

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Augusto Righi”
Corso di Laurea in Fisica

Misure di proprietà elettroniche e opto-elettroniche di Perovskiti ibride 2D e 3D

Relatore:
Prof. Daniela Cavalcoli

Presentata da:
Angelo Sebastiano Poma

Correlatore:
Dott. Andrea Ciavatti

Anno Accademico 2025/2026

Abstract

Le perovskiti ibride a metallo alogenuro sono una classe di materiali che mostrano proprietà utili in varie applicazioni. Il principale svantaggio nell'uso dei suddetti cristalli resta nella loro graduale perdita di efficienza dovuta a difetti presenti nel materiale e accumulati durante il funzionamento. Nel contesto della ricerca di perovskiti più stabili e longeve, vengono studiate le perovskiti organiche 2D come la $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$.

In questo studio viene utilizzata la tecnica *photo-induced current transient spectroscopy* (PICTS) su diversi cristalli di perovskite MAPbBr_3 e $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ che furono sintetizzati come parte di altri studi, la tecnica è usata per identificare e caratterizzare gli *stati trappola* associati ai difetti menzionati. A questo approccio si affianca lo studio degli sweep in voltaggio della corrente in dark a diverse temperature e lo studio della risposta foto-corrente quando i materiali sono esposti a LED; il primo esperimento permette di inferire la presenza di migrazione ionica e valutare la resistenza del materiale, il secondo permette di quantificare l'efficienza del materiale nel generare foto-corrente. Un aspetto fondamentale dello studio è l'obiettivo di paragonare i risultati delle varie tecniche rispetto a quelli ottenuti sugli stessi campioni in modi analoghi nel passato, mettendo in evidenza eventuali processi o fattori coinvolti nella degradazione osservata.

Dai risultati si osserva una notevole degradazione dei cristalli $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$, probabilmente dovuta all'accumulo di difetti superficiali. Al contrario, i cristalli MAPbBr_3 usati sono più stabili per quanto riguarda i valori di resistenza, fotocorrente generata ed efficienza.

Con la tecnica PICTS, rispetto agli anni precedenti, vengono rilevati segnali di stati trappola con intensità più elevate e di nuova specie; in due casi vengono interpretati dei segnali PICTS ottenuti dal MAPbBr_3 come effetti di una migrazione ionica.

Indice

Introduzione	1
Struttura generale	1
Applicazioni.....	2
Proprietà elettriche e optoelettroniche	3
Migrazione ionica.....	5
Stati Deep e Shallow.....	5
Risposta fotoelettrica	7
Deep state sotto illuminazione	7
Risposta fotoelettrica degli ioni	9
Transienti di corrente fotoelettrici modulati da ioni.....	9
Difetti e degradazione	11
Difetti intrinseci	11
Fattori estrinseci.....	12
Apparato sperimentale	13
Metodologia e setup.....	16
Sweep I-V in funzione della temperatura.....	17
Tecnica PICTS.....	17
Risultati e discussione	20
Analisi ottica e morfologica	20
Risultati risposta foto-elettrica	22
Risultati caratteristiche I-V in funzione della temperatura	24
Risultati spettroscopia PICTS.....	26
Conclusioni.....	33
Bibliografia.....	34

Introduzione

Le perovskiti sono una classe di composti con formula ABX_3 caratterizzate da celle unitarie la cui struttura è particolarmente “tunable”, permettendo una grande varietà di permutazioni nella sostituzione degli anioni o cationi con altri elementi o intere molecole (tra cui molecole organiche come MA), modificando così la geometria, proprietà chimiche e opto-elettroniche.

Grazie alle suddette proprietà, sono state identificate varie perovskiti ideali per varie funzioni e applicazioni, in particolare nel campo fotovoltaico; questi vantaggi sono contrapposti a caratteristiche indesiderate, ad esempio le *perovskiti ad alogenuri metallici* (MHP) non sono sufficientemente stabili e longeve per essere impiegate nel mercato, ai difetti intrinseci si aggiunge la loro sensibilità a condizioni ambientali e operative: luce visibile, temperature elevate, radiazione ultravioletta, ossigeno, umidità. Come alternativa vengono studiate perovskiti organiche con struttura cristallina 2D che hanno mostrato di avere una maggiore resilienza in quanto la loro geometria ostacola determinati meccanismi responsabili della degradazione del materiale, in particolare la migrazione ionica.

Struttura generale

Mantenendo la struttura ABX_3 , le celle unitarie possono variare tra configurazioni cubiche/pseudocubiche, ortorombiche, tetragonali o anche romboedriche (totale di 23). I componenti A e B sono cationi mentre le X sono anioni che si legano con A e B. I cationi A hanno un numero di coordinazione 12 con gli anioni, mentre le B sono caratterizzate da coordinazione 6. Deviazioni dalle suddette regole avvengono per distorsioni o tramite vacanze di atomi, portando alla riduzione dei numeri di coordinazione.

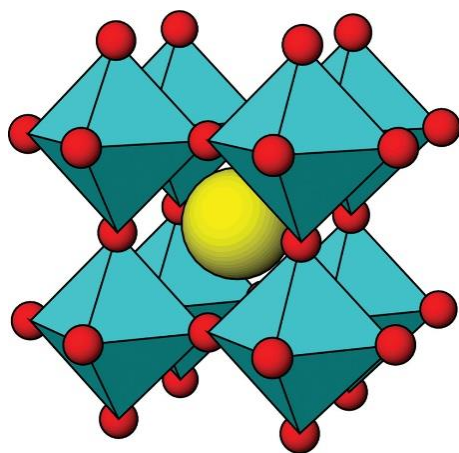


Figura 1: Geometria ideale delle perovskiti. B sono i cationi ai centri delle unità ottaedriche, le A sono i cationi inseriti tra gli ottaedri (giallo) e le X gli anioni che compongono i vertici degli ottaedri (rosso)¹.

La struttura si adatta a un'elevata varietà di combinazioni di elementi o molecole, i modelli che studiano la stabilità di una perovskite utilizzano fattori come il *fattore di tolleranza di Goldschmidt* $0.813 < t < 1.07$ (indicativamente) e il *fattore ottaedrico* $0.37 < \mu < 0.859$, questi sorgono da considerazioni geometriche che delineano range entro il quale si prevede che il cristallo sia stabile:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2} (r_B + r_X)}$$

Vengono fatte previsioni sulla possibile esistenza di circa 94.232 perovskiti 3D non conosciute (dipende dal modello) rispetto alle sole migliaia già note².

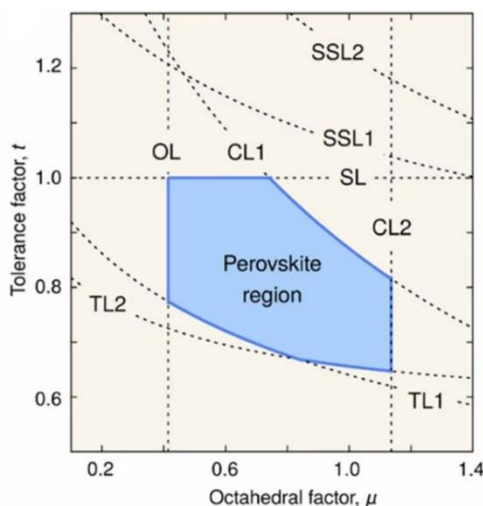


Figura 2 Regione di valori dei fattori t e μ (fattore ottaedrico) in cui sono soddisfatte diverse condizioni geometriche per perovskiti 3D².

Sostituendo il catione A con molecole grandi come cationi organici BA o PEA, la struttura ottaedrica composta dalle B e X viene mantenuta, tuttavia, non c'è sufficiente spazio per confinare A nello spazio delimitato dal reticolo di ottaedri. Il reticolo di ottaedri con atomi condivisi ai vertici si forma solo in un piano dello spazio e i piani rimangono separati dalle due molecole organiche per formare la struttura cristallina A_2MX_4 . La struttura così ottenuta viene riferita come perovskite 2D, con l'avvertenza che la denominazione non implica che gli strati non presentino tra loro legami covalenti, come invece materiali 2D tipo il grafene.

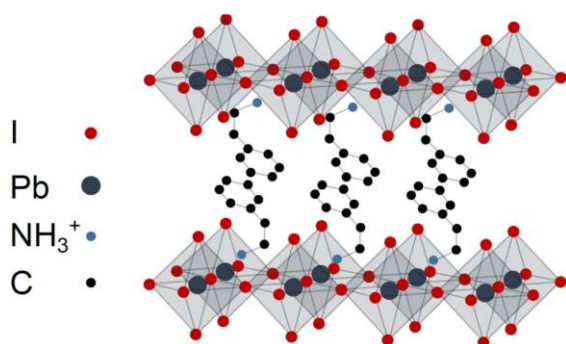


Figura 3: Disposizione spaziale della perovskite 2D $(PEA)_2PbI_4$ ³. La formula strutturale della PEA che evidenzia i gruppi funzionali è $C_6H_5CH_2CH_2NH_3^+$.

Applicazioni

Celle fotovoltaiche

Le celle solari a perovskite (PSC) rappresentano oggi l'applicazione più matura e industrialmente promettente delle perovskiti. Sono adatti per tale scopo grazie a coefficienti di assorbimento elevati, elevate mobilità dei portatori di carica, lunghezze di diffusione $>1 \mu m$ (raccolta efficiente anche in strati sottili), bandgap di 1.6 eV (ideale in condizioni di illuminazione AM1.5), elevate densità di stati ai bordi delle bande di valenza e di conduzione, basse energie di legame degli eccitoni.

Dato che la struttura ABX_3 tollera distorsioni del reticolo senza compromettere la formazione di un *bandgap diretto*, si identificano diverse perovskiti per il bandgap desiderato di 1.5–1.6 eV; questa "tunability" è ulteriormente rafforzata dalla possibilità di progettare perovskiti miste per ottenere proprietà optoelettroniche intermedie.

Si ottengono PSC oltre il 25% di efficienza PCE e con prototipi tandem silicio-perovskite si è superato il 33%⁴, a tutto questo si aggiunge la relativa semplicità nel sintetizzare il materiale.

LED e laser

LED e laser a perovskite (PeLED) sono oggetto di intensa ricerca per applicazioni nei display ad alta risoluzione e nell'illuminazione efficiente. Le forme 3D o stratificate (perovskiti 2D), mostrano un'elevata fotoluminescenza e bande di emissione strette e *tunable*. Il meccanismo dietro queste prestazioni sta nella capacità della struttura perovskitica di confinare gli *eccitoni* in domini di dimensioni nanometriche, grazie alla presenza di barriere dielettriche e alla "passivazione efficace" dei difetti di superficie⁵, cioè l'eliminazione/blocco di difetti come vacanze atomiche o bordi di grano che possono influenzare negativamente le proprietà ottiche del materiale. La planarità e l'orientamento controllato degli strati nelle versioni 2D permettono un miglior confinamento quantistico e un'efficienza di emissione ancora maggiore.

Proprietà elettriche e optoelettroniche

Proprio grazie all'elevata varietà di perovskiti, le proprietà elettriche e optoelettroniche sono variabili, ad esempio si conoscono perovskiti isolanti, metalliche o anche super-conduttrici (tra cui alcune a temperature relativamente elevate); vengono quindi riportate quelle proprietà rilevanti ai campioni utilizzati (MAPbBr_3 e $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$) o simili MHP.

Elevato coefficiente di assorbimento: eccitazioni dirette e alta densità di stati

Un semiconduttore diretto è un materiale il cui massimo della banda di valenza (VBM) e il minimo della banda di conduzione (CBM) si trovano nello stesso punto del vettore d'onda nello spazio reciproco (vettore d'onda k , energia U). L'elettrone può saltare dalla banda di valenza alla banda di conduzione senza il bisogno di cambiare la quantità di moto $\propto k$, l'assorbimento del fotone è sufficiente per la promozione. Sovrapposizioni ideali degli orbitali che permettono ciò si riscontrano nelle perovskiti *ibride* (con molecole organiche) a base di alogenuri come i MAPbX_3 , le cui bande di valenze sono composte principalmente dagli orbitali 5p degli alogeni X, mentre le bande di conduzione dagli orbitali 6p del piombo o stagno, delineando così il bandgap ⁶.

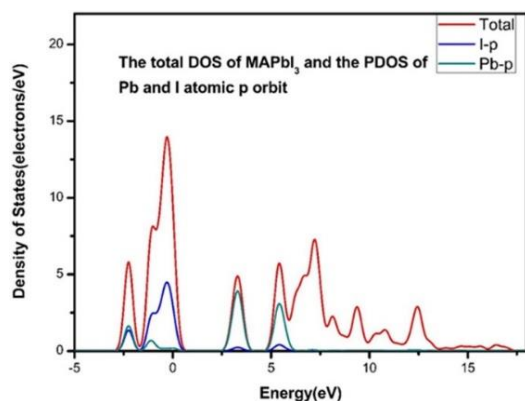
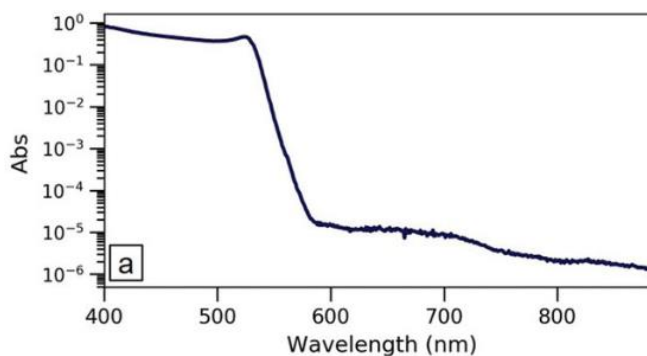


Figura 4: Densità degli stati di elettroni del MAPbI_3 totale (DOS) e densità parziali PDOS del Pb e I; si osservi come gli orbitali di MA non influiscono sugli stati intorno VBM e CBM ⁷.

Il coefficiente di assorbimento indica una frazione probabilistica di radiazione luminosa, a una determinata lunghezza d'onda, assorbita dal materiale per unità di lunghezza. Detto questo, varia molto tra natura diretta o indiretta del semiconduttore e dalla densità degli stati elettronici disponibili.

Figura 5: Spettro di assorbimento MAPbBr_3 . L'incremento avviene per energie maggiori al bandgap ⁸.



Un elevato coefficiente di assorbimento consente l'impiego di strati sottili per assorbire la quantità desiderata di potenza, con il susseguente effetto di ridurre la distanza che le coppie elettrone-lacuna devono percorrere prima di essere raccolte dagli elettrodi del dispositivo, aiutando a limitare le ricombinazioni indesiderate che altrimenti comporterebbero una perdita nella potenza elettrica in uscita e quindi una riduzione dell'efficienza di conversione (PCE).

Bassa energia di legame degli eccitoni

Un eccitone è una quasi-particella formata dallo stato legato composto da un elettrone promosso nella banda di conduzione e dalla lacuna lasciata. La formazione di tali è indesiderata in quanto sono neutri e non contribuiscono alla corrente, al contrario delle lacune e gli elettroni che fungono da portatori liberi. Nelle MHP questi stati idrogenoidi, calcolando l'energia tra lo stato e la corrispettiva banda,

hanno una differenza di energia inferiore al doppio dell'energia termica a temperatura ambiente $\approx 0.05\text{eV}$, quindi vengono categorizzati come dei difetti *shallow*.

⁹ L'energia di legame ridotta in alcune perovskiti è associata a vari effetti di screening. Vi è uno screening statico della interazione coulombiana tra e^- ed h^+ da parte del reticolo data la sua costante dielettrica statica elevata, mentre avviene uno screening dinamico causato dall'interazione degli eccitoni o cariche libere con il reticolo stesso (deformabile).

Tunability del bandgap

Il valore del bandgap associato alla perovskite può essere regolato sostituendo gli ioni della struttura, raggiungendo così i range associati ad efficienze più elevate ¹⁰.

È possibile estrapolare diversi metodi euristici/qualitativi (es. legge di Vegard) per prevedere la variazione nel band-gap tra diversi *nanocristalli* di perovskite, questi sono composti da catione A metilammonio (MA), il catione B piombo o stagno, gli anioni X cloruro, bromuro o ioduro; questa classe ha proprietà optoelettroniche *tunable/modulabili*, ad esempio APbX_3 esibisce fotoluminescenza in diversi e stretti range dello spettro elettromagnetico visibile con opportune sostituzioni dell'alogeno X.

Conoscendo la dimensione del catione A, è possibile prevedere qualitativamente l'andamento del bandgap.

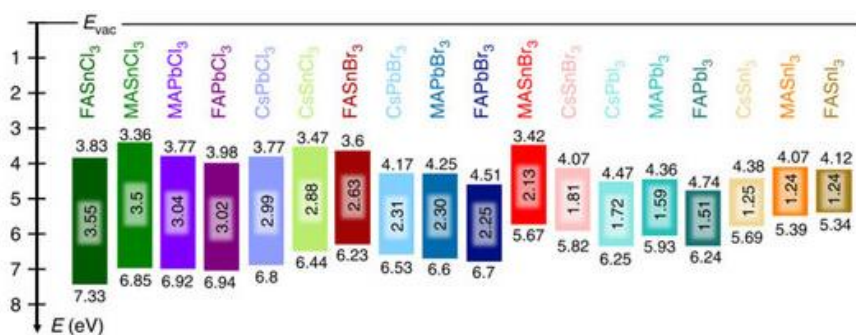


Figura 6: Variazioni del bandgap sostituendo le diverse componenti. Si osservi il redshift del fotone a energia minima che avviene sostituendo anioni A con molecole/atomi più piccoli ¹¹.

Elevata lunghezza di diffusione dei portatori

L'elevata lunghezza di diffusione è dovuta alla lunga durata di vita dei portatori liberi di carica o, complementariamente, al ridotto rate di ricombinazione ⁹. L'origine di tale proprietà viene attribuita al potenziale efficace formato quando si tiene conto delle fluttuazioni termiche nel reticolo del materiale usato, queste si spostano e influenzano le unità adiacenti e più distanti (non località); come conseguenza di ciò si hanno distanze radiali entro cui V_{Efficace} forma una buca (breve distanza) seguita da massimi locali (screen/repulsione) a distanza intermedia che nel complesso formano potenziali a doppia buca tra elettroni e lacune.

