

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

Spettroscopia di fotocorrente su perovskiti ibride in diverse condizioni ambientali

Relatore:
Prof. Daniela Cavalcoli

Presentata da:
Daniela Mangano

Correlatori:
Dott. Giovanni Armaroli
Dott. Pierpaolo Vecchi

Abstract

Le perovskiti ibride ad alogenuri costituiscono una classe di materiali con proprietà elettroniche e bassi costi di fabbricazione tali da renderle ottime candidate per applicazioni quali la produzione di celle solari, detector, LED e laser. L'impiego pratico delle perovskiti tuttavia è limitato: i dispositivi basati su questi materiali sono instabili a causa della spiccata reattività con l'ambiente esterno, come umidità e ossigeno. Nelle perovskiti inoltre la conduzione non è solo elettronica, ma anche ionica, caratteristica che contribuisce alla rapida degradazione dei materiali.

In questa tesi si vuole studiare il contributo del trasporto ionico ed elettronico alla corrente nella perovskite MAPbBr_3 (tribromuro di metilammonio piombo) e la reattività di tale materiale con l'ambiente. A tal proposito si usa la tecnica Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy (IMPS), che consiste nel misurare la fotocorrente prodotta da un dispositivo optoelettronico in funzione della frequenza di modulazione di una sorgente luminosa, quale LED o laser. Si ripetono le misure IMPS in aria, vuoto e argon, per studiare l'impatto dell'atmosfera sulla risposta del campione. Con un apposito software si esegue il fit dei dati sperimentali e si estrapolano i tempi caratteristici dei portatori di carica: si ottengono valori dell'ordine del μs per elettroni e lacune, del s per gli ioni mobili. Si confronta quindi il comportamento del campione nelle varie atmosfere. Si evince come in aria sia presente un maggior numero di specie ioniche che migrano nel materiale rispetto ad atmosfere controllate come il vuoto e l'argon. Tali specie sono associate a ioni mobili che si formano in seguito all'interazione del materiale con molecole di ossigeno e acqua presenti nell'ambiente.

Indice

Introduzione	4
1 Proprietà e applicazioni	5
1.1 Struttura cristallina	5
1.2 Proprietà: trasporto ionico, assorbimento, fotoluminescenza, instabilità	6
1.2.1 Trasporto ionico	6
1.2.2 Proprietà ottiche: assorbimento	7
1.2.3 Proprietà ottiche: fotoluminescenza e tuning del band gap	8
1.2.4 Degradazione dovuta alle condizioni ambientali	8
1.3 Applicazioni	10
1.3.1 Celle solari	10
1.3.2 LED e Laser	11
1.3.3 Detector di raggi X	11
1.3.4 Impatto ambientale	13
2 Materiali e metodi utilizzati	14
2.1 Tecnica Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy (IMPS)	14
2.2 DTA: Distribution Time Admittance	15
2.3 Fabbricazione del dispositivo	16
2.3.1 Crescita dei cristalli: Inverse Temperature Crystallization (ITC)	16
2.3.2 Contatti	17
2.4 Setup sperimentale	17
3 Analisi dati e risultati	21
3.1 Corrente fotoprodotta	21
3.2 Spettri IMPS	22
3.3 Distribution Time Admittance	25
3.3.1 Tempi caratteristici	28
3.4 Interpretazione dei risultati	30
Conclusioni	31
A Il funzionamento del software di fit	34

Introduzione

Le perovskiti organo-metalliche (ABX_3) negli ultimi anni si sono dimostrate materiali con proprietà optoelettroniche promettenti, tra cui un alto coefficiente di assorbimento, buona efficienza di fotoluminescenza e ottime proprietà di trasporto tra cui elevati tempi di vita dei portatori di carica, lunghezza di diffusione e mobilità. Tali proprietà, unitamente ai bassi costi di produzione, le rendono materiali adatti a varie applicazioni, come la costruzione di LED, laser, fotorivelatori e celle solari.

Le perovskiti tuttavia mostrano anche alcune criticità: sono materiali instabili, che si degradano con relativa facilità; sono infatti sensibili alla luce, all'ossigeno e all'umidità. In questo lavoro di tesi si usa la tecnica IMPS per studiare il comportamento di un campione di $MAPbBr_3$ sottoposto alla luce di un LED blu, con lunghezza d'onda 470 nm. La radiazione incidente ha intensità costante di 30 mW/cm^2 , a cui è sovrapposta una modulazione del 10%, cioè 3 mW/cm^2 ; la frequenza della modulazione varia tra i 250 kHz e i 100 mHz.

Per comprendere come le componenti ionica ed elettronica contribuiscono alla fotocorrente nel cristallo di $MAPbBr_3$ si usa la tecnica Distribution Time Admittance (DTA). L'ammettenza del cristallo è modellizzata con una serie infinita di circuiti RC; l'analisi dati si basa su questa ipotesi. Per estrapolare i tempi caratteristici τ è necessario usare un apposito software, che fornisce i pesi relativi $h(\tau)$ dei vari circuiti che compongono il sistema ed esegue il fit dei dati sperimentali.

In questo elaborato si descrive nel primo capitolo la struttura cristallina delle perovskiti alogenure e si presentano le principali proprietà optoelettroniche e le applicazioni di questa classe di materiali, alla quale $MAPbBr_3$ appartiene. Si descrive poi la teoria alla base delle tecniche IMPS e DTA, necessaria per comprendere lo svolgimento dell'esperimento e l'interpretazione dell'analisi dati.

Nel secondo capitolo si descrive la tecnica usata per la crescita dei cristalli (Inverse Temperature Crystallization, ITC), l'apparato sperimentale e l'acquisizione dati.

Il terzo capitolo riassume l'analisi dati e presenta i risultati più importanti, quali gli spettri IMPS, i tempi caratteristici ottenuti e il differente comportamento che il campione assume nelle tre atmosfere studiate, aria, vuoto e argon.

Capitolo 1

Proprietà e applicazioni

1.1 Struttura cristallina

La formula chimica generale delle perovskiti organo-metalliche è ABX_3 , dove A è un catione organico e B è un catione metallico (tipicamente Pb o Sn), X un anione (tipicamente un alogeno); nel caso di perovskiti alogenure X può essere un atomo di cloro, bromo o iodio. Il cristallo studiato in questa tesi ha formula $MAPbBr_3$, dove MA è lo ione metilammonio $CH_3NH_3^+$.

Nel reticolo cristallino i cationi A e B sono circondati da 12 e 6 anioni X rispettivamente. Il catione A è al centro di una struttura cubottaedrica, con X nei vertici; B invece è circondato da anioni X disposti ad ottaedro. Lo schema del reticolo è riportato in Fig. 1.1.

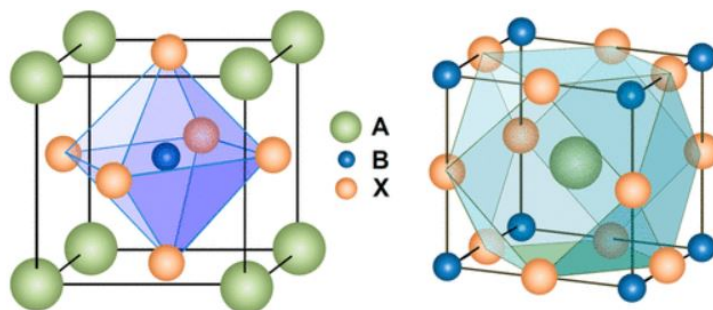


Figura 1.1: Reticolo cristallino della perovskite. A sinistra è evidenziata la struttura ottaedrica di BX_6 , a destra quella cubottaedrica di AX_{12} . Fonte:[1]

Questi materiali sono semiconduttori con energy gap che può andare dall'infrarosso fino all'UV, a seconda della composizione chimica. In particolare, le bande energetiche sono determinate principalmente dall'ottaedro inorganico BX_6 ; il catione organico apporta soltanto lievi modifiche a tale struttura [2]. Il fatto che la formula base contenga una parte organica e una inorganica è responsabile delle proprietà fisico-chimiche del materiale, che presenta caratteristiche tipiche sia dei semiconduttori organici, quali semplicità del processo di crescita e trasporto ionico, sia dei semiconduttori inorganici, quali elevata mobilità e lunghezza di diffusione.

1.2 Proprietà: trasporto ionico, assorbimento, fotoluminescenza, instabilità

1.2.1 Trasporto ionico

Nelle perovskiti si assiste al fenomeno del trasporto ionico: gli ioni non sono fissi ai vertici del reticolo cristallino, ma se viene loro fornita sufficiente energia possono spostarsi da un sito reticolare all'altro. Sono stati condotti vari studi a riguardo; a titolo di esempio si cita il lavoro di Futscher et al. [3]. È stato studiato il MAPbI₃ ed è stato dimostrato che a temperatura ambiente sia i cationi MA⁺ sia gli anioni I⁻ migrano, a causa della presenza di difetti nel reticolo cristallino, come vacanze, interstizi e sostituzione di antisito. Le energie di attivazione calcolate per la migrazione di I⁻, MA⁺ e Pb²⁺ sono risultate in accordo con quelle previste, rispettivamente di 0.08÷0.58 eV, 0.46÷1.12 eV, 0.80÷2.31 eV.

Lo studio ha dimostrato inoltre che nei cristalli di MAPbI₃ la concentrazione degli ioni mobili MA⁺ è di un ordine di grandezza maggiore degli ioni I⁻ e che il coefficiente di diffusione di MA⁺ è tre ordini di grandezza maggiore di quello di I⁻ (rispettivamente 10⁻⁹ e 10⁻¹² cm²s⁻¹).

Per stabilire quanto facilmente uno ione migra è necessario introdurre il tasso di migrazione r_m , che è legato all'energia di attivazione E_A (che dipende dalla struttura cristallina del materiale, dal raggio e dalla carica degli ioni) [4].

$$r_m \propto e^{\frac{-E_A}{k_B T}} \quad (1.1)$$

In generale gli ioni migrano più velocemente in cristalli in cui i siti disponibili sono numerosi e grandi, gli ioni di dimensione ridotta e con carica piccola, la distanza di salto degli ioni breve. In Fig. 1.2 è mostrata la migrazione degli ioni mobili di MAPbI₃ nei siti disponibili.

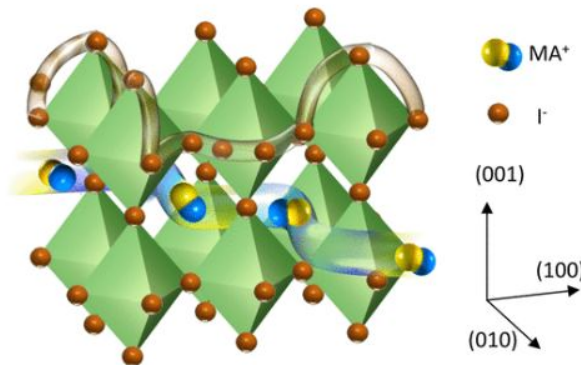


Figura 1.2: Cammino di migrazione degli ioni iodio e metilammonio nel cristallo di MAPbI₃. Lo iodio migra da un vertice all'altro dell'ottaedro PbI₆, con al centro un atomo di piombo; MA⁺ si sposta sul piano del reticolo descritto dagli assi coordinati (100) e (010). Lo ione Pb₂⁺ migra lungo la diagonale della cella unitaria, in direzione (110). Le energie di attivazione richieste per la migrazione delle specie ioniche sono 0.58 eV per I⁻, 0.84 eV per MA⁺, 2.31 eV per Pb²⁺. Fonte:[4]

Uno dei motivi per cui è necessario comprendere i meccanismi di trasporto ionico è che questo fenomeno è una delle cause dell'instabilità delle perovskiti e della degradazione dei

dispositivi che le contengono. Si pensa infatti che proprio lo spostamento di ioni MA^+ e I^- contribuisca all'isteresi della fotocorrente delle celle solari costruite con $MAPbI_3$, che provoca difficoltà in un'accurata caratterizzazione dell'efficienza dei dispositivi[3].

1.2.2 Proprietà ottiche: assorbimento

Le perovskiti hanno svariate proprietà che le rendono materiali adatti per la costruzione di celle solari e detector di radiazione ionizzante: in opportuni range di lunghezze d'onda sono materiali otticamente densi, con un elevato coefficiente di assorbimento della luce. L'intensità incidente I_0 cala esponenzialmente in funzione della distanza x percorsa all'interno del materiale. Vale che:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (1.2)$$

dove α è il coefficiente di assorbimento, che dipende dalla lunghezza d'onda della radiazione incidente.

Il coefficiente α è legato alla lunghezza di penetrazione dei fotoni; un elevato valore di tale coefficiente indica che il materiale è molto efficiente come assorbitore. Le perovskiti ibride, se sintetizzate opportunamente, possono avere un coefficiente di assorbimento e uno spettro di fotoemissione nella luce UV, visibile e del Near Infrared. Rispetto ai film sottili, i singoli cristalli hanno un maggiore coefficiente di assorbimento [5].

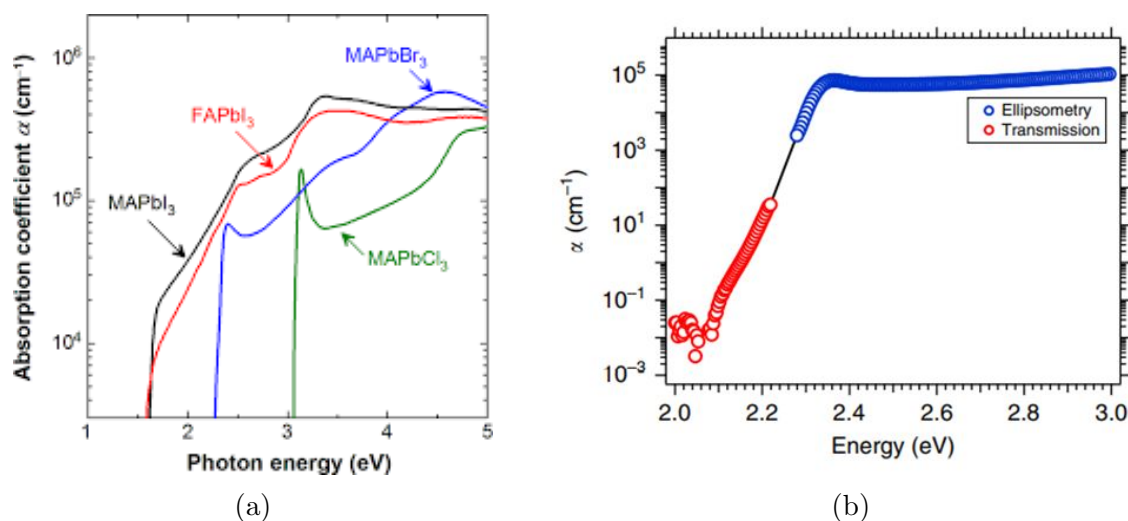


Figura 1.3: (a) Andamento del coefficiente di assorbimento di cristalli singoli di $MAPbCl_3$, $MAPbBr_3$, $FAPbI_3$, e $MAPbI_3$ in funzione dell'energia del fotone incidente. Fonte:[6]. (b) Coefficiente di assorbimento di $MAPbBr_3$ ottenuto dalla combinazione dei dati relativi alla trasmissione (rosso) e all'ellissometria (blu) Fonte:[7].

