

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

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

# Caratterizzazione di proprietà di trasporto di perovskiti ibride

**Relatore:**  
Prof.ssa Daniela Cavalcoli

**Presentata da:**  
Bernardo Maraldi

**Correlatore:**  
Dott. Giovanni Armaroli

Anno Accademico 2020/2021

## Abstract

In questo lavoro di tesi sono state caratterizzate le proprietà elettriche di cristalli singoli di tribromuro di metilammonio di piombo ( $\text{MAPbBr}_3$ ) in funzione della temperatura. È stato osservato un comportamento ohmico del cristallo per temperature nell'intervallo 150 K ÷ 297 K. In particolare, è stata misurata la dipendenza della resistenza e della conduttività elettrica dalla temperatura. A partire da questo risultato sono stati calcolati i valori dell'energia di attivazione  $E_A$  del trasporto di carica. Per temperature superiori a 200 K si attiva trasporto ionico e l'energia di attivazione misurata vale 0.34 eV. Per basse temperature l'energia di attivazione per il trasporto elettronico è stata misurata pari a 0.028 eV.

A partire da 150 K (in corrispondenza di una transizione di fase della struttura cristallina) e per temperature inferiori la caratteristica I-V mostra un comportamento rettificante.

Allo stesso tempo, sono state effettuate misure di corrente sotto illuminazione di un LED con frequenza maggiore del band gap. Le curve di fotocorrente mostrano un comportamento asimmetrico se confrontate tra tensioni positive e negative.

Queste analisi ci hanno permesso di comprendere i fenomeni legati al trasporto di carica in questi cristalli, che, nonostante siano interessanti per molte applicazioni, non sono ancora stati molto studiati nelle loro proprietà fisiche fondamentali.

# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>3</b>
<b>1 Proprietà di perovskiti a base di alogenuri organo-metallici</b>	<b>6</b>
1.1 Struttura cristallina e transizioni di fase	6
1.2 Struttura a bande	7
1.2.1 Struttura a bande nelle perovskiti ibride	9
1.3 Proprietà optoelettroniche	10
1.3.1 Proprietà elettriche e di trasporto	10
1.3.2 Proprietà ottiche: assorbimento e fotoluminescenza	11
1.4 Applicazioni	13
1.4.1 Celle solari	13
1.4.2 LED	15
1.4.3 Fotorivelatori	15
1.5 Stabilità chimica	16
1.5.1 Effetto di ossigeno e umidità	17
1.5.2 Effetto della luce e della temperatura	17
1.5.3 Tossicità: perovskiti senza piombo	18
<b>2 Materiali e metodi sperimentali</b>	<b>19</b>
2.1 Fabbricazione	19
2.1.1 Sintetizzazione cristalli	19
2.1.2 Fabbricazione contatti elettrici	20
2.2 Setup sperimentale	22
2.2.1 Criostato e LED per illuminazione	22
2.3 Acquisizione dati	24
<b>3 Analisi dati e risultati</b>	<b>25</b>
3.1 Caratteristica I-V: buio e luce	25
3.1.1 Rapporto tra correnti a tensione positiva e a tensione negativa	28
3.2 Fotocorrente	29

<b>3.3</b>	<b>Resistenza e conduttività elettrica in funzione della temperatura</b> . . .	<b>30</b>
3.3.1	Resistenza in funzione della temperatura . . . . .	30
3.3.2	Conduttività elettrica in funzione della temperatura . . . . .	31
<b>4</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>34</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>35</b>

# Introduzione

Nel 1839 lo scienziato russo Gustav Rose scoprì per la prima volta il minerale  $\text{CaTiO}_3$  e lo nominò perovskite in onore del mineralogista russo Count Lev Aleksvich Von Perovski. Da allora, col termine perovskite si indicano quei materiali che si presentano nella forma  $\text{ABX}_3$  e hanno una struttura cristallina simile a quella del  $\text{CaTiO}_3$ .

Le perovskiti ibride semiconduttrici, a base di alogenuri organo-metallici, stanno ottenendo una sempre più ampia considerazione nella ricerca di materiali da utilizzare in applicazioni optoelettroniche. Questi materiali hanno mostrato eccezionali proprietà ottiche e di trasporto di carica. Tuttavia, la perovskiti ibride sono un materiale relativamente giovane nell'ambito della ricerca e l'entusiasmo dovuto al loro potenziale deve fronteggiare molte problematiche legate al degradamento e alla stabilità chimica.

In particolare, durante questo lavoro di tesi, è stata effettuata la caratterizzazione delle proprietà elettriche di cristalli singoli di perovskiti ibride a base di alogenuri organo-metallici in condizione di vuoto al variare della temperatura. A seguito di considerazioni sulle temperature di transizione di fase che questi materiali subiscono, sono state effettuate delle misure di tensione e corrente, alternando misure in condizioni di buio a misure con illuminazione da LED. Tutte le misure (con buio e con LED) sono state prese su due diversi profili di temperatura, uno decrescente a partire da temperatura ambiente fino a 80 K ed uno crescente da 80 K fino a temperatura ambiente (focalizzando l'attenzione sul comportamento in prossimità delle temperature relative alle transizioni di fase).

In questo elaborato vengono presentate le principali proprietà cristalline, ottiche e elettriche dei cristalli di  $\text{MAPbBr}_3$ , accennando anche alle principali applicazioni e ad alcune problematiche che ancora ostacolano la commercializzazione di questi materiali. In seguito, si descrivono le metodologie sperimentali ed i materiali utilizzati, con particolare attenzione all'apparato criogenico dentro cui sono state effettuate le misure. Infine, vengono esposti i principali risultati ottenuti dalle misure. In particolare, l'analisi è stata focalizzata prima sul confronto tra misure di tensione e corrente al buio e sotto illuminazione e poi sul calcolo della resistenza e della conduttività elettrica in funzione della temperatura.



# Capitolo 1

## Proprietà di perovskiti a base di alogenuri organo-metallici

Il termine perovskite, utilizzato originariamente per indicare il minerale  $\text{CaTiO}_3$ , indica la famiglia di materiali che presentano una formula chimica generale  $\text{ABX}_3$ . Una grande moltitudine di materiali presenta questa struttura chimica, e molteplici e differenti sono le proprietà fisiche che essi presentano: in particolare le perovskiti ibride (organiche-inorganiche) analizzate in questo lavoro sono semiconduttrici.

Gli ultimi anni hanno visto un continuo aumento della ricerca rivolta alle perovskiti ibride per via delle loro ottime prestazioni nel campo dell'optoelettronica combinate alla facile lavorabilità e al loro basso costo di produzione. Dopo il loro successo iniziale avuto grazie al loro impiego in celle solari, oggi questi materiali sono studiati per molte altre applicazioni, come LED e fotorivelatori.

Per questo lavoro sono state utilizzate perovskiti ibride a base di alogenuri organo-metallici: nello specifico, sono state caratterizzate le proprietà elettriche di monocristalli di tribromuro di metilammonio di piombo, dalla formula chimica  $\text{MAPbBr}_3$ .

### 1.1 Struttura cristallina e transizioni di fase

La struttura  $\text{ABX}_3$ , nel caso delle perovskiti ibride, prevede la presenza di un catione grande nel sito A, un catione più piccolo nel sito B ed un anione in X [1]. Comunemente, ed è questo il caso, A e B sono rispettivamente metilammonio (con struttura  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$  e abbreviato in genere con la sigla MA) e  $\text{Pb}_2^+$  mentre l'anione X è un alogenuro ( $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ).

L'archetipo della perovskite ha una struttura cubica (Fig. 1.1)

Nella struttura cristallina di queste perovskiti ibride il catione metallico B è coordinato ottaedricamente da 6 anioni X. Per mantenere la neutralità della carica, i

cationi A si legano in 12 siti vuoti coordinati cubico-ottaedricamente agli anioni X [2] [3]. Si sottolinea come sia possibile modulare le proprietà ottiche ed il band gap di questi materiali variando l'alogeno utilizzato nel sito X.

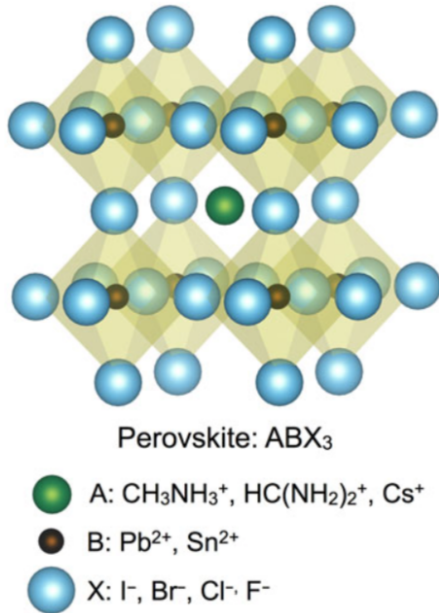


Figura 1.1: Struttura generale delle perovskiti. La dimensione delle sfere dipende dal raggio ionico dei componenti. Sono mostrati cationi e anioni più comunemente utilizzati.

A temperatura ambiente il  $MAPbBr_3$  si presenta con una simmetria cubica. In generale però, questo tipo di perovskite subisce tre transizioni di fase per raffreddamento, dando luogo ad un totale di quattro diverse fasi. Oltre a quella cubica già citata, questo materiale presenta due fasi differenti con struttura tetragonale [4] con transizioni a 240 K e 155 K. Per basse temperature fino a 150 K  $MAPbBr_3$  presenta una simmetria ortorombica (Fig. 1.2). Si aggiunge che, come sottolineato nel lavoro di Hata et al. [5], la presenza di due fasi tetragonali distinte non è del tutto confermata. In particolare la fase a temperatura inferiore (150 K ÷ 155 K) potrebbe, piuttosto, essere considerata come una fase metastabile con disordine dinamico (Fig. 1.2).

## 1.2 Struttura a bande

Una caratteristica importante delle perovskiti ibride è la possibilità di modulare il band gap modificando la loro composizione, in particolare tramite la sostituzione dell'alogeno [3]. Come già è stato accennato, questi materiali si comportano da semiconduttori.

Il comportamento elettrico esibito da un particolare materiale è determinato dalla disposizione degli elettroni nei livelli energetici. In particolare, la teoria delle bande energetiche permette di distinguere tra conduttori, semiconduttori e isolanti valutando il riempimento e il gap energetico tra la banda di valenza e quella di conduzione [6].



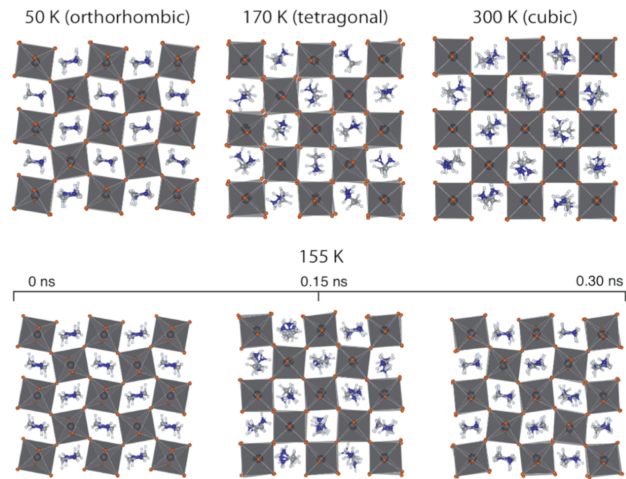


Figura 1.2: Struttura del MAPbBr<sub>3</sub> a temperature diverse. Si osservano le tre diverse fasi (sopra). Focus a 155 K, vicino alla transizione da ortogonale a tetragonale (sotto).