Alta mobilità dei portatori

L'alta mobilità dei portatori è una caratteristica di perovskiti come MAPbI_3 , essa molto variabile anche tra sostituzioni del solo alogeno. La definizione della mobilità è:

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

dove v è la velocità media del portatore di carica ed E il campo elettrico a cui è sottoposto. Dato che $\mu \propto 1/\Gamma$, dove Γ è il tempo di vita medio del portatore libero (da produzione a ricombinazione). Rimane di considerare i meccanismi e le proprietà che influenzano la velocità dei portatori tramite il termine

prodotto mobility-lifetime $\mu\Gamma$, esse sono: masse efficaci dei portatori ridotte, schermaggio dall'interazione coulombiana (screening dielettrico causato dalla polarizzabilità del reticolo), accoppiamento debole tra cariche e reticolo (polaroni schermati), ridotti difetti reticolari, schermaggio da effetti di scattering da fononi ^{12 13}.

Diffusione ionica

In assenza di campo elettrico, la diffusione media di atomi/molecole in una struttura reticolare è guidata dal gradiente di concentrazione dei suddetti, le leggi di Fick mettono in relazione il flusso di carica J con concentrazione n e il coefficiente di diffusione $D(m^2/s)$.

$$J = -D\nabla n \quad \frac{\partial n}{\partial t} = D\nabla^2 n$$

I principali meccanismi di diffusione sono: la diffusione di atomi/molecole negli spazi liberi dei siti interstiziali, la diffusione sostituzionale, la diffusione per vacanze.

È risaputa la diffusione degli ioni per il reticolo e in siti interstiziali ¹⁴ delle perovskiti ibride ad alogenuro date energie sufficienti; nel caso dell'accumulo di ioni nei siti interstiziali l'energia potenziale liberata compensa l'entropia di mescolamento. I siti ricchi o impoveriti con un determinato ione modificano il campo elettrico locale e il bandgap, potenzialmente abbassando l'energia richiesta alla formazione degli eccitoni, riducendo così dell'efficienza del semiconduttore ¹⁵.

Dato che nel reticolo la diffusione degli ioni avviene superando dei potenziali, attribuire una legge Arrhenius alla diffusione è una buona approssimazione al fenomeno:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

ove k_B è la costante di Boltzmann, E_a energia di "attivazione", T la temperatura del materiale.

Il vantaggio nell'utilizzo delle perovskiti 2D in questo contesto è che sono state associate ad energie di attivazioni ioniche maggiori rispetto alle 3D ¹⁶, ad la migrazione ionica delle PEA_2PbBr_4 si osserva sopra 340K ¹⁷; particolarmente rilevante è la loro resistenza alla diffusione di acqua nel cristallo ¹⁸.

Migrazione ionica

Sottoponendo il cristallo a un campo elettrico E , avviene la migrazione degli ioni. Assumendo che la probabilità di hopping nel reticolo sia indipendente tra ciascuno ione e riconoscendo il fatto che il moto degli ioni è ostacolato dalla necessità di oltrepassare dei potenziali per ogni salto (mobilità invariante da E), si può utilizzare la relazione Nernst-Einstein che lega la diffusione e la mobilità:

$$D = \mu k_B T$$

$$\sigma = \eta \mu q$$

$$\sigma(T) = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad \text{Eq. 1}$$

ove σ è la conducibilità ionica, η la densità di ioni, q la carica. L'accumulo di ioni sulla interfaccia cristallo/contatto comporta all'aumento del gradiente di concentrazione ioni finché non viene raggiunto un equilibrio tra diffusione e drift.

Stati Deep e Shallow

Con *electron trapping* si riferisce a una generale formazione di uno stato legato tra un difetto con l'elettrone, stato che si trova all'interno del band gap del semiconduttore; il fenomeno e l'intera trattazione seguente si applica anche alle lacune h^+ . Le trappole possono essere più o meno *profonde* nel band gap portando alla classificazione in *deep* e *shallow* determinata dall'energia di attivazione dello stato, tipicamente se superiore o inferiore al doppio dell'energia termica a temperatura ambiente

$E \approx 0.05\text{eV}$. Per come sono definite, le trappole shallow sono in gran parte termicamente ionizzate a temperatura ambiente, mentre gli stati deep sono riferiti come *stati trappola*.

L'efficienza degli stati trappola nel poter catturare un determinato portatore viene quantificata tramite la sezione d'urto σ , considerando il fenomeno solo per gli elettroni n^- , segue la relazione che lega il rate del *capture* (trapping) di elettroni c_n con l'intero flusso di elettroni presenti nella banda di conduzione Φ :

$$c_n = \sigma_n \Phi = \sigma_n v_n N$$

Porre il sistema all'equilibrio termico significa avere il bilancio tra le emission rate e_n (de-trapping) e la capture rate, la prima agisce sulla densità di stati trappola occupati n_t e la seconda sugli stati non occupati $N_t - n_t$.

$$e_n n_t = c_n (N_t - n_t) \quad \text{Eq. 2}$$

Dato che le trappole sono finite, si attribuisce a loro una distribuzione di Fermi-Dirac con degenerazione g_{trap} , mentre si attribuisce degenerazione g_0 sulla distribuzione di trappole vuote.

$$\begin{aligned} \frac{n_t}{N_t} &= \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_{\text{trap}} - E_{\text{Fermi}}}{k_B T}\right)} \\ \Rightarrow \frac{e_n}{c_n} &= \frac{g_0}{g_t} \exp\left(\frac{E_t - E_F}{k_B T}\right) \end{aligned}$$

Anche la densità di elettroni nella banda di conduzione n segue una distribuzione Fermi-Dirac, questa volta riportata nella forma che esplicita la densità *efficace* N_c :

$$n = N_c \exp\left(\frac{E_F - E_{\text{conduzione}}}{k_B T}\right)$$

Dato $g_0/g_t \sim 1$, $v_n \propto T^{1/2}$, $N_c \propto T^{3/2}$ e attribuendo anche alla sezione d'urto una dipendenza dalla temperatura ed una energia di attivazione:

$$\sigma(T) = \sigma_\infty \exp\left(-\frac{\Delta E_\sigma}{k_B T}\right)$$

infine, si ottiene una relazione della emission rate che esplicita la dipendenza dalla temperatura e a una energia di attivazione e sezione d'urto *apparenti*

$$e_t(T) = \gamma T^2 \sigma_\infty \cdot e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad \text{Eq. 3}$$

$$E_a = E_c - E_t + \Delta E_\sigma \quad \text{Eq. 4}$$

$$\gamma = \frac{4k_B^2}{h^3} \sqrt{2\pi^3} \cdot m_{\text{efficace}} \quad \text{Eq. 5}$$

dove h è la costante di Planck e γ è una costante di proporzionalità che a sua volta dipende dalla massa efficace del portatore.

Risposta fotoelettrica

Le corrente presente nel materiale applicando un campo elettrico e senza illuminazione viene denominata corrente J_{dark} , mentre quando esposto ad illuminazione J_{ph} .

$$J_{total} = J_{dark} + J_{ph}$$

L'efficienza del materiale come generatore di foto-corrente ci porta a considerare quale percentuale dei portatori liberi di carica eccitati alla banda di conduzione del semiconduttore vengono collezionati agli elettrodi. La Power Conversion Efficiency è definita come:

$$PCE = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{IV}{P_{in}} = \frac{JV}{I_{in}}$$

dove I_{in} è la irradianza entrante, P sono le potenze entranti o uscenti. Per i semiconduttori si definisce la External Quantum Efficiency (EQE), denotando con $\Phi_{radiation}(\lambda)$ il numero di fotoni incidenti per unità di area e tempo a una determinata lunghezza d'onda della radiazione incidente λ , mentre con $\Phi_{electrons}(\lambda)$ il flusso di elettroni fotogenerati.

$$EQE = \frac{\Phi_{electrons}(\lambda)}{\Phi_{radiation}(\lambda)} \quad Eq. 6$$

$$J_{ph} = 2e \int_0^{\infty} EQE(\lambda) \Phi_r(\lambda) d\lambda$$

La massimizzazione della PCE in celle solari formate da un semiconduttore con giunzione p-n permette l'identificazione di diversi parametri la cui massimizzazione è desiderata, a titolo di esempio ci sono: Open Circuit Voltage V_{OC} , Short Circuit Current I_{SC} , Fill Factor FF. Sono queste le quantità a subire riduzioni dovute ai difetti e impurità della perovskite usata in una cella solare; nei seguenti paragrafi verranno trattati il comportamento dei difetti quando esposti a un LED.

Rilevante per lo studio della tecnica PICTS, i semiconduttori raggiungono una corrente massima di saturazione, l'equilibrio formato avviene tra il numero di coppie di portatori liberi generati dai fotoni G (profondità x) e il tasso di ricombinazione.

$$G(x) = (1 - R)\alpha(\lambda)\Phi_{\lambda}e^{-\alpha(\lambda)x} \quad Eq. 7$$

dove R è la riflettanza, α il coefficiente di assorbimento, Φ_{λ} il flusso di fotoni con energia maggiore del band gap del semiconduttore.

Deep state sotto illuminazione

I fotoni promuovono portatori di carica alle rispettive bande e la corrente foto-generata raggiunge un equilibrio con le ricombinazioni elettrone-lacuna; l'aggiunta di stati trappola modifica la saturazione e la condizione di equilibrio. Fondamentale per la tecnica PICTS è lo studio del de-trapping che avviene quando viene interrotta l'illuminazione, questa emissione di carica forma i transienti.

Riprendendo i parametri considerati nella trattazione teorica delle capture ed emission rates delle trappole in assenza di illuminazione, si utilizza un modello per descrivere il transiente osservato interrompendo l'illuminazione sufficientemente intensa e con fotoni ad energia più alta del band gap

$$J(t, T) = J(\infty) + eE\mu_n\tau_n n_t(0) \frac{1}{\tau(T)} \exp(-e_n(T)t) \quad \text{Eq. 8}$$

dove $J(\infty)$ si riferisce alla densità di corrente di equilibrio in condizioni dark, E è il campo elettrico applicato, $n_t(t)$ si riferisce alla densità di stati trappola occupati dagli elettroni al tempo t dopo lo spegnimento, τ_n e μ_n sono rispettivamente la vita media e mobilità degli elettroni. Il modello assume la presenza di un singolo tipo di trappola (deep state), un *retrapping* trascurabile, una relazione lineare tra densità di stati e flusso di cariche in eccesso Δn , tempi di ricombinazione τ costanti e che questi siano molto più veloci rispetto emission e capture rates ($1/\tau \gg e_i, c_i$). L'equazione riportata si ottiene iniziando con la considerazione che il trapping, le emission e la ricombinazione si applicano anche al flusso di elettroni in eccesso Δn introdotti nella banda di conduzione dall'illuminazione:

$$\frac{dN(t)}{dt} = e_n n_t(t) - c_n(N_t - n_t)(\Delta n + N_{dark}) - \frac{N_{dark} + \Delta n}{\tau_n} \quad \text{Eq. 9}$$

ove $N(t)$ è il numero di elettroni nella banda di conduzione e N_{dark} si riferisce al numero di elettroni in conduzione nell'equilibrio formato in assenza di illuminazione, quest'ultimo è da considerare come trascurabile rispetto Δn .

Studiando la saturazione delle trappole con il LED acceso, si consideri che l'illuminazione ha l'effetto di modificare le emission e capture rate²⁰. Se le radiazioni sono sufficientemente intense con fotoni ad energia più alta del band gap, si assume che la capture rate domina rispetto la emission rate. In questo regime è utile ricavare una relazione tra la densità di stati occupati in eccesso Δn_t e il numero totale di stati trappola N_t , eccesso calcolato a tempi maggiori del tempo caratteristico di cattura $t > (c_n + c_p)^{-1}$.

$$c_n = \sigma_n \Delta n \langle v_n \rangle = \frac{\Delta n_t / \Delta t}{(N_t - n_t)}$$

$$c_p = \sigma_p \Delta p \langle v_p \rangle = \frac{\Delta(N_t - n_t) / \Delta t}{n_t}$$

dove $\langle v_i \rangle$ sono le velocità termiche medie di elettroni o lacune. Dato che $\Delta p = \Delta n$, $\langle v_n \rangle \approx \langle v_p \rangle$ e posto $t \rightarrow \infty$ si ottiene la relazione voluta:

$$\Delta n_t(\infty) = N_t \left(1 + \frac{\sigma_n}{\sigma_p} \right)^{-1}$$

Interrompendo l'illuminazione il sistema torna all'equilibrio riducendo in modo esponenziale la densità degli stati trappola occupati, si dimostra tale comportamento con una generica perturbazione della suddetta densità e considerando il ruolo delle emission e capture rates associate ad elettroni n e anche alle lacune h :

$$\frac{dn_t}{dt} = (c_n + e_h)(N_t - n_t) - (e_n + c_h)n_t \quad \frac{dn_t}{dt}(\infty) = 0$$

$$\tau = e_n + e_h + c_n + c_h$$

$$\rightarrow n_t(t) = n_t(\infty) + [n_t(\infty) - n_t(0)] \exp(-t/\tau) \quad \text{Eq. 10}$$

dove con $t \rightarrow \infty$ qui si riferisce al tempo per raggiungere l'equilibrio di n_t a seguito della perturbazione.

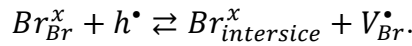
È fondamentale per il modello che la emission domini sul *retrapping* $c_n(N_t - n_t)\Delta n$; il termine di ricombinazione dell'equazione Eq. 9 (terzo) a sua volta domina sugli altri dato che il tempo di ricombinazione è molto più breve rispetto il de-trapping. L'intero precesso di de-trapping è allora quasi-statico, permettendo la rate di ricombinazione di adattarsi e raggiungere un nuovo equilibrio nei diversi regimi di capture ed emission rates (derivata annullata):

$$\frac{\Delta n(t)}{\tau} = e_n n_t(t)$$

da cui si aggiunge $\mu_n \gg \mu_p$, $\tau = \tau_n$ e l'equazione Eq. 10 con $n_t(\infty)$ trascurabile per ottenere la relazione del transiente (Eq. 8).

Risposta fotoelettrica degli ioni

Gli ioni posso influenzare la corrente foto-generata in modo diretto o indiretto. Esempi di modi indiretti tramite cui gli ioni modulano la corrente dei portatori liberi di carica sono l'abilità di modificare le probabilità di ricombinazione elettrone-lacuna²¹ e il doping dinamico²² dovuto alla ridistribuzione degli ioni nel materiale. Denominando *corrente ionica* il contributo diretto degli ioni alla carica totale (dark + foto), i meccanismi tramite cui origina tale corrente sono la *fotoionizzazione diretta* e la *ionizzazione fotochimica*; il secondo meccanismo sottrae uno dei portatori tramite reazioni permesse grazie all'energia fornita dai fotoni, un esempio riportato con la notazione di Kröger-Vink²³:



Prove sperimentali^{24,25} della modulazione di fotocorrente in cristalli MAPbBr₃ dovuto a ioni si trovano negli studi della variazione nel tempo della impedenza del materiale sotto illuminazione, insieme agli studi dei risultati ottenuti dalla tecnica: *Intensity modulated photocurrent spectroscopy* (IMPS). Dalla tecnica menzionata si nota che con illuminazioni caratterizzate da frequenze negli ordini 1-10Hz, si osservano dei tempi di risposta della fotocorrente che deviano rispetto l'andamento generale del grafico [frequenza, fase risposta] (fenomeno di *dephasing*).

I fotoni impiegati per il metodo PICTS usato in questo studio (blu e UV) non hanno sufficiente energia per la fotoionizzazione diretta, si suppone che l'unico meccanismo diretto presente sia la ionizzazione chimica che a sua volta non è considerata un effetto rilevante sulla modulazione della fotocorrente, ciò dovuto agli ordini di grandezza che separano mobilità di ioni e portatori, insieme all'elevata concentrazione di portatori quando il materiale è illuminato²⁶.

Particolarmente rilevante nell'applicazione del metodo PICTS sulle perovskiti è comprendere come gli ioni possono modificare la variazione di corrente durante i transienti di fotocorrente, sperimentalmente si osserva che i suddetti transienti avvengono più lentamente di quanto previsto considerando la rapidità del de-trapping su cui la tecnica si basa (tempi caratteristici più elevati).

Transienti di corrente fotoelettrici modulati da ioni

Gli ioni hanno un ruolo più rilevante nelle perovskiti MAPbBr₃ dovuto alle basse energie di attivazione ioniche e coefficienti di diffusione sufficientemente elevati, osservando proprio in questi materiali i transienti di fotocorrente di saturazione e susseguente decadimento, venne ipotizzato un meccanismo²⁴ tramite cui la corrente che definisce transienti sia dominata da effetti indiretti degli ioni, con la conseguenza di alterare le interpretazioni dei risultati riportati da misure PICTS. Questo vale se vengono usati intervalli temporali di illuminazione/spegnimento per cui i transienti ottenuti hanno una durata sufficientemente elevata da permettere la diffusione degli ioni.