In Fig. 1.3 si mostra l'andamento del coefficiente di assorbimento; se il fotone incidente è minore del band gap, il materiale è trasparente, cioè la radiazione lo attraversa e α tende a zero. Se invece il fotone incidente ha un'energia almeno uguale al band gap il materiale assorbe la radiazione; in tale regione si stima un valore del coefficiente α di $10^4 - 10^5 cm^{-1}$.

1.2.3 Proprietà ottiche: fotoluminescenza e tuning del band gap

La fotoluminescenza è stata osservata sia in perovskiti pure sia con composizione mista; l'efficienza dipende dall'intensità della stimolazione incidente. A basse intensità di eccitazione il trapping delle cariche fotogenerate ostacola la ricombinazione di elettroni e lacune, riducendo la luminescenza. All'aumentare dell'intensità, invece, domina la ricombinazione radiativa di elettroni e lacune. In questo regime (l'emissione spontanea è innescata a soli $10 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) si raggiunge un'alta efficienza di fotoluminescenza: fino al 70% per $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, e 17-30% per MAPbI_3 [8].

Una delle caratteristiche che rende le perovskiti ibride materiali adatti alla costruzione di LED e laser è la facilità con cui si può regolare il bandgap. Basta infatti modificare l'alogeno per ottenere lunghezze d'onda in tutto il range dello spettro del visibile, in Fig. 1.4 è riportato un esempio.

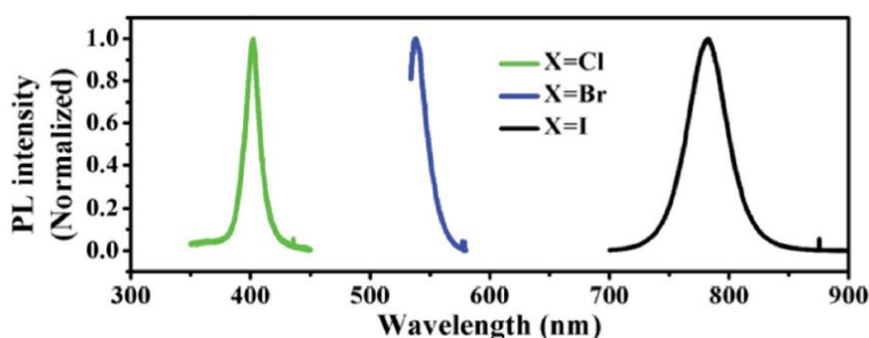


Figura 1.4: Fotoluminescenza di MAPbCl_3 , MAPbBr_3 , e MAPbI_3 : la radiazione emessa è piccata a 402, 537, e 784 nm, rispettivamente. Fonte:[5]

Le bande di valenza e di conduzione delle perovskiti sono determinate dall'ottaedro inorganico BX_6 . La banda di valenza è formata da orbitali ibridizzati 6s del piombo e p dell'alogeno; la banda di conduzione è formata principalmente dagli orbitali 6p del Pb, con un minore contributo degli orbitali s dell'alogeno. Il catione organico non influisce direttamente su queste bande, ma regola il band gap modificando la lunghezza del legame piombo-alogeno. Lo spettro emesso, di conseguenza, è meno sensibile alla sostituzione del catione organico rispetto all'anione alogeno [8].

1.2.4 Degradazione dovuta alle condizioni ambientali

Le perovskiti basate su $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ sono soggette ad una rapida degradazione se esposte a luce e ossigeno, nonché umidità, alte temperature e radiazione UV.

Per quanto riguarda l'ossigeno, questo si lega alla perovskite e innesca una serie di reazioni che conducono alla degradazione del materiale, che sono riportate schematicamente in Fig. 1.5.

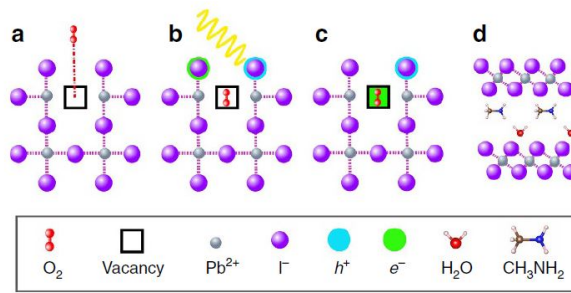


Figura 1.5: Le reazioni che portano alla degradazione della perovskite: (a) L'ossigeno diffonde ed è incorporato nel reticolo cristallino, (b) fotoeccitazione di CH₃NH₃PbI₃ e creazione di coppie elettrone-lacuna, (c) formazione di superossido O₂⁻, (d) O₂⁻ strappa un protone dal catione metilammonio; ne segue la degradazione a PbI₂, H₂O, I₂ e CH₃NH₂. Fonte:[9].

Un'accurata indagine sull'effetto dell'esposizione di un singolo cristallo di MAPbBr₃ a raggi X, N₂, O₂ e H₂O è stata condotta da Wang et al. [10]. È stata studiata la struttura elettronica e la composizione chimica durante l'esposizione alla radiazione, con la tecnica HR-XPS (high-resolution X-ray photoelectron Spectroscopy). In Fig. 1.6 sono mostrati graficamente alcuni dei risultati dello studio.

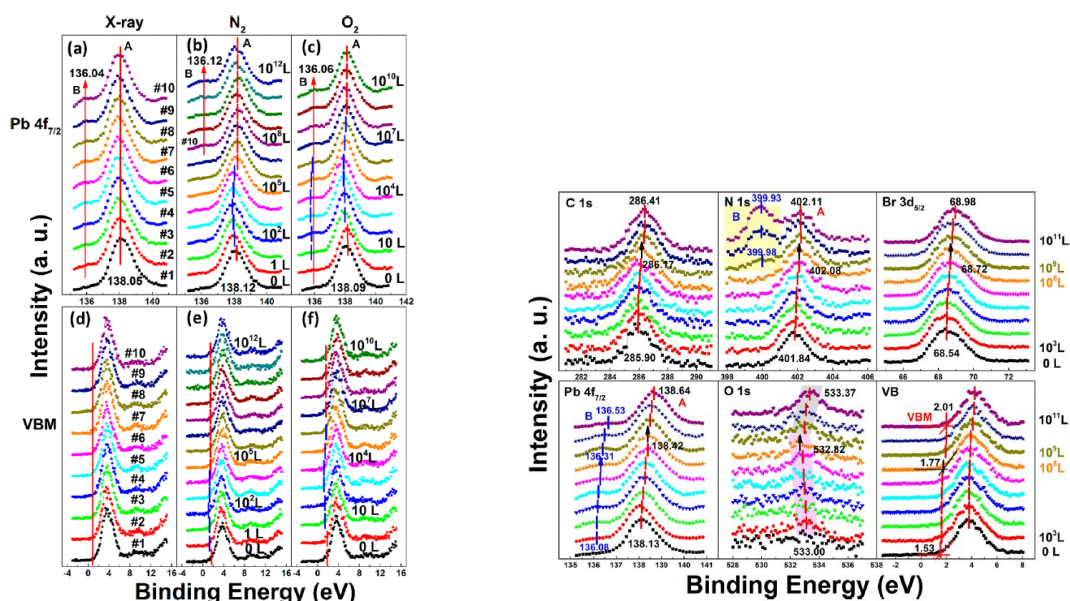


Figura 1.6: A sinistra: andamento del livello 4f_{7/2} del piombo durante l'esposizione a (a) raggi X, (b) N₂, (c) O₂. Andamento del massimo della banda di valenza (VBM) durante l'esposizione a (d) raggi X, (e) N₂, (f) O₂. Il campione è stato analizzato con scan ripetuti di raggi X in ogni condizione ambientale. A destra: esposizione del campione a H₂O, andamento dei livelli energetici dei diversi elementi. Fonte:[10]

L'azoto agisce sul cristallo come un dopante di tipo p: viene assorbito sulla superficie e provoca lo spostamento dei picchi (in blu in figura). L'azoto tuttavia non si lega stabilmente alla perovskite, bensì rilascia in breve la superficie del cristallo (lo shift dei picchi comincia ad una pressione di 10² L e cessa a 10⁵ L). In atmosfera di N₂ il picco secondario dovuto al piombo appare soltanto dopo il decimo scan. La reazione di degradazione è la stessa, ma questa volta il processo è stato ritardato dalla presenza di azoto: l'azoto in questo modo protegge la superficie del cristallo.

Se il campione è esposto all'ossigeno si osserva la degradazione già a partire del primo scan.

Quando il materiale è posto in un'atmosfera molto umida si registrano shift nei livelli energetici di O, Pb, Br, N, C, il che indica che l'umidità contribuisce alla degradazione della perovskite, innescando una serie di reazioni che liberano diversi composti, tra cui molecole di O_2 e NH_3 .

1.3 Applicazioni

1.3.1 Celle solari

Le perovskiti ibride hanno un notevole potenziale nel campo fotovoltaico [11]. Nelle celle ad eterogiunzione planare uno strato di perovskite (intrinsec layer, i) è posto tra uno strato di tipo n (TiO_2 compatto) e uno di tipo p (tipicamente Spiro-OMeTAD, formula chimica $C_{81}H_{68}N_4O_8$). Un inconveniente di questa struttura n-i-p è che le curve IV mostrano una marcata isteresi (dovuta ai difetti elettronici unitamente alla mobilità ionica).

Per ridurre questa isteresi, si utilizza un sottile strato (circa 150 nm) di TiO_2 mesoporoso, che favorisce lo spostamento delle cariche, permette il riempimento delle trappole e impedisce l'accumulo di ioni negativi.

Un modo alternativo di ridurre l'isteresi è sostituire lo strato di TiO_2 compatto con un materiale organico di tipo n e includere uno strato organico di tipo p, realizzando in questo modo una cella invertita p-i-n. Le celle che usano fullerene negli strati organici di tipo n hanno un'isteresi trascurabile.

In Fig. 1.7 sono mostrate le tre architetture appena descritte.

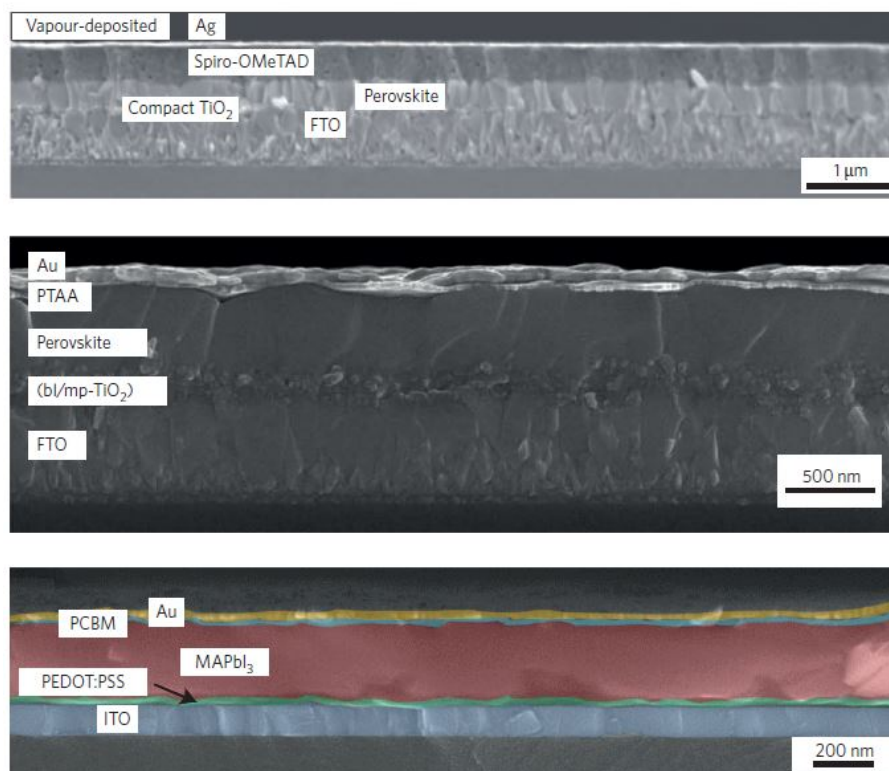


Figura 1.7: Vari tipi di celle solari, visti in sezione. In alto: struttura planare a eterogiunzione n-i-p; al centro: cella con strato di TiO_2 mesoporoso; in basso: architettura invertita (i colori sono falsati). Fonte: [11].

1.3.2 LED e Laser

Le perovskiti sono materiali ideali per la fabbricazione di LED, data la loro alta efficienza di fotoluminescenza.

I LED fabbricati con film sottili di perovskite metalliche contenente elementi alogeni (ad esempio $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ o $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$) mostrano una spiccata fotoluminescenza anche a temperatura ambiente; lo spettro di luce emessa dipende dalla composizione della perovskite. Recentemente è stata raggiunta un'efficienza dell' 8.53% con LED basati su MAPbBr_3 [11].

Questi materiali, per l'elevata efficienza di fotoluminescenza e per il fatto che lo spettro emesso è piccato su precise lunghezze d'onda, offrono anche la possibilità di costruire laser. Laser realizzati con nanofili di singoli cristalli mostrano una PLQE (photoluminescence quantum efficiency) vicina al 100% [11], con la possibilità di regolare la lunghezza d'onda emessa (Fig. 1.8).

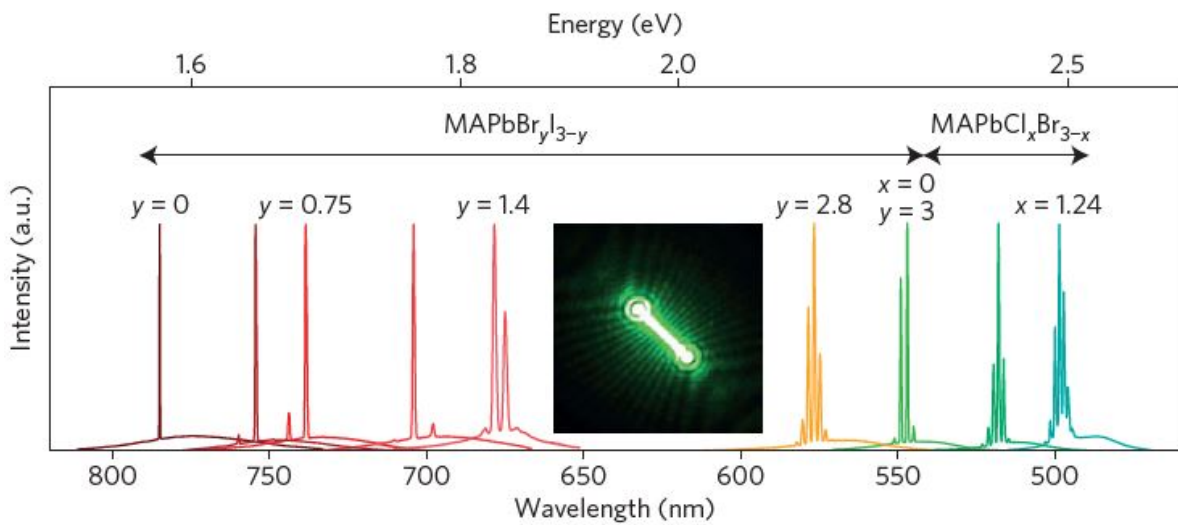


Figura 1.8: Laser realizzato a partire da nanofili di singolo cristallo di perovskiti alogenure. La lunghezza d'onda dipende dalla composizione chimica scelta. Fonte:[11]

1.3.3 Detector di raggi X

I rivelatori di raggi X funzionano secondo due possibili modalità: diretta (si ha la conversione del fotone X direttamente in cariche elettriche) e indiretta (il fotone X è prima convertito in luce visibile da uno scintillatore e poi in segnale elettrico da un fotodiodo). I materiali tradizionalmente usati nel metodo diretto sono selenio amorfo (a-Se) e tellurio di cadmio e zinco (CZT: CdZnTe). Per quanto riguarda il metodo indiretto, uno dei materiali scintillatori più utilizzati è lo ioduro di cesio drogato con tallio.

