttori dell'Università di Bologna sta attualmente studiando gli effetti della radiazione su monocristalli MAPbBr<sub>3</sub>. Nell'elaborato non si andrà a descrivere nel dettaglio questi lavori, ma si riporteranno alcuni risultati relativi a misure di assorbimento, eseguite tramite la spettroscopia di fotovoltaggio superficiale (SPV), e di spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) [2]. Questi risultati saranno utili per l'interpretazione dei risultati sperimentali relativi alle misure di fotoluminescenza sui cristalli MAPbBr<sub>3</sub>.

#### 3.1.1 Misure SPV

Le misure di SPV possono essere correlate a misure di spettroscopia di assorbimento, descritte nella sezione 1.3.1. Queste hanno mostrato un comportamento inusuale dei cristalli a seguito di irradiazione con raggi X (figura 3.1a) [2]. Il campione è stato sottoposto ad irradiazione tramite step di 40 Gy eseguiti con le medesime caratteristiche illustrate precedentemente. Nel campione non irradiato (indicato come 0 Gy) è ben visibile la convoluzione tra transizione relativa al bandgap e la transizione eccitonica con picco a 2.279 eV, come atteso per questi materiali. Appena il campione è sottoposto ad irradiazione, si osserva un drastico calo dell'intensità della transizione eccitonica, che permette di osservare chiaramente lo spigolo di assorbimento dovuto al bandgap del materiale, prima nascosto dalla transizione eccitonica. Contemporaneamente, compare un nuovo picco centrato ad un'energia di 2.23 eV, che accresce di intensità con l'aumentare della dose fino a superare in intensità la transizione banda-banda.

Ripetendo la misura il giorno successivo ("Recovery" in figura 3.1b), si osserva la scomparsa totale del nuovo picco introdotto dalla radiazione e un recupero quasi totale della forma dello spettro.

L'ipotesi è che il nuovo picco introdotto dalla radiazione sia anch'esso generato da eccitoni, ma con un'energia di legame superiore a quella presente negli eccitoni nel campione prima di essere irraggiato [2]. Dai lavori di Kulkarni et al. [7] e di Mariano et al. [11], è noto che la fotoluminescenza nel MAPbBr<sub>3</sub> è principalmente eccitonica. In questo lavoro di tesi si sono effettuate misure di PL su campioni del medesimo tipo per confermare questa ipotesi.

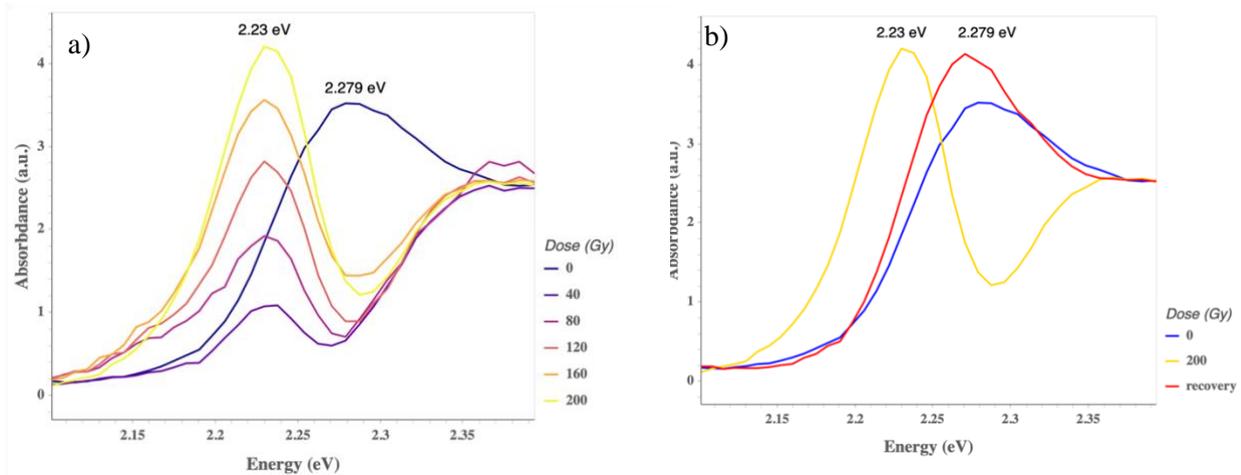


Figura 3.1: Spettro di assorbimento di un campione di MAPbBr<sub>3</sub>:  
 a) assorbimento al variare della dose,  
 b) assorbimento al valore iniziale (0Gy), finale (200Gy) e recovery.

### 3.1.2 Misure XPS

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X è una tecnica di spettroscopia fotoelettronica utilizzata per sondare le superfici dei materiali e che consente di riconoscere gli elementi chimici che compongono la superficie di un materiale.

Da misure di XPS in monocristalli MAPbBr<sub>3</sub> sottoposti ad irradiazione X effettuate da A. Kovtun e altri presso il CNR – ISOF di Bologna [2] , si è osservata una diminuzione di Bromo e un aumento di Ossigeno all’aumentare della dose depositata sul campione. Questo indica che, probabilmente, la radiazione X scalza atomi di Br dalla superficie e che O<sub>2</sub>, presente nell’aria, occupi le vacanze lasciate dal Bromo.