Nei metalli le bande di conduzione e di valenza sono sovrapposte: ci sono sempre elettroni liberi di muoversi (e trasportare corrente). Nei semiconduttori e negli isolanti, invece, il livello di Fermi (livello di maggior energia occupato alla temperatura di 0 K) è all'interno del gap tra le bande di valenza e di conduzione: la prima è totalmente piena mentre la seconda è vuota. In questo modo, a  $T = 0$  K non ci sono elettroni disponibili per la conduzione (Fig. 1.3). Tuttavia, a temperatura ambiente

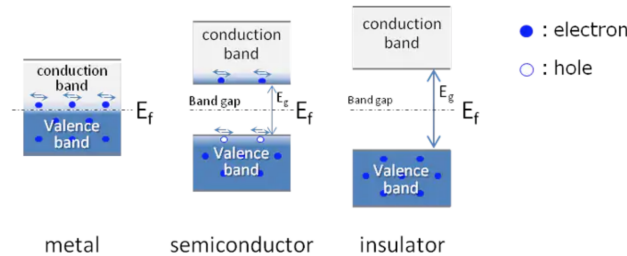


Figura 1.3: Schematizzazione del band gap per metalli, semiconduttori ed isolanti. Alla conduzione partecipano elettroni e lacune.

il gap nei semiconduttori (in genere di qualche eV) si riduce e l'energia termica può essere sufficiente per far saltare un elettrone nella banda di conduzione. Allo stesso tempo, l'eccitazione da parte di fotoni del visibile e del vicino infrarosso è sufficiente per indurre una transizione dalla banda di valenza a quella di conduzione.

## 1.2.1 Struttura a bande nelle perovskiti ibride

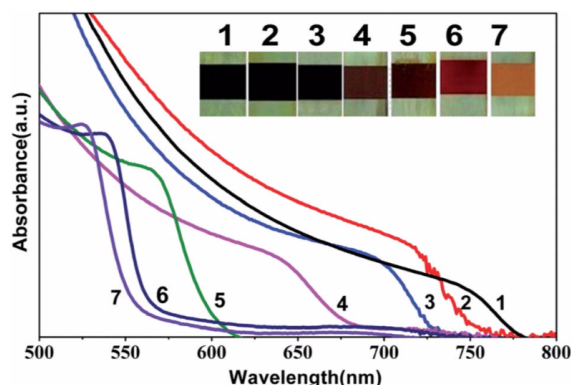


Figura 1.4: Spettro di assorbimento UV-vis e colorazione dei cristalli di perovskiti a base di iodio con aggiunta graduale di Bromo (da [7])

Nelle perovskiti ibride è l'ottaedro inorganico a determinare le bande di valenza e di conduzione. In particolare, gli orbitali ibridizzati  $6s$  del piombo e gli orbitali  $p$  dell'alogeno danno luogo alla banda di valenza, mentre quella di conduzione è formata dagli orbitali  $6p$  del piombo e, con contributo minore, dagli orbitali  $s$  dell'alogeno [3]. Come già accennato, è possibile effettuare un *tuning* del band gap modificando la composizione dell'alogeno: il gap può essere modulato nella regione dello spettro visibile (e vicino infrarosso) [1]. In particolare, il gap aumenta con la sostituzione di un alogeno più piccolo. La sostituzione non deve essere totale, bensì, come mostrato nel lavoro di Kulkarni et al. [7], è possibile ottenere perovskiti a base di alogenuri misti (Fig. 1.4), dove l'aggiunta graduale del bromo in perovskiti a base di iodio dà luogo ad un aumento del gap: da 1.55 eV del composto con solo iodio si arriva a 2.23 eV per la perovskite mista con iodio e bromo.

Nel caso del  $\text{MAPbBr}_3$  invece, il band gap è di 2.3 eV [8][9].

Oltre alla sostituzione dell'alogeno appena descritta, per modulare il band gap è possibile ricorrere anche alla sostituzione del catione organico. Esso non partecipa alla formazione delle bande ma una sua sostituzione (o modifica) modula il gap facendo variare la distanza del legame alogenuro-ione. In Fig. 1.5 è presente uno schema dei livelli energetici di diverse perovskiti, dove cambiano sia l'alogenuro sia il catione organico.

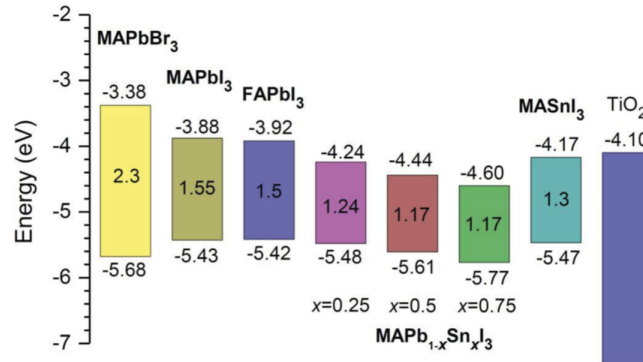


Figura 1.5: Schematizzazione del band gap per perovskiti con composizione diversa (da [8]). FA indica il Formamidinio, alternativo al metilammonio (MA).

## 1.3 Proprietà optoelettroniche

Prima di realizzare qualsiasi dispositivo elettronico, è importante studiare le proprietà del semiconduttore con cui lo si intende realizzare. In particolare è importante considerare la concentrazione e il tempo medio di ricombinazione (vita media) dei portatori di carica, la lunghezza di diffusione  $l$ , infine, la densità e la posizione delle trappole [10].

Le stupefacenti performance delle perovskiti ibride nel campo optoelettronico sono dovute alle loro ottime proprietà di trasporto dei portatori di carica: in particolare, presentano portatori di carica con lunghezza di diffusione elevata e alta mobilità e una bassa densità di trappole [2][9]. Il trasporto di carica, inoltre, può essere spesso bipolare.

Tuttavia, queste proprietà non sono ancora state caratterizzate e misurate univocamente, in quanto spesso il metodo con cui sono stati fabbricati i materiali può influire sul risultato: la stechiometria dei precursori nella sintesi in soluzione può modificare la concentrazione dei portatori e cambiarne il tipo (da n a p) [3].

In generale, tutte le proprietà elettroniche lasciano intendere che i singoli cristalli sono migliori della loro controparte a film sottili: in questi ultimi, infatti, è presente un maggior numero di difetti e bordi di grano [10].

### 1.3.1 Proprietà elettriche e di trasporto

La mobilità dei portatori dipende da fattori come vita media  $\tau$  e massa efficace  $m^*$  secondo la semplice relazione:

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} \quad (1.1)$$

dove  $q$  indica la carica [10]. Tuttavia, a seconda del metodo utilizzato possono essere ottenuti valori differenti, che potrebbero riflettere fenomeni di trasporto differenti. Nel caso di singoli cristalli di MAPbBr<sub>3</sub> e MAPbI<sub>3</sub> la mobilità dei portatori può raggiungere rispettivamente 115 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> e 164 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>.

In un cristallo singolo, inoltre, il tempo di vita medio dei portatori è maggiore rispetto ai film policristallini. Ciò è dovuto alla minore concentrazione di trappole in un cristallo singolo: 10<sup>9</sup> ÷ 10<sup>11</sup> cm<sup>-3</sup> e 4 ÷ 5 ordini inferiore rispetto a film policristallini. I tempi di vita medi misurati sono dell'ordine di 10 ns in superficie e 10<sup>2</sup> ÷ 10<sup>3</sup> ns nel corpo del cristallo.

Il tempo di ricombinazione, infatti, può essere trovato dalla relazione:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (1.2)$$

dove vengono presi in considerazione il tempo di ricombinazione radiativa  $\tau_r$  e quello di ricombinazione non radiativa  $\tau_{nr}$  [2]. Nel primo caso, elettroni e lacune, ricombinandosi, emettono un fotone mentre nel caso della ricombinazione non radiativa ciò non avviene, in quanto la ricombinazione è indotta da una trappola.

Conoscendo mobilità e tempo di ricombinazione è possibile, inoltre, calcolare la lunghezza di diffusione media  $L_D$  tramite la formula:

$$L_D = \frac{\sqrt{kT}\mu\tau}{q} \quad (1.3)$$

dove  $k$  è la costante di Boltzmann,  $T$  la temperatura e  $q$  la carica [2]. Come previsto da questa espressione, un'elevata mobilità ed una lunga durata del tempo di ricombinazione garantiscono una maggiore lunghezza di diffusione. A seconda del metodo utilizzato per le misure, per MAPbBr<sub>3</sub> sono stati ottenuti valori della lunghezza di diffusione  $L_D = 3 \div 17 \mu\text{m}$  (fino a 10  $\mu\text{m}$  per MAPbI<sub>3</sub>), maggiori dei valori ottenuti per la controparte di film policristallini [10].

### 1.3.2 Proprietà ottiche: assorbimento e fotoluminescenza

Oltre alle ottime proprietà elettriche, le perovskiti ibride sono studiate per le loro altrettanto buone proprietà ottiche. In particolare, questi materiali presentano un elevato coefficiente di assorbimento: Wenger et al. [11] hanno riportato un valore di  $\alpha = (10^4 \div 10^5) \text{ cm}^{-1}$  per energie dei fotoni incidenti appena superiori al band gap. Il coefficiente di assorbimento entra in gioco nella legge di Beer-Lambert, da cui può essere calcolato:

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (1.4)$$

dove  $I_0$  è l'intensità della radiazione incidente,  $\alpha$  è il coefficiente di assorbimento e  $z$  la lunghezza di penetrazione della radiazione incidente.

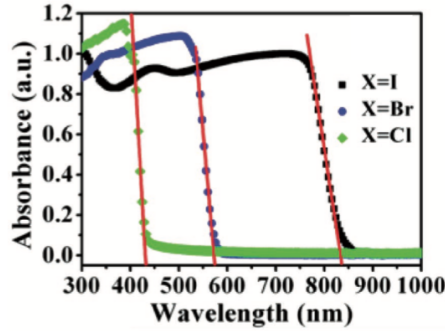


Figura 1.6: Assorbimento luminoso per diversi cristalli di perovskite.

Se confrontati con i film policristallini di perovskite, nei singoli cristalli il range di assorbimento è più esteso (in particolare subisce un redshift). Una regione di assorbimento più estesa implica che un maggior numero di fotoni può essere assorbito, dando origine a fotocorrenti più alte, utilizzando lo stesso materiale. In particolare,  $\text{MAPbCl}_3$ ,  $\text{MAPbBr}_3$  e  $\text{MAPbI}_3$  mostrano il cosiddetto *absorption onset* rispettivamente a 440 nm, 570 nm e 850 nm, con uno shift di 40 nm, 20 nm e 50 nm rispetto ai corrispondenti film sottili (Fig. 1.6).