La perovskite, poichè contiene elementi con elevato numero atomico, è un buon candidato come materiale per la costruzione di rivelatori. Per fabbricare tali dispositivi è necessario usare materiali con un elevato coefficiente di attenuazione α , che quantifica l'assorbimento della radiazione incidente. Questo coefficiente dipende dal numero atomico Z secondo una relazione del tipo

$$\alpha \propto \frac{Z^4}{E^3} \quad (1.3)$$

dove E è l'energia del fotone incidente. In confronto al selenio e al CZT tradizionalmente usati, elementi come Pb ($Z=82$), I ($Z=53$), Br ($Z=35$) e Cs ($Z=55$) hanno un numero

atomico Z più alto; ci si aspetta quindi che perovskiti contenenti queste specie abbiano un miglior coefficiente di assorbimento α .

Un altro motivo che rende la perovskite un materiale adatto per realizzare rivelatori è l'elevato valore del prodotto $\mu\tau$ (dove μ è la mobilità, τ la vita media dei portatori di carica), maggiore rispetto ai materiali convenzionalmente usati. Ad esempio, nel selenio, in cui $\mu\tau$ è piccolo, è necessario usare campi elettrici intensi ($15 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$) [12], il che fa aumentare la corrente di buio, che provoca un minor contrasto nelle immagini.

In tabella 1.1 sono riportati, a titolo di esempio, alcune perovskiti con i relativi valori di $\mu\tau$.

Perovskite	Modalità	$\mu\tau(\text{cm}^2\text{V}^{-1})$
CsPbBr ₃	Diretta	1.69×10^{-3} (elettroni)
		1.33×10^{-3} (lacune)
MAPbI ₃	Diretta	2×10^{-7}
MAPbBr ₃	Diretta	10^{-6} (elettroni)
		10^{-4} (lacune)

Tabella 1.1: Valori di $\mu\tau$ di alcune perovskiti. Fonti:[12], [13]

Negli scintillatori, la perovskite deve emettere luce visibile se interagisce con i fotoni X. Nanocristalli di perovskite basati su CsPbX₃ possono essere utilizzati come scintillatori: l'interazione di fotoni X con elementi pesanti come Pb o Tl (Tallio, Z=81) produce elettroni ad alta energia la cui ricombinazione è radiativa [12].

Ci sono due approcci possibili per la fabbricazione di un detector a perovskite, con monocristalli o film policristallini. Di seguito sono riportati, in breve, vantaggi e svantaggi di entrambe le alternative.

Perovskite single crystals (PSC)

Le perovskiti a singolo cristallo possono essere usate come materiale attivo nei rivelatori di raggi X [14]. È stato dimostrato, ad esempio, che singoli cristalli di CsPbBr₃ possono essere utilizzati nei detector di radiazione ad alte energie grazie all'elevato valore del prodotto $\mu\tau$ (per gli elettroni $1.7 \times 10^{-3}\text{cm}^2\text{V}^{-1}$, paragonabile al tellurio di cadmio e zinco (CZT), e per le lacune $1.3 \times 10^{-3}\text{cm}^2\text{V}^{-1}$, un ordine di grandezza maggiore del CZT).

Nel corso degli anni è stato appurato che diversi monocristalli di perovskiti alogenure (ibride e inorganiche, con e senza piombo) sono ottimi active layer per detector di raggi X e gamma, nonché di particelle α .

Un vantaggio dei cristalli singoli è che non avendo difetti come bordi di grano hanno proprietà di trasporto superiori ai film, inoltre essendo spessi alcuni millimetri permettono di assorbire efficacemente la radiazione incidente. Tra i contro dei SC si ha che la fabbricazione del dispositivo è più lenta, complessa e costosa rispetto al film policristallino.

Thin Films

Un'altra forma in cui sono usate le perovskiti nei rivelatori sono i film sottili; i materiali impiegati e le geometrie sono tipicamente gli stessi delle celle solari.

Tra i vantaggi dei film ci sono il processo di fabbricazione più semplice, veloce e low cost e la possibilità di creare dispositivi flessibili. Tra i contro si ha un minor assorbimento

di fotoni rispetto ai SC a causa dello spessore inferiore e proprietà di trasporto meno promettenti.

Poiché può risultare difficile ottenere film di dimensioni sufficienti, si usa un film multicristallino (MPC) stampato direttamente su un Thin Film Transistor (TFT) blackplane [12]. Si veda la Fig. 1.9 come schema esplicativo.

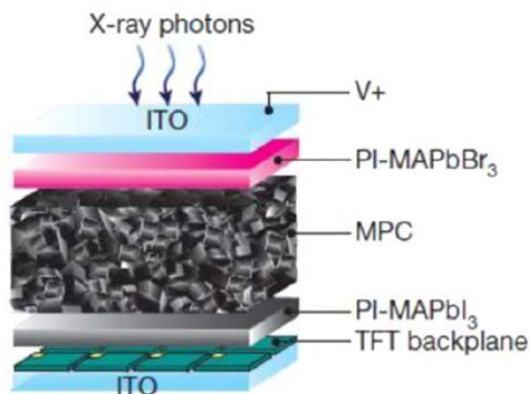


Figura 1.9: Schema di un rivelatore di raggi X di tipo diretto. Fonte: [12]

1.3.4 Impatto ambientale

Uno dei problemi principali nell'uso delle perovskiti a base di piombo nei dispositivi è la tossicità e l'impatto ambientale, che spesso limita il loro impiego, sia in campo fotovoltaico sia in ambito medico. Una possibile soluzione al problema è rappresentato dalle lead-free PSC; come elemento ad alto numero atomico Z si usa il bismuto, che riesce ad assorbire i fotoni ad alta energia. Tali materiali sono stati usati con successo come rivelatori di radiazione [14].

Capitolo 2

Materiali e metodi utilizzati

2.1 Tecnica Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy (IMPS)

Nelle perovskiti il trasporto di carica non è legato soltanto ad elettroni e lacune, ma anche a ioni mobili; tipicamente i primi si muovono con tempi caratteristici di ordini di grandezza inferiori rispetto ai secondi. Per questo motivo una tecnica in cui si varia la frequenza permette di differenziare i due processi: il primo sarà presente già a frequenze elevate, il secondo si attiverà solamente a frequenze più basse.

In generale, la funzione di trasferimento $F(\omega)$ indica il comportamento del sistema in risposta ad una sollecitazione armonica esterna. $F(\omega)$ può essere rappresentata graficamente in diversi modi, ad esempio con i diagrammi di Bode o di Nyquist.

I diagrammi di Bode sono due e comprendono il diagramma delle ampiezze e delle fasi. Il primo rappresenta il modulo $|F(\omega)|$ in funzione della pulsazione ω . Di solito il modulo è rappresentato in scala logaritmica, con il Decibel come unità di misura; anche per la pulsazione ω si usa la scala logaritmica in base 10. Il secondo diagramma di Bode rappresenta la fase $\arg F(\omega)$ in funzione della pulsazione ω . Solitamente la fase viene espressa in scala lineare, mentre la pulsazione ω viene espressa in scala logaritmica in base 10.

I diagrammi di Nyquist invece permettono di visualizzare la parte reale e quella immaginaria della funzione di trasferimento al variare della pulsazione o frequenza angolare ω . È utilizzato un solo piano di riferimento in coordinate polari, a differenza della rappresentazione di Bode, che separa ampiezza e fase in due piani cartesiani distinti.

Tornando all'esperimento che è oggetto di questo elaborato, la tecnica IMPS permette di studiare la risposta del campione in funzione della frequenza di modulazione di un LED con cui il campione è illuminato. La luce del LED ha una componente DC a cui è sovrapposta una piccola modulazione sinusoidale con un'ampiezza tipicamente del 10% rispetto alla componente DC.

Studiamo la risposta del sistema, che in questo caso è l'ammettenza in funzione della frequenza, $F(\omega)=Y(\omega)$, data dal rapporto tra corrente fotoprodotta dal campione e intensità luminosa incidente. Abbiamo che

$$Y(\omega) = \frac{J_{photo}(\omega)}{I_{incidente}(\omega)} = Y e^{-i(\omega t + \phi)} \quad (2.1)$$

dove Y indica l'ampiezza della risposta, mentre ϕ è la fase.

Poichè $J(\omega)$ e $I(\omega)$ sono segnali sinusoidali, la funzione di risposta $Y(\omega)$ è complessa e si può dividere la parte reale da quella immaginaria. Abbiamo che $\text{Re}(Y)=Y\cos(\phi)$, mentre

$\text{Im}(Y)=Y\text{sen}(\phi)$. Nel piano $\text{Re}(Y)$, $\text{Im}(Y)$ del diagramma di Nyquist i punti sperimentali formano dei semicerchi; il risultato della misura è chiamato spettro. Ogni semicerchio è legato ad un particolare processo di trasporto di carica. Il software Nova, con cui si acquisiscono i dati, fornisce anche i diagrammi di Bode di ampiezza e fase in funzione della frequenza.

Steady State

Quando la fotocorrente e la modulazione della luce incidente sono in fase la funzione di risposta $Y(\omega)$ è puramente reale. I punti in cui $\text{Im}(Y)=0$ sono in corrispondenza di massimi (minimi) della funzione di risposta a tensioni positive (negative). In questo caso si ha l'equilibrio tra la creazione e la ricombinazione di cariche fotoindotte; si dice che il sistema ha raggiunto uno *steady state*. La frequenza alla quale si chiude un semicerchio indica il tempo caratteristico entro il quale si conclude un certo meccanismo di trasporto di carica.

2.2 DTA: Distribution Time Admittance

Anche chiamata DRT (Distribution of Relaxation Times), la DTA è una tecnica che frequentemente è affiancata alla spettroscopia di impedenza (IS). La IS studia l'impedenza del sistema, data dal rapporto tra la tensione applicata (segnale sinusoidale in input) e l'intensità di corrente in uscita (segnale in output) al variare della frequenza con la quale la tensione applicata è modulata. È necessario stimolare un sistema a diverse frequenze quando questo è complesso (ad esempio in applicazioni elettrochimiche come celle solari, batterie, sensori chimici o in sistemi biomedici e biochimici) ed è caratterizzato da processi che avvengono a diverse scale temporali [15].

L'idea alla base della tecnica IS è che il sistema può essere rappresentato da un circuito elettrico equivalente (EEC) che permette di fittare i dati, tipicamente con il metodo dei minimi quadrati. L'impedenza del sistema è simulata da elementi passivi, come resistori, capacitori e induttori, opportunamente combinati in serie o in parallelo. Ogni combinazione di una coppia di elementi passivi fornisce un tempo caratteristico (ad esempio, $\tau = RC$, $\tau = L/R$, oppure $\tau = \sqrt{LC}$). Nel limite in cui le maglie del circuito sono infinite, si ottiene un'equazione integrale per l'impedenza del sistema.

La DTA rappresenta una strada alternativa per analizzare i dati IS. Permette di ottenere utili informazioni sul sistema, come il numero di specie coinvolte nel processo e i loro tempi caratteristici; lo spettro DTA fornisce anche la posizione dei picchi e la loro intensità relativa. Un vantaggio di questa tecnica è che risolve il problema di trovare un circuito equivalente opportuno: la risposta del sistema infatti è simulata da una serie di circuiti RC in parallelo (circuito di Voigt), Fig. 2.1.

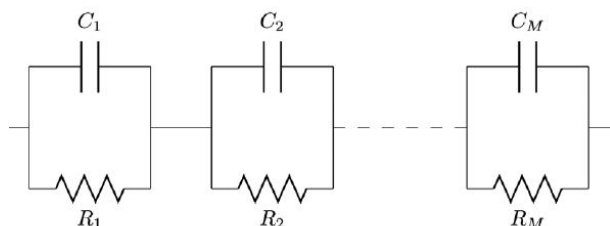


Figura 2.1: Schema di un circuito di Voigt. Fonte:[16]

L'approccio appena descritto è un metodo tipicamente usato nella spettroscopia di impedenza, ma è valido anche per l'analisi dei dati del nostro esperimento, in cui la grandezza studiata è l'ammettenza e non l'impedenza.

L'analisi dei risultati IMPS può risultare complicata nel caso in cui siano presenti vari processi: si usa quindi la DTA per deconvolvere i vari contributi a diverse frequenze. In questo tipo di analisi si suppone che il sistema sia equivalente alla serie infinita di circuiti RC, ognuno dei quali ha un tempo caratteristico τ che si discosta di un infinitesimo dal precedente [17].

Per un singolo circuito RC, l'ammettenza è data da:

$$Y(\omega) = \frac{h(\tau)}{1 + j\omega\tau} \quad (2.2)$$

Dove $h(\tau)$ quantifica la fotocorrente prodotta dal processo che avviene al tempo τ . Per una serie di N circuiti RC l'ammettenza è la somma delle singole ammettenze; $h(\tau_k)$ è il peso del k-esimo circuito.

$$Y(\omega) = \sum_{k=0}^N \frac{h(\tau_k)}{1 + j\omega\tau_k} \quad (2.3)$$

Nel limite in cui N è infinito, l'ammettenza del sistema è data da:

$$Y(\omega) = Y_0 + \int_0^{\infty} \frac{h(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau \quad (2.4)$$

dove $h(\tau)$ è la funzione di distribuzione dell'ammettenza nel tempo (DTA). Ogni fenomeno legato al trasporto di carica ha un suo tempo caratteristico τ ; la funzione $h(\tau)$ è piccata attorno ad alcuni valori di τ . Si ha che $h(\tau)=0$ se il circuito con il tempo caratteristico $\tau=RC$ non è compreso nel sistema e può quindi essere trascurato; $h(\tau)$ è invece diverso da zero se il circuito in questione contribuisce alla risposta del sistema in seguito ad una stimolazione esterna.

In appendice è riportata una breve descrizione del funzionamento del codice usato per il fit dei dati sperimentali.