## 3.2 Misure di fotoluminescenza su monocristalli di MAPbBr<sub>3</sub>

### 3.2.1 Spettri di fotoluminescenza

Riprendiamo quanto detto in precedenza a proposito della visualizzazione dei dati: nel campione di controllo i dati sono stati riportati in base al tempo trascorso tra due misure nella stessa posizione (ovvero 10min), mentre nel campione irraggiato in base alla dose; per una maggiore comprensione si è scelto di plottare i dati utilizzando la medesima scala di colore.

Riportiamo in figura 3.2 l’intero spettro della PL a cui si è aggiunto offset, in modo da osservare la forma di ogni spettro. Nel campione di controllo (figura 3.2a) non si osservano variazioni nella forma, ma si ha un leggero calo nell’intensità del picco di fotoluminescenza. Nel campione irraggiato si osserva, invece, un calo dell’intensità del picco principale della PL all’aumentare della dose, oltre a un leggero shift nella posizione del picco ad energie più basse (red-shift).

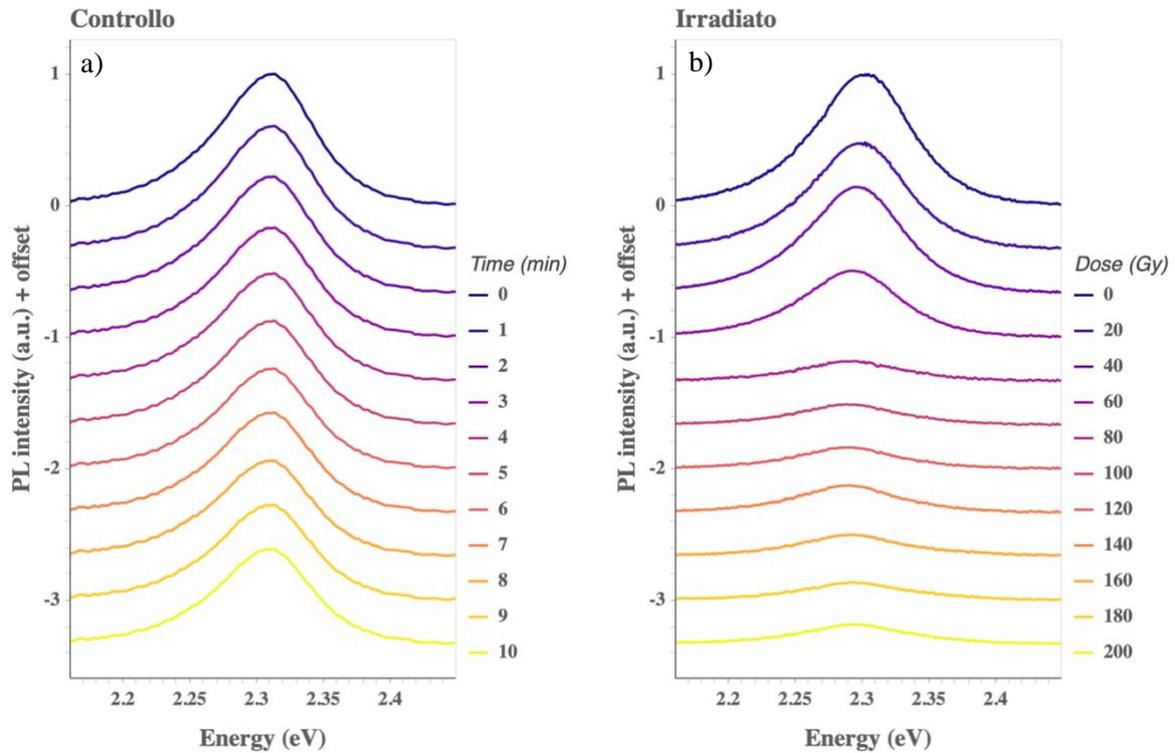


Figura 3.2: Intensità della fotoluminescenza, plottata con un offset:  
 a) Campione di controllo, b) Campione irradiato.

In figura 3.3 sono riportati gli spettri PL senza offset. Da questi grafici emergono soprattutto le considerazioni precedenti e, inoltre, è evidente un leggero calo nel tempo dell'intensità nel campione di controllo. (figura 3.3a).

Analizzando la parte centrale del picco del campione di controllo (figura 3.3c) non si osserva alcuno shift significativo. Mentre dalla parte centrale del picco principale del campione irradiato (figura 3.3d) è evidente il red-shift sottolineato precedentemente, che risulta essere di 15meV. Questo shift coincide con la differenza in energia di legame tra eccitoni liberi e localizzati riportata da Mariano et al. [11] (figura 1.9b).