La fotoluminescenza è il processo tramite cui, a seguito di un assorbimento di fotoni viene emessa della luce. In questo caso, il semiconduttore viene illuminato con una radiazione con energia superiore a quella del band gap per eccitare elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione e la conseguente emissione di un fotone, indotta dalla diseccitazione e ricombinazione dell'elettrone con una lacuna.  $\text{MAPbCl}_3$ ,  $\text{MAPbBr}_3$  e  $\text{MAPbI}_3$  mostrano dei picchi nello spettro di fotoluminescenza rispettivamente a 402 nm, 537 nm e 784 nm [10], inferiori rispetto ai corrispondenti onset dello spettro di assorbimento (Fig. 1.7).

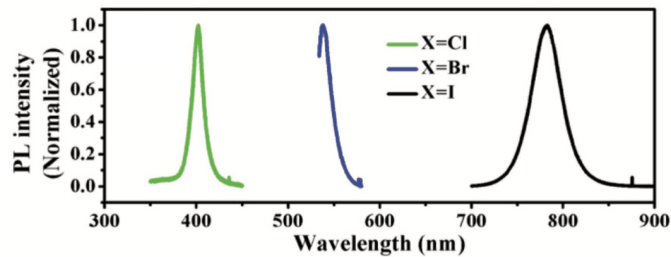


Figura 1.7: Fotoluminescenza per diversi cristalli di perovskite.

## 1.4 Applicazioni

Come già detto, la ricerca scientifica sulle perovskiti è cresciuta esponenzialmente negli ultimi anni per via delle loro incredibili performance in applicazioni elettroniche. Se è vero che è dai primi anni '80 che questi materiali sono considerati promettenti nell'ambito del fotovoltaico [2], solo dopo il 2009, con la pubblicazione dell'articolo di Kojima et al. [12] si è iniziato ad indagare a fondo le loro proprietà fisiche e chimiche.

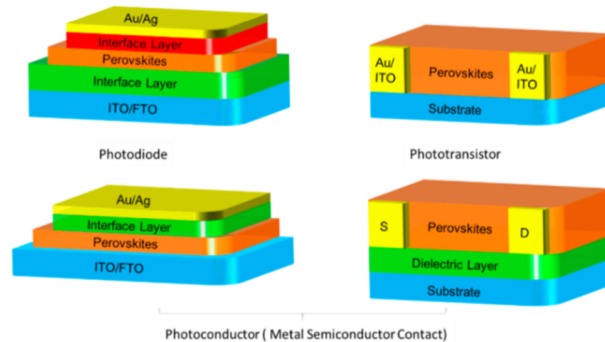


Figura 1.8: Rappresentazione schematica di varie architetture basate sulle perovskiti (da [2])

L'osservazione di fotoluminescenza nelle perovskiti ha reso questi materiali di grande interesse anche per applicazioni optoelettroniche che vanno oltre il fotovoltaico [1]. In questa sezione si presentano le principali applicazioni delle perovskiti ibride: celle solari, LED (diodi ad emissione di luce) e fotorivelatori.

### 1.4.1 Celle solari

Le celle solari sono dispositivi semiconduttori che convertono energia solare in energia elettrica. Il funzionamento della cella solare si compone, in particolare, di tre principali fenomeni: la generazione e la separazione dei portatori di carica da parte della radiazione luminosa incidente, il trasporto della carica ed infine il suo immagazzinamento [13].

Nel loro articolo del 2009, Kojima et al. hanno studiato per la prima volta il funzionamento delle perovskiti  $\text{MAPbBr}_3$  e  $\text{MAPbI}_3$  per la conversione di luce solare in energia in celle fotoelettrochimiche [12]. Nello stesso articolo si mostrava che una cella solare a base di perovskiti riusciva a convertire l'energia solare con un'efficienza (PCE: power conversion efficiency) del 3.8 %. Dieci anni dopo, era certificato che si potesse raggiungere una conversione del 23.3 % [14]. Di conseguenza, la PCE delle celle a perovskiti ibride ha superato quella delle loro controparti che utilizzano tecnologie a film sottili: 22.9 % per singola giunzione CIGS (selenuro di rame indio e gallio), 22.1

% per singola giunzione CdTe (tellurio di cadmio) e 22.3 % e 21.2 % rispettivamente per celle solari con silicio policristallino e a film sottili. La grande efficienza della cella a base di perovskite è dovuta alle sue forti caratteristiche ioniche, in particolare alla bassa energia reticolare di questi cristalli. Altri fattori influenti sulla conversione sono anche il modo in cui vengono sintetizzate le perovskiti e come vengono rivestite [14].

Tuttavia, una volta superata una PCE del 20 %, entrano in gioco problemi di instabilità a lungo termine, dovuti a difetti strutturali come le dislocazioni. Per questo motivo, la ricerca si è concentrata molto sull'utilizzo di film monocristallini al posto dei film policristallini (comunque altamente performanti). L'utilizzo di cristalli singoli permette di sfruttare le loro migliori proprietà optoelettroniche (la mobilità delle lacune e la lunghezza di diffusione riportate sono rispettivamente  $(164 \pm 25) \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  e  $(175 \pm 25)\mu\text{m}$ ). Di primaria importanza è il loro elevato assorbimento ottico: secondo quanto riportato nell'articolo di Nam-Gyu Park [15], il coefficiente di assorbimento trovato per una cella a base di  $\text{MAPbI}_3$  permette una profondità di penetrazione di  $2 \mu\text{m}$ , ottimale per avere una buona efficienza della cella.

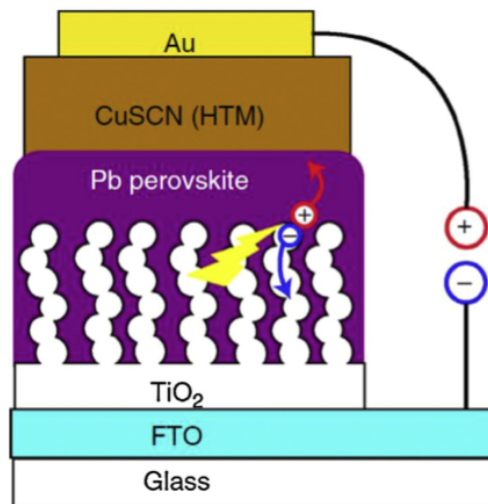


Figura 1.9: Rappresentazione schematica di una cella solare a base di perovskiti. Il materiale di trasporto utilizzato è il Tiocinato di rame ( $\text{CuSCN}$ ) (da [15])

Uno strumento per migliorare le performance dei fotodiodi di perovskite è il drogaggio di ioni o l'introduzione di materiali trasportatori di lacune (HTM: holes transport materials), che migliorano la morfologia.

Infine, un metodo che permette di regolare la struttura a bande è la sostituzione dell'alogenuro, per poter controllare le dinamiche di trasporto. L'obiettivo di queste

tecniche è, dunque, quello di migliorare la corrispondenza tra i livelli energetici di assorbimento e quelli adiacenti dei materiali di trasporto, per massimizzare l'efficienza del dispositivo.

### 1.4.2 LED

Un'altra applicazione delle perovskiti ibride sono i diodi ad emissione di luce (LED). Infatti, un materiale efficiente in celle solari è in genere altrettanto efficiente come emettitore di luce [13]. Per questo motivo, le perovskiti organo-metalliche sono state studiate anche nel campo dei LED.

L'attuale stato dell'arte vede la maggior parte di dispositivi LED come uno strato emissivo di perovskite policristallina o amorfa. Tuttavia, la casuale disposizione degli strati di perovskite ostacola la possibilità di un'emissione coerente di luce. Per ovviare a questo problema, la ricerca ha iniziato a studiare l'utilizzo di film monocristallini al posto dei film policristallini e così sono stati realizzati i primi dispositivi.

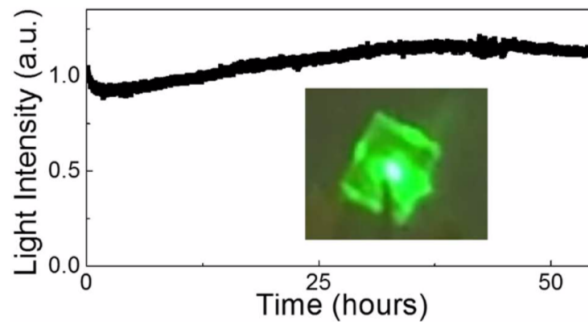


Figura 1.10: Andamento dell'intensità luminosa di un LED a base di monocristalli di perovskite in funzione del tempo (da [16])

Nell'articolo di Mingming Chen et al. [16], è stata mostrata la realizzazione, tramite manipolazione della migrazione ionica, di un diodo monocristallino ad emissione di luce. Il dispositivo da loro realizzato ha funzionato per 54 ore con un'intensità luminosa di  $\sim 5000 \text{ cd m}^{-2}$ , senza mostrare alcuna alterazione della luminosità (Fig. 1.10).

### 1.4.3 Fotorivelatori

Un'altra applicazione optoelettronica delle perovskiti sono i fotorivelatori, dispositivi che trasformano un input luminoso in un segnale elettrico. Fotorivelatori realizzati



con le perovskiti possono comprendere, per esempio fotodiodi e fotoconduttori.

Lo studio dell'impiego di cristalli singoli di perovskite in area medica, come rivelatori di radiazione ad elevata energia (in campo medico è frequente l'utilizzo di raggi X) è stato largamente approfondito. Un problema legato all'utilizzo di questo tipo di radiazione è l'accumulo di energia unito ai possibili effetti collaterali da ciò derivanti [14]. È inoltre vantaggioso utilizzare le perovskiti per combinare l'utilizzo di basse dosi di radiazione con un'elevata qualità dell'immagine risultante. In particolare, anche in questo caso i cristalli singoli hanno superato la loro controparte di film sottili [2].

La caratteristica principale che rende interessanti le perovskiti a base di alogenuri organo-metallici in campo medico risiede nell'elevato numero atomico dei componenti di questi cristalli. In particolare, la presenza di piombo garantisce un'attenuazione elevata ed un rapporto tra portatori di carica (elettroni-lacune) e fotoni incidenti sempre alto: in questo modo, oltre all'attenuazione della radiazione, si ottiene un'ottima risoluzione dell'immagine.

Un altro motivo del largo impiego di singoli cristalli di  $\text{MAPbI}_3$  e  $\text{MAPbBr}_3$  nella fabbricazione di fotorivelatori di qualità, è la bassa densità di trappole, attribuita all'elevata mobilità dei portatori e alla grande lunghezza di diffusione.