2.3 Fabbricazione del dispositivo

2.3.1 Crescita dei cristalli: Inverse Temperature Crystallization (ITC)

Normalmente la solubilità dei sali aumenta con la temperatura, ma in alcune sostanze si osserva il comportamento opposto: si parla di solubilità retrograda. Le perovskiti mostrano questo comportamento, che è sfruttato per la sintesi dei cristalli con il metodo della cristallizzazione a temperatura inversa (ITC). Con questa tecnica, a partire dai precursori (PbBr_2 e MABr) disciolti nel DMF (dimetilformamide) è possibile ottenere i cristalli di perovskite [18]; a tal proposito si veda Fig. 2.2. In questo esperimento il cristallo studiato è stato cresciuto con la ITC.

La Inverse Temperature Crystallization è più rapida delle tecniche tradizionali di cristallizzazione, come la deposizione da fase di vapore.

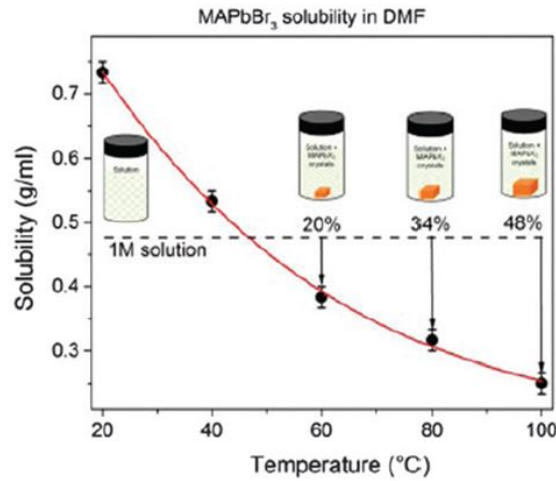


Figura 2.2: Solubilità di MAPbBr₃ in DMF, al variare della temperatura: si nota una significativa diminuzione della solubilità quando la temperatura passa da 20°C a 100°C. Fonte:[18]

2.3.2 Contatti

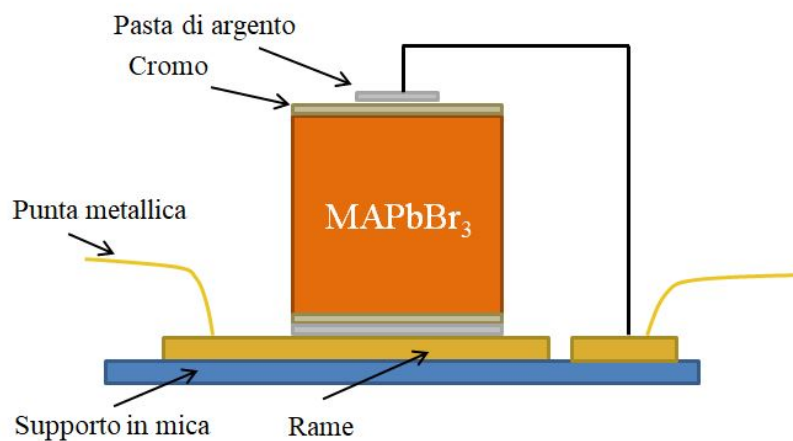


Figura 2.3: Schema dei contatti top bottom.

In Fig. 2.3 è mostrato lo schema dei contatti usati.

Il campione è posto su un supporto in mica e i contatti sono realizzati con una lamina di rame; tra questa e il cristallo è presente un sottile strato di cromo (circa 30 nm di spessore). Le saldature sono realizzate in pasta d'argento.

2.4 Setup sperimentale

La strumentazione utilizzata in laboratorio comprende:

- un cristallo di MAPbBr₃, polarizzato tramite contatti top-bottom di cromo depositati tramite evaporazione termica: su una faccia del cristallo è portato il segnale positivo o negativo, sull'altra il ground

- camera, nella quale è posizionato il campione; sono presenti delle punte che permettono di creare contatti elettrici collegati a connettori SMA (Sub Miniature versione A) che portano il segnale elettrico all'esterno della camera. La camera inoltre ha un ingresso per la pompa da vuoto e permette di eseguire le misure in atmosfere diverse, cioè in aria, in vuoto e in argon. In vuoto la pressione è dell'ordine di 10^{-2} mbar, mentre in argon è di 1.3 atmosfere
- fotodiodo, per acquisire l'intensità della luce incidente
- LED blu, con lunghezza d'onda di 470 nm. Usiamo un'intensità luminosa costante di 30 mW/cm^2 , a cui è sovrapposta una modulazione sinusoidale del 10%, cioè 3 mW/cm^2 , la cui frequenza varia tra i 250 kHz e i 100 mHz
- beam splitter, che divide in due il fascio del LED permettendo alla luce di arrivare sia sul campione sia sul fotodiodo
- due amplificatori di corrente, per la corrente generata dal campione e per quella del fotodiodo. L'amplificatore di corrente collegato al campione permette anche di applicare il voltaggio al campione stesso
- potenziostato, che permette di fare lo sweep in frequenza indicando al LED driver le frequenze a cui deve essere modulato. Il potenziostato quantifica anche l'ammettenza in funzione della frequenza $Y(\omega)$, facendo il rapporto tra l'intensità di corrente del fotodiodo e quella generata dal campione come da equazione 2.1
- LED driver, un dispositivo che permette di regolare l'intensità e la modulazione della luce incidente
- software Nova per l'acquisizione dati

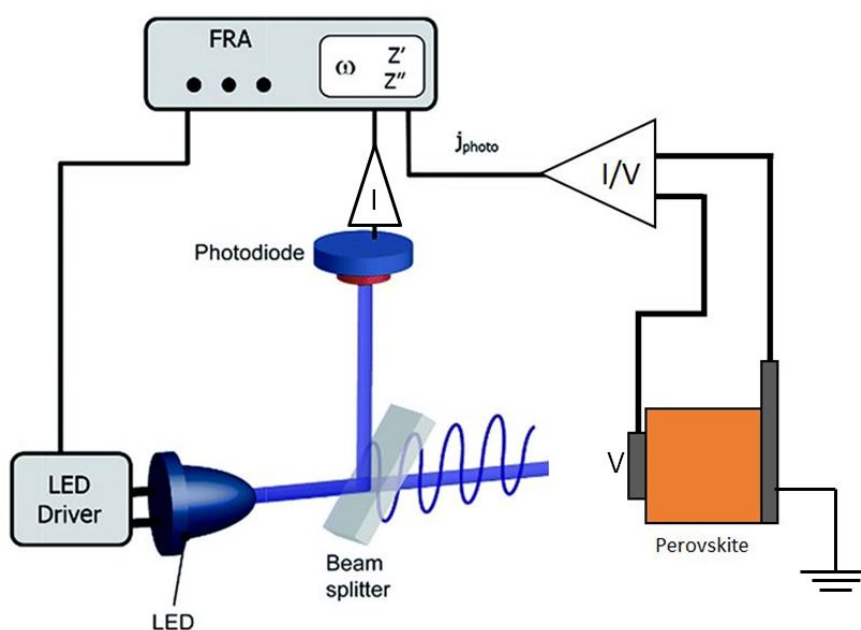


Figura 2.4: Schema dell'apparato sperimentale.

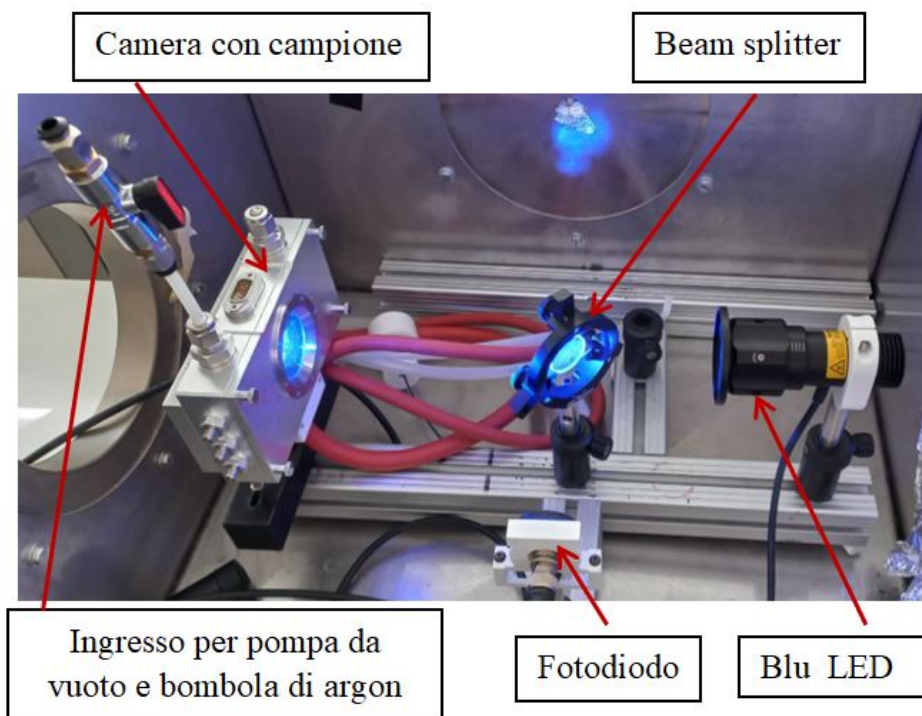


Figura 2.5: Foto apparato sperimentale.

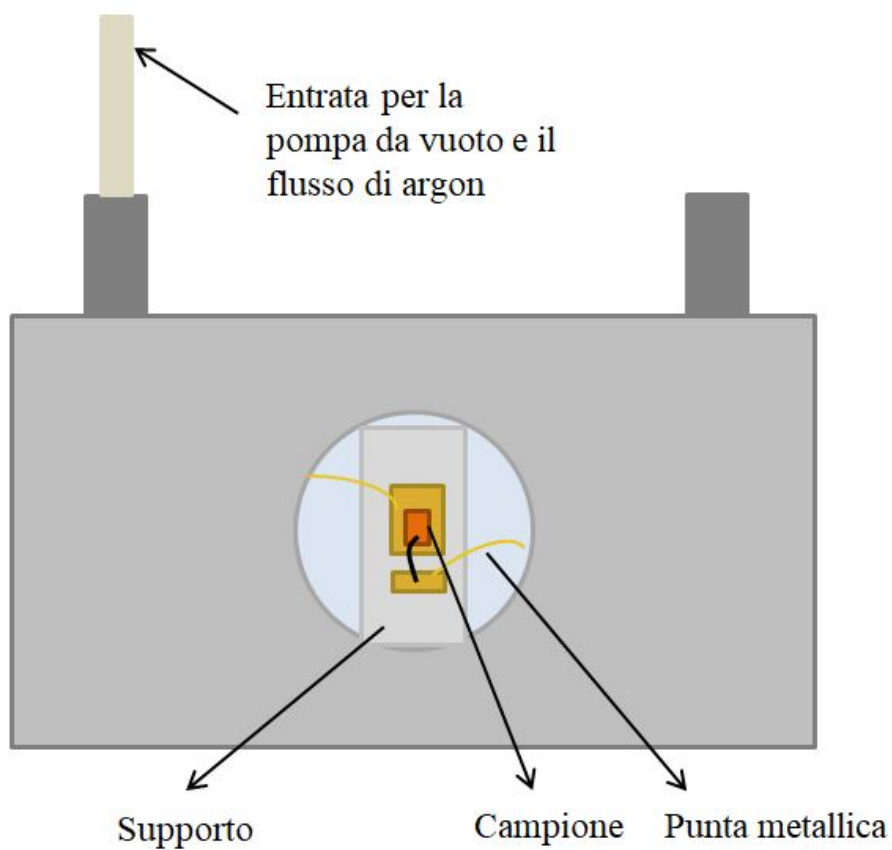


Figura 2.6: Schema camera.

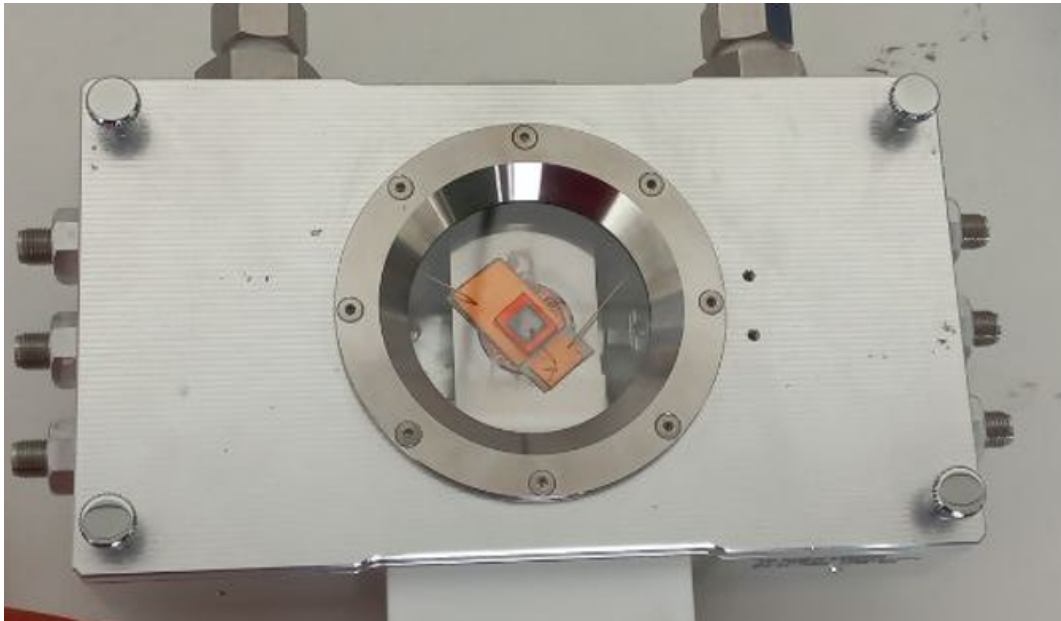


Figura 2.7: Dettaglio camera.

Le Figure 2.4, 2.5, 2.6, 2.7 riportano lo schema dell'apparato sperimentale e alcune foto scattate in laboratorio.