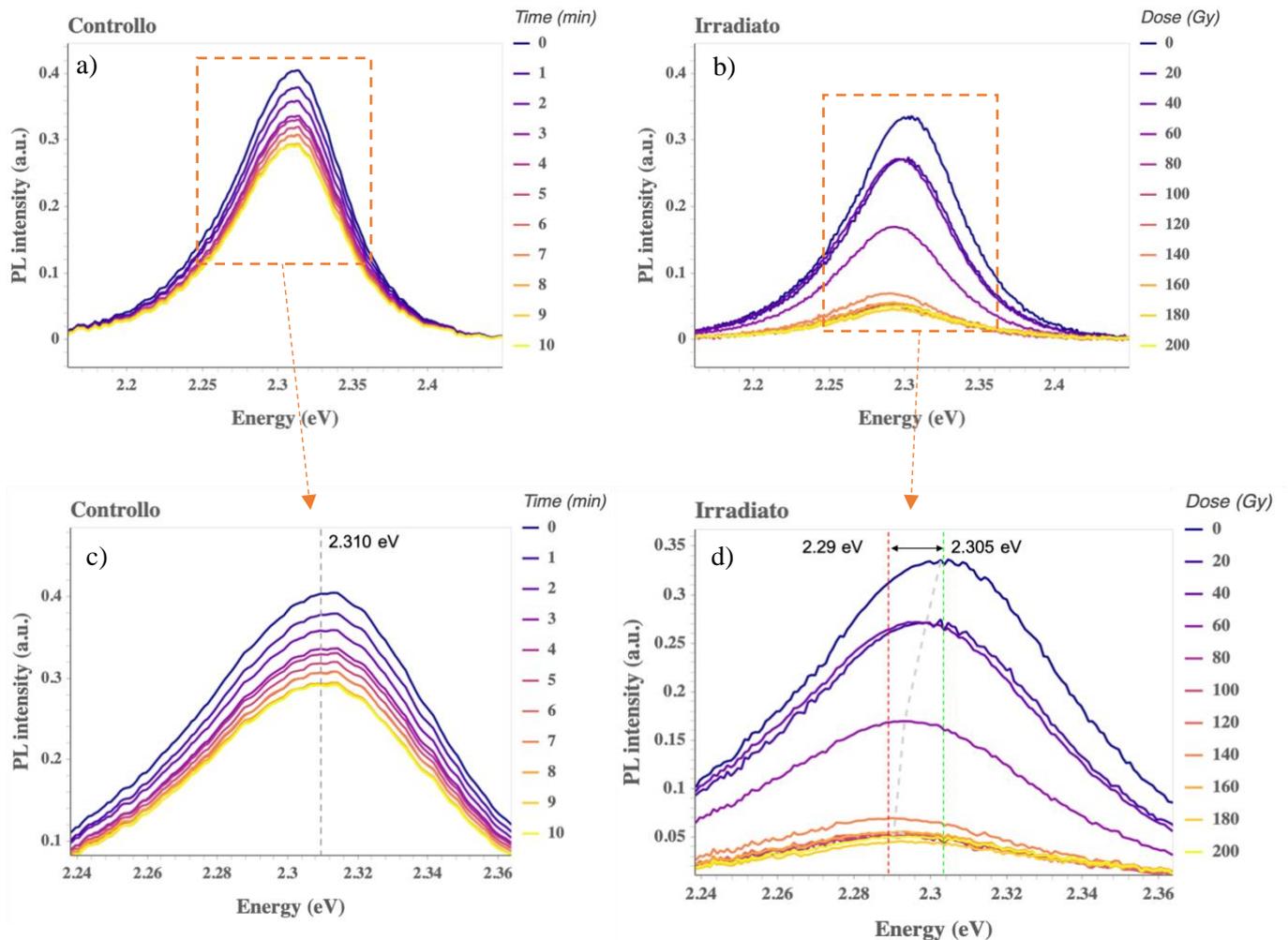


Figura 3.3: intensità della fotoluminescenza:

- a) Campione di controllo,
- b) Campione irradiato,
- c) Ingrandimento nel picco del campione di controllo, il picco rimane allo stesso valore di energia,
- d) Ingrandimento nel picco del campione irradiato, è possibile osservare chiaramente il red-shift del picco.

Per osservare le variazioni di forma, sono stati normalizzati i dati al massimo valore dell'intensità del picco iniziale (figura 3.4). Nel campione di controllo non si osserva alcuna variazione nella forma della campana (figura 3.4a). Nel campione sottoposto ad irradiazione (figura 3.4b) si osserva un'elevata rumorosità dei dati acquisiti a dosi elevate, dal momento che il valore dell'intensità è molto minore rispetto al controllo. Da questi dati è ancor più evidente il red-shift nella PL del campione irraggiato, infatti la forma della campana rimane stabile, mentre con l'aumentare della dose si ha uno spostamento ad energie inferiori.