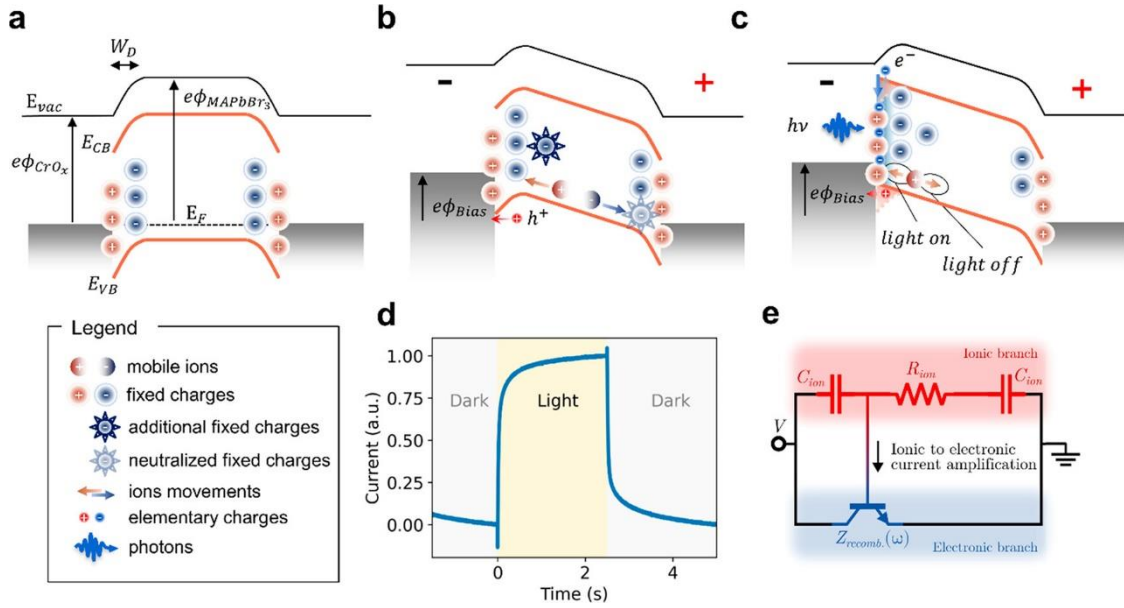


Figura 7: Figure che riportano il meccanismo proposto sul band bending a causa di ioni. (a, b, c) Schemi delle energie in gioco, queste sono la banda di valenza, conduzione e l'energia di Fermi. (a) Regime senza voltaggio bias e illuminazione, è visibile il band bending e la SCR. (b) Meccanismi con applicato il campo elettrico di bias, sono raffigurati gli ioni in migrazione e quelli fissi. (c) Appiattimento banda sul terminale negativo dovuto a sufficiente irraggiamento. (d) Saturazione e transiente di corrente. (e) Circuito equivalente dell'interfaccia metallo-perovskite che mostra due rami di conduttività separati, ionico ed elettronico, collegati tramite il gate del transistor a giunzione bipolare (BJT) regolato dalla parte ionica del circuito²⁴.

In assenza di una forza elettromotrice e illuminazione, sono presenti cariche fisse sulla interfaccia cristallo-contatto (anche lungo il cristallo-vuoto) schermate dalle cariche mobili, risultando in un abbassamento delle bande e alla formazione di una *space charge region* (SCR) negativa che si estende per diversi micron W_D dentro il materiale. Posta una fem ed esaminando il terminale negativo, gli ioni positivi ci si accumulano mentre le lacune attratte vengono collezionate dall'elettrodo, l'effetto è l'allargamento della SCR in quanto gli ioni negativi del cristallo rimangono fissi e in concentrazioni maggiori rispetto i positivi rimasti. Complessivamente si ha l'effetto di incrementare il *band bending* (BB) verso il "basso" in modo asimmetrico tra i due terminali, in quanto sul terminale positivo gli elettroni vengono raccolti dall'elettrodo e il drift degli ioni negativi neutralizza la SCR negativa invece di incrementarne lo spessore; in aggiunta gli ioni positivi e negativi sono caratterizzati da coefficienti di diffusione ed energie di attivazione diversi.

Irraggiando il campione sul terminale negativo si liberano elettroni dagli stati di valenza attorno la superficie, principalmente fino a profondità nell'ordine di centinaia di nanometri. Inizialmente, in un intervallo di tempo breve rispetto alla saturazione della corrente foto-indotta, si misura una corrente inversa dovuta all'attrazione dei portatori liberi positivi provenienti dal circuito esterno agli elettroni liberati per irraggiamento che rimangono nella regione contatto-perovskite, tale permanenza degli elettroni è causata dal fatto che sono schermati dalle cariche fisse positive e negative della SCR e gli ioni positivi accumulati. Alcuni elettroni hanno energia sufficiente per partecipare alla conduzione invece di rimanere accumulati.

La corrente inversa descritta (spike visibile nel transiente) non viene mantenuta a lungo in quanto gli elettroni generati si accumulano finché schermano (come una "trappola" riempita) le cariche positive fisse e ioni, l'effetto di abbassamento della banda di conduzione cede e segue la saturazione della corrente.

L'interruzione dell'irraggiamento comporta uno *spike* speculare a quello visto con l'accensione, rimangono degli elettroni intrappolati sull'interfaccia illuminata che attraggono lacune dal terminale opposto, contribuendo allo spike e alla ricombinazione rapida tra portatori nella regione.

Invertire la polarità del meccanismo non ha portato a risultati simmetrici²⁴, nei transienti non sono stati osservati gli stessi spike indicativi di un significativo intrappolamento di portatori sulla interfaccia irradiata, il band bending non è stato sufficiente per formare delle buche di potenziale misurabili.

Data la rilevanza degli ioni in questo processo, viene ipotizzato che determinati risultati della tecnica PICTS debbano essere reinterpretati per il MAPbBr₃, viene adottata l'equazione:

$$e_t = \frac{eE}{W_D k_B T} D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad \text{Eq. 11}$$

dove E è il campo elettrico a cui gli ioni sono soggetti durante la migrazione (regione con il BB), D_0 è il coefficiente di diffusione e W_D è lo spessore della SCR. L'equazione deriva dalla considerazione che quando viene interrotta l'illuminazione, gli ioni migrano attraverso una Space Charge Region con spessore W_D , oltre questa regione questa corrente è ritenuta trascurabile rispetto la corrente di elettroni in equilibrio, sia questa quella foto-generata durante la saturazione dei transienti o quella in dark durante la fase di de-trapping (LED spento). Per ottenere la relazione si combina la suddetta osservazione con la relazione di Einstein:

$$e_t = \frac{v_{ion}}{W_D} = \frac{eD(T)E}{W_D k_B T}$$

Difetti e degradazione

È utile riportare i meccanismi che portano alla degradazione delle perovskiti in base all'origine del difetto responsabile: intrinseca, estrinseca. I primi sono i difetti inerenti alla struttura cristallina che risultano essere compromettenti senza l'intervento di agenti/forzanti esterne, i secondi sono difetti associati a meccanismi di degradazione che coinvolgono forzanti/agenti esterni a cui i materiali potrebbero essere esposti negli ambienti in cui vengono usati.

I meccanismi spesso non sono tra loro indipendenti, in particolare la migrazione ionica induce la formazione di isteresi della fotocorrente, la diffusione di acqua nel tempo intensifica il numero di altri trap states.

Indicatori comuni dello stato di degradazione del materiale sono variazioni di quantità pertinenti alle efficienze nell'ambito delle applicazioni fotovoltaiche, queste sono la *total power conversion efficiency* (PCE), *fill factor* (FF) e le quantità da cui è definito: *open-circuit voltage* (V_{OC}) e *short-circuit current density* (J_{SC})²⁷.

I difetti della struttura cristallina formano degli stati trappola che in base alla natura del difetto interagiscono in modo diverso con i portatori liberi. Le trappole che diminuiscono la densità degli stati di portatori liberi comportano la riduzione della separazione dei quasi-livelli di Fermi elettronici-lacune a cui è legata la quantità V_{OC} . Trappole che comportano una maggiore probabilità che la coppia elettrone-lacuna si ricombini o che formi un eccitone (neutro), portando alla diretta riduzione della J_{SC} (minore estrazione di carica libera).

Difetti intrinseci

I principali difetti intrinseci puntiformi sono le vacanze, i legami *dangling* e le impurità interstiziali o sostituzionali. Con difetti di legami dangling si riferisce ad atomi del cristallo la cui valenza non è soddisfatta, l'atomo fa parte del reticolo cristallino senza formare tutti i legami; questo è prevalente sulla superficie del cristallo. Le impurità sono sostituzionali quando un elemento diverso sostituisce

l'atomo previsto dal reticolo generale, mentre quelle interstiziali sono posizionate negli spazi vuoti del reticolo cristallino.

Rilevanti difetti intrinseci di dimensionalità più elevate sono i bordi di grano (BD o GB) e le dislocazioni. I bordi di grano sono difetti planari che avvengono quando due cristalli che originano e crescono da punti diversi, si intersecano e formano un unico composto con discontinuità di angoli e periodi posizionali lungo il piano di contatto. I BD aumentano la densità di trappole, permettono la generazione di altri difetti come dislocazioni e riducono la capacità di assorbire luce²⁸.

Le dislocazioni sono difetti lineari di irregolarità nella disposizione reciproca degli ioni, ad esempio le dislocazioni a spigolo sono descritte da una retta da cui a sua volta è definita un semipiano di ioni che si inserisce nel reticolo ideale.

La densità dei difetti intrinseci dipende dalla tecnica di sintetizzazione, l'ambiente circostante in cui viene fatta, la quantità di grani di cristallo che compone il materiale e infine anche dall'interfaccia a cui è esposto il materiale, in quanto può avvenire la diffusione degli ioni tra superficie-vuoto oppure può avvenire la diffusione irreversibile con l'interfaccia di trasporto delle cariche (TL)²⁹.

Migrazione e diffusione ionica

La migrazione e la diffusione ionica ridistribuisce e genera i difetti intrinseci come le vacanze fino a compromettere la struttura del materiale, diverse energie di attivazione sono richieste per diversi materiali affinché la migrazione di uno ione avvenga dal bulk alla superficie, dalla superficie al vuoto, dalla superficie alla interfaccia TL o gli elettrodi usati per far scorrere carica libera (penetrazione)³⁰. In aggiunta la migrazione ionica è la causa principale della isteresi, alterando i campi elettrici locali. Gli ioni possono agire come dopanti, con accumuli che avvengono principalmente lungo le interfacce condivise dalle TLs e lungo i bordi di grano.

Isteresi

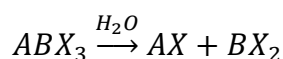
Nel contesto delle perovskiti e le loro applicazioni, con isteresi si riferisce al fenomeno di permanenza di una corrente aggiuntiva facendo variare il voltaggio applicato e poi riportato al valore iniziale. Il fenomeno è attribuito a diversi meccanismi capacitivi e vari difetti, un esempio oltre alla migrazione ionica è l'intrappolamento delle cariche libere sulle interfacce TL.

Lo studio dei meccanismi per cui avviene isteresi è rilevante perché l'isteresi è indicatore di intrappolamento di cariche libere o altre fenomeni che hanno un grande impatto nella efficienza delle PSC, vari studi notano la correlazione tra isteresi ed efficienze PCE ridotte^{31,32}.

Fattori estrinseci

Degradazione per acqua, aria e illuminazione

L'acqua è considerata uno dei principali fattori esterni di degrado per le MHP, rilevante sia quando i cristalli ne sono esposti in forma liquida, sia nella forma aeriforme³³.

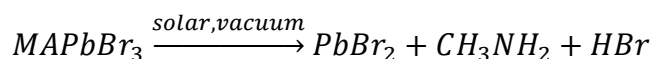


i cui prodotti portano ad altre reazioni e interazioni che dipendono dalla MHP usata, ad esempio con le MAPbI₃ si osserva una penetrazione di idrossidi che sostituiscono specie ioniche, formando un composto misto lungo la superficie che può anche migliorare l'efficienza fotoelettrica³³. Nel caso del MAPbBr₃, gli effetti principali sono la *passivizzazione* della superficie da ioni non coordinati e l'effetto di doping/donazione di e⁻ dallo strato superficiale di acqua formato; in un primo momento la passivizzazione degli ioni *penzolanti* previene che essi catturano un portatore libero che diventerebbe un centro di ricombinazione, il complessivo drogaggio tipo n⁻ invece aumenta la ricombinazione non

radiativa di portatori fotoeccitati. Si aggiunge che l'illuminazione e/o la presenza di aria/ossigeno possono accelerare o introdurre nuove reazioni di degradamento, anche il vuoto sembra introdurre nuove reazioni per la MHP di iodio³⁴.

I meccanismi tramite cui l'acqua circostante interagisce con le perovskiti 2D PEA₂PbBr₄ sono meno noti, studi fatti sugli stessi campioni manipolati e trattati in questo documento³⁵ osservano come la presenza/aggiunta di acqua durante la sintesi (campione Au04) porta all'aumento di concentrazione di tutte le trappole osservate tramite il metodo PICTS, in particolare la trappola T3; combinando questo fatto con l'osservazione che nel tempo il campione secco Cr01 mostra un aumento di trappole T3, si ipotizza che l'acqua dell'ambiente è uno dei fattori coinvolti nella degradazione del materiale. In generale le perovskiti organiche 2D sono considerate meno reattive all'acqua rispetto le 3D³⁴, possibilmente dovuto a una quantità ridotta di ioni non coordinati³⁶ e al comportamento idrofobico del catione organico³⁷.

Sotto illuminazione di una lampada Xe ($\approx$ spettro frequenze luce solare) e/o a temperature tra 33-90°C, nel vuoto è stata identificata una sola reazione di decadimento per le MAPbBr₃³⁸:



questa reazione, al contrario di altre riscontrate lavorando con le MHPs, è reversibile e quindi permette al materiale di ripristinarsi (se il gas HBr non si disperde), contribuendo alla stabilità nel tempo.

Viene ipotizzato che la degradazione del materiale dovuto alle temperature raggiunte a causa dell'illuminazione sia più rilevante della degradazione dovuta alla decomposizione chimica³⁹, lo stesso studio osservò che la presenza di ossigeno nel complesso ha migliorato la prestazione del materiale, possibilmente per la passivizzazione di vacanze; ciò nonostante l'ossigeno permette ulteriori decadimenti chimici del bromo (PbO, Br₂).

Determinate perovskiti 2D mostrano una resistenza maggiore al degrado sotto illuminazione³⁴.

Apparato sperimentale

I campioni usati, sintetizzati come parte di precedenti studi^{40,41}, sono le perovskiti 3D AEB45, AEB15 e le perovskiti 2D Cr01, Au04, Au03; quest'ultimi hanno nella denominazione l'elemento del materiale che compone i contatti interdigitati co-planari, evaporati sulla superficie del campione e con la funzione di collezionare la corrente e immetterla nel circuito. Le 3D invece sono caratterizzate da una disposizione di charge transport layers (CTLs) top-bottom o "sandwich" da cui la carica viene collezionata dagli elettrodi.

Nella letteratura i campioni vengono spesso distinti in base alle condizioni di umidità in cui sono stati sintetizzati, dry per Cr01 e AEB45, wet per gli Au03-04 e AEB15.

Tutti i campioni usati sono *single crystals*, cioè originano da un unico punto *seme* per cui non sono presenti bordi di grano nella struttura complessiva del cristallo.

Salvo degli sforzi iniziali per mantenerli in condizioni pristine, i campioni sono stati conservati in semplici contenitori chiusi negli anni 2022 – 2026. A questo paragrafo sussegue l'elencazione delle sperimentazioni/trattamenti che potrebbero avere effetti sullo stato del materiale.

Oltre agli esperimenti elencati e tabulati a seguito, tutti i campioni sono stati soggetti anche a *ordinarie* misure PICTS con campione esposto ad aria (quantità ridotte) o misure in un vuoto ottenuto portando la pressione del criostato (Figura 8) nell'ordine di 10⁻³mbar. La ripetizione di esperimenti aria-vuoto includono anche le misure più particolari elencate e tabulate.

MAPbBr₃ AEB45:

1. Sintetizzato in condizione secche (gas argon); i valori di concentrazione di H₂O e O₂ nella Glovebox sono rimasti sempre compresi tra 1 e 5 ppm e tra 1 e 8 ppm, rispettivamente. Solventi e precursori furono conservati nelle stesse condizioni.
2. Ripetute misure PICTS senza ossigeno ma ad umidità relativa 80%, nel fine settimana che separò tali misure il campione è rimasto nel suddetto ambiente. L'intenzione era quella di ottenere un campione simile al AEB15 sintetizzato in ambiente umido.
3. Diverse misure PICTS con un voltaggio costante di -5V e accensione intermittente LED per 4 – 6 ore. Successivamente a questo fu osservata la perdita della natura trasparente del cristallo che assunse un colore bianco opaco, possibilmente dovuto alla luce/distorsione: MAPbBr₃ → PbBr₂ + sottoprodotti (PbBr₂ è bianco).
4. Vacuum Stress per 13 – 14ore a pressione 10⁻³mbar.

MAPbBr₃ AEB15:

Successivamente alle prime misure PICTS , il materiale ha perso la proprio trasparenza, assumendo una colorazione bianco-opaca.

1. Sintetizzato in condizioni di umidità nell'intervallo 30-50% per tutta la durata del periodo di crescita a una temperatura di circa 20 °C, concentrazione di acqua circa quattro ordini di grandezza superiore rispetto alle condizioni *dry* di AEB45. La concentrazione di ossigeno nell'aria fu stimata intorno a 210.000 ppm in condizioni ambientali standard. I solventi e precursori stessi erano conservati esposti all'aria per almeno 24ore.
2. Misura PICTS in presenza di ossigeno.
3. Misura PICTS senza ossigeno ma ad umidità relativa 80% tramite l'uso di argon.

PEA₂PbBr₄:

Cr01: Sintetizzato in ambiente secco.

Au04, Au03: sintetizzati in ambiente umido tramite l'aggiunta di 150nL di acqua alla soluzione iniziale

	Sintesi	Conservazione iniziale	Sperimentazioni 1	Sperimentazioni 2	Sperimentazioni 3
AEB45	Dry	Dry	in moist argon for extended time	Light – Bias stress overnight	Dynamic vacuum stress overnight
AEB15	Wet	Wet	in moist argon overnight	PICTS in excess oxygen	-

Tabella 1: Condizioni ed esperimentazioni a cui i campioni 3D AEB45 e AEB15 sono stati soggetti oltre alle misure PICTS più comuni.