Capitolo 3

Analisi dati e risultati

3.1 Corrente fotoprodotta

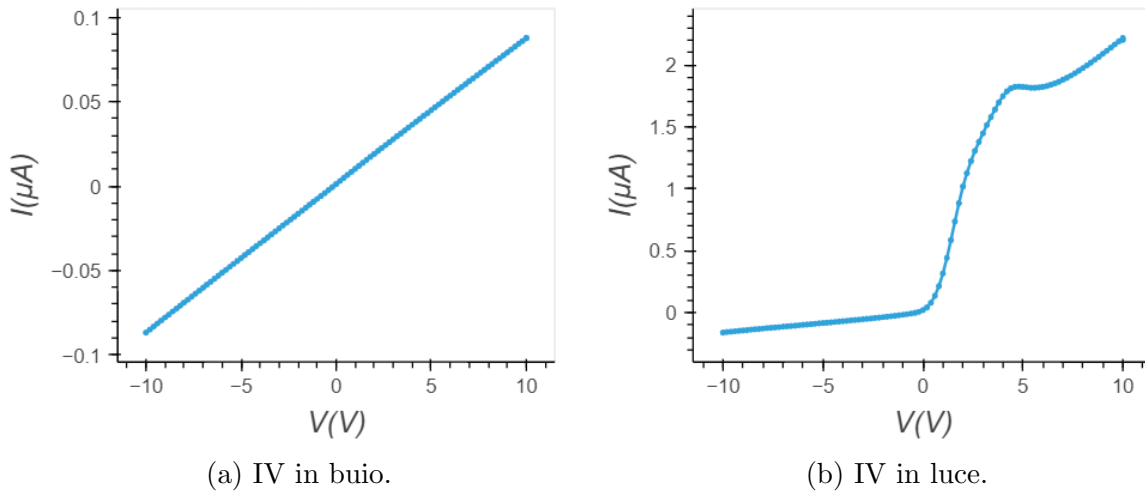


Figura 3.1: Caratteristica IV del campione (a) non sottoposto a nessuna luce esterna, (b) sottoposto a luce blu con lunghezza d'onda 470 nm e intensità 30 mW/cm^2 , la stessa utilizzata per le misure IMPS effettuate.

Per quanto riguarda la caratteristica IV in buio (Fig. 3.1a) si può affermare che il dispositivo è ohmico, dal momento che tra intensità di corrente e potenziale applicato c'è una diretta proporzionalità.

Dal grafico della caratteristica IV del cristallo in luce (Fig. 3.1b) si osserva che quando è applicata una tensione negativa al campione la corrente fotoprodotta è minore di quando la tensione è positiva. Dai dati sperimentali, la corrente fotoprodotta cresce rapidamente e arriva ad alcuni μA per potenziali positivi (circa $2 \mu\text{A}$ a 5V), mentre per potenziali negativi varia più lentamente e in valore assoluto non supera i $0.2 \mu\text{A}$ nel range studiato. La spiegazione di questo comportamento è legata al fatto che il campione è illuminato dal contatto top: le coppie elettrone lacuna si creano molto vicino a questo punto. In questo esperimento infatti usiamo la luce di un LED blu per stimolare la produzione di fotocorrente. I fotoni incidenti hanno energia di 2.6 eV, di poco superiore al gap tra la banda di conduzione e di valenza del materiale, di 2.3 eV. La luce del LED è assorbita dal cristallo e l'intensità incidente cala esponenzialmente in funzione della distanza percorsa all'interno del materiale, secondo l'equazione 1.2. Nel materiale studiato il coefficiente α alla lunghezza d'onda del LED assume il valore di circa 10^5 cm^{-1} ; questo significa che a

circa 100 nm dalla superficie del cristallo l'intensità incidente si è ridotta di un fattore $1/e$. Possiamo quindi affermare che le coppie elettrone lacuna si formano molto vicino al contatto top.

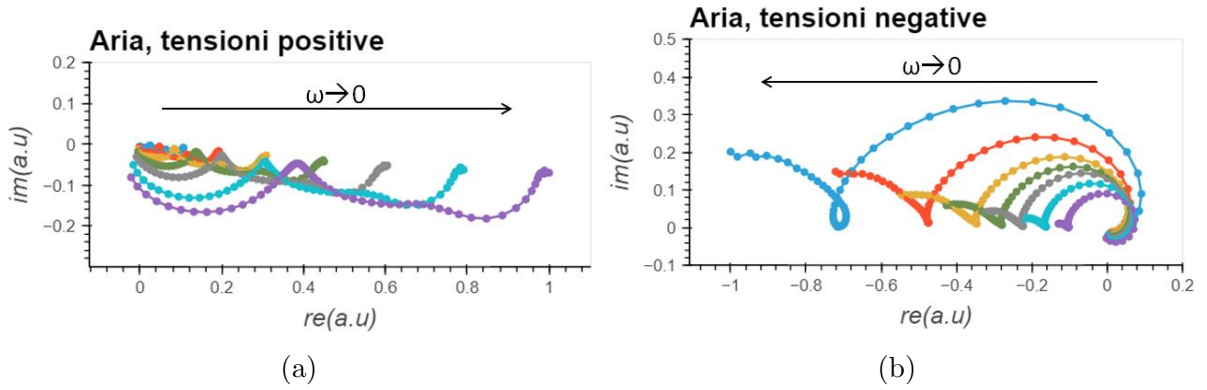
Se è applicata una tensione positiva sul top le lacune devono attraversare tutto il cristallo per raggiungere il polo opposto, mentre gli elettroni devono percorrere un cammino minore. Quando il cristallo è soggetto ad una tensione negativa invece sono gli elettroni a dover percorrere un cammino maggiore per raggiungere il polo positivo. L'intensità della fotocorrente prodotta nei due casi tuttavia non è la stessa perché in questo materiale il prodotto di mobilità μ e tempo di vita media prima della ricombinazione τ è molto maggiore per le lacune rispetto agli elettroni: $\mu_e\tau_e \ll \mu_h\tau_h$ (si stima che tale prodotto valga $10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}$ per gli elettroni, $10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}$ per le lacune) [13]. La corrente fotoprodotta è proporzionale a $\mu\tau$ e per questo motivo la fotocorrente generata a tensioni positive è maggiore di quella a voltaggi negativi.

Questo discorso è valido nonostante nel MAPbBr_3 sia presente anche un processo di conduzione ionica, infatti è stato dimostrato [19] che la componente ionica è trascurabile rispetto a quella elettronica. Gli ioni hanno comunque un'influenza, modificando la densità di carica.

3.2 Spettri IMPS

Di seguito sono riportati, in atmosfera di aria, vuoto e argon, i grafici con la parte reale e immaginaria di $Y(\omega)$, nonché le funzioni di risposta in ampiezza e in fase in funzione della frequenza (Fig. 3.2, 3.3 e 3.4).

Normalizziamo le curve nel piano $\text{Re}(Y)$, $\text{Im}(Y)$ in modo che il massimo della componente reale della funzione di risposta sia 1. Sia per tensioni positive sia per negative le curve si allargano gradualmente mano a mano che il potenziale, in valore assoluto, aumenta; si normalizzano quindi le curve relative a +9V e -9V e si riscalgano le altre rispettando la proporzione.



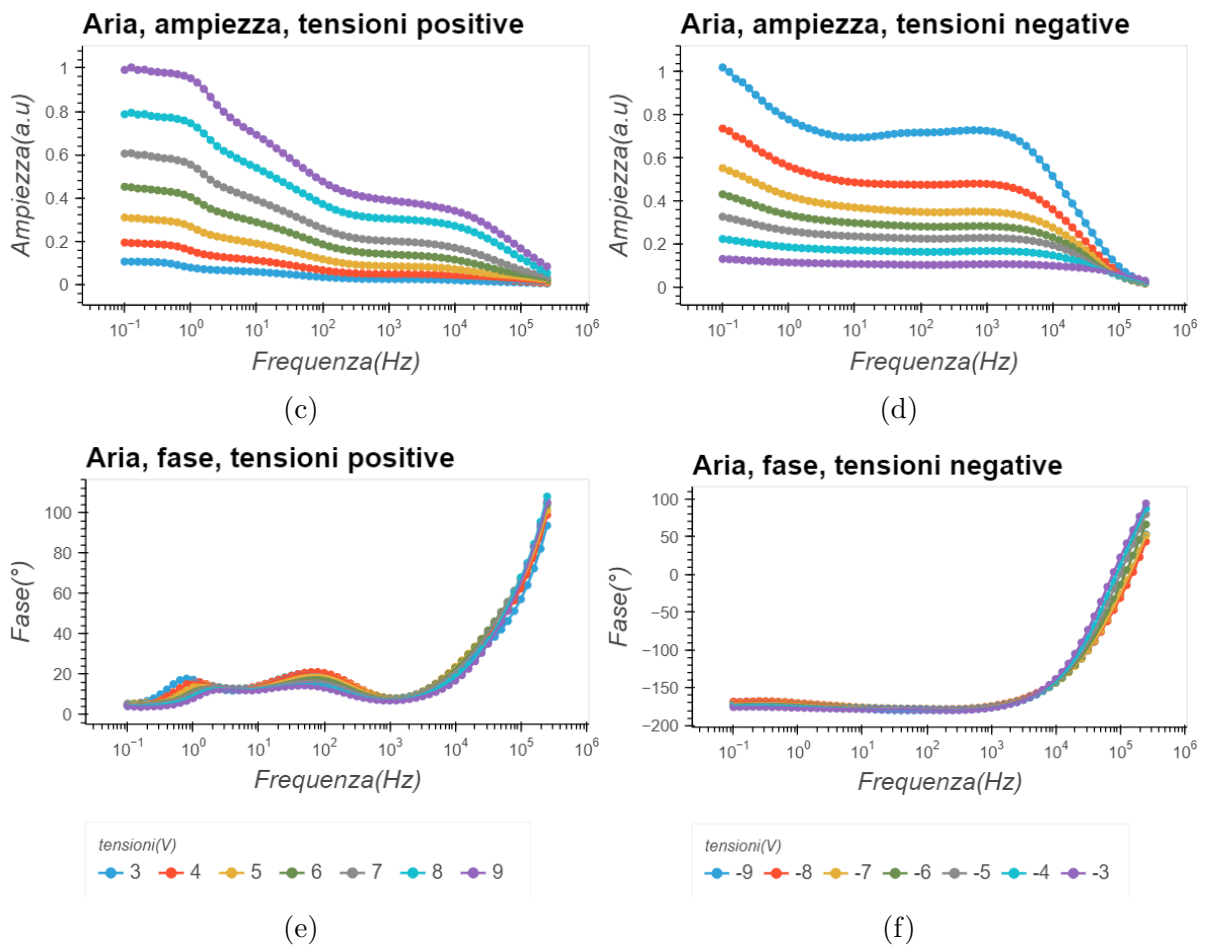
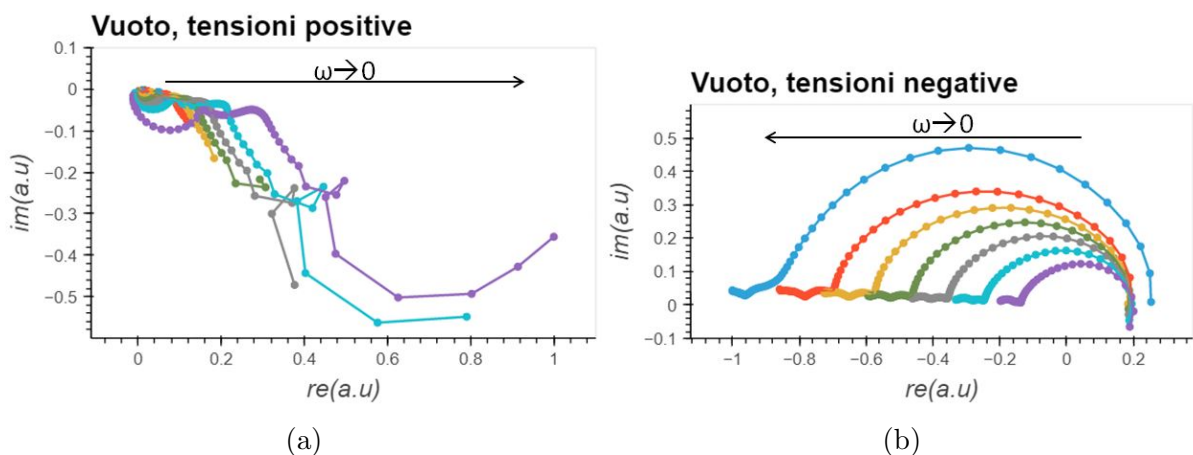


Figura 3.2: Andamenti sperimentali acquisiti in aria. I grafici (a), (b) riportano la parte reale e quella immaginaria della funzione $Y(\omega)$, per potenziali positivi e negativi; le curve differiscono per la tensione applicata al campione (da 3V a 9V e da -9V a -3V rispettivamente). La freccia indica la direzione dello *sweep*, cioè i punti verso i quali la frequenza della stimolazione esterna decresce. Ampiezza della fotocorrente per potenziali positivi(c) e negativi(d); andamento della fase: grafici (e), (f).