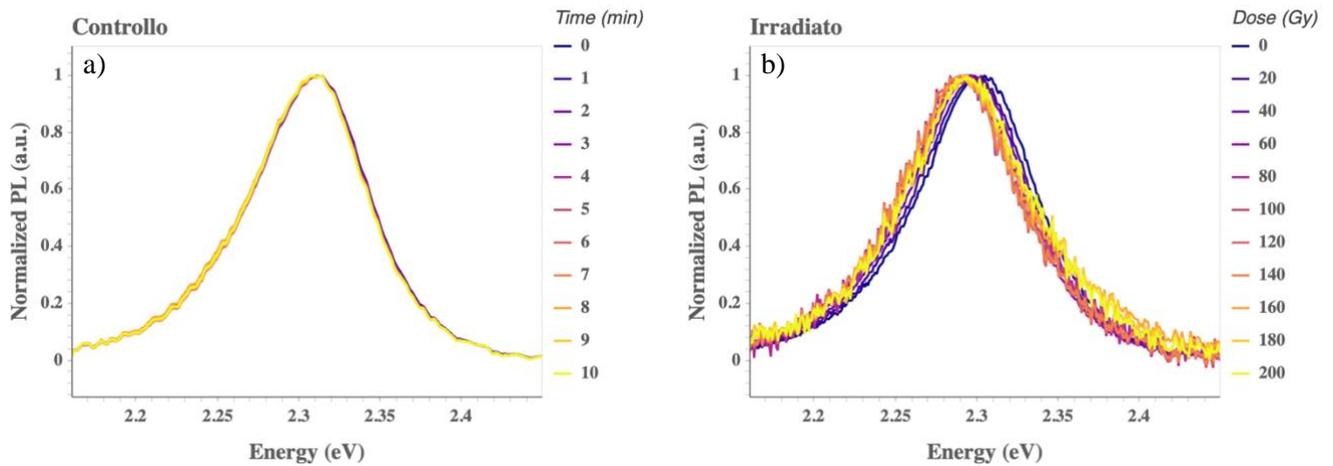


Figura 3.4: PL normalizzata al massimo del picco eccitonico:  
 a) Campione di controllo, b) Campione irradiato

### Misure di recovery

Il giorno seguente all'irradiazione sono state eseguite nuovamente le misure di fotoluminescenza, in modo da osservare gli effetti della radiazione sui cristalli dopo un intervallo di tempo maggiore. Nel tempo tra l'ultima misura di irraggiamento e la misura di recovery, il campione irradiato è stato mantenuto al buio all'interno di un essiccatore per mantenere un ambiente a bassa umidità. Per effettuare queste misure il setup è rimasto invariato, così da studiare la PL emessa nello stesso punto investigato durante l'irraggiamento e rendere possibile un confronto anche di intensità con i dati del giorno precedente.

Analizzando la fotoluminescenza del recovery, nel picco principale (figura 3.5), si osserva che la forma rimane la stessa ma si accentua il red-shift misurato il giorno precedente (arrivando ad uno shift di 25 meV). Si osserva, invece, un recupero dell'intensità del picco PL, comparabile al valore misurato a 0Gy.

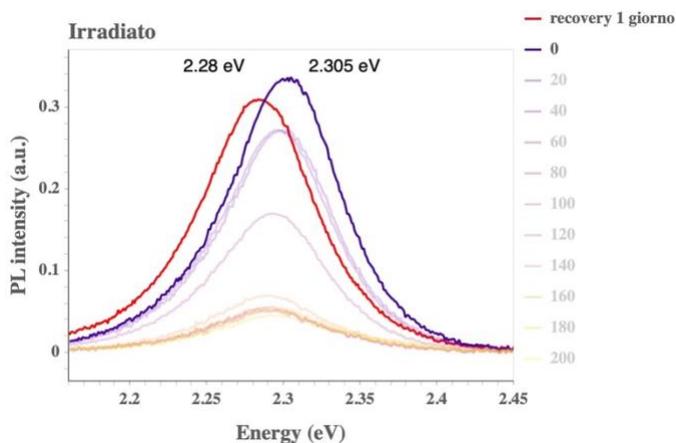


Figura 3.5: confronto dell'intensità della PL nel recovery del cristallo irradiato

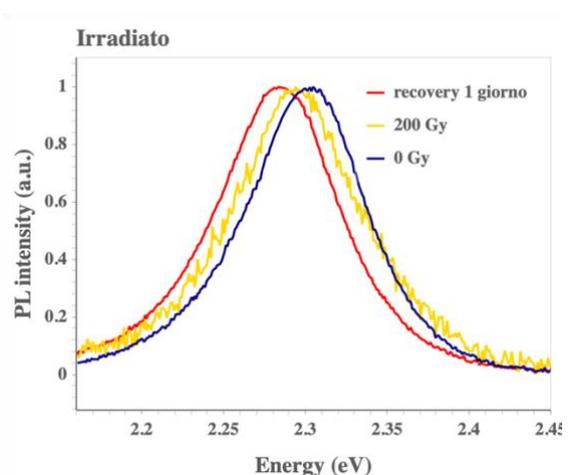


Figura 3.6: confronto della PL normalizzata con gli andamenti a 0Gy e 200Gy

Considerato questo comportamento del recovery dopo un giorno, si è deciso di eseguire una misura di recovery a lungo termine, eseguita 10 giorni dopo aver irradiato il campione (figura 3.7). Tuttavia,

durante questo periodo non è stato possibile lasciare il set up invariato e pertanto si è optato per un'analisi dei soli spettri normalizzati.

L'andamento del campione di controllo è pressoché lo stesso al variare del tempo, nonostante si osservi un leggero shift ad energie minori (circa 5meV). Nel recovery del campione irradiato il red-shift si osserva anche dopo 10 giorni. Analizzando meglio le forme nel campione irradiato, si nota un andamento coincidente dello shift ad energie minori dopo 1 giorno e 10 giorni (shiftato di circa 25 meV rispetto al valore a 0Gy), mentre ad energie maggiori si ha un discostamento. Le misure eseguite il giorno successivo mostrano uno shift rispetto all'andamento del campione prima di subire irradiazione quasi costante (circa 25meV), d'altro canto il recovery a dieci giorni nelle vicinanze del picco segue l'andamento del recovery a 1 giorno e in prossimità della coda si allinea all'andamento a 0 Gy.