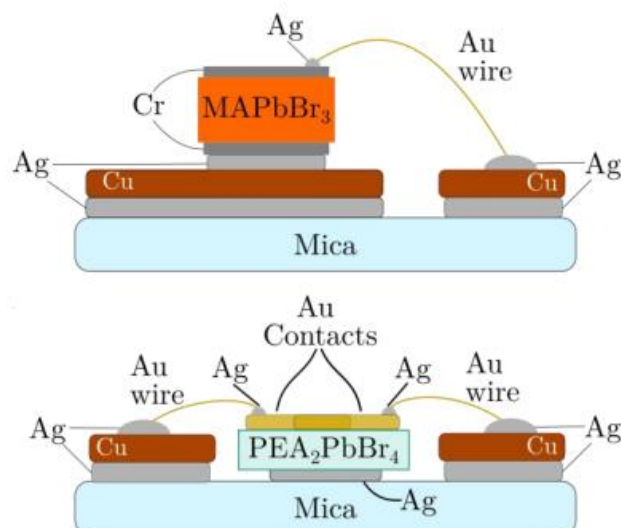
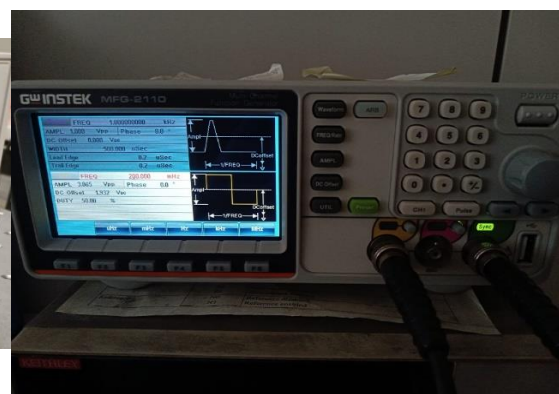


Figura 8: Schema dei campioni 3D (sopra) e 2D con contatti oro Au (sotto). Raffigura la disposizione e i materiali che compongono i campioni, tra cui le componenti CTL, i substrati isolanti elettrici (Mica), gli elettrodi e la pasta di argento usata come colla conduttiva tra componenti ⁴¹.



Electrometer 6517B - Keithley



MFG-2110 Series Multi-Channel Function Generator – GW Instek

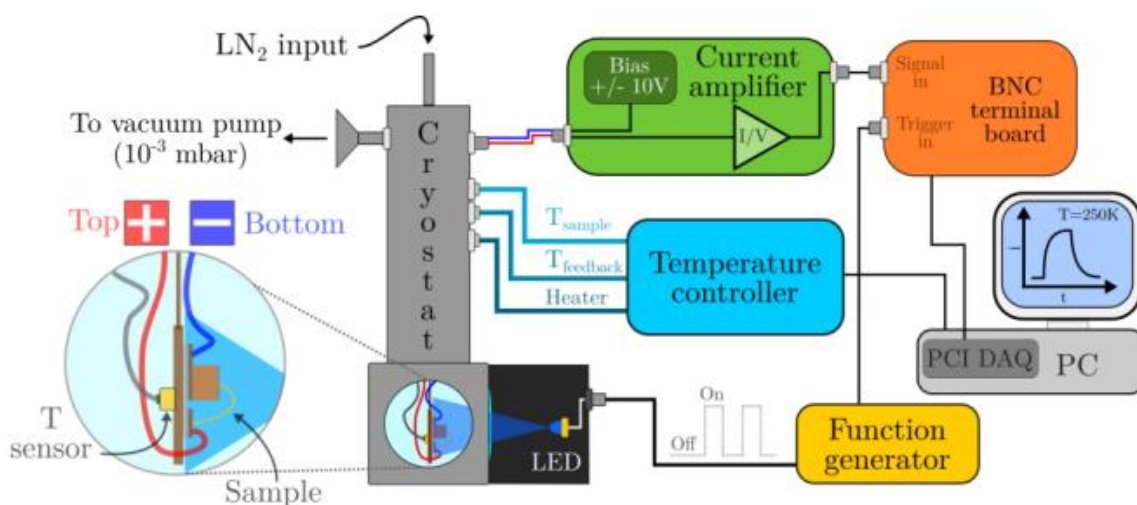


Figura 9: Schema della strumentazione e i sistemi di acquisizione che permettono le misurazioni PICTS ⁴¹.

Elencazione di ulteriori strumenti usati:

- Microscope C-B5 – Optika
- Universal sensor smartWLI extended – GBS metrology GmbH
- Electrometers 6517, 6517B – Keithley
- PM100A Compact Power Meter Console – THORLABS
- Slim Photodiode Power Sensor S130VC – THORLABS
- Micro Probe System (Peltier Model) – Nextron
- Micro Probe System with custom Cryogenic setup – Nextron
- Temperature Drivers – Nextron
- Model 322 Cryogenic Temperature Controller – LakeShore
- Amplificator DLPCA 200
- 2 Stage Vacuum Pump VPBE100/32 – SuperSamaStore

Metodologia e setup

Tutte le misure di corrente e voltaggio sono fatte con due elettrometri Keithley Modelli 6517 e 6517B, quest'ultimo per le misure PICTS.

Le perovskiti sono note come materiali soggetti al degradamento anche in condizioni ambientali standard, a ciò si aggiunge una struttura cristallina instabile e difetti dovuti all'ambiente in cui sono stati sintetizzati, ne consegue che prima di analizzare le risposte fotoelettriche rilevanti allo studio delle caratteristiche I-V e del PICS, bisogna ispezionare il materiale con strumenti ottici come il microscopio elettrico e il profilometro. Le quantità rilevanti e misurabili con tali strumenti sono la superficie del cristallo esposta all'irraggiamento LED, le lunghezze delle e tra le dita nei setup interdigitati (elettrodi co-planari sulle PEA) e le ruvidità R_q dei cristalli.

Altre misure usate per quantificare l'efficienza e così anche la degradazione delle funzionalità del materiale nel tempo, sono la responsivity R e la External Quantum Efficiency EQE:

$$R = \frac{I_{on} - I_{off}}{P_0 A} \quad \text{Eq. 12}$$

$$EQE = \frac{\phi_{carrier}}{\phi_{photon}} = \frac{R}{\lambda} \cdot \frac{hc}{e} \quad \text{Eq. 13}$$

dove $I_{on} - I_{off}$ è la differenza delle correnti misurate quando il LED è acceso e spento rispettivamente, P_0 è l'intensità della luce incidente, A è l'area illuminata, ϕ rappresentano flussi/numero di elettroni/s o fotoni/s, h la costante di Plank, c la velocità della luce nel vuoto.

Viene usato il LED di 385nm con ampiezza $4.5V_{pp}$, DC offset $2.3V_{DC}$, step di 0.2V in intervalli di 5secondi per mitigare effetti capacitivi, partendo da -10V per raggiungere +10V e poi fare uno sweep di ritorno in -10V. La figura risultante dallo sweep di ritorno non è necessariamente simmetrica a quella di andata dovuto all'isteresi o effetti capacitivi, così come può non essere simmetrico il valore assoluto della corrente di uno stesso sweep tra regioni di voltaggio negativo e positivo. Quest'ultimo comportamento è particolarmente evidente quando i campioni con configurazione top-bottom sono irradiati, in quanto gli elettroni e le lacune liberate intorno la superficie irradiata hanno diverse probabilità di ricombinazione prima di raggiungere l'elettrodo al lato opposto del materiale per cui bisogna attraversare il bulk.

Sweep I-V in funzione della temperatura

L'utilità di questo approccio resta nel poter identificare l'energia di attivazione per la migrazione di ioni E_a tramite Eq. 1, cioè la relazione che combina l'equazione Nernst – Einstein della conducibilità con la relazione Arrhenius della diffusione per ioni, mettendo in relazione la suddetta energia con la temperatura T , la conducibilità $\sigma_{ion}(T)$ del materiale e la costante σ_0 :

$$\sigma_{ion} = \frac{Dn_{mol}q^2}{k_B T} \quad D = D_0 e^{-\frac{E_a}{k_B T}}$$

$$\sigma(T) = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) + \sigma_{e,h}(T) \quad \text{Eq. 14}$$

È possibile trascurare il contributo degli elettroni e lacune $\sigma_{e,h}$ nel calcolo del fit lineare nello spazio $(x, y) = (1/T, \ln(\sigma T))$ perché i portatori liberi sono associati ad energie di attivazione più basse.

Le caratteristiche I-V in temperatura condividono gli stessi parametri di acquisizione e step scelti per gli sweep della sezione precedente, poi il raffreddamento e riscaldamento vengono fatti rispettivamente tramite azoto liquido (Nextron cryo) o con la resistenza interna della Probe Station (Nextron Peltier). Un vuoto è necessario così che a temperature basse non condensi l'acqua all'interno del dispositivo, la pressione raggiunta è $\approx 3 \times 10^{-3}$ mbar.

Si aspettano 5 minuti dal momento in cui viene raggiunto l'equilibrio sul display del Nextron Temperature Controller in modo da termalizzare sorgente con campione. I range di temperatura usati sono 160-320K per le perovskiti 3D e 300-400K per le 2D, con scelti step di 10K o di 5K allorché sembri necessaria una densità di punti maggiore in una regione caratterizzata da misure più definite e idonee per l'analisi. È noto che le energie di attivazioni ioniche delle perovskiti 2D sono relativamente elevate, motivo per cui viene solo un range di campionamento solo in temperature elevate.

Tecnica PICTS

La tecnica *Photo-Induced Current Transient Spectroscopy* (PICTS) permette di individuare la presenza di diversi stati trappola, le loro energie di attivazione e sezioni d'urto; il metodo esige che vengano acquisite le emissioni del *de-trapping* per poter sfruttare l'equazione del transiente Eq. 8, essa lega la corrente del transiente con l'energia di attivazione (apparente) dello stato trappola-elettrone/lacuna E_a e la emission rate e_t o tempo caratteristico τ .

$$\frac{1}{\tau} = e_t(T) = \gamma T^2 \sigma \cdot e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad \text{Eq. 3}$$

$$\Delta i(\Delta t) \propto e_t \cdot (e^{-e_t t_2} - e^{-e_t t_1}) \quad \text{Eq. 15}$$

quindi la massimizzazione del segnale PICTS corrisponde alla massimizzazione di questa variazione di corrente rispetto alla emission rate, ottenendo:

$$e_t(t_2 - t_1) = \ln\left(\frac{e_t t_2 - 1}{e_t t_1 - 1}\right) \quad \text{Eq. 16}$$

In condizioni di high injection si approssima Eq. 16 con una *initial guess* del segnale che considera il logaritmo trascurabile rispetto i valori $1/(t_2 - t_1)$.

Fatto questo, si intravede la possibilità di usare l'inverso di diversi intervalli di tempo $t_2 - t_1$ per individuare e campionare diversi segnali massimi Δi osservando lo spazio detto *spettro PICTS* (x, y)

= (temperatura T , variazione intensità di corrente normalizzata $\nrightarrow a.u$), tali finestre che a una determinata temperatura T potrebbero coincidere con una emission rate effettiva (T) di uno stato trappola (segnale massimizzato in questo punto), vengono denominate *window rate*. La massimizzazione di un segnale rispetto la window rate identifica anche una temperatura di massimizzazione. La variazione di corrente campionata $a.u$, oltre a essere normalizzata rispetto la fotocorrente, rimuove il contributo della corrente dark (presa alla coda del transiente) così che le dipendenze dalla temperatura dei termini $\mu_n \tau_n$ (Eq. 8) è rimossa (altrimenti si vedrebbero spettri monotonamente crescenti).

$$i_{norm}(t) = \frac{i(t) - i_{\infty}}{i_{photo}} \quad Eq. 17$$

$$a.u(T) = \Delta i_{norm}(t_{1,i}, t_{2,i}) \quad Eq. 18$$

La tecnica descritta, cioè quella di usare due intervalli temporali per costruire uno spazio delle frequenze in cui viene fatto il campionamento di $a.u$, viene detta *double gate method*. Empiricamente si è determinato che la scelta dei $t_{1,i}$ con crescita esponenziale Δt_{shift} partendo da un valore iniziale minimo $t_{1, MIN}$ è adeguata per campionare le window rate, insieme alla scelta dei $t_{2,i}$ tramite $\beta = t_2/t_1$ compreso tra 2 e 4.

Fatta la considerazione che il picco di intensità $a.u$ trovato in una determinata finestra è indicatore di aver selezionato una window rate e_n con frequenza prossima alla effettiva emission rate e_t di un difetto, ci si aspetta che anche nell'intorno di window rate a quella identificata si trovi un segnale. Dato che la emission rate e_t dipende dalla temperatura, variarla significa che cambia la window rate e_n sensibile alla stessa trappola, allora tra spettri PICTS ($T, a.u$) di window rate e_n adiacenti, il picco di segnale trasla nel range di temperatura. Combinando queste nozioni, si identifica la trappola facendo un fit dei punti di segnale massimo nel grafico dello spettro PICTS con una Gaussiana in range di temperature prossime al segnale massimo, ripetendo per più window rates; ottenuti dai fit Gaussiani diverse coordinate di punti $e_n(T(a.u_{MAX})) \approx e_t(T)$ si sfruttano le equazioni sopra indicate (Eq. 3) per ottenere l'arrhenius plot idoneo ad estrarre l'energia di attivazione della trappola con un fit lineare:

$$\ln\left(\frac{T^2}{e_t}\right) = -\ln(\gamma\sigma) + \frac{E_a}{k_B T} \quad Eq. 19$$

Il de-trapping non è l'unico fenomeno che potrebbe contribuire alla variazione di corrente, in particolare la migrazione ionica che, come trattato in sezioni precedenti, porta a risultati analoghi ed è prevalente nelle MHP MAPbBr₃ usate:

$$e_t(t) = \frac{eE}{W_D k_B T} D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad Eq. 11$$

La tecnica PICTS potrebbe distinguere meglio fenomeni di migrazione ionica data la possibilità di selezionare frequenze diverse e quindi diverse specie ioniche con diversi coefficienti di diffusione; dalle I-V in temperatura invece si ottengono dei risultati relativi alla specie ionica dominante alle temperature usate per i fit.

Per far valere l'equazione del transiente Eq. 8 e quindi anche la proporzionalità Δi in Eq. 15 su cui la tecnica si basa, bisogna assicurarsi di *riempire* una quantità sufficiente di stati trappola tramite un LED, perciò è importante usare fotoni con energia sopra il band gap e scegliere intensità e tempi di irraggiamento-interruzione sufficienti per poter *saturare* la corrente in tutte le temperature usate e poi permettere il *de-trapping* completo (n in equilibrio dark).

La scelta del segno del voltaggio bias applicato non è arbitraria nel caso delle perovskiti con configurazione top-bottom, si può riscontrare una saturazione e de-trapping asimmetrici e intensità di fotocorrente diverse.

	MAPbBr₃	MAPbBr₃	PEA₂PbBr₄ (Cr01)	PEA₂PbBr₄ (Au04)
Bias (V)	+5V	-5V	+10V	+10V
Lunghezza d'onda (nm):	475	475	385	385
Frequenza LED (Hz):	0.2	0.2	151	113
Amplificazione	10 ⁸	10 ⁷ -10 ⁸	10 ⁹	10 ⁹
Filtro passa basso	-	10Hz	-	-
T start (K)	250	250	140	140
T stop (K)	380	380	400	400
T step (K)	0.5	0.5	0.5	0.5
Heating Rate (K/min)	1	1	1	0.7
Averaging	1	3	500	1000

Tabella 2: Setup usato per le misure PICTS sui campioni PEA₂PbBr₄ e MAPbBr₃. Il voltaggio applicato sulle PEA₂PbBr₄ è sempre +10V. Per tutti i campioni viene usato un Duty Cycle del LED del 50% (metà del tempo acceso).

La scelta delle frequenze LED (driving frequency) è vincolata alla velocità attesa della saturazione di corrente e del de-trapping dei transienti, dalla letteratura è noto che i campioni MAPbBr₃ hanno un tempo di saturazione maggiore rispetto le PEA₂PbBr₄.

Le Heating Rate Value, calcolate in Kelvin/minuto, devono essere sufficientemente basse per poter assicurare che le acquisizioni vengano fatte con il campione termalizzato alle temperature dettate dal range di temperatura e dagli step.

Anche con la tecnica PICTS viene usato azoto liquido per raggiungere le temperature *start* tabellate, quindi bisogna applicare un vuoto per prevenire una condensazione che sarebbe in grado di rovinare il funzionamento elettrico del criostato (Figura 8), la pressione usata è $\approx 3 \cdot 10^{-3}$ mbar. I range di temperatura per i MAPbBr₃ sono inferiormente limitati dal fatto che sotto i 240K avviene la transizione del materiale in una forma tetragonale che produce artefatti nello spettro PICTS.

L'uso di *averaging* tra più acquisizioni dei punti che definiscono le curve saturazione-transiente è fondamentale per ridurre il rumore presente nelle misure con correnti ridotte, in particolare per le PEA₂PbBr₄ a bassa temperatura.

I parametri tabulati (Tabella 2) e le condizioni rilevanti per un adeguato paragone tra risultati attuali e quelli delle sperimentazioni precedenti citate, sono tutti adatti per gli studi sulle PEA₂PbBr₄, mentre per il MAPbBr₃ si è limitati allo studio in *Low frequency with Positive/Negative bias* (LP/LN) nel vuoto.

L'utilizzo di un LED a 385nm invece di 365nm è considerato trascurabile dato che l'energia dei fotoni (3.22eV) è comunque sopra il band gap ($\approx 2.9\text{eV}$ a temperatura ambiente⁴²). Si ricorda che la pressione dell'ambiente in cui i campioni sono situati modifica notevolmente i risultati, quindi, ciò che si ottiene viene paragonato solo con esperimenti fatti in condizioni simili.

Le frequenze LED usate per le $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ sono più elevate rispetto alla frequenza 14Hz usata in studi precedenti, non permettendo di utilizzare alcune delle window rate che caratterizzano degli spettri PICTS riportati tra il 2022-2024.