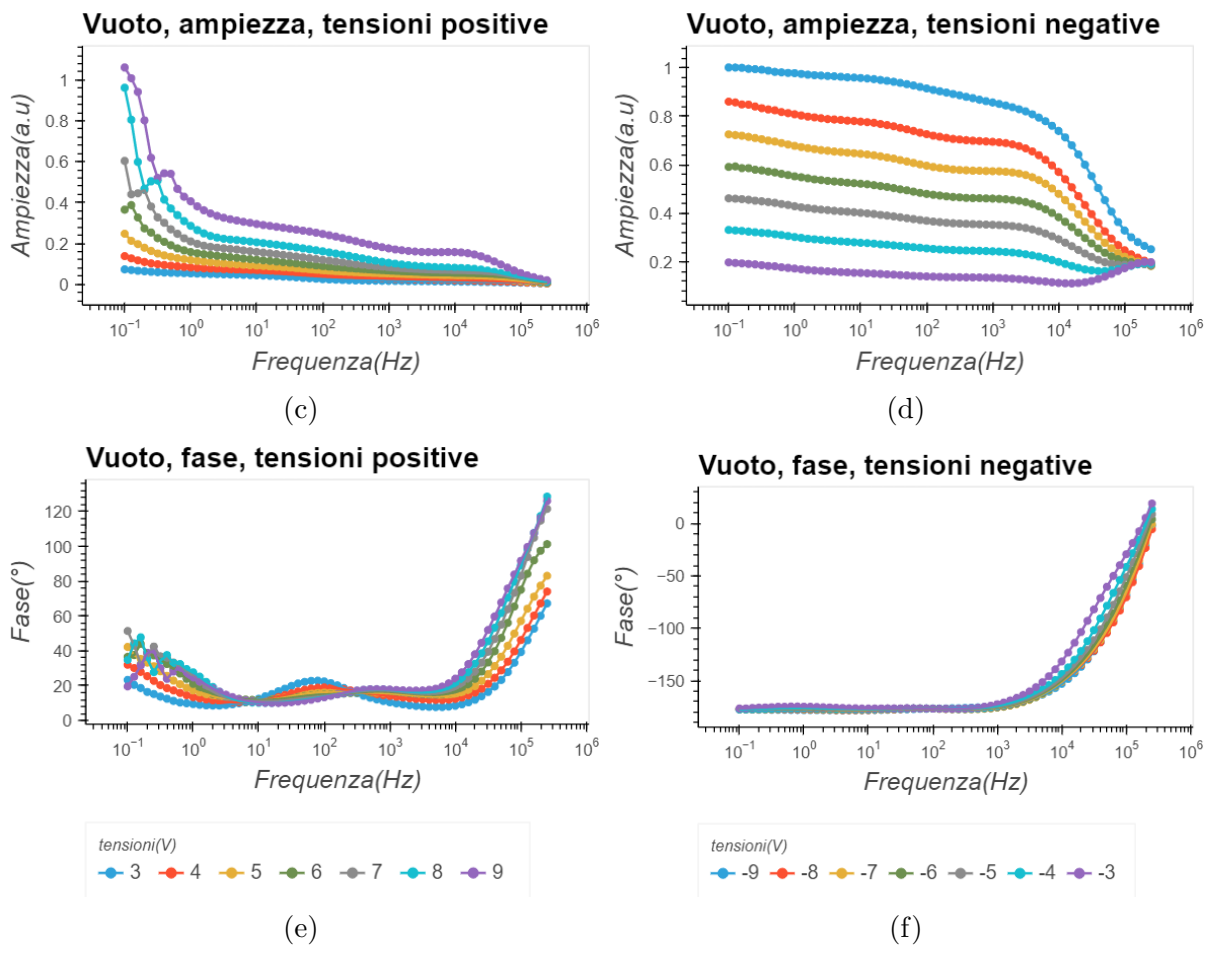
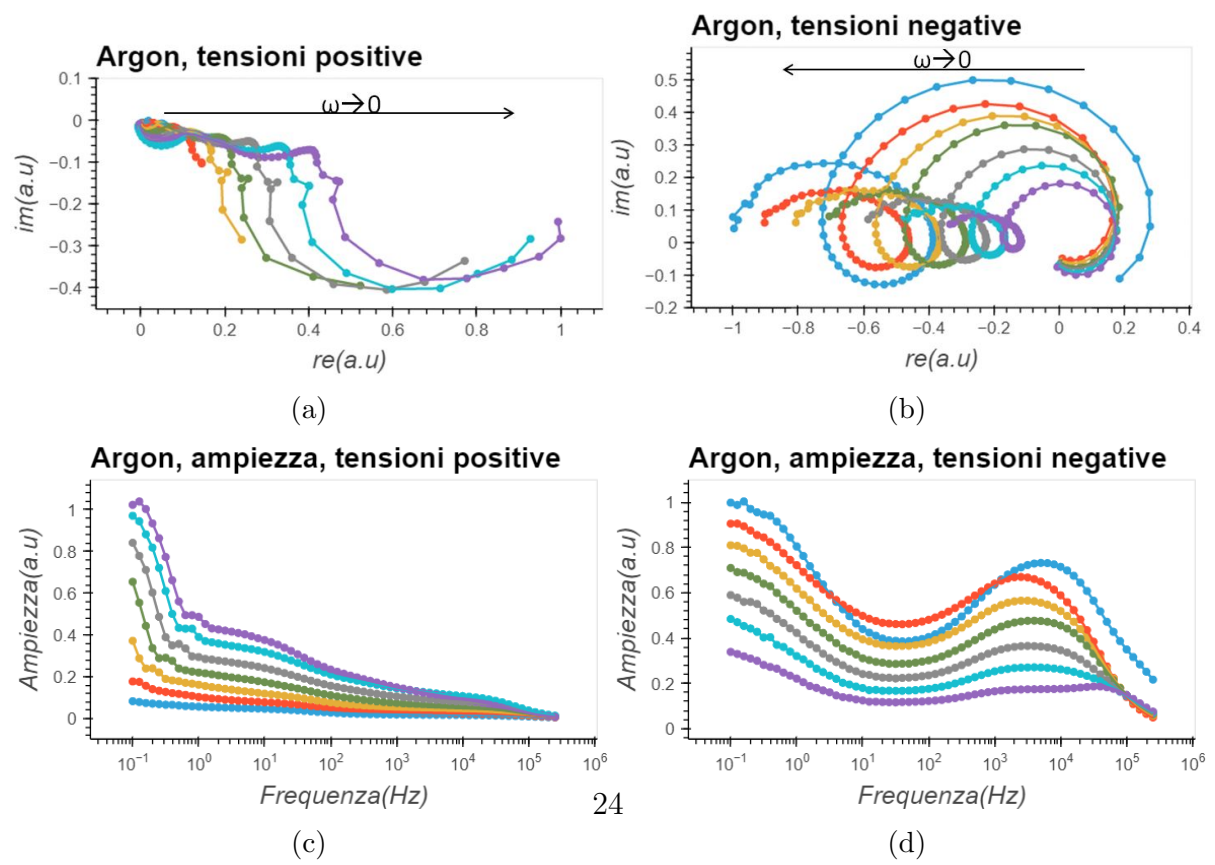


Figura 3.3: Andamenti sperimentali acquisiti in vuoto. I grafici (a), (b) riportano la parte reale e quella immaginaria della funzione $Y(\omega)$, la freccia indica la direzione dello *sweep*. I grafici (c), (d) mostrano l'andamento dell'ampiezza di $Y(\omega)$ in funzione della frequenza, (e), (f) quello della fase. Le curve differiscono per la tensione applicata al campione (i potenziali positivi vanno da 3V a 9V, quelli negativi da -9V a -3V.)



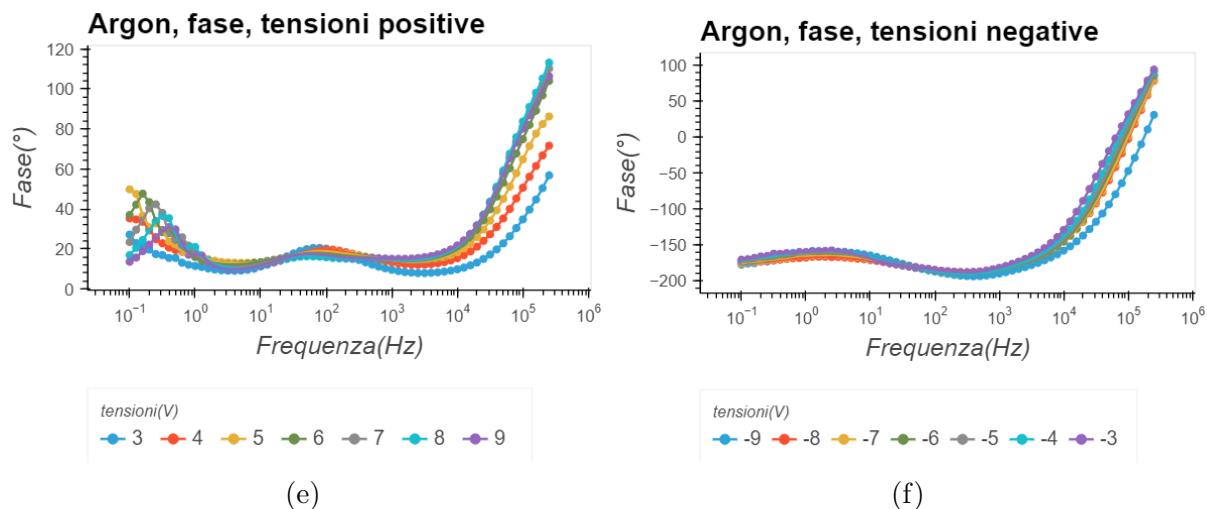


Figura 3.4: Andamenti sperimentali acquisiti in atmosfera di argon. I grafici (a), (b) riportano la parte reale e quella immaginaria della funzione $Y(\omega)$, la freccia indica la direzione dello *sweep*. I grafici (c), (d) mostrano l'andamento dell'ampiezza di $Y(\omega)$ in funzione della frequenza, (e), (f) quello della fase. Le curve differiscono per la tensione applicata al campione (i potenziali positivi vanno da 3V a 9V, quelli negativi da -9V a -3V.)

3.3 Distribution Time Admittance

Riportiamo in Fig. 3.5, 3.7, 3.9 l'andamento fornito dal software della funzione di distribuzione $h(\tau)$ come da equazione 2.4 nelle tre atmosfere. L'esito del fit dei dati sperimentali è mostrato in Fig. 3.6, 3.8, 3.10.

Spettri DTA in aria

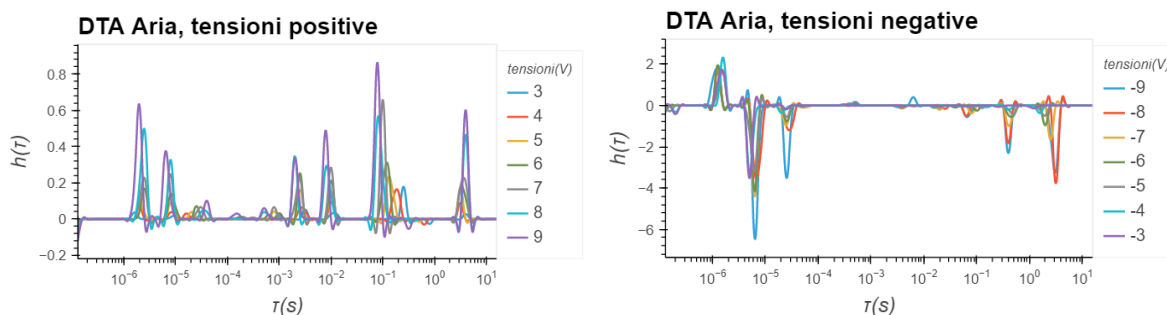


Figura 3.5: Andamento della funzione di distribuzione $h(\tau)$, fornita dal software di fit, in aria. I valori dei tempi su cui la funzione è piccata sono relativi ai circuiti con $\tau=RC$ compresi nella serie.

Per quanto riguarda le tensioni positive, osserviamo un primo picco a tempi brevi, dell'ordine dei μs ; seguono diversi picchi, dai ms fino ad alcuni secondi. La prima risposta è attribuita alle lacune, che sono le specie più rapide. Gli altri picchi sono dovuti agli ioni positivi, che cominciano a muoversi su scale di tempo più lunghe perché sono meno mobili. Riusciamo a distinguere sei picchi principali. Per quanto riguarda le tensioni negative, i picchi sono dovuti al moto degli elettroni e degli ioni negativi. Distinguiamo quattro picchi negativi principali. Talvolta i picchi evidenziati dalla DTA sono più

numerosi dei semicerchi disegnati dai punti sperimentali. Questo è legato al fatto che i semicerchi possono essere dati dalla somma di più processi (per cui talvolta hanno un aspetto allungato e assomigliano a semiellissi); è quindi necessaria un'analisi più attenta, con un software opportuno, che permetta di deconvolvere i semicerchi e di distinguere i vari tempi caratteristici.

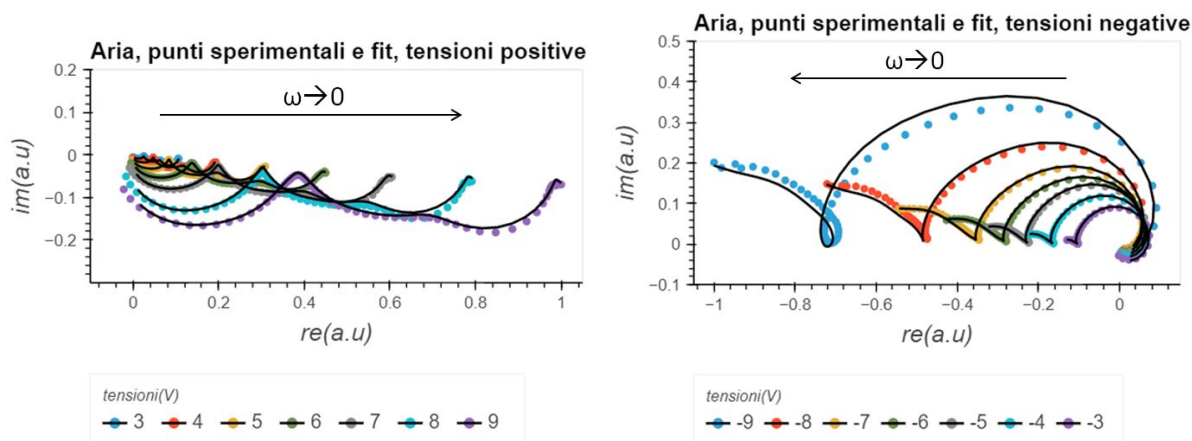


Figura 3.6: Esito del fit in aria. I grafici mostrano come l'esito del fit (linea nera continua) si adatta ai dati sperimentali (punti colorati), per tensioni positive e negative.

Spettri DTA in vuoto

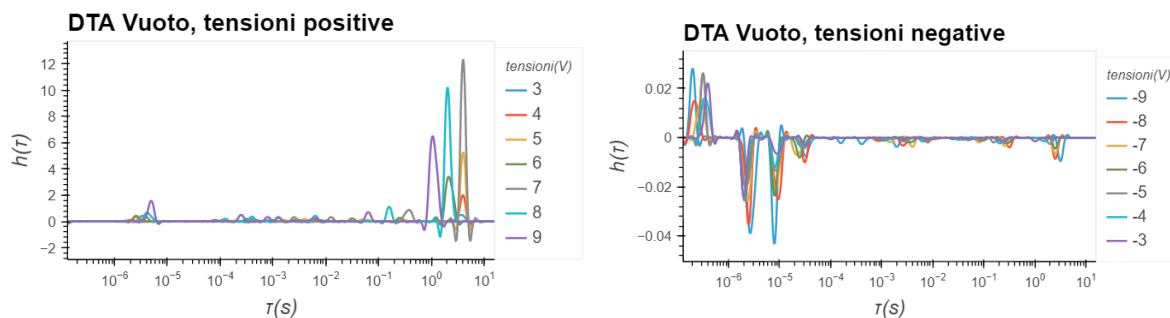


Figura 3.7: Andamento della funzione di distribuzione $h(\tau)$, fornita dal software di fit, in vuoto.

Per quanto riguarda le tensioni positive, in condizioni di vuoto si notano alcune importanti differenze principali rispetto all'aria: il contributo relativo del primo picco, legato al moto delle lacune (dell'ordine del μs) si abbassa molto rispetto alla componente ionica a tempi lunghi (ordine dei secondi), che diventa invece più importante. Si nota che per tensioni positive il numero di picchi rilevanti cala notevolmente in vuoto rispetto all'aria, indicando un minor numero di specie ioniche in movimento nel primo caso rispetto al secondo.

Il comportamento opposto è invece osservato per tensioni negative, dove il contributo elettronico diventa più rilevante rispetto a quello ionico.