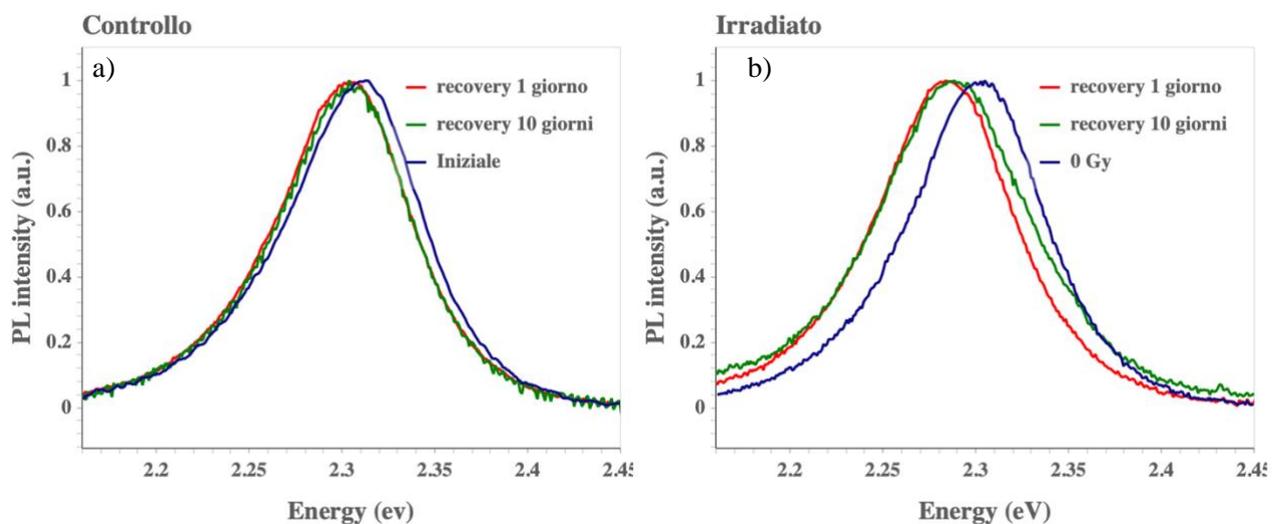


Figura 3.7: recovery nell'andamento della PL normalizzata a lungo termine:  
a) Campione di controllo, b) Campione irradiato.

### 3.2.2 Variazione dell'intensità della fotoluminescenza al variare della posizione

È noto che la fotoluminescenza su cristalli di  $\text{MAPbBr}_3$  [10] è altamente sensibile alla posizione in cui il laser incide sulla superficie del cristallo. Abbiamo osservato questo effetto anche durante le nostre misure: anche una minima variazione nella posizione di un componente del set-up comporta una variazione nell'intensità della PL. Avendo montato il campione e la fibra su un micromanipolatore che ne permetteva il movimento lungo una direzione (figura 2.1), abbiamo misurato la variazione dell'intensità nella direzione perpendicolare al fascio di laser incidente. Siamo partiti da una posizione iniziale (indicata con  $0 \mu\text{m}$ ) e abbiamo mosso il campione nei due versi lungo la stessa direzione. Si nota come nel campione di controllo vi sia un'ottima riproducibilità nella forma della curva di intensità in funzione della posizione per misure successive. Nel campione irradiato la riproducibilità diminuisce, probabilmente poiché in quel caso fra misure successive intercorreva anche lo step aggiuntivo dell'irraggiamento X. Da queste acquisizioni (figura 3.8) si osserva un picco d'intensità nella posizione  $0 \mu\text{m}$  (in particolare nel campione di controllo, nel recovery e a quasi tutti i dosaggi nel campione irradiato). Nell'analisi successiva abbiamo deciso di non considerare i dati relativi a questa posizione per motivazioni che sono elencate nel paragrafo

3.2.3. Per le analisi seguenti abbiamo considerato le posizioni evidenziate dal rettangolo verde (posizioni: -30, -20, -10, 10, 20, 30  $\mu\text{m}$ ), mentre per le analisi mostrate in precedenza e relative allo spettro della PL abbiamo scelto la posizione 10  $\mu\text{m}$  il cui valore è il più stabile (evidenziate con il rettangolo celeste in figura 3.9).