## 1.5 Stabilità chimica

Se da un lato le perovskiti ibride presentano numerosi vantaggi per il loro utilizzo in campo optoelettronico, tuttavia, una grande sfida è posta dalla scarsa stabilità chimica di questi materiali. In particolare, i limiti imposti dall'instabilità emergono nei dispositivi che lavorano all'aperto, a contatto con l'atmosfera: cambiamenti di vari fattori come umidità, ossigeno, luce (come irraggiamento di raggi UV) e temperatura modificano la stabilità chimica dei cristalli di perovskite [2]. Queste problematiche, oggi, impediscono la commercializzazione di celle solari a base di perovskiti.

La stabilità chimica della perovskite è data dalla reazione (si prende per esempio il caso in cui l'alogeno è I):



dove la sintetizzazione e la decomposizione sono indicate rispettivamente dalla freccia avanti e dalla freccia indietro [2].

### 1.5.1 Effetto di ossigeno e umidità

La presenza di ossigeno e umidità in atmosfera condiziona pesantemente la stabilità chimica della perovskite. In particolare,  $\text{MAPbI}_3$  si coordina con le molecole di  $\text{H}_2\text{O}$  a formare un composto intermedio che conseguentemente degrada la perovskite. In generale, quando l'acqua viene incorporata nel reticolo cristallino, si formano dei legami deboli col catione del metilammonio e si dissociano i legami con gli altri componenti. Inoltre, nell'articolo di Aristidou et al. [17] viene dimostrato come l'esposizione degli strati fotoattivi di  $\text{MAPbI}_3$  a luce e ossigeno dà luogo alla formazione di un superossido  $\text{O}_2^-$ . Quest'ultima specie, molto reattiva, toglie un protone al catione di metilammonio e dà luogo alla formazione di:  $\text{PbI}_2$ , acqua, metilammina e iodio (Fig. 1.11).

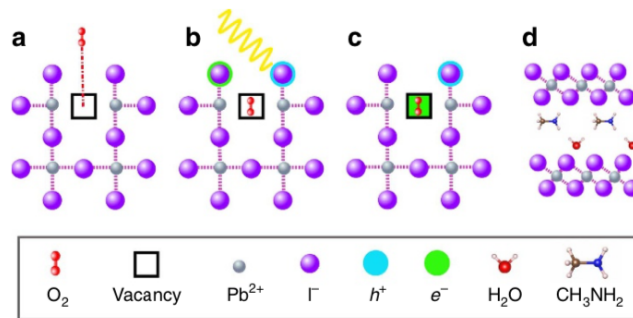


Figura 1.11: Rappresentazione schematica della reazione: l'ossigeno diffonde nel reticolo e viene incorporato (a); l'eccitazione luminosa del  $\text{MAPbI}_3$  libera elettroni e lacune (b); si forma il superossido  $\text{O}_2^-$  (c) e avviene la degradazione (d) [17]

### 1.5.2 Effetto della luce e della temperatura

Un processo comune, che avviene nelle celle solari a base di perovskite, è la migrazione di difetti ionici (sia vacanze che difetti interstiziali) [2]. Questo fenomeno, osservato sia nei film policristallini che nei cristalli singoli, aumenta sotto illuminazione (l'energia di attivazione della migrazione ionica si abbassa). Per ottenere dispositivi ad alta efficienza è necessario cercare di diminuire la concentrazione di difetti e ridurre la migrazione ionica.

Allo stesso tempo, è importante conoscere e controllare la temperatura a cui operano i dispositivi fabbricati con cristalli di perovskite. Infatti, è frequente osservare transizioni di fase indotte termicamente. Ciò comporta un cambiamento anche nelle proprietà ottiche e di trasporto del cristallo. In particolare, scarsa stabilità termica è riscontrata soprattutto nei cristalli di perovskite organica, mentre non in quelli inorganici (il problema risiede nella presenza delle parti organiche volatili).

### 1.5.3 Tossicità: perovskiti senza piombo

Le perovskiti ibride a base di alogenuri organo-metallici hanno mostrato eccellenti performance in varie applicazioni grazie alle loro ottime proprietà, sia elettriche che ottiche. Allo stesso tempo, questi materiali sono vantaggiosi per la velocità, la comodità ed il costo di realizzazione. Tuttavia, la presenza di piombo e la sua elevata tossicità non garantiscono una sostenibilità ambientale [1] e sono un grande ostacolo per la commercializzazione di questi materiali. Perciò, si è cercato di sostituire il piombo con altri elementi con lo stesso stato di ossidazione  $2^+$ , per essere utilizzati nel sito B di  $ABX_3$ . Gli elementi dello stesso gruppo di Pb, come Ge e Sn, sono stati utilizzati ma mostrano maggiori problemi di stabilità [14].

Un'alternativa si potrebbe trovare nella prima riga dei metalli di transizione, i quali presentano uno stato di ossidazione  $2^+$  più stabile. Tuttavia, nel caso del  $Cu^{2+}$ , per esempio, verrebbero alterate la struttura a bande e la simmetria del reticolo [1].

# Capitolo 2

## Materiali e metodi sperimentali

In questo capitolo vengono presentate e descritte le metodologie di fabbricazione del cristallo utilizzato, la realizzazione dei contatti elettrici applicati sullo stesso ed infine si elencano le funzioni dell'apparato sperimentale (criostato, LED per illuminazione e strumenti di acquisizione) impiegato nell'esperienza.

### 2.1 Fabbricazione

#### 2.1.1 Sintetizzazione cristalli

Il cristallo di perovskite studiato in questo lavoro di tesi era un cristallo singolo di tribomuro di metilammonio di piombo:  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ .

Questo tipo di cristallo è stato cresciuto con una tecnica di cristallizzazione (ITC: inverse temperature crystallization) presentata per la prima volta nell'articolo di Maculan et al. nel 2015 [18]. Si sfrutta il fatto che il  $\text{MAPbBr}_3$  in una soluzione di N,N-dimetilformammide (DMF) presenta una solubilità che decresce con la temperatura. In particolare, il protocollo di cristallizzazione sfrutta questa tecnica per la realizzazione di seeds da usare durante la crescita in soluzione. Nello specifico, è stata inizialmente preparata una soluzione in cui sono stati disciolti i precursori  $\text{MABr}$  e  $\text{PbBr}_2$  in rapporto molare 1:1. Il solvente utilizzato era la N,N-dimetilformammide. In questo modo è stata ottenuta una soluzione 1M di  $\text{MAPbBr}_3$ .

La soluzione con i precursori è stata poi riscaldata rapidamente da temperatura ambiente fino a 85 °C (con un tasso di 3°C/min). Ciò ha aumentato il livello di supersaturazione della soluzione e ha portato alla nucleazione spontanea di microcristalli di  $\text{MAPbBr}_3$ , utilizzati in seguito come seeds.

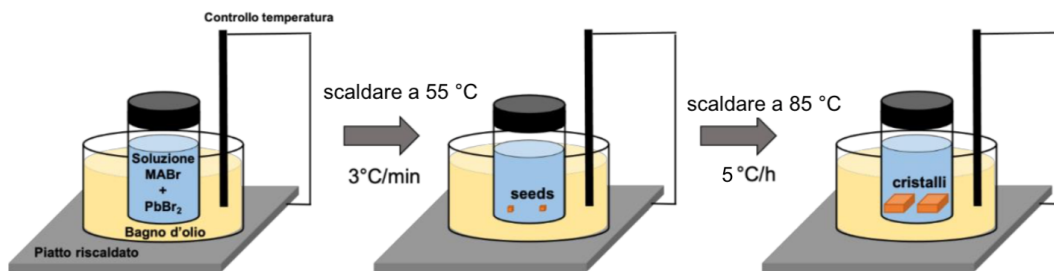
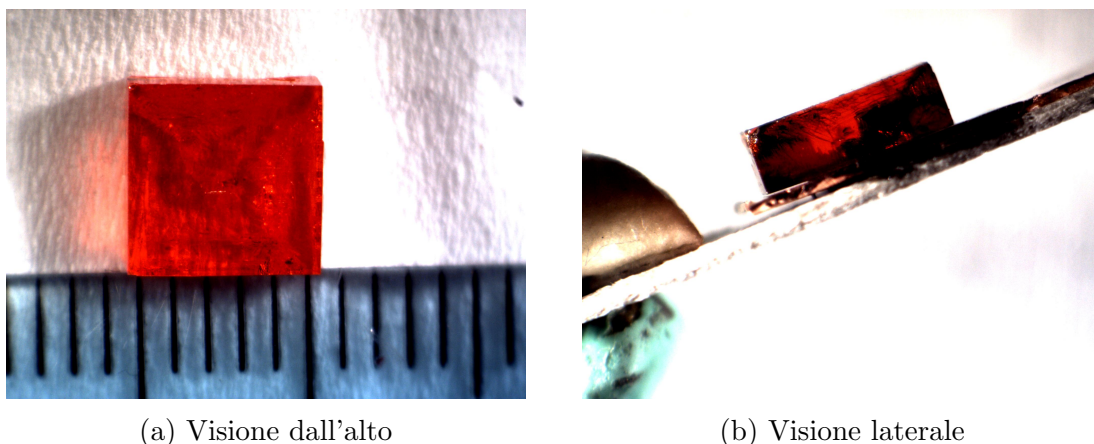


Figura 2.1: Rappresentazione schematica della sintesi dei cristalli di  $\text{MAPbBr}_3$



(a) Visione dall'alto

(b) Visione laterale

Figura 2.2: Cristallo singolo  $\text{MAPbBr}_3$ , campione 1111. Immagine acquisita con microscopio ottico.

Nello step successivo, un'altra soluzione con precursori è stata riscaldata fino a  $55\text{ }^\circ\text{C}$ . Raggiunta questa temperatura, sono stati inseriti i seeds che hanno dato luogo a nucleazione secondaria.

A questo punto, la fiala è stata nuovamente riscaldata fino a  $85\text{ }^\circ\text{C}$ , ad un tasso di  $5\text{ }^\circ\text{C/h}$ . Questo profilo di temperatura lineare permette di controllare meglio la qualità del cristallo singolo finale (Fig. 2.1).

Il risultato di questa procedura erano dei cristalli singoli di perovskite con la forma di un parallelepipedo. In questo lavoro di tesi è stato analizzato un cristallo singolo delle dimensioni di  $5.9\text{ mm} \times 4.9\text{ mm} \times 2.0\text{ mm}$  (Fig. 2.2).

### 2.1.2 Fabbricazione contatti elettrici

Per studiare le caratteristiche elettriche del cristallo è stato necessario creare dei contatti di cromo sulle due facce più grandi (contatti di tipo top-bottom). La realizzazione è stata effettuata tramite l'evaporazione del cromo sulle due superfici. In

particolare, per creare un contatto elettrico di cromo su una faccia, il cristallo è stato posto nella parte superiore di una camera a vuoto, con la faccia da ricoprire di cromo rivolta verso il basso (Fig. 2.3).

Il cromo è stato posto dentro l'avvolgimento di un filamento di tungsteno. Facendo passare corrente attraverso il filamento, quest'ultimo si surriscaldava fino a fondere e poi far evaporare il cromo. Il cromo, in questo modo, si è depositato sulla faccia del cristallo rivolta verso il basso.