Risultati e discussione

Analisi ottica e morfologica

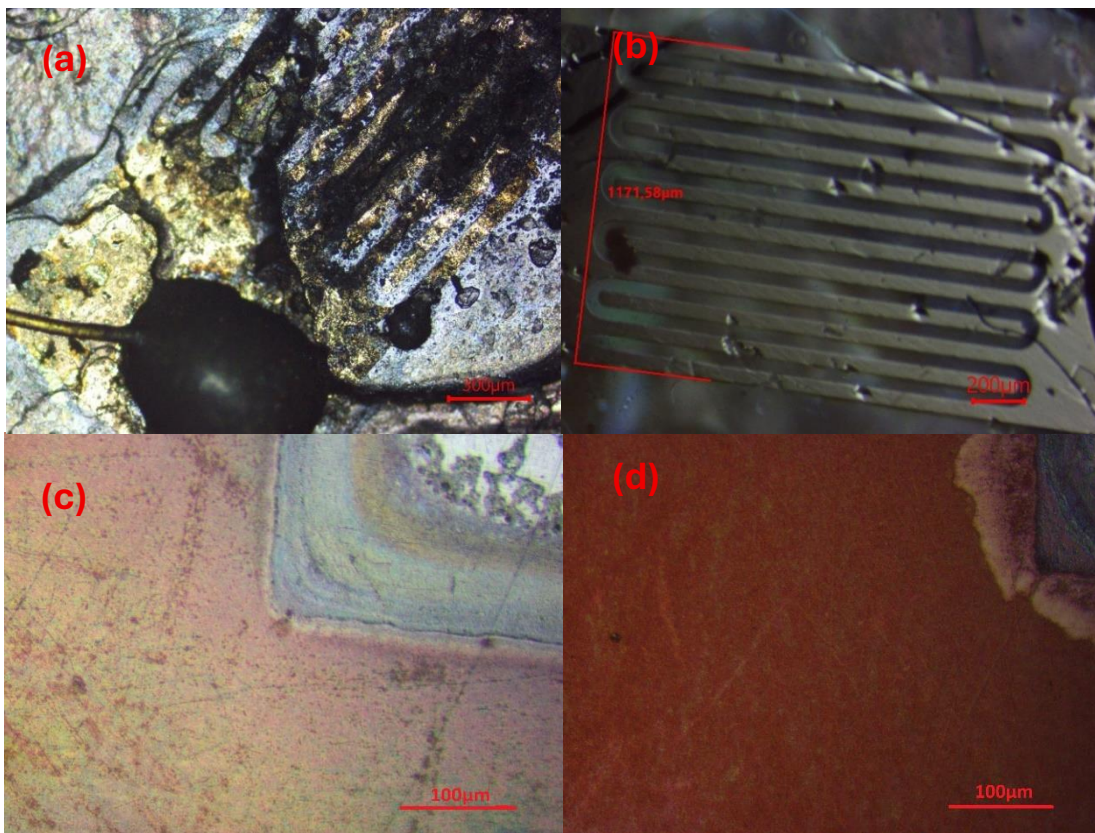


Figura 10: Foto dei cristalli Au04 (a), Cr01 (b), AEB45 (c), AEB15 (d). Le immagini non condividono la scala di magnificazione. In ogni immagine è in parte visibile il contatto usati per i campioni.

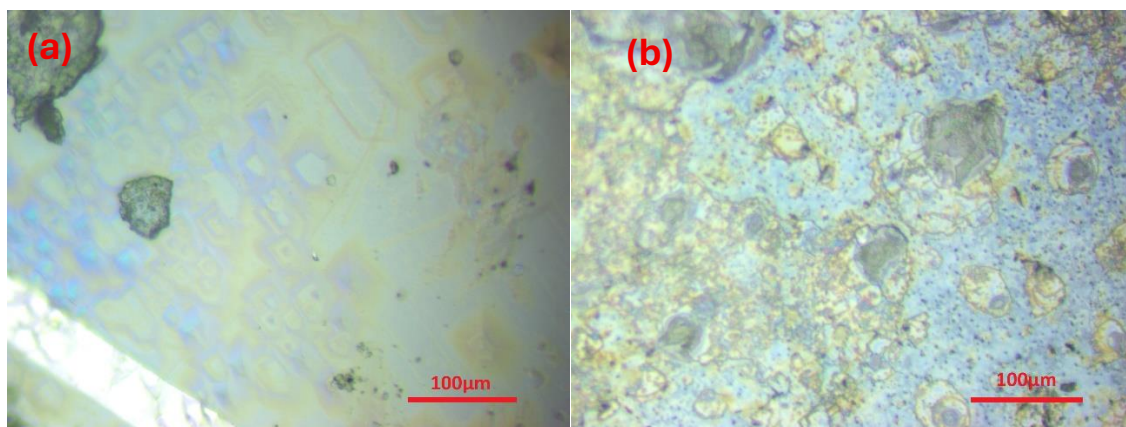


Figura 11: Paragone delle superfici di campioni Cr01 (a) e Au04 (b). L'oro identificato non è necessariamente prossimo alla regione in cui è situato il contatto. Il campione Au03 (non riportato) mostra una superficie con sembianze intermedie tra Cr01 e Au04.

	AEB45	AEB15	Cr01	Au04	Au03
Larghezza digit (μm)	-	-	56 ± 1	54 ± 1	56 ± 1
Sq (μm)	0.4	0.1	0.7 - 1.4	1.9 - 2.8	2 - 10

Tabella 3: Misure fatte con microscopio e profilometro. La variabilità massima tra denti diversi viene riportata come errore sulla larghezza in quanto maggiore della risoluzione strumentale. Vengono riportati due valori di ruvidità Sq per i campioni $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$, quelli minori sono calcolati in regioni più piccole e lontane dai contatti, mentre quelli maggiori sono calcolati su aree maggiori centrate sui contatti. Gli errori sperimentali attribuiti agli scan fatti per ottenere Sq sono la riproducibilità $1 - \sigma$ delle misure, equivale a $\pm 0.15\text{nm}$. La superficie esposta (non coperta dai contatti) che è stata associata su tutti i campioni $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ è $A = (1.3 \pm 0.2)\text{mm}^2$, invece per le MAPbBr_3 $A = (17 \pm 5)\text{mm}^2$.

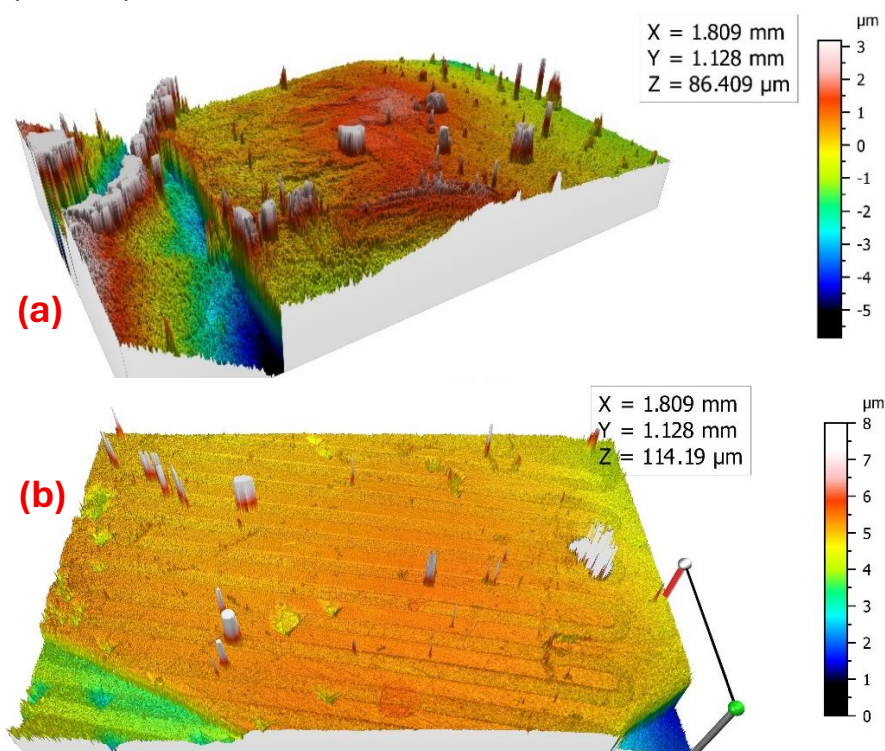


Figura 12: Vista 3D delle superfici dei campioni (a) Au03 e (b) Cr01. Le superfici scelte sono centrate sulla posizione dei contatti.

Tra il 2022-2024 è stato riportato che i campioni di $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ “Wet” erano caratterizzati da numerose crepe, discontinuità di piani con step maggiori di $50\mu\text{m}$. I cristalli PEA “Dry” come Cr01 invece non presentavano questi difetti, con step tra piani $\approx 2\mu\text{m}$ e ruvidità della superficie $< 100\text{nm}$. Si osserva una diffusione di oro maggiore nel campione Au04.

Tra il 2022-2024, avendo notato che le superfici di campioni $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ wet presentano numerose discontinuità e crepe, testarono se queste caratteristiche fossero correlate a stati trappola di superficie tramite lo studio degli *spettri di fotoluminescenza* (PL) con angolazione della sorgente a 45° o 90° (zero tangente alla superficie del campione)³⁵. I risultati riportarono nessuna differenza notevole tra fotoluminescenza dei campioni *dry* e *wet* usando la configurazione in cui l’emissione superficiale domina (45°). Si ipotizza che lo stesso esperimento oggi potrebbe riportare a un risultato diverso dato le osservazioni attuali delle superfici con il microscopio, cioè la *ruvidità* incrementata delle PEA. L’elevata riduzione delle efficienze EQE nel tempo, al confronto delle MAPbBr_3 (sezione seguente), sono indicatori aggiuntivi che negli anni le trappole responsabili della ricombinazione radiativa superficiale possono aver aumentato. La diffusione di ioni tra superficie e vuoto è un fenomeno risaputo nel MAPbBr_3 ³⁰, nel caso delle $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ il fenomeno è meno studiato ma esistono studi che osservano la degradazione indotta dal vuoto su perovskiti 2D⁴³.

Risultati risposta foto-elettrica

I valori di responsivity media delle perovskiti 3D calcolati sulle misure del 2022 a campo elettrico 20V/cm , risultarono in 5.3 mA/W per i campioni wet e 0.04 mA/W per i dry; per i calcoli delle EQE applicabili sui dati 2026 il campione AEB15 è da classificare come wet, mentre il campione originalmente dry AEB45, dovuto a esposizione ad ambiente umido fatta tra il 2022 – 2026, potrebbe non essere più adeguato per un paragone tra evoluzioni delle EQE o resistenze tra MAPbBr_3 dry e wet.

I valori riportati nella seguente tabella^{41,44} considerano i parametri di superficie illuminata pari ad $A = (1.3 \pm 0.2)\text{mm}^2$ per le perovskiti 2D, per tutti i campioni le EQE sono calcolate con bias $+10\text{V}$. A riguardo delle misure attuali (2026) la intensità radiativa del LED UV (385nm) misurata dietro il vetro delle probe station usate (NEXTRON) è pari a $P = (1.83 \pm 0.09)\text{mW/cm}^2$. Come superficie dei cristalli 3D esposti alla illuminazione viene usato il valore $A = (17 \pm 5)\text{mm}^2$ e dal LED blu (385nm) si misura una intensità radiativa incidente $P = (1.70 \pm 0.09)\text{mW/cm}^2$.

	R (Ω)			EQE (%)		
	2022	2024	2026	2022	2024	2026
AEB45	$\approx 10^9$	-	$(1.030 \pm 0.002) \times 10^9$	-	-	3 ± 1
AEB15	$\approx 10^9$	-	$(1.996 \pm 0.003) \times 10^8$	-	-	7 ± 2
Cr01	1.5×10^{11}	6.82×10^{11}	$(1.53 \pm 0.05) \times 10^{13}$	23	28	$(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-2}$
Au04	1.73×10^{13}	1.30×10^{13}	$(2.4 \pm 0.2) \times 10^{14}$	147	2	$(1.0 \pm 0.2) \times 10^{-3}$
Au03	5.81×10^{11}	1.40×10^{13}	$(9 \pm 3) \times 10^{14}$	68	61	$(6 \pm 2) \times 10^{-7}$

Tabella 4: Resistenze a temperatura ambiente ed External Quantum Efficiency (EQE%) dei materiali, valutate in anni 2022, 2024, 2026. Le EQE sono calcolate con bias a $+10\text{V}$, quindi sono omessi calcoli sulle MAPbBr_3 fatti nel 2022 caratterizzati da bias $\pm 20\text{V/cm}$ (non comparabili). I valori di EQE riportati sono percentuali, ad esempio 3 vuole indicare un rapporto di 3 elettroni generati per ogni 100 fotoni incidenti.

La configurazione elettronica interdigitata/co-planare potrebbe essere un fattore che spiega l'aumento relativamente alto della resistenza delle $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ rispetto le MAPbBr_3 (2-3 ordini di grandezza) nel tempo, la corrente scorre lungo lo strato prone a difetti di superficie ed esposto alla diffusione e reazioni chimiche dell'acqua e ossigeno.

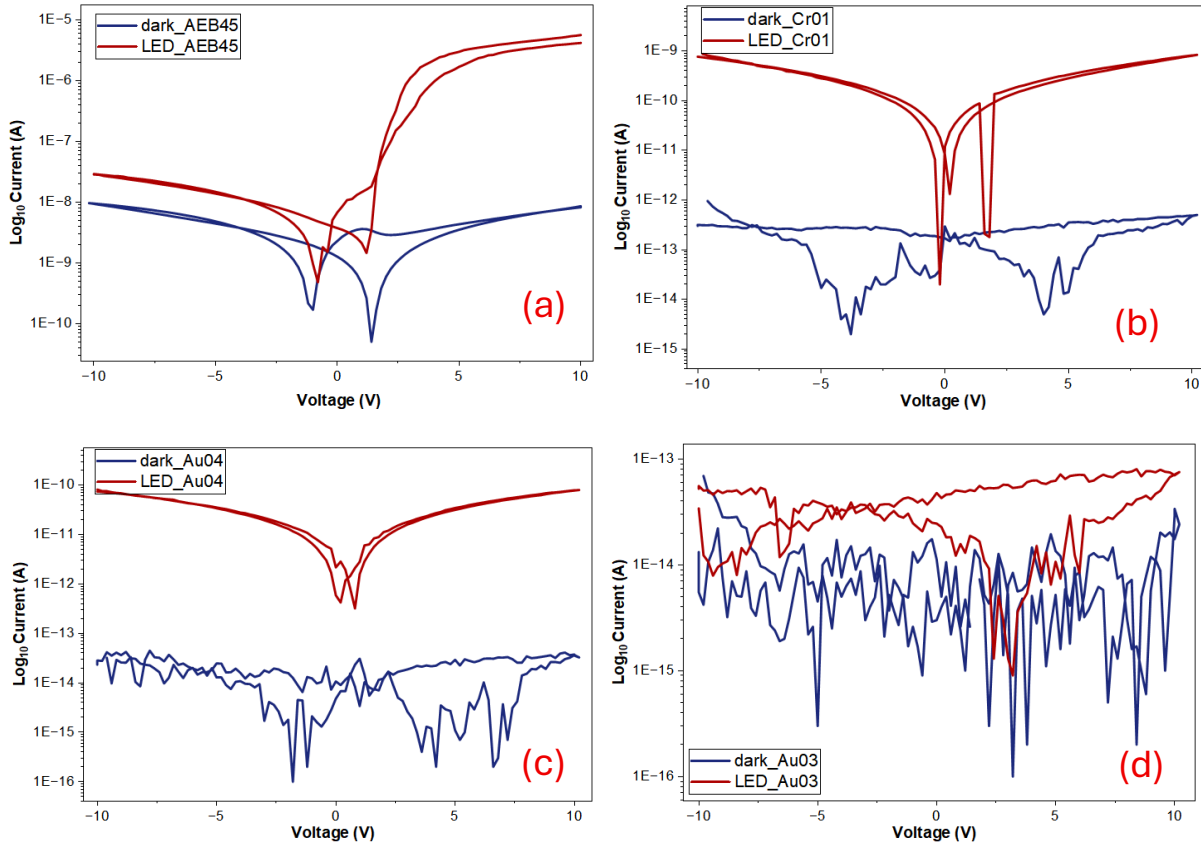


Figura 13: Sweep I-V andata-ritorno da -10 a +10V di intensità di foto-corrente (rosso) paragonate alla rispettive correnti in dark (blu), tutte le correnti sono in scala logaritmica 10. I grafici riguardano i campioni (a) AEB45, (b) Cr01, (c) Au04, (d) Au03. Si osservi l'effetto di isteresi del campione AEB45.

Come visto negli studi su questi^{40,44} o altri⁴⁵ campioni $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$, la fotocorrente mostra effetti di isteresi notevolmente ridotti rispetto i campioni 3D MAPbBr_3 la cui migrazione degli ioni a temperatura ambiente è possibile dato delle relativamente ridotte energie di attivazione ioniche. L'isteresi ha un contributo sulla corrente maggiore rispetto la corrente totale per voltaggi bassi.

L'asimmetria nell'intensità di corrente tra regioni con bias negativo e positivo osservabile nelle MAPbBr_3 usate è dovuta al posizionamento degli elettrodi nei lati opposti del bulk. I portatori liberi di carica (elettroni e lacune) hanno diverse probabilità di ricombinarsi e subire il trapping/capture prima di raggiungere l'elettrodo opposto, in particolare le trappole del bulk non hanno le stesse sezioni d'urto σ_h e σ_n , così come sono diverse le probabilità delle ricombinazioni *Shockley-Read-Hall* (SRH) quando il portatore nello stato trappola è un elettrone o una lacuna. Questo tipo di ricombinazione viene detta *trap assisted*, in quanto la trappola trattiene un elettrone o lacuna che rimane esposta alla ricombinazione con il corrispettivo portatore libero.

Non è da trascurare il contributo che la isteresi ha sull'effetto in questione.

Risultati caratteristiche I-V in funzione della temperatura

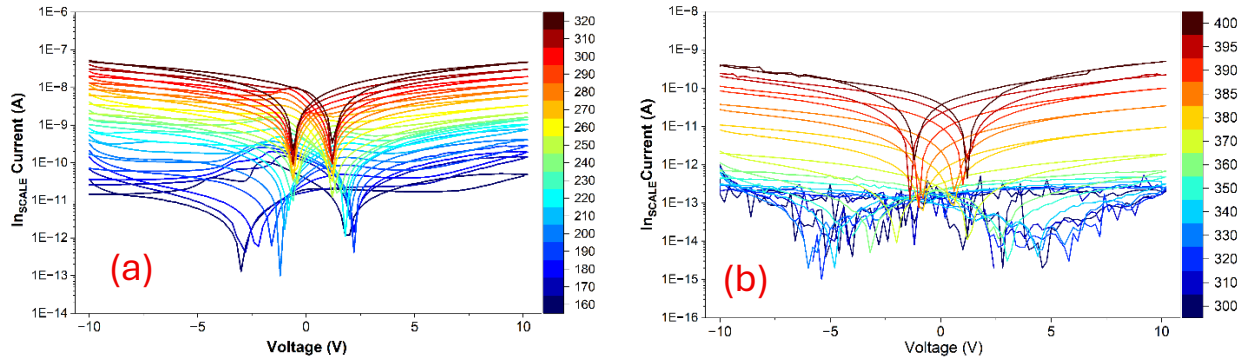


Figura 14: Sweep I-V a diverse temperature dei campioni (a) AEB15 e (b) Cr01. La gradazione di colore freddo-caldo indica la temperatura del rispettivo sweep (andata e ritorno).