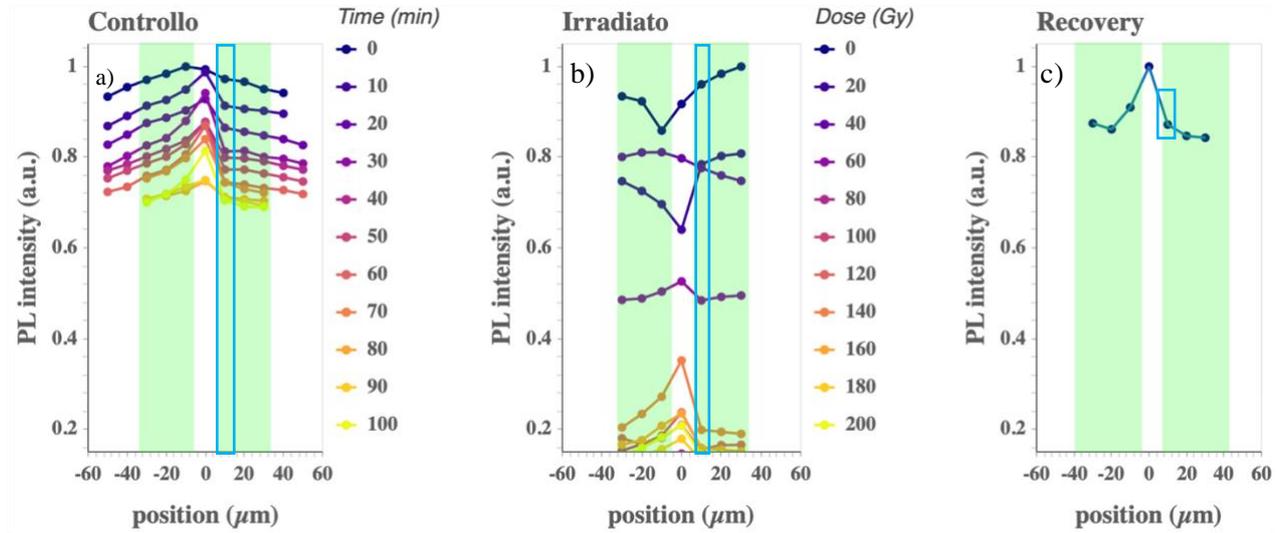


Figura 3.8: variazione dell'intensità della PL al variare della posizione:  
 a) Campione di controllo, b) Campione irradiato, c) recovery nel campione irradiato.

### 3.2.3 Integrale degli spettri di fotoluminescenza

Date le variazioni di forma ed intensità, come parametro indicativo di queste variazioni si scelto l'integrale dello spettro di fotoluminescenza. L'intervallo di integrazione scelto è stato tra 2.16 eV e 2.45 eV.

In figura 3.9 sono riportati, in funzione della dose o del tempo, i valori medi degli integrali calcolati nelle 6 diverse posizioni che sono stati normalizzati così da avere un valore pari ad 1 all'intensità iniziale. L'errore è calcolato tramite la deviazione standard dell'integrale nelle 6 diverse posizioni. Si può osservare un regolare calo dell'intensità nel campione di controllo fino ad arrivare ad un valore inferiore del 30% rispetto a quello iniziale. Questo calo può essere dovuto all'effetto fotobleaching (spiegato nel paragrafo 1.4.1), infatti, il campione per tutto l'intervallo di tempo in cui avvengono le misure rimane esposto all'aria - e quindi all'ossigeno - e durante l'acquisizione degli spettri è esposto alla luce laser, che è in grado di scatenare l'effetto di fotobleaching.

Nel campione irradiato si ha un brusco calo a partire da 40 Gy, fino a raggiungere un minimo ad 80 Gy, irradiando ulteriormente l'intensità rimane pressoché costante. L'intensità del recovery è compatibile con il valore iniziale.

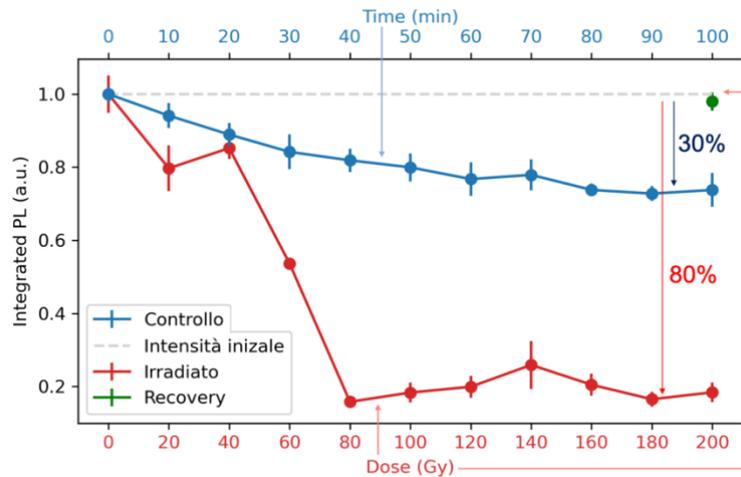


Figura 3.9: valori degli integrali, normalizzati al valore iniziale

#### Variation of intensity as a function of time

During the time necessary for irradiation X the laser is kept off, and then turned on again when the sample is once again placed in the initial position.

In the sample subjected to irradiation, as the dose increases, the following phenomenon is observed: as soon as the laser is turned on, the acquired spectrum shows a determined intensity, which in a time of 15-20 seconds drops to reach a stable value. In the data reported previously, the final values were used, the only ones for which the spectra were acquired. The values of the initial peak intensity ( $t=0$ ) were manually annotated and plotted in figure 3.10 (green line). It is observed that up to 100 Gy the values of the initial peak correspond to the final value. After exceeding this threshold, an increase in the intensity of the initial peak is observed, up to reaching a value notably higher than the minimum reached at 80 Gy (almost 4 times). The maximum intensity of the peak as soon as the laser is turned on reaches at 200 Gy, lower than the initial value of about 30%. Considering that even the control sample shows a 30% decrease in intensity (figure 3.9), it can be affirmed that there is a complete recovery in the intensity of the irradiated sample.

This rapid decrease in intensity observed in the irradiated sample can be due to an increase in the effect of photobleaching (explained in paragraph 1.4.1), which is reported in literature in perovskites quite frequently and which is due to the presence of oxygen. This hypothesis is confirmed by XPS measurements, which show a linear increase in the presence of oxygen with increasing dose [2]. Therefore, the higher concentration of oxygen present in the sample at high doses is activated by the laser, generating a more intense photobleaching effect and therefore visible also on the time scale of the second.