Sulle due facce è stato depositato cromo per uno spessore di 50 nm e 30÷40 nm: lo strato meno spesso era per la faccia che sarebbe stata illuminata nel corso delle misure.

Alla faccia con lo strato di cromo più spesso è stata applicata una piastra di rame che, a sua volta, è stata posta su un substrato di mica (per maneggiare e spostare il cristallo senza toccarlo).

La faccia superiore, invece, è stata collegata ad un'altra piastra di rame, posta sempre sul substrato di mica (il collegamento è stato effettuato tramite un filamento di rame, Fig. 2.4).

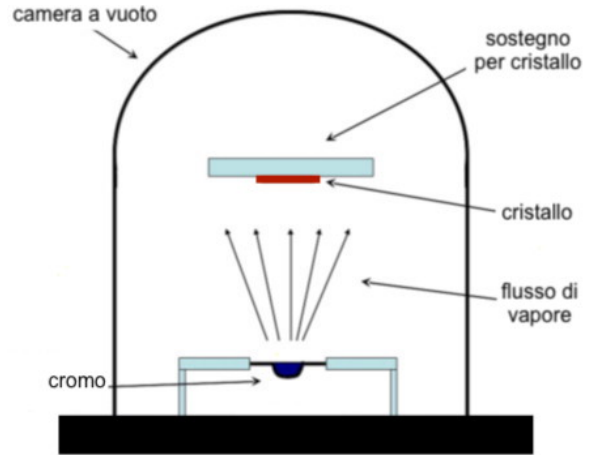


Figura 2.3: Schematizzazione dell'evaporazione dei contatti di cromo sulla faccia del cristallo.

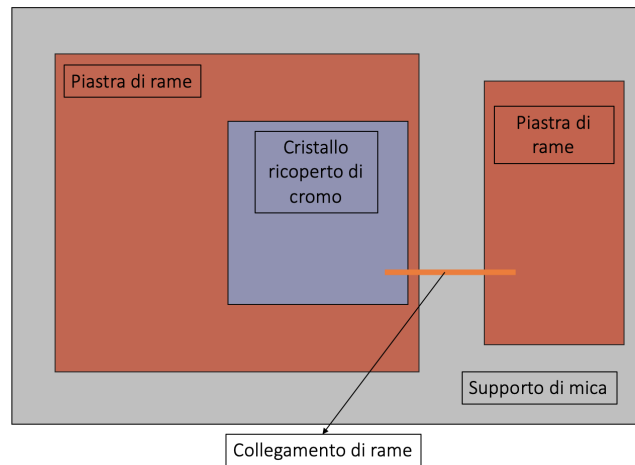


Figura 2.4: Visione dall'alto: schematizzazione del supporto di mica con il cristallo montato sopra e con la faccia superiore ricoperta di cromo.

A seguito della fabbricazione dei contatti, il cristallo presenta le due facce top-bottom ricoperte di cromo e collegate a due piastre di rame (necessarie per non rischiare di forare il cristallo con i puntali durante le misure di corrente e tensione). Il tutto poggia sul substrato di mica. I contatti con il rame sono stati effettuati con una pasta di argento, che garantisce un'eccellente conduzione elettrica e termica e, allo stesso tempo, ottima resistenza dei contatti.

## 2.2 Setup sperimentale

Come è già stato detto, lo scopo di questo lavoro di tesi è la caratterizzazione delle proprietà elettriche di un cristallo singolo di perovskite  $\text{MAPbBr}_3$  in funzione della temperatura. Tutte le misure di corrente e tensione sono state effettuate all'interno di un apparato criogenico, alternando misure in condizioni di buio a misure sotto illuminazione. Per queste ultime, l'illuminazione è stata realizzata tramite un dispositivo a LED che irradiava il contatto top del cristallo.

### 2.2.1 Criostato e LED per illuminazione

Le misure di tensione e corrente sono state effettuate esclusivamente all'interno di un apparato criogenico (modello Janis VPF 800) messo sotto vuoto per evitare scambi termici con l'esterno (Fig. 2.5). Allo stesso tempo, il vuoto permetteva di evitare che si generasse condensazione di vapore acqueo presente nell'aria (com'è stato detto, le perovskiti si degradano facilmente se messe a contatto con l'aria).

Il campione è stato fissato su una piastra in fondo al criostato, attraverso due puntali fissati sui contatti di rame, utilizzati successivamente per le misure di tensione e corrente. In corrispondenza del supporto in cui è stato montato il campione è presente un'apertura in vetro nello scheletro esterno del criostato, utilizzata per l'illuminazione del campione durante le misure di fotocorrente.

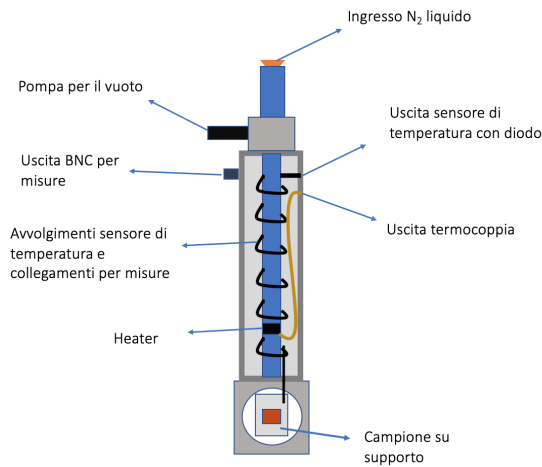
Per modificare la temperatura è stato combinato l'utilizzo di azoto liquido ad un heater resistivo che permette di regolare la temperatura. Per il controllo sulla temperatura sono stati utilizzati:

- un sensore con diodo<sup>1</sup> collegato alla piastra su cui era montato il campione;
- una termocoppia in corrispondenza dell'heater.

Il doppio controllo sulla temperatura, in due posizioni diverse, faceva sì che ci fosse un ritardo tra la temperatura regolata dall'heater e quella effettivamente presente

---

<sup>1</sup>La caratteristica I-V di un diodo dipende dalla temperatura. Fissando la corrente e misurando la tensione il sensore rileva la temperatura associata a quella particolare caratteristica I-V.



(a) Schematizzazione



(b) Janis VPF 800

Figura 2.5: Apparato criogenico utilizzato per le misure.

sulla piastra col campione. Allo stesso tempo, un ulteriore ritardo era presente tra la misura di temperatura rilevata dal sensore sull'heater e la temperatura stessa data dal riscaldamento resistivo. Per questo motivo, prima di iniziare l'acquisizione, è stato sempre necessario aspettare qualche minuto affinché la temperatura sul campione fosse quella desiderata.

Il controller utilizzato per monitorare e modificare la temperatura nel criostato era il modello 332 del *Lakeshore cryogenic temperature controller*. Esso sfrutta il controllo combinato dei due sensori: una volta scelta la temperatura da raggiungere, l'heater aumenta o diminuisce la propria potenza a seconda del feedback ricevuto dai sensori e regola la temperatura.

Per quanto riguarda l'illuminazione, è stato utilizzato un dispositivo a LED (diodo ad emissione luminosa) con frequenza di illuminazione appena superiore al band gap del cristallo. Per controllare l'accensione e lo spegnimento del led è stato utilizzato un function generator. Facendo passare corrente elettrica nel dispositivo si induce l'emissione di luce che, in questo caso, andava ad irradiare il campione di  $\text{MAPbBr}_3$  attraverso la finestra nel criostato.

In particolare, il function generator utilizzava delle onde quadre con frequenza di 50 MHz per accendere il LED. In questo modo, durante le misure di corrente sotto illuminazione, l'irradiazione del LED poteva considerarsi praticamente continuo. La corrente elettrica per l'accensione del LED era di 20 mA (corrente e tensione dovevano essere bassi per evitare di bruciare il dispositivo).

In questo caso, per misurare la corrente del cristallo sotto illuminazione è stato irradiato il contatto superiore, esposto verso la finestra del criostato.



## 2.3 Acquisizione dati

In questa sezione si descrive il protocollo utilizzato per l'acquisizione delle misure di tensione e corrente.

Tutte le misure sono state acquisite attraverso una SMU (source measure unit) Keithley, modello 2614B: la SMU è uno strumento che contemporaneamente è in grado sia di generare sia di misurare corrente e tensione. Esso combina le funzioni di multimetro digitale, generatore e sorgente di corrente. I morsetti che fermavano il campione sul supporto in fondo al criostato erano collegati ad un cavo BNC triassiale che, a sua volta, trasmetteva i valori di tensione registrati alla SMU. I parametri di acquisizione della SMU per la caratteristica I-V erano:

- ritardo iniziale (primo step): 5000 ms;
- ritardo per tutti gli altri step: 1000 ms;
- range di tensione:  $-20\text{ V} \div 20\text{ V}$ .

Per la caratterizzazione delle proprietà elettriche del cristallo sono state eseguite delle misure di tensione e corrente alternando condizioni di buio e luce (illuminazione e LED). Tutto l'apparato è stato coperto per annullare l'effetto della luce ambientale. In particolare, per studiare le caratteristiche I-V del  $\text{MAPbBr}_3$  in funzione della temperatura, le misure sono state fatte su due profili di temperatura opposti: uno discendente da temperatura ambiente fino a 80 K (*cooling*) e un altro crescente da 80 K fino a temperatura ambiente (*heating*). Sono stati scelti degli step di temperatura più brevi in prossimità dei valori in cui il cristallo presenta delle transizioni di fase, in modo da poter osservare meglio cosa succede in quei punti.

Ad ogni cambio di temperatura, prima di avviare l'acquisizione, era necessario attendere qualche minuto affinché la temperatura si stabilizzasse sul valore desiderato. Nel caso della rampa di *cooling*, il raffreddamento è stato realizzato con dell'azoto liquido ( $\text{N}_2$ ), rabboccato periodicamente per non far aumentare la temperatura. L'azoto liquido si presenta alla temperatura di 78 K e per questo motivo il suo utilizzo è stato combinato con l'azione dell'heater dentro il criostato, che permetteva un abbassamento graduale di temperatura riducendone le oscillazioni.

Nella rampa di *heating* il riscaldamento è stato ottenuto solo mediante l'heater, con un tasso di 20 K/min.

Ad ogni step di temperatura sono state acquisite una misura in condizioni di buio completo ed una con il LED acceso (era importante spegnere il LED tra una misura e l'altra anche per non indurre degradazione nel cristallo).

# Capitolo 3

## Analisi dati e risultati

Le caratteristiche I-V ottenute durante l'acquisizione sono state analizzate e confrontate tra loro osservando sia la differenza tra corrente al buio e con illuminazione, sia la differenza di comportamento alla stessa temperatura tra la misura presa durante il *cooling* e quella acquisita durante l'*heating*.