Ogni valore di fit lineare sulle misurazioni attuali (2026) considera gli errori x e y, ottenuti propagando l'incertezza strumentale di temperatura, corrente e voltaggio.

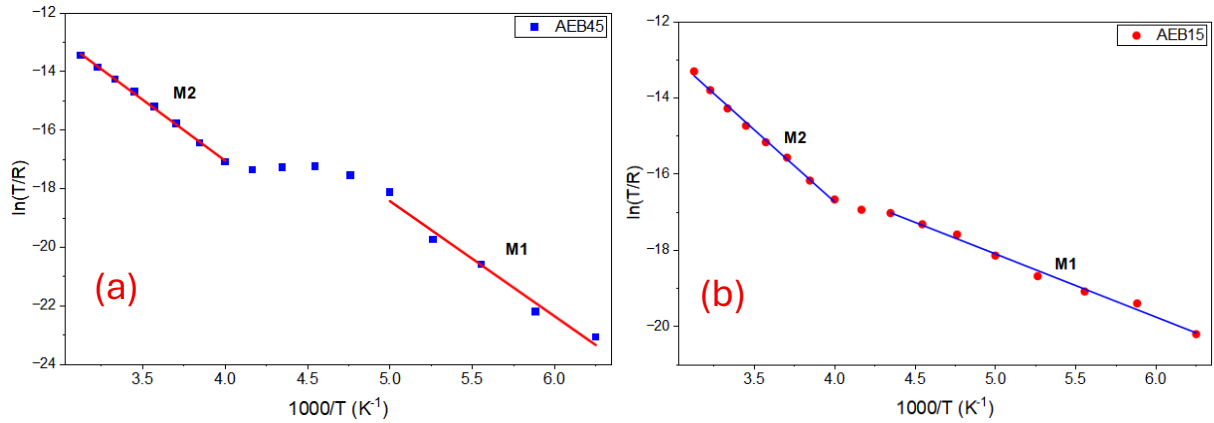


Figura 15: Dati e fit lineari per estrarre le energie di attivazione ionica sui campioni (a) AEB45 e (b) AEB15. Una stessa sigla come M1 non denota la stessa energia tra i due campioni diversi.

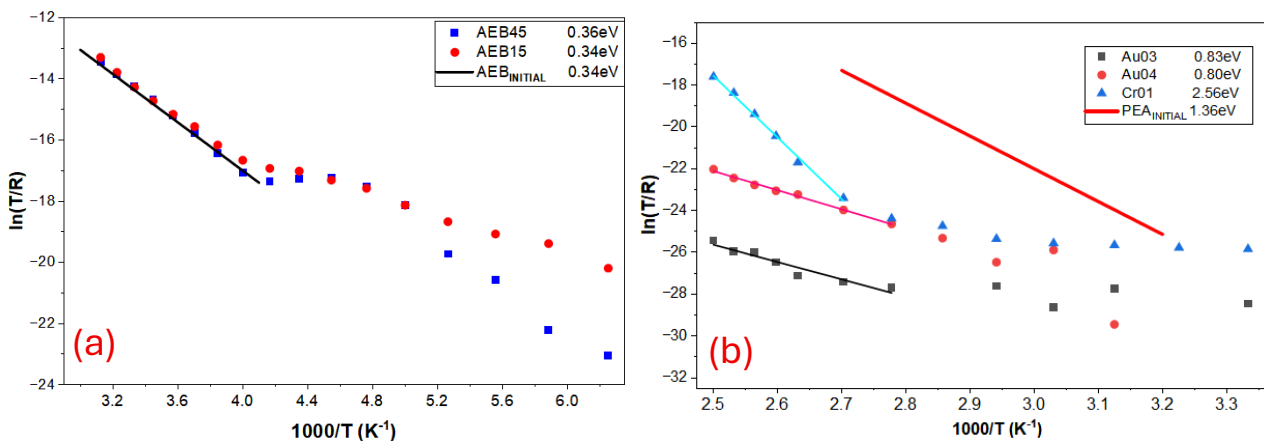


Figura 16: (a) Sovrapposizione tra dati ricavati da entrambe perovskiti 3D con il fit lineare fatto nel 2022 la cui energia ricavata viene denominata con $AEB_{INITIAL}$; i fit lineari dei campioni sono omessi perché si sovrappongono con quello illustrato. (b) Sovrapposizione tra dati ricavati dai campioni di perovskite 2D PEA_2PbBr_4 con i relativi fit. Il fit lineare fatto nel 2022 su diversi campioni **Au** viene denominato con $PEA_{INITIAL}$.

	Energia di attivazione ionica (eV)		
	2022	2026	
		M1	M2
AEB45	0.34	0.32 ± 0.03	0.358 ± 0.005
AEB15	0.34	0.14 ± 0.01	0.34 ± 0.01
Cr01	>1.3 (migrazione assente)	2.56 ± 0.08	
Au04	1.3	0.80 ± 0.03	
Au03	≈ 1.3	0.83 ± 0.11	

Tabella 5: Energie di attivazione ionica misurate con gli sweep I-V in temperatura. Le sigle M1 e M2 (Migration) vengono usate per identificare valori di diversi fit sullo stesso campione. Energie di attivazione riportate in eV. M1 non denota lo stesso valore di energia di attivazione o specie ionica tra i due materiali 3D.

Per le perovskiti 3D vengono riportate diverse energie di attivazione ionica corrispondenti a diversi fit lineari, questo perché diverse specie ioniche potrebbero contribuire al segnale, specie che vengono attivate solo sopra determinate temperature.

Le perovskiti 3D hanno subito delle minime variazioni dell'energia di attivazione per la specie ionica associata all'energia 0.34eV. I valori di energia di attivazione degli ioni Br^- solitamente sono in un range $\approx 0.25\text{eV}$ ⁴⁶ (nel MAPbBr_3) ed è ritenuto che l'energia di legame tra l'unità ottaedrica e lo ione MA^+ sia più elevata rispetto a quella calcolata con la perovskite MAPbI_3 in cui si osserva il drift del suddetto ione con energie di attivazione [0.39 - 0.90]eV.

La traslazione di tutti i punti delle $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ nel grafico ($1000/T$, $\ln(T/R)$) Figura 16 rispetto ai valori del fit "iniziale" (2022) è dovuta all'aumento della resistenza su tutti i campioni 2D.

Dalle due perovskiti Au03, Au04 sono state calcolate energie di attivazione 0.80 – 0.83eV, più basse rispetto alle energie attribuite ad esse nel 2022 ($\approx 1.3\text{eV}$); i valori di energia di attivazione ionica attuali su tali campioni sono tra loro compatibili entro gli errori sperimentali.

Una energia di attivazione ionica più elevata di Cr01 rispetto ai campioni Au fu osservata anche nello studio che seguì la sintesi di questi campioni⁴⁰, venne esclusa la diffusione dell'oro come causa e furono proposte due ipotesi. La prima afferma che durante l'evaporazione dell'oro gli ioni Au collidono col cristallo in modo tale da formare difetti dovuti all'impatto della massa elevata degli ioni Au, poi l'oro interagisce con questi difetti sopra certe temperature. La seconda ipotesi considera che i difetti sono già presenti nel materiale e che il cromo li passivizza.

Risultati spettroscopia PICTS

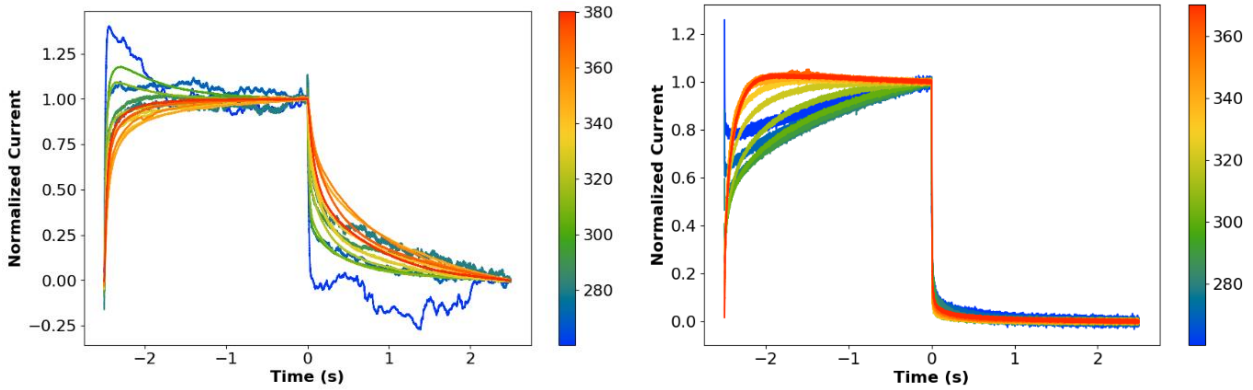


Figura 17: Saturazione e transienti di corrente normalizzata del campione AEB45 con applicato un bias negativo di $-5V$ (sinistra) e $+5V$ (destra). Nell'asse x è riportato il tempo (s) con lo zero fissato nel momento di spegnimento del LED. Le correnti sono riportate nel loro valore assoluto e sono normalizzate rispetto il picco dei transienti scelto per la tecnica PICTS.

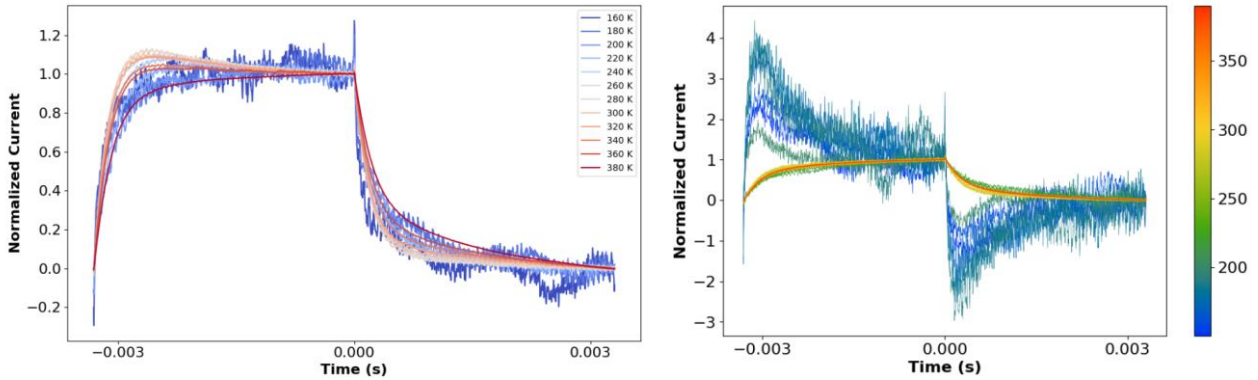


Figura 18: Saturazione e transienti di corrente normalizzata dei campioni Cr01 (sinistra) e Au04 (destra). Il voltaggio bias applicato è di $+10V$. Le correnti sono riportate nel loro valore assoluto e sono normalizzate rispetto il picco dei transienti scelto per la tecnica PICTS. Nell'asse x è riportato il tempo (s) con lo zero nel momento di spegnimento del LED. Nel grafico di Au04 si possono osservare i transienti non monotonamente decrescenti dopo lo spegnimento del LED, rendendoli inutilizzabili.

I transienti di Au04 sotto i 220K sono molto rumorosi a causa dei ridotti segnali di corrente prossimi ai limiti della strumentazione $\approx 10^{-15}$ Ampere.

Come osservato in precedenti studi su transienti di $MAPbBr_3$ esposti a voltaggi negativi, allo spegnimento del LED, a $t \approx 0$, in Figura 17 avviene lo *spike* di corrente dovuto allo scarica degli elettroni intrappolanti lungo l'interfaccia del terminale negativo (fenomeno mediato dagli ioni). Si ipotizza che le spike visibili nei transienti della PEA_2PbBr_4 invece siano principalmente dovuti ad altri effetti capacitivi che dominano a scale temporali e correnti ridotte (si noti l'intensificazione a temperature ridotte).

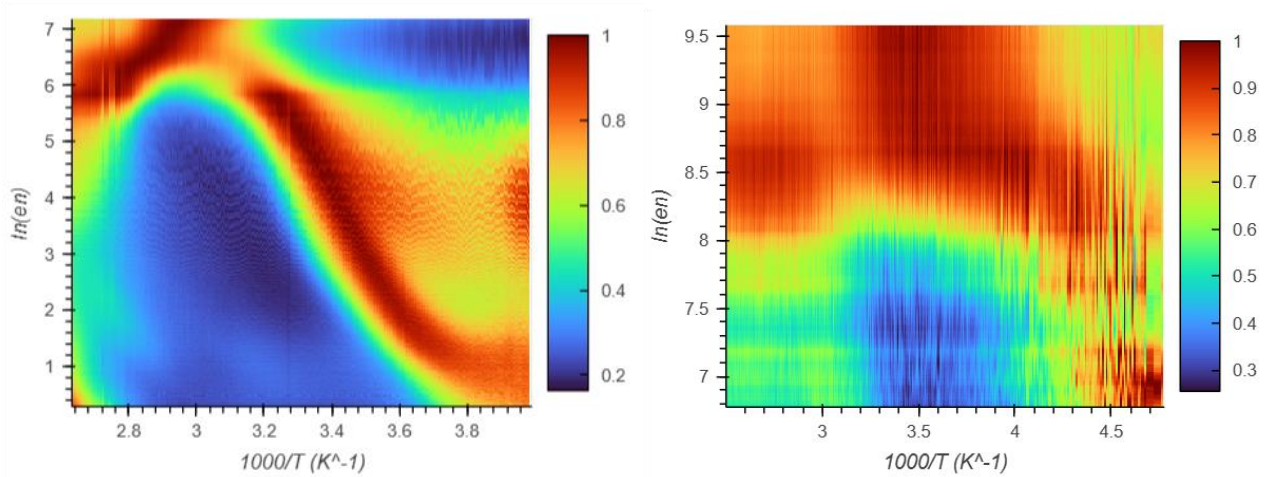


Figura 19: Mappe PICTS di campioni (sinistra) AEB45 soggetto alla fem +5V e (destra) Au04. Ogni punto identifica uno spettro PICTS, l'ordinata identifica una window rate e l'ascissa una temperatura, mentre il color mapping con gradazione freddo-caldo quantifica la massima intensità di valori a.u (normalizzati rispetto altri a.u della mappa) degli spettri PICTS a cui l'ordinata della mappa corrisponde.

I fit gaussiani sugli spettri PICTS sono ottimizzati quando i window rate scelti identificano picchi di segnale, questo in aggiunta alla stretta necessità di fare i fit sui segnali (curve gaussiane) laddove siano ben definite e distinte dal fondo o segnali rumorosi. La strategia di massimizzazione risulta in figure di spettri PICTS (temperatura T , intensità segnale a.u) i cui valori di intensità hanno molta variabilità, rendendo problematica la sovrapposizione di grafici di misure passate o anche misure di trappole diverse nello stesso campione; ne consegue che le figure comparative tra spettri con fissate delle window rate uguali, potrebbero non essere sufficienti per determinare con certezza caratteristiche come in quale data un segnale associato a una stessa trappola abbia intensità a.u maggiore.

Gli studi PICTS precedenti²⁴ sui campioni di MAPbBr₃ riportano grafici e valori ricavati dal campione AEB15, in questo studio vengono ripresi i dati del campione MAPbBr₃ AEB45 (nel vuoto e a 200mHz) del 2022 ed analizzati.

Le tesi e i paper che hanno analizzato i campioni negli anni precedenti denotano le trappole con T_n con indice crescente secondo la temperatura in cui si manifesta segnale negli spettri PICTS. I dati estrapolati dai dati 2026 invece vengono riportati con le sigle T_{LETTERA} . Non ci sono corrispondenze ordinate di segnali tra campioni con la stessa struttura cristallina, come invece avvenne con i segnali riportati nel 2022-2023, cioè prima di una corretta interpretazione dei risultati si ha che $\text{Cr01_T}_A \nleftrightarrow \text{Au04_T}_A$ così come $-5V_T_1\text{-AEB45} \nleftrightarrow -5V_T_1\text{-AEB15}$.

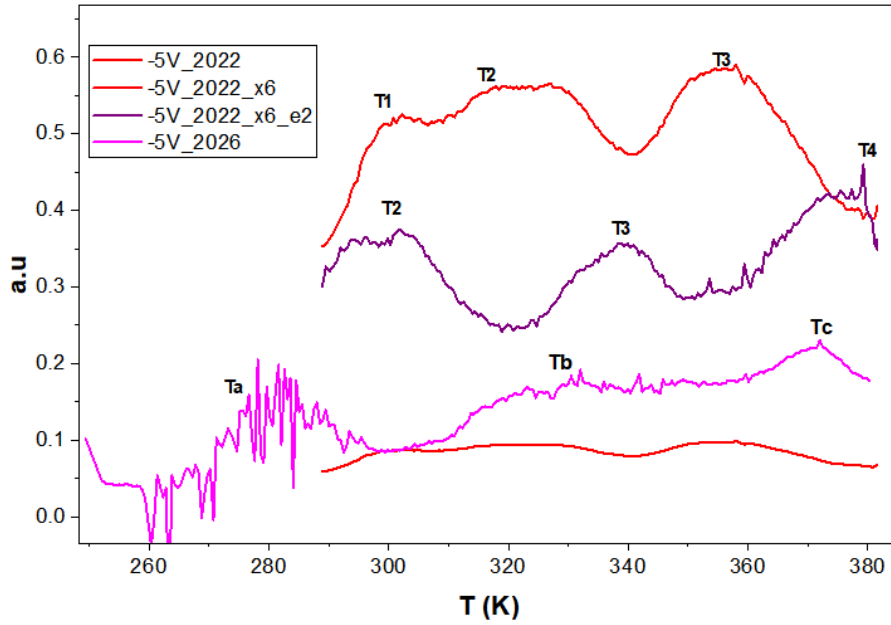


Figura 20: Spettri PICTS del campione AEB45 con campo applicato $-5V$ e Window rate $\ln(e_1) \approx 2$ ad eccezione dello spettro $-5V_{2022_e2}$ con $\ln(e_2) = 0.38$ per mostrare T_4 . Per una migliore visibilità sono stati scalati i valori di intensità per $-5V_{2022}$ per un fattore $x6$, a questo grafico scalato viene dato lo stesso colore dell'originale. In questa scala di intensità $a.u$ non è ben visibile la trappola $-5V_{2026_Tb}$, nonostante ciò, il fitting su curve gaussiane è stato possibile sulla stessa window rate e_1 .