The manifestation of this effect is the reason why the data in the  $0_{\mu m}$  position (figure 3.8) were not considered in the analysis, in fact, the intensity obtained in this measurement can be not yet completely stabilized, being the first in the time series.

Given the nature of the acquisitions of these data, with times long enough to have a sufficiently high signal, it was not possible to acquire a photoluminescence spectrum before the manifestation of the photobleaching effect.

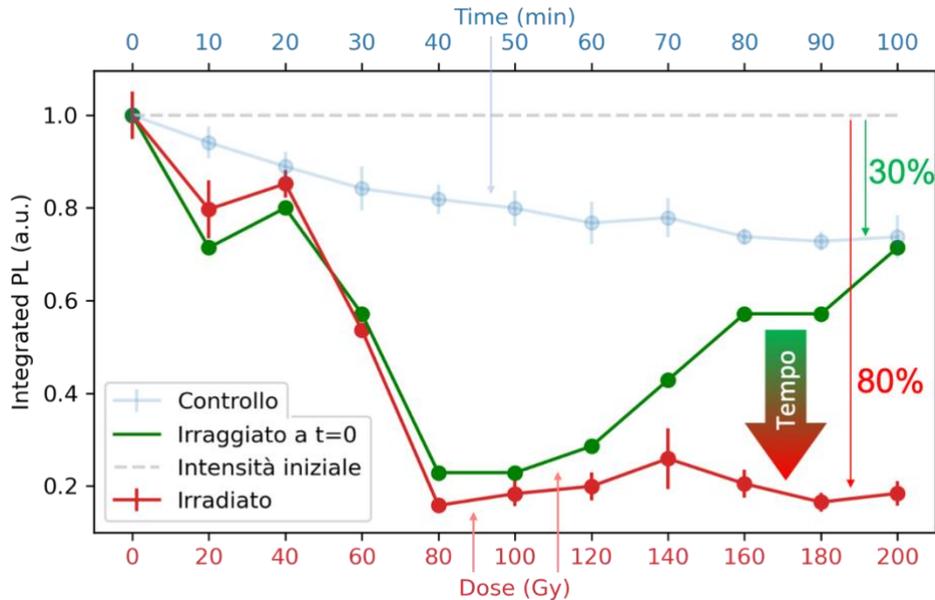


Figura 3.10: valori degli integrali confrontati con i valori appena si accende il laser

### 3.3 Confronto tra misure di fotoluminescenza e assorbimento

Considerando che le misure di assorbimento sono state eseguite su un campione diverso da quello analizzato per le misurazioni di PL, non è possibile confrontare direttamente i valori in energia, in quanto il bandgap in questi cristalli è soggetto ad ampie variazioni dipendenti dalle condizioni di crescita. Tuttavia, si possono trarre interessanti conclusioni dal confronto tra queste due tecniche. Il drastico calo dell'intensità della PL nel campione irraggiato è compatibile con la scomparsa del picco eccitonico a 0Gy misurato in assorbimento, essendo gli eccitoni la causa principale della PL in questi materiali.

- Con l'accrescere della dose si osserva un leggero red-shift nella PL del campione irraggiato (figura 3.3), compatibile con l'apparizione di una nuova componente all'interno dello spettro di luminescenza, centrata a energie minori. Questo fenomeno è in accordo con l'apparizione del nuovo picco di assorbimento, centrato anch'esso a energie minori rispetto al picco eccitonico iniziale.
- Il nuovo picco che appare con l'irraggiamento nelle misure di assorbimento (figura 3.1) si manifesta già alla prima dose di radiazione e cresce con l'aumentare dell'esposizione ai raggi X. Nelle misure di PL si osserva un andamento simile, in cui l'intensità prima decresce e successivamente aumenta, al netto dell'effetto di fotobleaching precedentemente descritto.
- Nelle misure di recovery della PL si osserva che il red-shift rimane presente (figure 3.5, 3.6 e 3.7 b), mentre nelle misure di assorbimento, dopo un giorno si misura una scomparsa di questa componente (3.1 b). Per meglio comprendere questo fenomeno sarà necessario eseguire nuove misure.

## Capitolo 4 - Conclusioni

Le perovskiti ibride a base di alogenuri organo-metallici (MHP) e i dispositivi optoelettronici basati su di esse come celle solari, LED, laser o rivelatori di radiazione hanno subito un enorme sviluppo negli ultimi anni. Le loro proprietà ottiche, come l'assorbimento e la fotoluminescenza (PL), giocano un ruolo importante nella comprensione della loro struttura elettronica e della presenza di difetti elettronici che possono influire negativamente sulle performance dei dispositivi finali [1].

In questo lavoro di tesi sono state eseguite misure di fotoluminescenza su singoli cristalli di  $\text{MAPbBr}_3$  a seguito di irradiazione con raggi X, in modo da studiare l'effetto della radiazione sulla loro struttura elettronica. In particolare, lo studio dei campioni era finalizzato ad analizzare il comportamento degli eccitoni, la principale sorgente di fotoluminescenza in questi materiali.