### 3.1 Caratteristica I-V: buio e luce

In questa prima sezione si analizzano le caratteristiche I-V di corrente al buio e sotto illuminazione, affiancando un ulteriore confronto tra la rampa di *cooling* e quella di *heating*. Come è già stato detto, gli step di temperatura, quasi tutti a distanza di 20 K l'uno dall'altro, sono stati presi più ravvicinati tra loro in prossimità delle temperature di transizione di fase (150 K e 240 K in particolare) [4]. In Fig. 3.1 e Fig. 3.2 vengono mostrate le caratteristiche in funzione della temperatura, in scala logaritmica (sono mostrate solo alcune caratteristiche I-V, prese ad intervalli di temperatura più larghi).

Partendo dalle misure di *cooling* a luce spenta, si osserva come per temperature elevate ( $T > 150$  K) il comportamento della caratteristica I-V sia simmetrico: il cristallo ha un comportamento ohmico in quell'intervallo di temperature (dipendenza lineare tra corrente e tensione). Allo stesso tempo si osserva una chiara dipendenza della corrente dalla temperatura: due ordini di grandezza di differenza tra la caratteristica a temperatura ambiente ( $10^{-7}$  A) e quella a 180 K ( $10^{-9}$  A). Ci si aspetta un comportamento del genere, poiché nei semiconduttori la resistenza decresce all'aumentare della temperatura: l'energia termica è sufficiente per permettere il salto dalla banda di valenza a quella di conduzione ed i portatori di carica a disposizione aumentano. Per temperature inferiori a 150 K invece, il comportamento della caratteristica I-V

cambia radicalmente e si osserva un andamento rettificante, con una corrente amplificata. È importante notare che ciò avviene in corrispondenza della temperatura di transizione di fase.

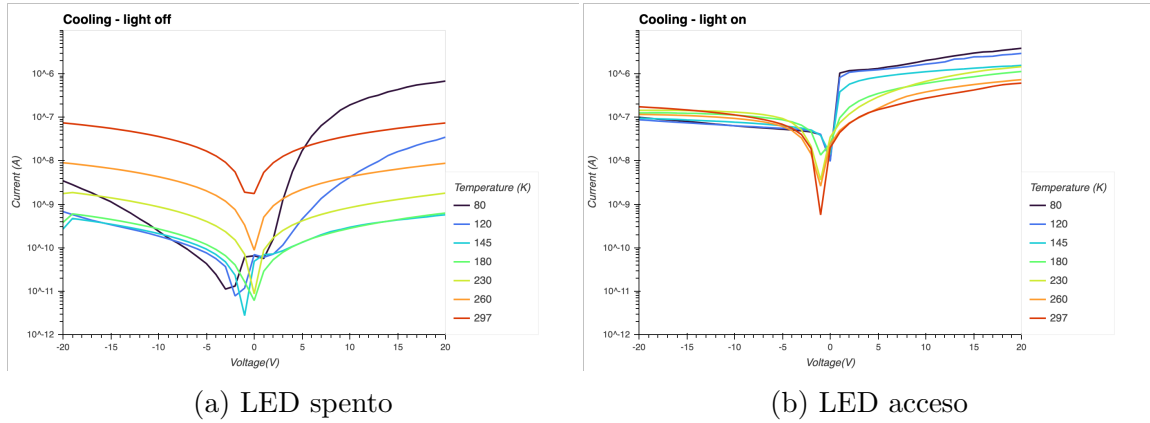


Figura 3.1: Caratteristica I-V, temperature decrescenti.

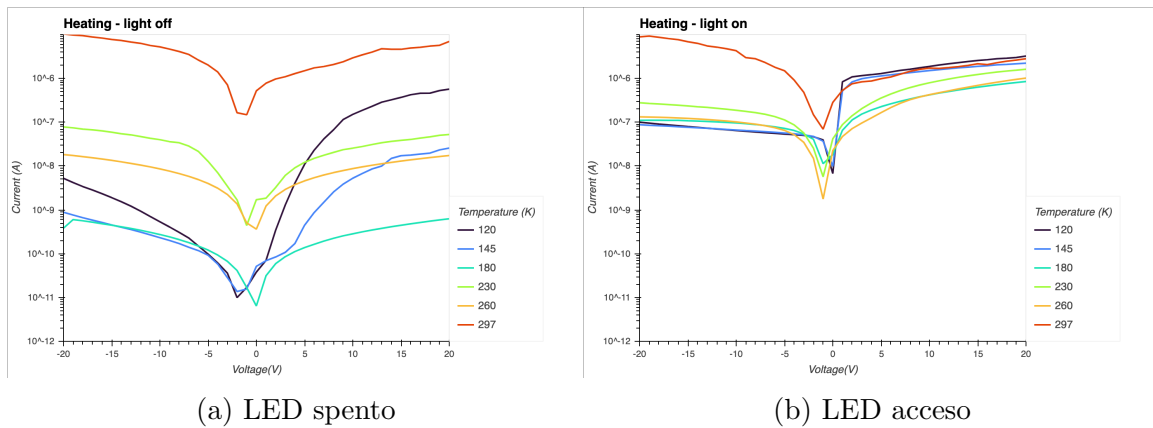


Figura 3.2: Caratteristica I-V, temperature crescenti.

Per quanto riguarda la corrente sotto illuminazione, in tutto il range di temperature non ci sono grandi variazioni (al massimo un ordine di grandezza di differenza). Tuttavia, si osserva un comportamento asimmetrico della caratteristica, amplificato per temperature inferiori a 150 K.

Nella rampa di *heating* le misure di corrente sotto illuminazione sono sufficientemente confrontabili con quelle di *cooling*: l'ordine di grandezza è lo stesso ed è presente lo stesso comportamento per le misure a temperature basse.

Tuttavia, da un confronto con le misure di corrente al buio si osserva come l'effetto

dell'irradiazione luminoso non incida sulle correnti a temperature più alte: a temperatura ambiente l'ordine di grandezza della corrente sotto illuminazione è lo stesso della corrente al buio.

Allo stesso tempo, si osserva una differenza di comportamento tra la rampa di *cooling* e quella di *heating*. Si può considerare un'inerzia termica del cristallo che impedisce alla struttura cristallina di ritornare immediatamente alla propria forma precedente dopo il raffreddamento.

In Fig. 3.3, a questo proposito, si mostra la caratteristica a temperatura ambiente all'inizio delle misure ed alla fine delle misure. Si vede chiaramente che la combinazione di raffreddamento e riscaldamento del cristallo deve averne indotto delle modifiche strutturali.

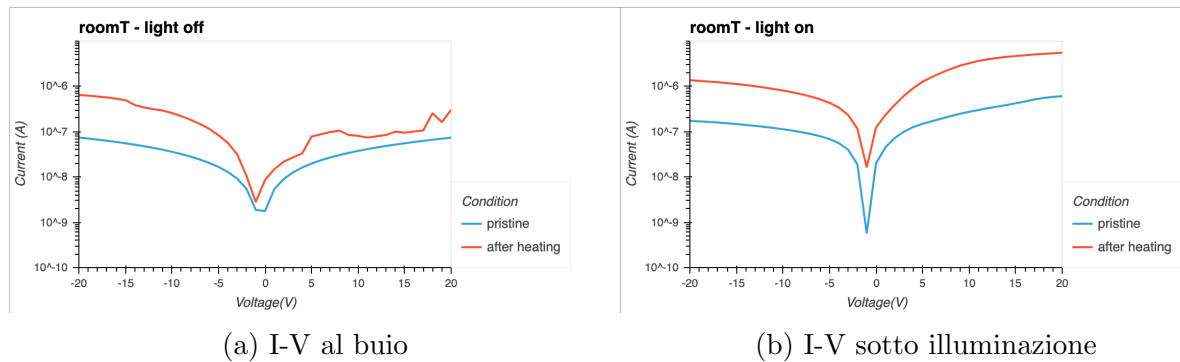


Figura 3.3: Caratteristica a temperatura ambiente (297 K).

Il comportamento anomalo della corrente a temperature inferiori a 150 K e la differenza della caratteristica al buio tra *cooling* e *heating* si possono ricondurre a cambiamenti strutturali nel cristallo (si ricorda che intorno a 150 K avvengono due transizioni di fase). Lo schiacciamento della struttura cristallina (cubico  $\rightarrow$  tetragonale  $\rightarrow$  ortorombico) porta a un cambiamento nella struttura a bande.

Le cause dell'asimmetria della caratteristica con illuminazione non sono ben chiare. Un'ipotesi è quella che ci sia una differenza tra la concentrazione di portatori positivi e quella di portatori negativi. In questo modo nel cristallo ci sono portatori maggioritari e minoritari. Questa differenza si rispecchia nel numero di portatori fotoprodotti raccolti da un contatto e una conseguente differenza dei valori di corrente per tensioni opposte.

### 3.1.1 Rapporto tra correnti a tensione positiva e a tensione negativa

Un ulteriore controllo per analizzare i comportamenti osservati è stato realizzato tramite un confronto tra le correnti rispettivamente a +5 V e -5 V, al variare della temperatura. In Fig. 3.4 sono presentati nello stesso grafico il rapporto tra la corrente a tensione positiva e a tensione negativa per i due diversi profili di temperatura.

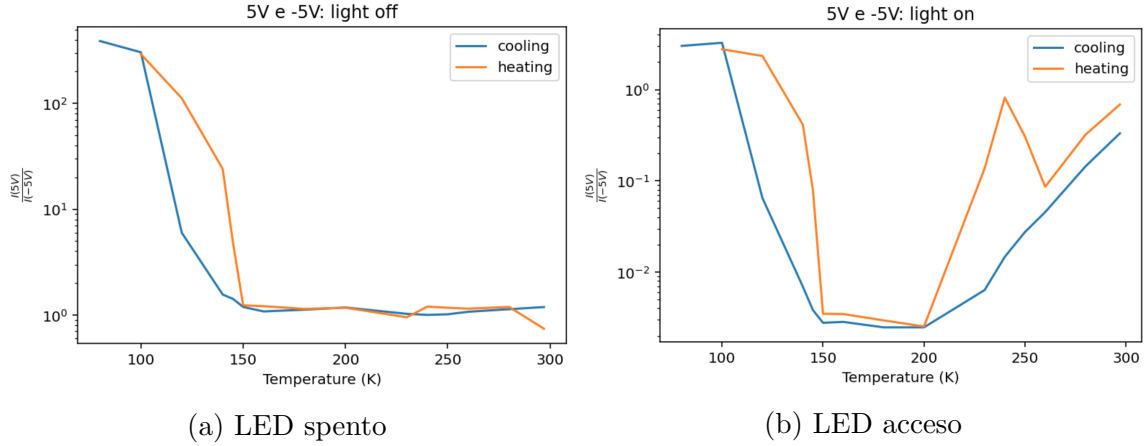


Figura 3.4: Rapporto delle correnti a +5 V e -5 V

Per la corrente al buio si osserva che il rapporto è dell'ordine di  $10^0$  fino alla transizione di fase a 150 K, come ci si aspetta da una caratteristica ohmica. Per temperature inferiori a 150 K tuttavia, si osserva un comportamento anomalo e il rapporto si alza (corrente maggiore per tensioni positive rispetto a tensioni negative). Come è già stato detto, la transizione di fase intorno a 150 K modifica la struttura dei livelli energetici del cristallo, portando ad una perturbazione dell'interfaccia. Un altro fattore che potrebbe influire sul comportamento rettificante del contatto è la differenza tra i coefficienti di espansione termica del cromo (contatto) e del cristallo (MAPbBr<sub>3</sub>), rispettivamente dell'ordine di  $10^{-5} \text{ K}^{-1}$  e  $10^{-4} \text{ K}^{-1}$  [19] [20].