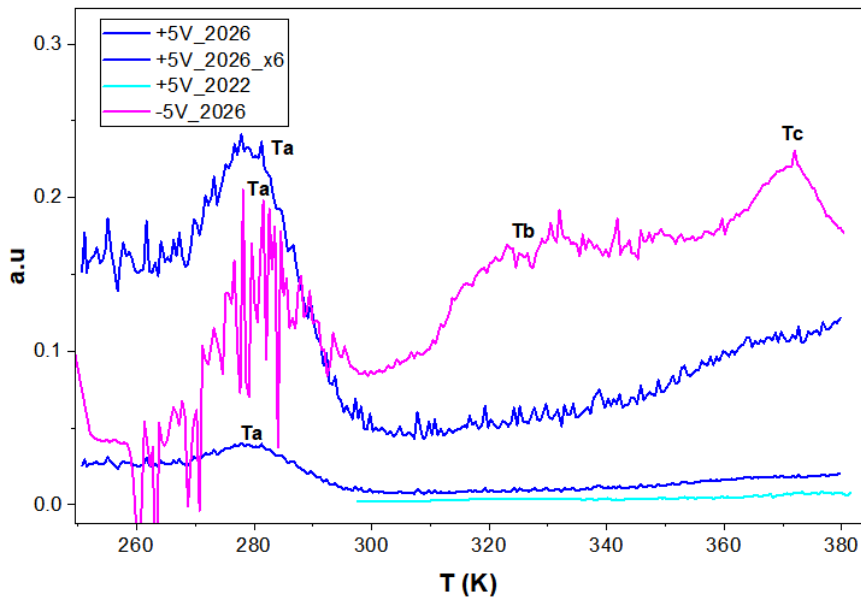


Figura 21: Spettri PICTS del campione AEB45 con campo applicato $+5V$ e Window rate $\ln(e_n) \approx 2$ ad eccezione dello spettro con bias opposto $-5V_{2026}$ per mostrare la sovrapposizione delle Ta . Per una migliore visibilità sono stati scalati i valori di intensità per $+5V_{2026}$ per un fattore $x6$, a questo grafico scalato viene dato lo stesso colore dell'originale. Lo spettro 2022 non viene scalato perché non è presente alcun segnale.

Nel 2022 non è stato rivelato alcun segnale PICTS nella configurazione $+5V$ a frequenza Low (200mHz), invece attualmente si rileva un Ta sovrapponibile con un Ta trovato applicando il bias di segno opposto.

Per quanto riguarda gli spettri PICTS delle $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$, per temperature più piccole di $\approx 220\text{K}$ non è stato possibile utilizzare il programma sviluppato sul campione Au04 perchè occorrono transienti monotonamente crescenti o decrescenti nella fase di saturazione e de-trapping rispettivamente. Il rumore sulla corrente ridotta non permette una crescita/decrescita monotona appropriata.

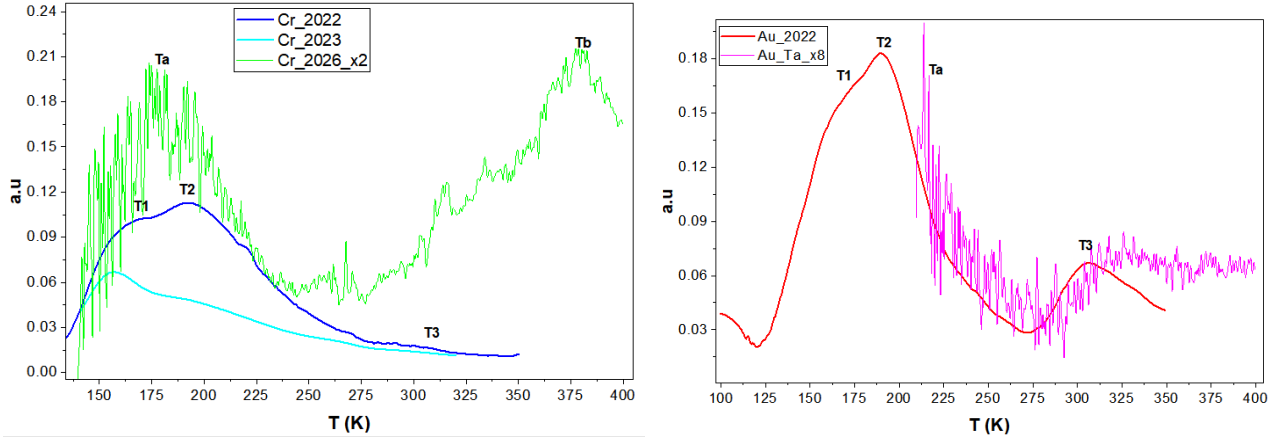


Figura 22: Spettri PICTS sovrapposti degli stessi campioni ricavati in date diverse, (sinistra) campione Cr01 e (destra) Au04. I grafici che mostrano un rumore sperimentale maggiore sono del 2026. Per queste window rate non sono visibili le T3 rilevate nel 2022-2023 per il Cr01. Le window rate usate sono $\approx 600 - 800\text{Hz}$ per Cr_2026 e Au_2026 rispettivamente, mentre gli spettri delle date 2022-2023 corrispondono a frequenze $\approx 265\text{Hz}$. Allo spettro Cr01_2026 viene applicata una magnificazione 2x, al Au04_2026 la magnificazione x8.

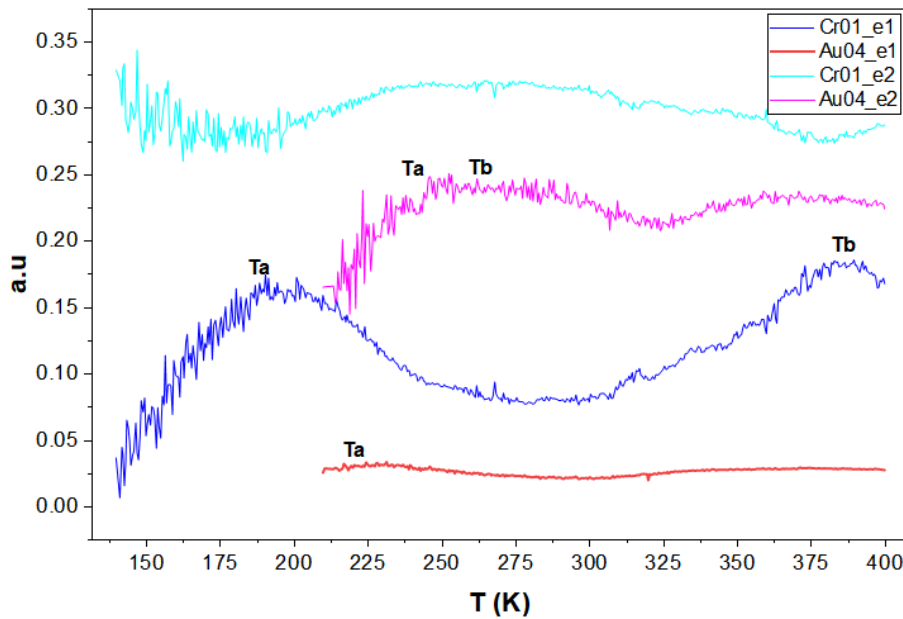


Figura 23: Due spettri PICTS 2026 ricavati dai campioni $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$. Non è stato possibile trovare una singola window rate in cui si vedono tutte le trappole dei due campioni, quindi vengono riportati gli spettri per due frequenze a distanza minima ma con trappole visibili, questi valori sono $\ln(e_1) = 7.5$ ed $\ln(e_2) = 8.6$. Il segnale T_A di Au_04_e1 è visibile e ben definito con un appropriato riscaldamento.

I valori a.u. negli spettri PICTS (T, a.u.) sono variazione delle correnti del double gate campionato, normalizzati rispetto al valore di corrente nel regime di saturazione delle trappole come visto in Eq. 17. Ne deriva che le intensità di picchi di segnale rappresentano quanta corrente la trappola scarica in

proporzione alla corrente di saturazione, quindi osservando le figure comparative, intensità più elevate sono da interpretare come un maggiore contributo della trappola dovuto a un numero più elevato di stati trappola associati al segnale e/o la riduzione della fotocorrente.

Si osserva in Figura 22 che l'unico spettro PICTS del 2026 comparabile con le precedenti misurazioni 2022 è quello associato al campione Cr01, il campione di $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ sintetizzato in ambiente secco; l'intorno di Ta corrisponde con quello in cui vengono identificati T1 e T2, tuttavia, non è stato possibile trovare dei window rate che separino Ta in due segnali distinti. Anche nello spettro di Au04 in Figura 23 non si è riusciti a separare il segnale T_B da T_A , non per più di 2-3 window rate.

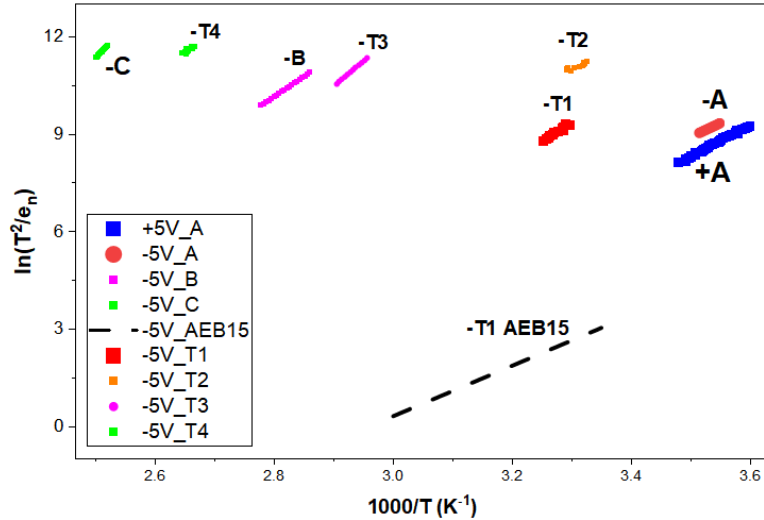


Figura 24: Arrhenius plots sovrapposti del campione 3D AEB45 ottenuti tramite la tecnica PICTS. A ogni appellativo viene aggiunto + o - in base al voltaggio bias associato alla misura da cui i fit sono ricavati. Viene aggiunta la misura 2022 su -5V_AEB15, l'altro campione di MAPbBr_3 . Venga fatto caso che -T1 AEB15 è ricavato dal modello per cui sono gli ioni che mostrano una emission rate, la conseguenza è che l'energia di attivazione (slope) rimane comparabile con le altre misure, ma non il valore dell'intercetta che è proporzionale coefficiente di diffusione ionico.

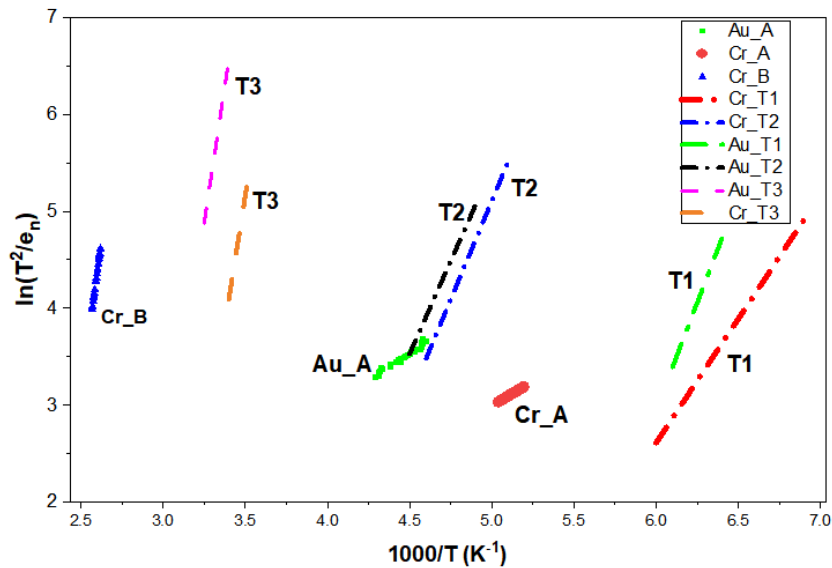


Figura 25: Arrhenius plots sovrapposti dei campioni Au04 (wet) e Cr01 (dry). Colori uguali vengono usati strettamente seguendo la regola [Stesso Campione] AND [Mapping (1,2,3) $\rightleftharpoons$ (a,b,c)], questo non vuol implicare che siano necessariamente energie da associare alle stesse trappole.

Gli errori riportati per le energie di attivazione tengono conto soltanto del fit lineare, non considerando la propagazione degli errori che inizia dagli errori strumentali sulle misure di corrente e temperatura, fino alla considerazione dell'equazione di tipo Arrhenius usata il cui fit lineare a sua volta dipende dall'errore sui fit Gaussiani.

Data e bias	T1-a (eV)	T2-b (eV)	T3-c (eV)	T4 (eV)
2022 +5V	-	-	-	-
2026 +5V	0.83 ± 0.01	-	-	-
2022 AEB15 -5V	0.67 ± 0.03	-	-	-
2022 -5V	0.98 ± 0.06	0.95 ± 0.02	1.25 ± 0.06	0.94 ± 0.09
2026 -5V	0.70 ± 0.02	1.07 ± 0.02	1.65 ± 0.05	-

Tabella 6: Energie di attivazione misurate con il metodo PICTS in base al bias applicato sul campione AEB45 insieme a una misura di AEB15 del 2022. Le sigle numeriche si riferiscono ai valori di misure del 2022 (come T1), mentre i caratteri (come Ta) alle misurazioni del 2026 (Ta). La misura 2022 AEB15 -5V fu ricavata usando il modello che interpreta determinati segnali PICTS come una migrazione ionica.

Data e campione	T1-a (eV)	T2-b (eV)	T3-c (eV)
2022 Cr (dry)	0.22 ± 0.01	0.35 ± 0.02	0.92 ± 0.02
2023 Cr (dry)	0.23 ± 0.01	0.32 ± 0.02	1.02 ± 0.09
2026 Cr (dry)	0.087 ± 0.001	1.07 ± 0.02	-
2022 Au (wet)	0.38 ± 0.04	0.33 ± 0.01	0.97 ± 0.02
2026 Au (wet)	0.097 ± 0.003	-	-

Tabella 7: Energie di attivazione misurate con il metodo PICTS sui campioni 2D Cr01 e Au04. Le sigle con un numero si usano per i valori del 2022 (come T1), mentre i caratteri ai valori del 2026 (Ta).

Considerando l'equazione delle *emission* Eq. 3, la variazione dei valori intercetta nei fit lineari ottenuti è indicativa di un aumento nella sezione d'urto dovuto all'incremento degli stati trappola. Non è da escludere che le energie di attivazione potrebbero diminuire nel tempo o anche che interazioni tra difetti diversi possono avere un effetto di passivizzazione.

Nonostante quanto affermato nella sezione precedente sulla stabilità dello ione MA^+ nelle $MAPbBr_3$ in transienti di voltaggio-corrente, un drift dei suddetti ioni avviene durante le misurazioni PICTS a frequenze basse (200mHz) dato il coefficiente di diffusione relativamente basso rispetto altri ioni⁴⁷ e la presenza di fotoni ad elevate energie. A proposito di ciò negli studi precedenti²⁴ venne assegnata alla misura PICTS 2022 -5V AEB15 di energia 0.67eV al moto degli ioni MA^+ facendo il calcolo con il modello che risulta nell'equazione Eq. 11.

Viene fatto un fit lineare dei dati della trappola $-T_A$ usando Eq. 11 ricavata dall'interpretazione "ionica" del segnale PICTS, risultando in una energia di attivazione ionica $E_a = (0.67 \pm 0.01)eV$, valore che coincide con l'energia trovata usando lo stesso modello sul campione AEB15_-5V nel 2022, $E_a = (0.67 \pm 0.03)eV$.

Intorno i segnali degli spettri PICTS (Figura 20) e soprattutto intorno i punti degli Arrhenius plots (Figura 24), le trappole $MAPbBr_3$ trovate con bias opposti e denominate $+T_A$ e $-T_A$ sono sovrapponibili. Il modello sulla reinterpretazione di determinati segnali PICTS come l'effetto di migrazione ionica fu applicato solo con le misurazioni a voltaggio bias negativo sul terminale illuminato (tra le misure a bassa frequenza); nonostante ciò, l'accordo trovato tra le T_a porta all'ipotesi che il segnale $+T_A$ potrebbe anche esso essere associato a uno ione. Calcolando l'energia di attivazione ionica anche per $+T_A$ si ottiene $E_a = (0.75 \pm 0.01)eV$, la sua manifestazione a voltaggi

positivi significa che la specie ionica da associare è negativa, un esempio sarebbero le vacanze di metilammonio V_{MA}^- . Anche se il coefficiente di diffusione di una specie ionica sia elevato rispetto la scala di tempo usata per le misurazioni attuali (2.5s), l'elevato *total samples* usato pari a 1.250.000 permette la divisione a unità minime di tempo $4\mu s$, permettendo di rilevare fenomeni più rapidi scelti dei parametri di analisi adeguati.

Ad eccezione del segnale ascrivibile allo ione MA^+ , il campione AEB15 nel 2022-2023 non mostrò alcun altro segnale, diversamente dagli spettri del campione AEB45 ottenuti da dati 2022 e 2026.