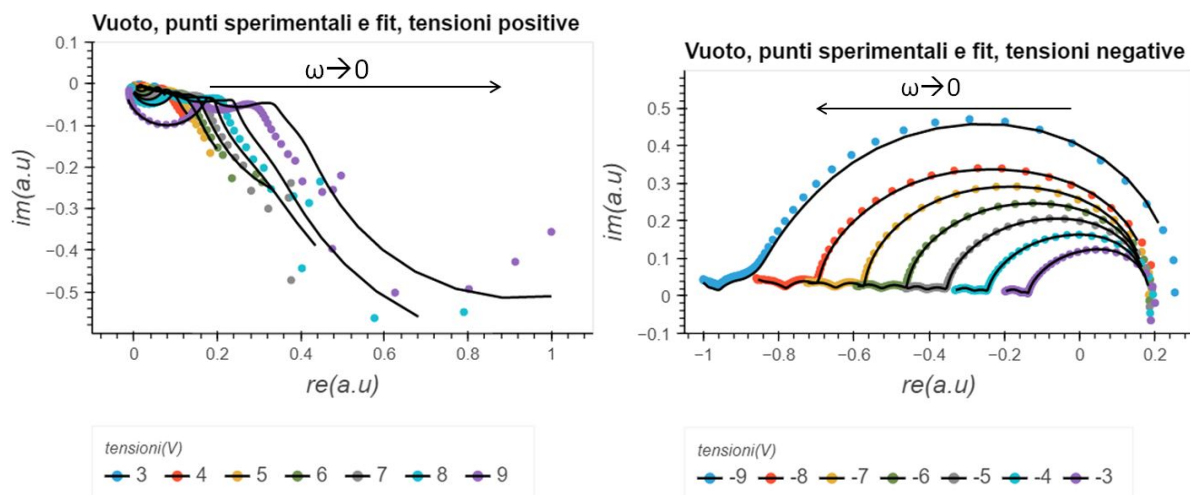


Figura 3.8: Esito del fit in vuoto.

Spettri DTA in argon

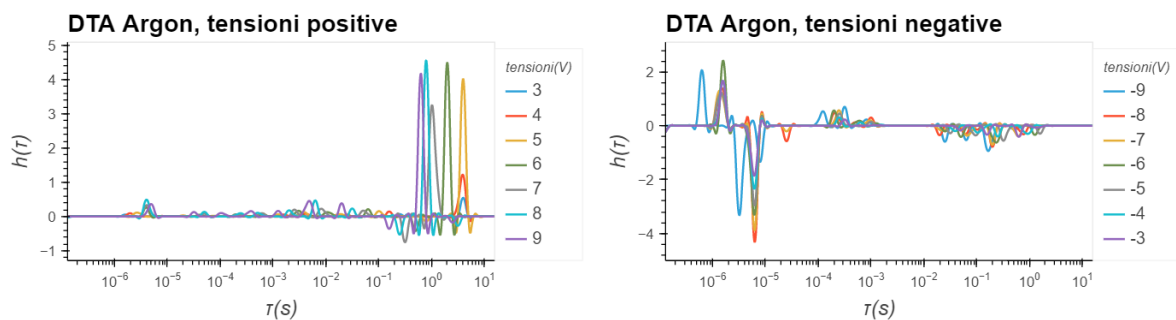


Figura 3.9: Andamento della funzione di distribuzione $h(\tau)$, fornita dal software di fit, in atmosfera di argon.

Quello che si osserva in atmosfera di argon per tensioni positive è molto simile a quanto succede in vuoto. Come nel caso precedente la componente legata alle lacune si abbassa, mentre quella a tempi lunghi, legata agli ioni, diventa prevalente.

Per tensioni negative si osserva un processo di ricombinazione (che appare come picco positivo nella DTA, oppure come “ricciolo” nello spettro IMPS) per tempi nell’ordine delle centinaia di microsecondi. Anche in questo caso il grafico della DTA in argon risulta simile al vuoto.

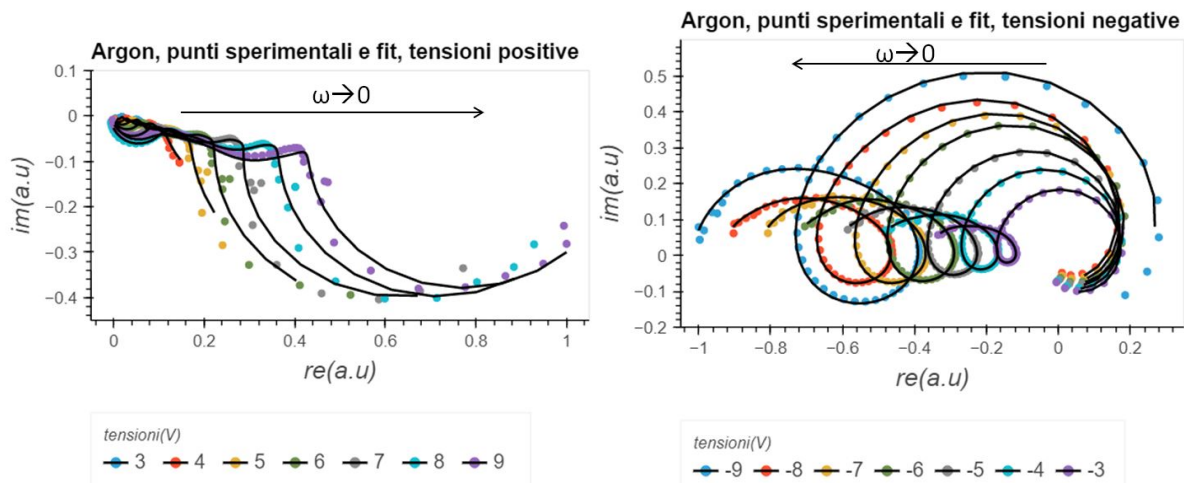


Figura 3.10: Esito del fit in argon.

Per confrontare il comportamento del campione nelle varie atmosfere è utile fissare un solo voltaggio e plottare i picchi DTA in aria, argon e vuoto sullo stesso grafico, sia per tensioni positive sia per negative, Fig.3.11. Scegliamo, rispettivamente, 9V e -9V. Per visualizzare meglio l'altezza relativa dei picchi normalizziamo le curve DTA in modo che il picco massimo di ognuna abbia un'altezza pari a 1; applichiamo la normalizzazione a tensioni sia positive sia negative.

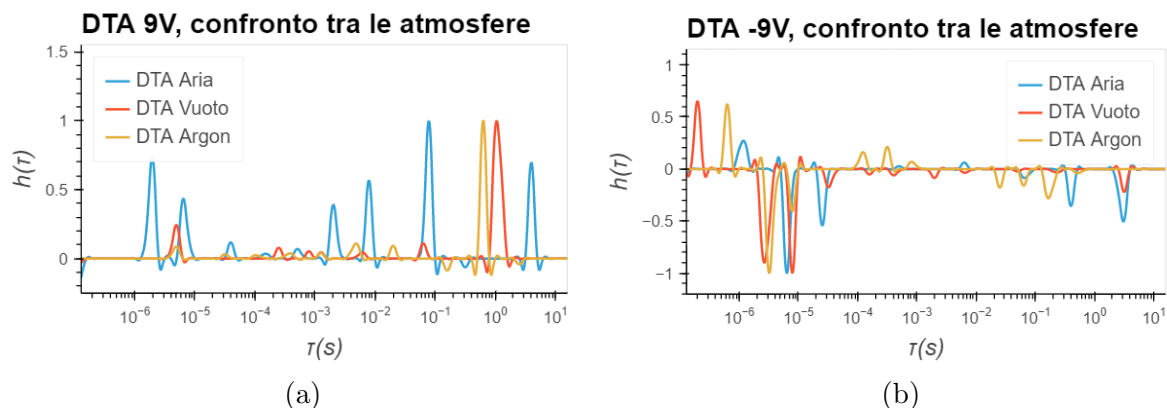


Figura 3.11: Andamento della funzione di distribuzione $h(\tau)$, fornita dal software di fit, in aria, vuoto e argon, a 9V (a) e -9V (b).

Per quanto riguarda i voltaggi positivi, in aria ci sono alcuni picchi a tempi intermedi che invece in argon e vuoto sono quasi assenti. Tali picchi sono associati alla presenza di ioni legati a ossigeno o acqua, dal momento che non sono presenti quando il campione è in atmosfere non umide e in assenza di ossigeno.

A tensioni negative l'altezza (e quindi l'intensità relativa) dei picchi nell'ordine dei secondi aumenta in aria rispetto a vuoto e argon: anche in questo caso tali picchi sono dovuti alla presenza di ioni che si formano in seguito all'interazione con l'ambiente.

3.3.1 Tempi caratteristici

Di seguito sono riportati i tempi caratteristici in atmosfera di aria forniti dal software di fit, in funzione del potenziale applicato, Fig. 3.12. Visto che i grafici che rappresentano

$h(\tau)$ a tensioni negative sono affetti da un notevole rumore, concentriamo l'attenzione su quelli a tensioni positive.

Tempi caratteristici in aria, tensioni positive

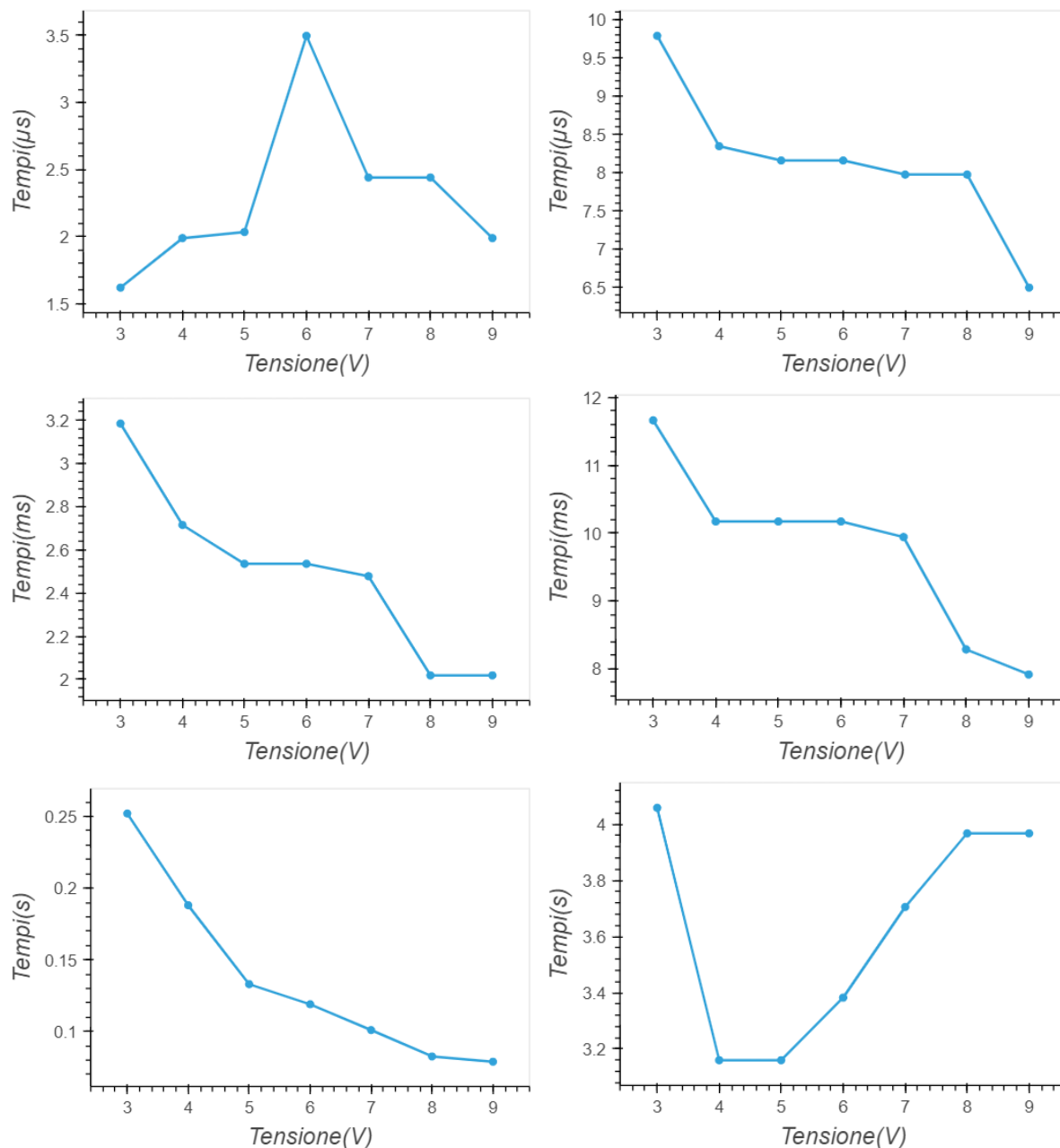


Figura 3.12: Tempi caratteristici in aria; ogni grafico rappresenta l'andamento del tempo caratteristico di uno dei picchi forniti dal software al variare della tensione applicata.

Osservando questi grafici non possiamo affermare che ci sia una evidente dipendenza dal voltaggio; in alcuni casi i valori dei tempi caratteristici diminuiscono con l'aumentare della tensione, ma sono per lo più fluttuazioni, non ci sono particolari trend.

L'assenza di una dipendenza univoca dalla tensione applicata suggerisce che il processo di trasporto ionico che si sta osservando non è legato a processi di drift, ma più probabilmente di diffusione. Il drift infatti è un processo di deriva indotto dal campo elettrico e dunque proporzionale a questo: la velocità di drift è il prodotto tra mobilità e campo elettrico, $v_{drift} = \mu E$. La diffusione invece è indipendente dal campo applicato.

Riassumendo, notiamo che:

- In aria la componente principale della fotocorrente è quella elettronica. Notiamo anche alcuni ulteriori picchi, i cui tempi caratteristici vanno dai millisecondi ad alcuni secondi.
- Il campione in atmosfera di argon si comporta in modo simile a quando è in vuoto; la componente di fotocorrente prevalente è quella a tempi lunghi, legata allo spostamento di ioni. Queste considerazioni suggeriscono che in atmosfera di argon e di vuoto il campione sia nelle stesse condizioni di trasporto di carica.

3.4 Interpretazione dei risultati

In questa sezione riportiamo i tre risultati principali che abbiamo ottenuto in base all'analisi dei dati sperimentali.

Non è stata osservata una dipendenza univoca dei tempi caratteristici dalla tensione; in alcuni casi i valori dei tempi caratteristici diminuiscono con l'aumentare del potenziale applicato, ma l'andamento che si osserva non è sempre il medesimo. Nel caso di elettroni e lacune i tempi caratteristici misurati dall'IMPS sono i tempi richiesti per raggiungere lo *steady state* tra generazione e ricombinazione delle cariche fotogenerate; in questo caso il voltaggio non ha un impatto su questo fenomeno. Nel caso degli ioni, la mancata dipendenza dal potenziale indica che stiamo probabilmente assistendo ad un processo ionico diffusivo. Se il processo fosse il drift (una migrazione dovuta alla presenza di campo elettrico esterno, dove i tempi caratteristici sarebbero legati alla migrazione degli ioni da un elettrodo all'altro) ci si aspetterebbe una chiara dipendenza dei tempi dal voltaggio, ma questo non accade.

Le misure mostrano una chiara differenza tra aria e vuoto. Recenti studi hanno dimostrato che le perovskiti si degradano anche in vuoto [20]. Questo fenomeno potrebbe spiegare il differente comportamento del campione in aria e in vuoto. Un'altra ipotesi è che in vuoto avvenga il desorbimento di specie quali acqua e ossigeno dalla superficie del materiale. In base alla somiglianza tra vuoto e argon si pensa che la differenza tra quanto si osserva in aria e in vuoto sia dovuta principalmente al desorbimento di ioni o molecole, che lasciano la superficie del campione.