La differenza dei coefficienti di espansione termica porta ad una modifica meccanica del contatto. Allo stesso tempo, per temperature inferiori a 150 K si osserva isteresi termica data da raffreddamento e riscaldamento ravvicinati.

Per quanto riguarda la corrente sotto illuminazione, si osserva il comportamento asimmetrico già spiegato nella sezione precedente.

Inoltre, si osserva come dei cambiamenti importanti della caratteristica non avvengano solo in prossimità della transizione di fase a temperatura più bassa (150 K): anche intorno a 240 K, in corrispondenza della transizione da fase cubica alla prima

tetragonale, si osserva una modifica del rapporto  $\frac{I(5V)}{I(-5V)}$ .

## 3.2 Fotocorrente

Dalla differenza delle misure di corrente in condizione di luce e buio è stata calcolata la fotocorrente netta. Si osserva una diminuzione della fotocorrente con la temperatura. Poiché la corrente in condizioni di buio si attiva termicamente, essa aumenta con la temperatura. Conseguentemente, diminuisce la fotocorrente, che è calcolata come:

$$I_{ph} = I_{light} - I_{dark} \quad (3.1)$$

Come è già stato osservato, i valori di corrente misurati in condizioni di buio sono diversi anche di due ordini di grandezza, confrontati tra la rampa di *cooling* e quella di *heating* (in particolare in corrispondenza di alcune temperature). Ciononostante, le misure di fotocorrente acquisite dalle due diverse rampe di temperatura mostrano una buona corrispondenza (Fig. 3.5 e Fig. 3.6).

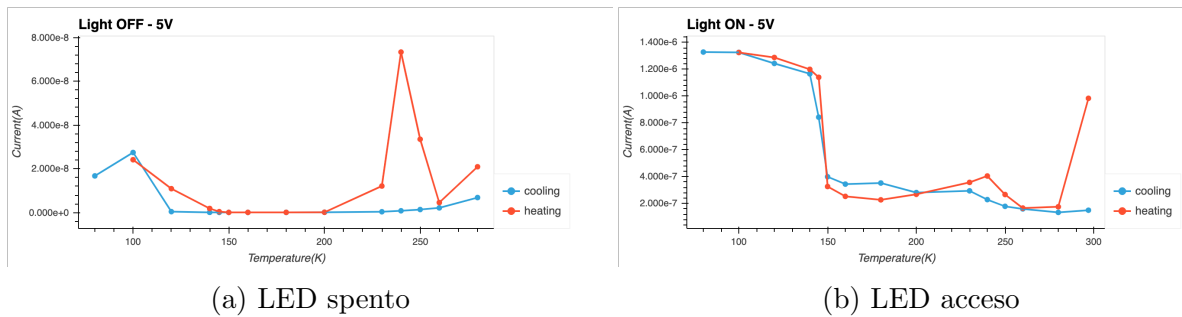


Figura 3.5: Corrente a 5V.

Si osserva, inoltre, la stessa discontinuità in corrispondenza della transizione di fase a 150 K già riscontrata in precedenza. Anche in questo caso i valori di fotocorrente in funzione della temperatura sono graficati per una tensione di 5 V. È stato scelto questo valore come esemplificativo del comportamento della fotocorrente poiché, anche per tensioni superiori il trend in funzione della temperatura è lo stesso.

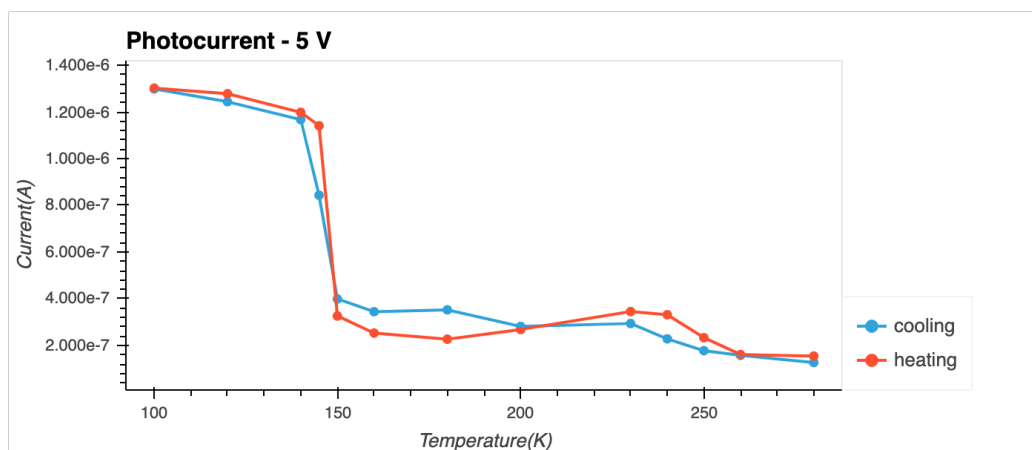


Figura 3.6: Fotocorrente in funzione della temperatura.

### 3.3 Resistenza e conduttività elettrica in funzione della temperatura

La seconda parte dell'analisi si è concentrata sul calcolo della resistenza elettrica del cristallo in funzione della temperatura. Allo stesso tempo è stata calcolata la conduttività elettrica  $\sigma$  in funzione della temperatura attraverso un fit esponenziale. In quest'ultimo caso, in particolare, si è tenuto conto del fatto che nel cristallo di  $\text{MAPbBr}_3$ , per temperature superiori ai 200 K si attiva anche il trasporto ionico. Per questo motivo sono stati osservati due diversi andamenti esponenziali di  $\sigma$ . Per entrambe le valutazioni, il range di temperatura è stato ridotto a 150 K ÷ 297 K: per temperature inferiori ai 150 K il comportamento rettificante e non lineare della caratteristica I-V non permetteva di fare alcuna valutazione sulla resistenza e sulla conduttività.

Per l'analisi, inoltre, sono state considerate solo le caratteristiche in condizioni di buio.

#### 3.3.1 Resistenza in funzione della temperatura

Per ogni curva caratteristica è stato calcolato il valore della resistenza attraverso un semplice fit lineare delle misure di corrente in funzione delle misure di tensione, sfruttando la relazione  $V = RI$ . Il fit è stato eseguito nell'intervallo di tensioni -3.5 V ÷ 3.5 V.

In Fig. 3.7 sono mostrati i valori di resistenza ottenuti dal fit lineare in funzione della temperatura. Il grafico è in scala logaritmica.

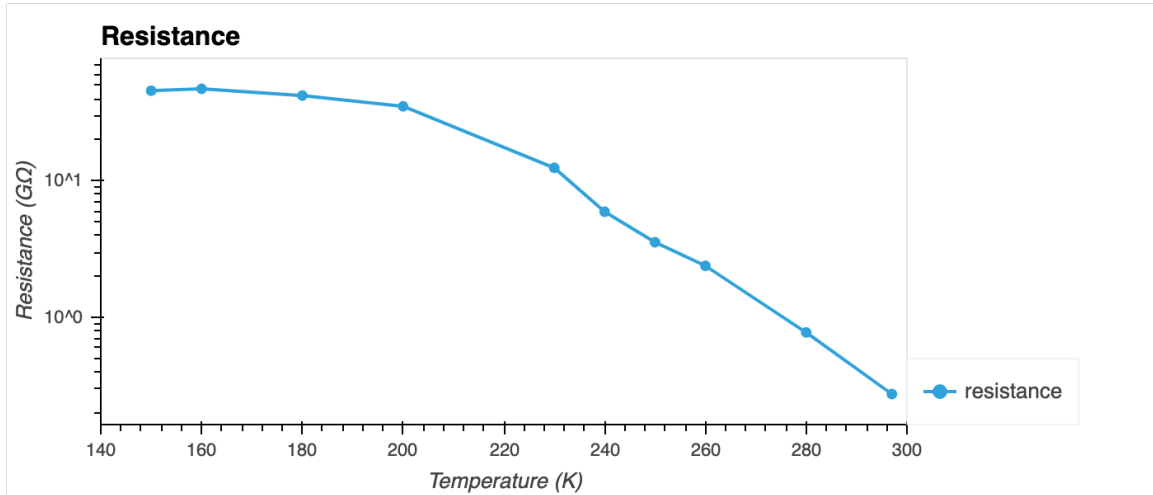


Figura 3.7: Resistenza in funzione della temperatura.

Quello che si osserva, come già preannunciato, è una diminuzione della resistenza in funzione della temperatura: la corrente in condizioni di buio è attivata dall'eccitazione termica dei portatori di carica. I valori di resistenza ottenuti variano dalle decine di GΩ per basse temperature fino al GΩ per le temperature più elevate. Inoltre, si osserva che i due tratti ad andamento lineare (in scala logaritmica), tra 150 K e 200 K e tra 230 K e 297 K, sono indicatori di una doppia decrescita esponenziale della resistenza con la temperatura, con un cambiamento di pendenza tra 200 K e 230 K.

Ciò è dovuto all'attivazione di processi di conduzione ionica. La conduzione degli ioni è possibile grazie alla presenza di vacanze che ne permettono il movimento, e allo stesso tempo essa è attivata termicamente. Per temperature basse, infatti, essa è soppressa ed è presente solo trasporto elettronico.

### 3.3.2 Conduttività elettrica in funzione della temperatura

Considerando le valutazioni derivate dalle misure di resistenza, è stata condotta un'ulteriore analisi per determinare l'energia di attivazione della conduzione, sia elettronica che ionica. In particolare, è stata effettuata un'analisi della conduttività in funzione della temperatura, sempre considerando le caratteristiche I-V in condizione di buio. La conduttività è strettamente dipendente dalla temperatura secondo la relazione di Nernst-Einstein [21]:

$$\sigma(T) = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_A}{K_B T}\right) \quad (3.2)$$



dove  $\sigma_0$  è una costante,  $K_B$  è la costante di Boltzmann e  $E_A$  è l'energia di attivazione. In primo luogo, dalle misure della resistenza in funzione della temperatura sono stati calcolati i valori di conduttività sfruttando la relazione:

$$R = \frac{1}{\sigma} \frac{l}{S} \rightarrow \sigma = \frac{1}{R} \frac{l}{S} \quad (3.3)$$

dove  $l$  e  $S$  sono i parametri geometrici del cristallo (spessore e dimensione della superficie).

Per ottenere i valori dell'energia di attivazione  $E_A$  è stato effettuato un fit sulle misure di conduttività così ricavate, utilizzando la relazione 3.2. In particolare, sono stati effettuati due fit, uno per le temperature inferiori a 200 K (conduzione esclusivamente elettronica) ed uno per le temperature superiori a 230 K (attivazione conduzione ionica).