Nonostante il campione Cr01 fosse stato sintetizzato in ambiente dry, tra il 2022-2023 fu notato un incremento del segnale PICTS corrispondente alla trappola T3 la cui intensità dipende dalla quantità di acqua presente nella soluzione usata per la sintesi e anche dalla esposizione successiva (umidità). Considerati i range di temperatura in cui i segnali si manifestano negli spettri PICTS e dato che le energie di attivazione hanno barre di errore sperimentale sovrapponibili come visto in Tabella 7 (nonostante l'errore sia sottostimato), si ipotizza che Cr01_T_B e Cr01_T₃ sono segnali associati alla stessa trappola che è modulata dalla presenza di acqua.

Rimanendo nel contesto della trappola T₃, dagli Arrhenius plots del MAPbBr₃ si nota un possibile appaiamento tra T_B e T₃, situate in range di temperature prossime 340-380K (Figura 20) e con slope $(1.07 \pm 0.02)eV$ e $(1.25 \pm 0.06)eV$ visibili in Figura 24. In particolare, T_B rientra nelle barre di errore del T_B del campione Cr01 che si è ipotizzato di essere un effetto dell'acqua.

Appaiamenti	Energia (eV)	Range di temperatura (K)
2023 Cr01 T₃	1.02 ± 0.09	-
2026 Cr01 T_B	1.07 ± 0.02	-
2022 AEB45 -T₃	1.25 ± 0.06	340-345
2026 AEB45 -T_B	1.07 ± 0.02	350-360
2022 AEB15 -5V ion	0.67 ± 0.03	300-333
2026 AEB45 -5V T_A ion	0.67 ± 0.01	275-285
2026 AEB45 +5V T_A	0.83 ± 0.01	275-285
2026 AEB45 -5V T_A	0.70 ± 0.02	275-285

Tabella 8: Appaiamenti di segnali PICTS che potrebbero derivare dallo stesso tipo di trappola, decisi studiando i grafici Arrhenius, gli spettri PICTS e i fit di energia. Il range di temperatura viene considerato per segnali negli spettri PICTS identificati in temperature prossime e con window rate comparabili. Le misure con aggiunta l'appellativo "ion" vogliono indicare delle misure PICTS con i fit fatti usando il modello che interpreta i segnali come emission rate di ioni.

Dato che le misurazioni PICTS sul campione MAPbBr₃ sono fatte a frequenze LED basse (0.4Hz), non è possibile indentificare segnali che invece sono stati trovati nel 2022 in scale di tempo di 50ms (20Hz) e $50\mu s$ (20.000Hz); ad esempio alcuni di questi segnali sono stati associati ad energie di attivazioni ioniche di ioni come il bromo interstiziale oppure a migrazione di vacanze del bromo.

Conclusioni

Le perovskiti MAPbBr₃ e PEA₂PbBr₄ di questo studio impiegano configurazioni di elettrodi diverse per la raccolta di carica, rispettivamente elettrodi separati dal bulk o una configurazione co-planare interdigitata. La prima configurazione permette ai difetti nel volume di cristallo di interagire con parte delle cariche libere, mentre la seconda struttura colleziona le cariche libere intorno la superficie in modo più diretto, cosa particolarmente efficiente per le cariche foto-generate intorno la superficie. La struttura 2D della PEA₂PbBr₄ vincola la conduzione lungo i piani separati dalle molecole organiche PEA, piani che intorno alla superficie sono esposti agli effetti di difetti superficiali che sono più vari rispetto alle trappole del bulk, ad esempio lungo la superficie sono rilevanti i difetti che originano/mediati dalla diffusione di molecole d'acqua e del metallo che compone i contatti. Passati 4 anni dalla sintesi e conservati in semplici contenitori, i campioni con contatti in oro e sintetizzati in condizioni umide mostrano distinti valori di ruvidità $S_q \approx (1.9 - 10) \mu\text{m} \pm 0.15\text{nm}$, mentre le superfici del campione con contatti in cromo (sintesi dry) risultano essere meno ruvide con distinti valori di ruvidità $S_q \approx (0.7 - 1.4) \mu\text{m} \pm 0.15\text{nm}$, cristallo caratterizzato da meno crepe e significativamente meno diffusione visibile del metallo dei contatti.

Le misure di corrente-tensione in dark e in fotocorrente confermano la presenza di isteresi nei campioni MAPbBr₃ e l'assenza di essa nei campioni PEA₂PbBr₄. Le resistenze dei campioni MAPbBr₃ sono variate meno di 1 ordine di grandezza in 4 anni. Inaspettatamente si è osservato un notevole aumento della resistenza della PEA₂PbBr₄: tra il 2022 – 2024 i valori sono rimasti entro gli ordini di grandezza iniziali, invece tra il 2024 – 2026 si riscontrano 1 – 2 ordini maggiori. Altrettanto notevole è la diminuzione dell' External quantum Efficiency (EQE), variabile anche tra campioni diversi di PEA₂PbBr₄: tra il 2022 – 2024 solo il campione *wet* Au04 subì un calo notevole di EQE, mentre tra il 2024 -2026 si assiste a cali di 3 ordini di grandezza di due campioni e persino alla totale assenza di risposta fotoelettrica in Au03. Si ipotizza che la degradazione sia dovuta all' elevata sensibilità dei meccanismi di trasporto di carica delle perovskiti 2D ai difetti di superficie quando viene usata una configurazione di elettrodi co-planare, difetti favoriti dal tipo di materiale scelto come contatto e la quantità di acqua presente nell'ambiente o durante la sintesi dei cristalli.

Le energie di attivazione della migrazione ionica ricavate dalle I-V in temperatura non mostrano alcuna variazione per entrambi i cristalli 3D rispetto alle misure del 2022. Come nel passato, con le PEA₂PbBr₄ si osserva un'energia di attivazione molto elevata, in particolare il campione sintetizzato in condizioni secche e con contatti in cromo, mentre gli altri hanno subito diminuzioni da $\approx 1.3\text{eV}$ a $(0.83 \pm 0.11) \text{eV}$ e $(0.80 \pm 0.03) \text{eV}$, rispettivamente per Au03 ed Au04. La riduzione dell'energia di attivazione ionica rispetto alle misurazioni del 2022 sui campioni con elettrodi in oro può essere dovuta alla graduale diffusione dell'oro sul cristallo tra il 2022-2026.

Le misure fatte con la tecnica PICTS mostrano un generale aumento della intensità dei difetti. Per il campione MAPbBr₃ si osservano variazioni negli spettri PICTS tra il 2022 e 2026, a parità di window rate. Quando ad esso viene applicato un bias di -5V , si identifica una energia $E_a = (0.67 \pm 0.01) \text{eV}$ il cui valore, ottenuto considerando il segnale come migrazione di una specie ionica, è sovrapponibile a una misura del 2022 che usò la stessa interpretazione su un segnale che fu associato al moto degli ioni MA⁺. Quando invece viene applicato un bias di $+5\text{V}$, si ottengono spettri PICTS non comparabili con quelli del 2022 (senza segnale per low frequency) e viene identificato un picco con $E_a = 0.75\text{eV}$ usando il modello per cui il segnale è dovuto a un effetto della migrazione di ioni. Il campione di PEA₂PbBr₄ con contatto in cromo mostra spettri PICTS con picchi più intensi ma in range comunque comparabili alle misurazioni di anni precedenti, in particolare sembra che il segnale associato a difetti dovuti alla diffusione di acqua continua a intensificarsi così come fu osservato tra il 2022-2023. Dal campione con contatti in oro (Au04) si osservano degli spettri limitati nel range di temperatura e non comparabili con le altre misure.

Bibliografia

1. Kubacka, A., Fernández-García, M. & Colón, G. Advanced Nanoarchitectures for Solar Photocatalytic Applications. *Chem. Rev.* **112**, 1555–1614 (2012).
2. Filip, M. R. & Giustino, F. The geometric blueprint of perovskites. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **115**, 5397–5402 (2018).
3. Srimath Kandada, A. R. & Silva, C. Exciton Polarons in Two-Dimensional Hybrid Metal-Halide Perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 3173–3184 (2020).
4. Wang, S. *et al.* Flexible perovskite/silicon tandem solar cells with 33.6% efficiency. *Nature* **649**, 59–64 (2026).
5. Zhang, D. *et al.* Suppressing thermal quenching via defect passivation for efficient quasi-2D perovskite light-emitting diodes. *Light Sci. Appl.* **11**, 69 (2022).
6. Chen, S., Bimenyimana, T. & Guli, M. First-principles study on the electronic properties of perovskites $\text{MASn}a\text{Pb}(1 - a)\text{XbY}(3 - b)$ ($X, Y = \text{Cl, Br, I}$). *Results Phys.* **14**, 102408 (2019).
7. Chen, S., Bimenyimana, T. & Guli, M. First-principles study on the electronic properties of perovskites $\text{MASn}a\text{Pb}(1 - a)\text{XbY}(3 - b)$ ($X, Y = \text{Cl, Br, I}$). *Results Phys.* **14**, 102408 (2019).
8. Motti, S. G. *et al.* Defect Activity in Lead Halide Perovskites.
<https://doi.org/10.1002/adma.201901183> doi:10.1002/adma.201901183.
9. Park, Y., Rana, R., Chabeda, D., Rabani, E. & Limmer, D. T. Theoretical insights into the role of lattice fluctuations on the excited behavior of lead halide perovskites. Preprint at <https://doi.org/10.48550/arXiv.2409.15632> (2025).
10. D’Innocenzo, V. *et al.* Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites. *Nat. Commun.* **5**, 3586 (2014).
11. Tao, S. *et al.* Absolute energy level positions in tin- and lead-based halide perovskites. *Nat. Commun.* **10**, 2560 (2019).

12. Leveillee, J., Volonakis, G. & Giustino, F. Phonon-Limited Mobility and Electron–Phonon Coupling in Lead-Free Halide Double Perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.* **12**, 4474–4482 (2021).
13. Zhumekenov, A. *et al.* Formadinium Lead Halide Perovskite Crystals with Unprecedented Long Carrier Dynamics and Diffusion Length. *ACS Energy Lett.* **1**, 32–37 (2016).
14. Bischak, C. G. *et al.* Origin of Reversible Photoinduced Phase Separation in Hybrid Perovskites. *Nano Lett.* **17**, 1028–1033 (2017).
15. Hoke, E. T. *et al.* Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics. *Chem. Sci.* **6**, 613–617 (2014).
16. Shao, M. *et al.* Over 21% Efficiency Stable 2D Perovskite Solar Cells.
<https://doi.org/10.1002/adma.202107211> doi:10.1002/adma.202107211.
17. Ciavatti, A. *et al.* Radiation Hardness and Defects Activity in Perovskite Radiation Detectors. in *2025 IEEE Nuclear Science Symposium (NSS), Medical Imaging Conference (MIC) and Room Temperature Semiconductor Detector Conference (RTSD)* 1–1 (2025).
doi:10.1109/NSS/MIC/RTSD57106.2025.11287245.
18. Zhang, F. *et al.* Advances in two-dimensional organic–inorganic hybrid perovskites. *Energy Environ. Sci.* **13**, 1154–1186 (2020).
19. Balland, J. C., Zielinger, J. P., Tapiero, M., Gross, J. G. & Noguét, C. Investigation of deep levels in high-resistivity bulk materials by photo-induced current transient spectroscopy. II. Evaluation of various signal processing methods. *J. Phys. Appl. Phys.* **19**, 71 (1986).
20. The electrical characterisation of semiconductors - IOPscience.
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0034-4885/41/2/001>.

21. Moia, D. *et al.* Ionic-to-electronic current amplification in hybrid perovskite solar cells: ionically gated transistor-interface circuit model explains hysteresis and impedance of mixed conducting devices. *Energy Environ. Sci.* **12**, 1296–1308 (2019).
22. García-Batlle, M. *et al.* Moving Ions Vary Electronic Conductivity in Lead Bromide Perovskite Single Crystals through Dynamic Doping. *Adv. Electron. Mater.* **6**, 2000485 (2020).
23. Kim, G. Y. *et al.* Large tunable photoeffect on ion conduction in halide perovskites and implications for photodecomposition. *Nat. Mater.* **17**, 445–449 (2018).
24. Armaroli, G. *et al.* Photoinduced Current Transient Spectroscopy on Metal Halide Perovskites: Electron Trapping and Ion Drift. *ACS Energy Lett.* **8**, 4371–4379 (2023).
25. Ultrafast ion migration in hybrid perovskite polycrystalline thin films under light and suppression in single crystals - Physical Chemistry Chemical Physics (RSC Publishing).
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/cp/c6cp06496e>.
26. García-Batlle, M. *et al.* Coupling between Ion Drift and Kinetics of Electronic Current Transients in MAPbBr₃ Single Crystals. *ACS Energy Lett.* **7**, 946–951 (2022).
27. Miah, M. H. *et al.* Key degradation mechanisms of perovskite solar cells and strategies for enhanced stability: issues and prospects. *RSC Adv.* **15**, 628–654 (2025).
28. Facet-dependent Photovoltaic Efficiency Variations in Single Grains of Hybrid Halide Perovskite. *ResearchGate* https://www.researchgate.net/publication/304783386_Facet-dependent_Photovoltaic_Efficiency_Variations_in_Single_Grains_of_Hybrid_Halide_Perovskite.
29. Du, Z. *et al.* Defect passivation with bromine template for efficient perovskite solar cells. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **173**, 108138 (2024).

30. Nughays, R. O. *et al.* Mapping Surface-Defect and Ions Migration in Mixed-Cation Perovskite Crystals. *Adv. Sci.* **11**, 2404468 (2024).
31. Kim, H.-S. & Park, N.-G. Parameters Affecting I–V Hysteresis of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells: Effects of Perovskite Crystal Size and Mesoporous TiO₂ Layer. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2927–2934 (2014).
32. Role of PCBM in the Suppression of Hysteresis in Perovskite Solar Cells - Zhong - 2020 - Advanced Functional Materials - Wiley Online Library.
<https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.201908920>.
33. Chen, B., Wang, S., Song, Y., Li, C. & Hao, F. A critical review on the moisture stability of halide perovskite films and solar cells. *Chem. Eng. J.* **430**, 132701 (2022).
34. Interaction of oxygen with halide perovskites - Journal of Materials Chemistry A (RSC Publishing). <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/ta/c8ta04537b>.
35. Ciavatti, A. *et al.* Radiation Hardness and Defects Activity in PEA₂PbBr₄ Single Crystals. *Adv. Funct. Mater.* **34**, 2405291 (2024).
36. Yang, Y., Gao, F., Gao, S. & Wei, S.-H. Origin of the stability of two-dimensional perovskites: a first-principles study. *J. Mater. Chem. A* **6**, 14949–14955 (2018).
37. Liu, Y., Kim, B. J., Wu, H., Boschloo, G. & Johansson, E. M. J. Efficient and Stable FAPbBr₃ Perovskite Solar Cells via Interface Modification by a Low-Dimensional Perovskite Layer. *ACS Appl. Energy Mater.* **4**, 9276–9282 (2021).
38. Photodecomposition and thermal decomposition in methylammonium halide lead perovskites and inferred design principles to increase photovoltaic device stability - Journal of Materials Chemistry A (RSC Publishing).
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/ta/c8ta03501f>.

39. De Giorgi, M. L. *et al.* Origin of Amplified Spontaneous Emission Degradation in MAPbBr₃ Thin Films under Nanosecond-UV Laser Irradiation. *J. Phys. Chem. C* **124**, 10696–10704 (2020).
40. Fodera, V. Characterization of in-gap electronic states in two-dimensional single crystal PEA₂PbBr₄ perovskite for X-ray detection. (2022).
41. Armaroli, G. <1995>. Optoelectronic investigation of defects in hybrid metal halide perovskites. (Alma Mater Studiorum - Università di Bologna, 2023). doi:10.48676/unibo/amsdottorato/10764.
42. Song, X. *et al.* High-Contrast Thermochromism in Room-Temperature Transparent Layered Perovskite PEA₂PbBr₄ with a High Temperature-Induced Bandgap Change Rate of 0.8 meV/K. *J. Am. Chem. Soc.* **146**, 24670–24680 (2024).
43. Hofstetter, Y. J. *et al.* Vacuum-Induced Degradation of 2D Perovskites. *Front. Chem.* **8**, 66 (2020).
44. Moliterni, M. Ageing effects on optoelectronic characterization of PEA single crystals. (2024).
45. Zheng, X., Chen, B., Wu, C. & Priya, S. Room temperature fabrication of CH₃NH₃PbBr₃ by anti-solvent assisted crystallization approach for perovskite solar cells with fast response and small *J–V* hysteresis. *Nano Energy* **17**, 269–278 (2015).
46. McGovern, L., Futscher, M. H., Muscarella, L. A. & Ehrler, B. Understanding the Stability of MAPbBr₃ versus MAPbI₃: Suppression of Methylammonium Migration and Reduction of Halide Migration. *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 7127–7132 (2020).
47. Futscher, M. H. *et al.* Quantification of ion migration in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells by transient capacitance measurements. *Mater. Horiz.* **6**, 1497–1503 (2019).

Ringraziamenti

Ringrazio i miei parenti, senza il vostro affetto e supporto, più o meno qualche tre-quarti di questo percorso non sarebbe stato possibile (per grave carenza di zuppa ramen e/o cannelloni). Tornare a casa e stare tra voi è sempre stato un balsamo ai miei supplizi.

Ad Alessandro ed Elena, indiscutibilmente, devo gran parte della mia felicità durante la mia permanenza a Bologna e nel percorso di studio; c'è veramente poco di più liberante, giusto, puro e divertente che passare del tempo con voi e non baratterei le nostre memorie con tutto l'oro di questo mondo. Un equivalente omaggio posso rendere solo a Vladi, asserire che da questo mondo verrà un amico più costante e vero equivale a una contraddizione logica.

Ai miei amici di Berti Pichat, sono veramente grato per ogni sorriso e risata, numerose sono state le mattine in cui solo la prospettiva di poter essere nella vostra compagnia mi ha spinto ad uscire dall'oblio del sonno e vincerne la malinconia.

Ai miei amici di fisica, rammento con tristezza il distacco, ma rimarrò sempre grato di quell'affetto che avete serbato per me.

Ringrazio tanto i dottorandi Corrado e Mahsa, il cui aiuto è stato indispensabile per le misurazioni, così come ringrazio la mia relatrice Daniela e correlatore Andrea.

Ringrazio con un titanico e sublime affetto la LIDL locale per avermi sfamato e fornito di delizie variegate.