In argon infatti dovrebbero essere desorbiti soltanto acqua e ossigeno dal momento che queste molecole tendono a lasciare la superficie del campione perché si trovano in un'atmosfera secca, con una bassa pressione parziale di acqua e ossigeno. In atmosfera di argon, gas inerte con cui la perovskite non interagisce, gli ioni metilammonio e bromo non dovrebbero lasciare la superficie del campione.

In vuoto non sappiamo individuare le specie che vengono desorbite, ma, se il comportamento del campione è simile in argon e in vuoto, possiamo concludere che le specie che vengono rilasciate in vuoto siano, anche in questo caso, acqua e ossigeno.

Il fenomeno del desorbimento è stato indagato da Fang et al. [21]; in particolare, è stato studiato come la fotoluminescenza e altre proprietà ottiche varino a seconda dell'atmosfera cui il campione è esposto. La fotoluminescenza di MAPbBr_3 cala di tre ordini di grandezza non appena il campione è posto in vuoto, per poi tornare al valore originario quando il campione è esposto nuovamente all'aria, a pressione atmosferica. La reversibilità del fenomeno fa pensare che il materiale sia soggetto ai processi di assorbimento e desorbimento di molecole di gas dalla sua superficie. Le proprietà ottiche del campione sono state studiate non solo in aria e in vuoto, ma anche in altre atmosfere: è stato possibile verificare che le specie che contribuiscono maggiormente alle variazioni

di fotoluminescenza sono molecole di ossigeno e acqua. Nell'articolo citato l'attenzione è focalizzata sulla fotoluminescenza, ma lo studio condotto dimostra come la perovskite sia soggetta al fenomeno del desorbimento, che può modificare repentinamente e reversibilmente le proprietà fisiche del materiale.

Con l'analisi DTA osserviamo che in aria a voltaggi positivi sono presenti picchi addizionali a tempi intermedi. Ad esempio, in aria i picchi dell'ordine di alcuni ms sono ben distinguibili, mentre in vuoto e in argon solo il picco dell'ordine del μs e del s sono riconoscibili. Associamo la presenza di questi picchi a ioni legati all'interazione con l'ambiente: sulla base di risultati della letteratura, si potrebbe trattare ad esempio di ioni positivi H^+ [22], oppure di difetti ionici quali vacanze o interstiziali di bromo creati in seguito all'interazione con molecole quali H_2O e O_2 [23].

Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono state analizzate le proprietà opto-elettroniche di cristalli singoli di perovskiti ibride MAPbBr_3 . In primo luogo sono state misurate le caratteristiche corrente-tensione del materiale, poi è stata effettuata un'indagine sulla fotocorrente mediante un'analisi spettroscopica in luce modulata chiamata Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy (IMPS). La tecnica IMPS consiste nel misurare la fotocorrente prodotta da un materiale irraggiato con luce LED o laser, la cui intensità ha andamento sinusoidale, con frequenza variabile. In questo esperimento il campione è stato polarizzato con diverse tensioni, sia positive sia negative ed è stato illuminato con un LED blu. La frequenza della modulazione dell'intensità luminosa incidente è stata variata tra 250 kHz e i 100 mHz. È stata acquisita l'ammettenza in funzione della frequenza $Y(\omega)$. La tecnica usata per l'analisi dei dati IMPS è la DTA (Distribution Time admittance); l'idea sulla quale si basa è che la risposta del cristallo è approssimabile ad una serie infinita di circuiti RC, ognuno con il proprio tempo caratteristico τ . Un apposito software permette di fittare i dati IMPS e ricavare il profilo della funzione $h(\tau)$, che indica il peso relativo dei circuiti contenuti nella serie.

In base alla linearità della caratteristica IV in buio, è stato verificato che il campione in dark è un dispositivo ohmico.

Quando invece il cristallo è esposto a luce blu (con energia superiore a quella di gap), si osserva una fotocorrente che è dell'ordine di alcuni μA quando è applicato un voltaggio positivo (raggiunge $2\mu\text{A}$ a 5V); se il potenziale applicato è negativo la fotocorrente è inferiore di circa un ordine di grandezza. Tale asimmetria della caratteristica IV in luce è associata alla differenza nel prodotto $\mu\tau$ di elettroni e lacune nel materiale.

In base all'analisi DTA, in tutte le atmosfere si osserva un processo con tempi caratteristici nell'ordine dei μs e un altro più lento, nell'ordine dei secondi.

Per tensioni positive, i tempi caratteristici nell'ordine dei μs sono dovuti al moto delle lacune, mentre quelli più lunghi al moto degli ioni positivi, che sono più grandi e lenti. Anche a tensioni negative si hanno picchi a tempi brevi e lunghi, in questo caso legati, rispettivamente, al moto degli elettroni e degli ioni negativi. Questi risultati sono in accordo con la vasta letteratura che riporta nelle perovskiti ibride una conduzione mista, composta da una componente elettronica e una ionica [4].

In base all'esito del fit e ai picchi DTA del software si giunge a tre conclusioni.

1) L'aver studiato il campione a diversi potenziali permette di affermare che il comportamento che il campione assume in aria, vuoto e argon è dovuto alle condizioni in cui questo si trova e non alla tensione applicata.

Dal momento che non si ha una dipendenza dei tempi caratteristici veloci (μs) dal voltaggio, concludiamo che la tensione applicata non influisce sui tempi per raggiungere lo *steady state* nei fenomeni di generazione e ricombinazione di cariche. Poiché nemmeno i tempi caratteristici lunghi (ms, s) dipendono dal potenziale applicato, si ipotizza che quello che si sta osservando è un processo ionico diffusivo e non di drift.

2) La similitudine del comportamento del campione in vuoto e in argon è spiegata dal desorbimento di molecole di acqua e ossigeno. Tale fenomeno è responsabile anche della differenza del comportamento del campione tra aria e vuoto.

3) In vuoto e in argon si osservano soltanto due tempi caratteristici rilevanti, uno a tempi brevi (ordine dei μs) e uno a tempi lunghi (ordine dei secondi); in aria invece si notano anche alcuni processi a tempi caratteristici intermedi (dai ms ad alcuni secondi). Questo comportamento probabilmente è legato ad altre specie, come H^+ o a difetti del reticolo cristallino, che si creano dall'interazione del materiale con molecole di acqua e ossigeno che si trovano nell'ambiente.

Le tecniche impiegate ci hanno permesso di mettere in evidenza l'effetto delle condizioni ambientali (aria, vuoto e argon) sulle proprietà di trasporto di specie ioniche e di elettroni e lacune in perovskiti ibride ad alogenuri.

Appendice A

Il funzionamento del software di fit

Il software usato per i fit deve risolvere un problema di minimizzazione vincolata. Per un sistema di N circuiti RC l'ammittenza $Y(\omega)$ è data da 2.3.

Se con B indichiamo l'ammittenza $Y(\omega)$ del sistema, con A quella del singolo circuito RC 2.2 e con x i pesi $h(\tau)$ allora otteniamo un'equazione del tipo $Ax=B$, equivalente a $Ax-B=0$. Risolvere $\min(\|Ax - B\|) = 0$ significa trovare x , cioè la funzione di distribuzione. L'ammittenza, sia quella di ogni singolo circuito RC sia quella della serie di circuiti, è una grandezza complessa, quindi è necessario separare la parte reale e quella immaginaria: $A=(A1,A2)$, $B=(B1,B2)$. Il software deve minimizzare separatamente la parte reale e quella immaginaria dell'equazione $Ax-B=0$. Di seguito è riportata la linea di codice che realizza questa funzione:

```
cp.Minimize(cp.norm(b1 - A1 @ x) + cp.norm(b2 - A2 @ x) + w * cp.pnorm(x, 1))
```

dove `cp` indica CVXPY, un pacchetto in Python che serve per risolvere problemi di ottimizzazione; contiene diverse funzioni di libreria, tra cui `norm()` e `pnorm()`. La funzione `norm()` calcola la norma quadratica dell'argomento, mentre `pnorm(x,1)` calcola la norma 1 del vettore x ; l'aggiunta di quest'ultima condizione impone che ogni componente di x sia minimizzata e che quindi x sia un vettore "sparso". Si evitano così fluttuazioni indesiderate in $h(\tau)$, che possono confondersi con i picchi della funzione di distribuzione [16].

Nella linea di codice riportata, w è il peso per cui è moltiplicata la norma di x . Variare questo parametro significa dare una diversa importanza alla minimizzazione delle singole componenti di x rispetto alla minimizzazione della differenza $Ax-B$. Se il valore scelto per w è troppo basso, allora compaiono diversi picchi nello spettro DTA che non hanno un vero significato fisico, ma sono solo esiti artefatti dovuti a overfitting. Se w è troppo grande, invece, il secondo termine nella minimizzazione diventa prevalente e tutte le componenti del vettore x risultano essere uguali a 0. Per i fit in questione il valore di w è stato settato a 0.1 .

Una volta trovati i valori di $x=h(\tau)$ che soddisfano l'equazione, è possibile plottare il fit, per verificare che la curva trovata si avvicini ai dati sperimentali.

Bibliografia

- [1] Hui-Seon Kim, Sang Hyuk Im, and Nam-Gyu Park. Organolead halide perovskite: new horizons in solar cell research. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(11):5615–5625, 2014.
- [2] Giacomo Giorgi, Jun-Ichi Fujisawa, Hiroshi Segawa, and Koichi Yamashita. Small photocarrier effective masses featuring ambipolar transport in methylammonium lead iodide perovskite: a density functional analysis. *The journal of physical chemistry letters*, 4(24):4213–4216, 2013.
- [3] Moritz H Futscher, Ju Min Lee, Lucie McGovern, Loreta A Muscarella, Tianyi Wang, Muhammad Irfan Haider, Azhar Fakharrudin, Lukas Schmidt-Mende, and Bruno Ehrler. Quantification of ion migration in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells by transient capacitance measurements. *Materials Horizons*, 6(7):1497–1503, 2019.
- [4] Yongbo Yuan and Jinsong Huang. Ion migration in organometal trihalide perovskite and its impact on photovoltaic efficiency and stability. *Accounts of chemical research*, 49(2):286–293, 2016.
- [5] Yucheng Liu, Zhou Yang, and Shengzhong Liu. Recent progress in single-crystalline perovskite research including crystal preparation, property evaluation, and applications. *Advanced Science*, 5(1):1700471, 2018.
- [6] Hiroyuki Fujiwara, Masato Kato, Masato Tamakoshi, Tetsuhiko Miyadera, and Masayuki Chikamatsu. Optical characteristics and operational principles of hybrid perovskite solar cells. *physica status solidi (a)*, 215(12):1700730, 2018.
- [7] Bernard Wenger, Pabitra K Nayak, Xiaoming Wen, Sameer V Kesava, Nikita K Noel, and Henry J Snaith. Consolidation of the optoelectronic properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite single crystals. *Nature communications*, 8(1):1–10, 2017.
- [8] Sarah Brittman, Gede Widia Pratama Adhyaksa, and Erik Christian Garnett. The expanding world of hybrid perovskites: materials properties and emerging applications. *MRS communications*, 5(1):7–26, 2015.
- [9] Nicholas Aristidou, Christopher Eames, Irene Sanchez-Molina, Xiangnan Bu, Jan Kosco, M Saiful Islam, and Saif A Haque. Fast oxygen diffusion and iodide defects mediate oxygen-induced degradation of perovskite solar cells. *Nature communications*, 8(1):1–10, 2017.
- [10] Congcong Wang, Benjamin R Ecker, Haotong Wei, Jinsong Huang, and Yongli Gao. Environmental surface stability of the MAPbBr_3 single crystal. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(6):3513–3522, 2018.

- [11] Wei Zhang, Giles E Eperon, and Henry J Snaith. Metal halide perovskites for energy applications. *Nature Energy*, 1(6):1–8, 2016.
- [12] Dong-Nyuk Jeong, June-Mo Yang, and Nam-Gyu Park. Roadmap on halide perovskite and related devices. *Nanotechnology*, 31(15):152001, 2020.
- [13] Oriane Baussens, Loli Maturana, Smaïl Amari, Julien Zaccaro, Jean-Marie Verilhac, Lionel Hirsch, and Eric Gros-Daillon. An insight into the charge carriers transport properties and electric field distribution of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ thick single crystals. *Applied Physics Letters*, 117(4):041904, 2020.
- [14] Laura Basiricò, Andrea Ciavatti, and Beatrice Fraboni. Solution-grown organic and perovskite x-ray detectors: A new paradigm for the direct detection of ionizing radiation. *Advanced Materials Technologies*, 6(1):2000475, 2021.
- [15] KT Malkow. A theory of distribution functions of relaxation times for the deconvolution of immittance data. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 838:221–231, 2019.
- [16] Mattia Saccoccio, Ting Hei Wan, Chi Chen, and Francesco Ciucci. Optimal regularization in distribution of relaxation times applied to electrochemical impedance spectroscopy: ridge and lasso regression methods—a theoretical and experimental study. *Electrochimica Acta*, 147:470–482, 2014.
- [17] C Montella. Voigt circuit representation model for electrochemical impedances under finite-length diffusion conditions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 879:114785, 2020.
- [18] Makhsud I Saidaminov, Ahmed L Abdelhady, Giacomo Maculan, and Osman M Bakr. Retrograde solubility of formamidinium and methylammonium lead halide perovskites enabling rapid single crystal growth. *Chemical communications*, 51(100):17658–17661, 2015.
- [19] Marisé García-Batlle, Javier Mayèn Guillèn, Marian Chapran, Oriane Baussens, Julien Zaccaro, Jean-Marie Verilhac, Eric Gros-Daillon, Antonio Guerrero, Osbel Almora, and Germà Garcia-Belmonte. Coupling between ion drift and kinetics of electronic current transients in MAPbBr_3 single crystals. *ACS energy letters*, 7(3):946–951, 2022.
- [20] Xiaofeng Tang, Marco Brandl, Benjamin May, Ievgen Levchuk, Yi Hou, Moses Richter, Haiwei Chen, Shi Chen, Simon Kahmann, Andres Osvet, et al. Photoinduced degradation of methylammonium lead triiodide perovskite semiconductors. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(41):15896–15903, 2016.
- [21] Hong-Hua Fang, Sampson Adjokatse, Haotong Wei, Jie Yang, Graeme R Blake, Jinsong Huang, Jacky Even, and Maria Antonietta Loi. Ultrahigh sensitivity of methylammonium lead tribromide perovskite single crystals to environmental gases. *Science Advances*, 2(7):e1600534, 2016.
- [22] Davide Raffaele Ceratti, Arava Zohar, Roman Kozlov, Hao Dong, Gennady Uraltsev, Olga Girshevitz, Iddo Pinkas, Liat Avram, Gary Hodes, and David Cahen. Eppure si muove: proton diffusion in halide perovskite single crystals. *Advanced Materials*, 32(46):2002467, 2020.

- [23] Alessandro Senocrate, Tolga Acartürk, Gee Yeong Kim, Rotraut Merkle, Ulrich Starke, Michael Grätzel, and Joachim Maier. Interaction of oxygen with halide perovskites. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(23):10847–10855, 2018.