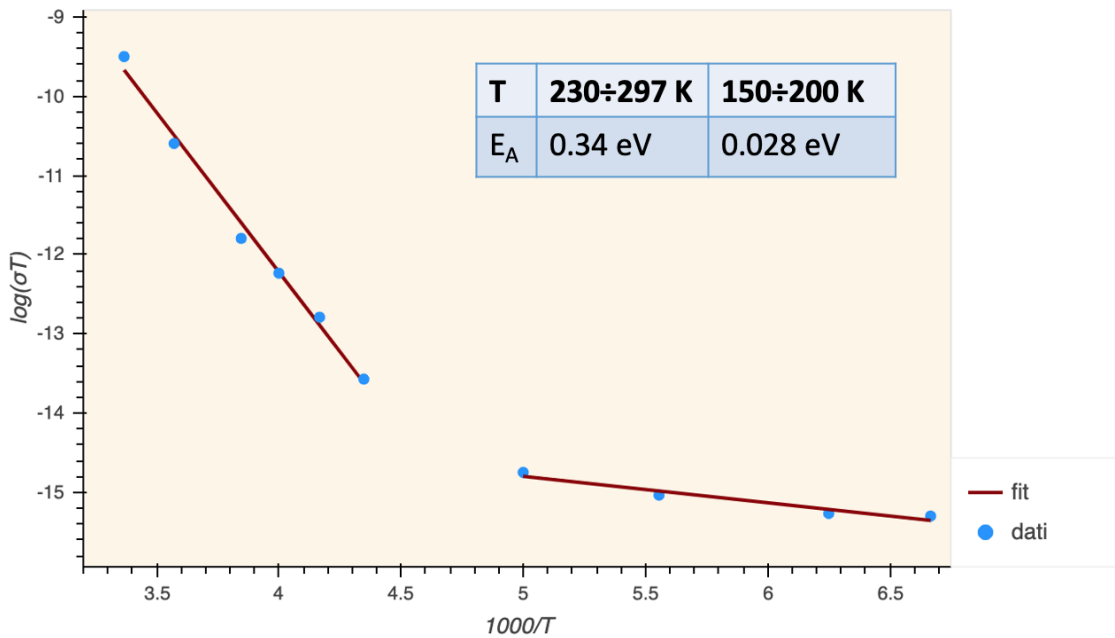


Figura 3.8:  $\log(\sigma T)$  in funzione di  $1000/T$ . Valori di energia di attivazione nel rispettivo range di temperatura.

In Fig. 3.8 sono riportati i valori di  $\log(\sigma T)$  in funzione di  $1000/T$  sovrapposti al risultato del fit. Si notano i due diversi andamenti prima e dopo l'attivazione del trasporto ionico.

Per il cristallo singolo di  $\text{MAPbBr}_3$  sono stati ottenuti dei valori dell'energia di attivazione dal fit pari a  $E_A = 0.34$  eV per alte temperature e  $E_A = 0.028$  eV per basse temperature.

Nel lavoro di A. Mahapatra et al. [21] è stato ottenuto un valore di energia di attivazione per  $\text{MAPbBr}_3$  ad alte temperature pari a  $E_A = 0.36$  eV, confrontabile con quello ricavato in questa analisi, confermando un predominio del trasporto ionico per alte temperature.

In letteratura non sono presenti analisi sulla conduttività elettrica a temperature più basse per  $\text{MAPbBr}_3$ , ma solo per  $\text{MAPbI}_3$  [22]. L'ordine di grandezza dell'energia di attivazione trovata in questo lavoro è compatibile con quello dei lavori precedenti.

# Capitolo 4

## Conclusioni

La ricerca nel campo delle applicazioni delle perovskiti ibride in applicazioni elettroniche ha subito un grande sviluppo negli ultimi anni, ma le proprietà optoelettroniche di questi materiali non sono state ancora misurate univocamente.

In questo lavoro di tesi sono state caratterizzate le proprietà elettriche di un cristallo singolo di tribromuro di metilammonio di piombo in funzione della temperatura. Dall'osservazione delle caratteristiche I-V è stato osservato un comportamento ohmico per temperature da 150 K a 297 K. Lo stesso range di temperature può essere suddiviso a sua volta nei due intervalli 150 K ÷ 200 K e 230 K ÷ 297 K. Tra 200 K e 230 K, nel cristallo singolo di MAPbBr<sub>3</sub>, si attiva anche il trasporto ionico. Per questi due sottointervalli sono stati misurati i valori di resistenza e conduttività elettrica in funzione della temperatura. Successivamente sono stati ottenuti i valori dell'energia di attivazione del trasporto, pari a 0.34 eV per alte temperature e pari a 0.028 eV per basse temperature.

Per temperature inferiori a 150 K, sia dalle misure al buio che da quelle sotto illuminazione è stato osservato un comportamento rettificante inaspettato. La causa di questo comportamento può essere ricondotta alla transizione di fase che avviene in corrispondenza della temperatura di 150 K. Allo stesso tempo, la differenza tra i coefficienti di espansione termica del cristallo e del cromo può aver indotto una modifica meccanica del contatto, rendendolo rettificante.

La fotocorrente netta decresce con la temperatura. Questo risultato coincide con quello atteso, poiché in questi materiali il trasporto è attivato termicamente: all'aumentare della temperatura aumenta la corrente al buio e la fotocorrente diminuisce. Allo stesso tempo, dalle caratteristiche I-V sotto illuminazione si osserva un andamento asimmetrico della caratteristica rispetto alla tensione.

In generale, i comportamenti anomali coincidono con i punti in cui avviene una transizione di fase. Si osserva un'isteresi termica che porta alla modifica della struttura del cristallo anche una volta riportato a temperatura ambiente.

Questo studio ci ha permesso di comprendere meglio alcuni meccanismi del trasporto di carica di questi cristalli. Il loro impiego per molte applicazioni optoelettroniche è promettente, tuttavia, sarà necessario studiare e approfondire le loro proprietà fisiche fondamentali che oggi rimangono ancora in parte sconosciute.

# Bibliografia

- [1] S. Brittman et al. “The expanding world of hybrid perovskites: materials properties and emerging applications”. In: *MRS Communications* (2015), pp. 7–26. DOI: <https://doi.org/10.1557/mrc.2015.6>.
- [2] Murali et al. “Single Crystals: The Next Big Wave of Perovskite Optoelectronics.” In: *ACS Materials Letters* (2020), pp. 184–214. DOI: [10.1021/acsmaterialslett.9b00290](https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.9b00290).
- [3] G. Tallarita. “analisi delle proprietà di trasporto della perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  attraverso un dispositivo fet”. In: *Università degli Studi di Cagliari, Facoltà di Scienze* (2015).
- [4] F. Lehmann et al. “The phase diagram of a mixed halide (Br, I) hybrid perovskite obtained by synchrotron X-ray diffraction”. In: *RSC adv.* (2019), pp. 11151–11159. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8RA09398A>.
- [5] T. Hata et al. “On the Development of a Classical Interatomic Potential for  $\text{MAPbBr}_3$ ”. In: *The Journal of Physical Chemistry* (2017), pp. 3724–3733. DOI: [10.1021/acs.jpcc.6b11298](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11298).
- [6] Marius Grundmann. *The Physics of Semiconductors: An Introduction Including Nanophysics and Applications*. Springer, 2016.
- [7] Sneha A. Kulkarni et al. “Band-gap tuning of lead halide perovskites using a sequential deposition process”. In: *Journal of Materials Chemistry* (2014), pp. 9221–9225. DOI: [10.1039/c4ta00435c](https://doi.org/10.1039/c4ta00435c).
- [8] Hyun Suk Jun et al. “Perovskite Solar Cells: From Materials to Devices”. In: *Small* 11.1 (2014). DOI: <https://doi.org/10.1002/smll.201402767>.
- [9] Jun Hong Noh et al. “Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells”. In: *Nano Lett.* (2013), pp. 1764–1769. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl400349b>.

- [10] Zhou Yang Yucheng Liu e Shengzhong (Frank) Liu. “Recent Progress in Single-Crystalline Perovskite Research Including Crystal Preparation, Property Evaluation, and Applications”. In: *Advanced science* 5.1 (2017). DOI: <https://doi.org/10.1002/advs.201700471>.
- [11] B. Wenger et al. “Consolidation of the optoelectronic properties of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> perovskite single crystals”. In: *Nature communications* 8 (2017). DOI: [10.1038/s41467-017-00567-8](https://doi.org/10.1038/s41467-017-00567-8).
- [12] Akihiro Kojima et al. “Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells”. In: (2009). DOI: <https://doi.org/10.1021/ja809598r>.
- [13] Yang Zhou et al. “Metal-Doped Lead Halide Perovskites: Synthesis, Properties, and Optoelectronic Applications”. In: *Chemistry of Materials* (2018), pp. 6589–6613. DOI: [10.1021/acs.chemmater.8b02989](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02989).
- [14] J.-M. Yang e N.-G. Park D.-N. Jeong. “Roadmap on halide perovskite and related devices”. In: *Nanotechnology* 31.15 (2019). DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab59ed>.
- [15] Nam-Gyu Park. “Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology”. In: *Nanotechnology* 18.2 (2015), pp. 65–72. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.07.007>.
- [16] Mingming Chen et al. “Manipulating Ion Migration for Highly Stable Light-Emitting Diodes with SingleCrystalline Organometal Halide Perovskite Microplatelets”. In: *ACS Nano* 11.6 (2017), pp. 6312–6318. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b02629>.
- [17] N. Aristodou et al. “Fast oxygen diffusion and iodide defects mediate oxygen-induced degradation of perovskite solar cells”. In: *Nature communications* 8 (2017). DOI: [10.1038/ncomms15218](https://doi.org/10.1038/ncomms15218).
- [18] G. Maculan et al. “CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>3</sub> Single Crystals: Inverse Temperature Crystallization and Visible-Blind UV-Photodetector”. In: *Nature communications* 6.19 (2015), pp. 3781–3786. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b01666>.
- [19] N. A. Dubrovinskaia et al. “Thermal expansion of Chromium (Cr) to melting temperature”. In: *Calphad* 21.4 (1997), pp. 497–508. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(98\)00007-8](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(98)00007-8).
- [20] Lorenzo Malavasi Andrea Bernasconi. “Direct Evidence of Permanent Octahedra Distortion in MAPbBr<sub>3</sub> Hybrid Perovskite”. In: *ACS Energy Lett.* 2.4 (2017), pp. 863–868. DOI: [10.1021/acsenergylett.7b00139](https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00139).

- [21] A. Mahapatra et al. “Reducing ion migration in methylammonium lead tribromide single crystal via lead sulfate passivation”. In: (2020). DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0005369>.
- [22] Yucheng Liu et al. “Triple-Cation and Mixed-Halide Perovskite Single Crystal for High-Performance X-ray Imaging”. In: *Advanced Materials* 33.8 (2021). DOI: [10.1002/adma.202006010](https://doi.org/10.1002/adma.202006010).