Analizzando gli spettri PL e confrontandoli con gli spettri di assorbimento acquisiti da mediante spettroscopia di fototensione [2] possiamo concludere quanto segue:

- Le analisi di PL mostrano un picco centrale a 2.30 eV nel campione non irraggiato, e la comparsa di un secondo picco ad energie inferiore di 15 meV nei campioni irraggiati. Da confronto con dati di letteratura si può identificare il primo come corrispondente ad eccitoni liberi, il secondo a eccitoni localizzati.
- Con l'accrescere della dose, nella PL si osserva un calo drastico dell'intensità del picco a 2.30 eV (free exciton) mentre aumenta il leggero red-shift (figura 3.3) compatibile con l'apparsa della nuova componente ad energie inferiori. Entrambe le osservazioni sono compatibili con quanto misurato tramite l'assorbimento, ovvero un calo del picco eccitonico presente a 0Gy e l'apparizione di un nuovo picco di assorbimento ad energie minori rispetto al picco principale.
- È altamente visibile l'effetto fotobleaching (spiegato nel paragrafo 1.4.1), che porta ad un calo dell'intensità nel controllo del 30% (figura 3.9). Questo effetto è maggiormente visibile a seguito di irradiazione (figura 3.10) ed è compatibile con le misurazioni di XPS eseguite su cristalli del medesimo materiale.

Considerando le misure prima del manifestarsi di questo effetto si ha un recupero quasi totale nell'intensità della PL a 2.30eV.

- Al netto di quest'effetto, nelle misure di PL si ha prima un calo dell'integrale del picco e poi un aumento (figura 3.10). L' Andamento osservato è compatibile con le misure di assorbimento (figura 3.1) in cui il picco si manifesta già alla prima dose e cresce con l'aumentare dell'esposizione ai raggi X.
- Le misure eseguite nei giorni successivi all'irradiazione mostrano un recupero in intensità totale, ma il red-shift rimane presente.

I dati risultanti dagli spettri di PL hanno fornito informazioni in accordo con le misure di assorbimento eseguite per un lavoro in preparazione [2], rivelandosi uno strumento efficace per analizzare e comprendere le proprietà elettroniche di questi materiali.

Tramite ulteriori analisi sarà possibile avere un quadro ancora più completo dell'effetto della radiazione X sulle proprietà optoelettroniche del  $\text{MAPbBr}_3$ .

## Bibliografia

- [1] K. Schötz *et al.*, «Double peak emission in lead halide perovskites by self-absorption», *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, n. 7, pagg. 2289–2300, 2020, doi: 10.1039/C9TC06251C.
- [2] G. Armaroli *et al.*, «Effects of X-ray radiation on MAPbBr<sub>3</sub> single crystals», *in preparation for Adv. Mat.*
- [3] G. Tallarita, «analisi delle proprietà di trasporto della perovskite c h<sub>3</sub>n h<sub>3</sub>pb i<sub>3</sub> attraverso un dispositivo fet», pag. 78, 2015.
- [4] Y. Zhou, J. Chen, O. M. Bakr, e H.-T. Sun, «Metal-Doped Lead Halide Perovskites: Synthesis, Properties, and Optoelectronic Applications», *Chem. Mater.*, vol. 30, n. 19, pagg. 6589–6613, ott. 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b02989.
- [5] B. Murali, H. K. Kolli, J. Yin, R. Ketavath, O. M. Bakr, e O. F. Mohammed, «Single Crystals: The Next Big Wave of Perovskite Optoelectronics», *ACS Mater. Lett.*, vol. 2, n. 2, pagg. 184–214, feb. 2020, doi: 10.1021/acsmaterialslett.9b00290.
- [6] D.-N. Jeong, J.-M. Yang, e N.-G. Park, «Roadmap on halide perovskite and related devices», *Nanotechnology*, vol. 31, n. 15, pag. 152001, apr. 2020, doi: 10.1088/1361-6528/ab59ed.
- [7] S. A. Kulkarni, T. Baikie, P. P. Boix, N. Yantara, N. Mathews, e S. Mhaisalkar, «Band-gap tuning of lead halide perovskites using a sequential deposition process», *J Mater Chem A*, vol. 2, n. 24, pagg. 9221–9225, 2014, doi: 10.1039/C4TA00435C.
- [8] M. Grundmann, *The Physics of Semiconductors: An Introduction Including Nanophysics and Applications*. Cham: Springer International Publishing, 2016.
- [9] N.ChM Wolfe, G.E.HolonyakJr, e Stilmann, «Physical Properties of Semiconductors», *Prentice Hall, Englewood Cliffs*, 1989.
- [10] B. Wenger, P. K. Nayak, X. Wen, S. V. Kesava, N. K. Noel, e H. J. Snaith, «Consolidation of the optoelectronic properties of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> perovskite single crystals», *Nat. Commun.*, vol. 8, n. 1, pag. 590, dic. 2017, doi: 10.1038/s41467-017-00567-8.
- [11] F. Mariano *et al.*, «The enhancement of excitonic emission crossing Saha equilibrium in trap passivated CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> perovskite», *Commun. Phys.*, vol. 3, n. 1, pag. 41, dic. 2020, doi: 10.1038/s42005-020-0309-3.
- [12] N. Aristidou *et al.*, «Fast oxygen diffusion and iodide defects mediate oxygen-induced degradation of perovskite solar cells», *Nat. Commun.*, vol. 8, n. 1, pag. 15218, ago. 2017, doi: 10.1038/ncomms15218.
- [13] Jacques I. Pankove, *Optical process in semiconductors*. Dover, 1971.