

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

Effetti della radiazione ionizzante su cristalli singoli di perovskiti ibride

Relatore:
Prof.ssa Daniela Cavalcoli

Presentata da:
Enrico Pedretti

Correlatori:
Dott. Giovanni Armaroli
Dott. Matteo Verdi

Anno Accademico 2020/2021

Abstract

Le perovskiti ibride ad alogenuri organometallici presentano notevoli proprietà optoelettroniche, tali da renderle buoni candidati per numerose applicazioni pratiche, come la realizzazione di celle solari e di detector di raggi X.

In questa tesi si sono studiati gli effetti dell'esposizione ai raggi X su monocristalli di perovskiti MAPbBr_3 (metilammonio piombo tribromuro), analizzando la fotocorrente per diversi dose rate di radiazione incidente e per diversi bias di tensione applicata. Dalla fotocorrente è poi stata calcolata la sensitivity.

L'obiettivo principale è infatti quello di valutare la variazione di sensitivity dopo assorbimenti prolungati di raggi X (100 Gy e 200 Gy di dose cumulativa). Ciò che si è osservato è stato un calo significativo sia della sensitivity che della fotocorrente passando da 0 Gy a 100 Gy, mentre da 100 Gy a 200 Gy non si è avuta ulteriore diminuzione. Il campione ha poi mostrato un notevole recovery della sensitivity dopo un giorno di riposo, segno di una buona radiation hardness. Si è infine notato che la diminuzione della fotocorrente a 100 Gy è determinata da un incremento della corrente di buio, non dalla diminuzione della corrente sotto raggi X. Ciò fa pensare a un fenomeno di cattura dei portatori di carica liberi da parte di livelli energetici profondi, che contribuiscono alla corrente di buio ma non a quella sotto raggi X.

Indice

Introduzione	4
1 Caratteristiche e applicazioni delle perovskiti	5
1.1 Storia	5
1.2 Struttura e caratteristiche	5
1.3 Applicazioni	6
1.4 Stabilità e risposta alla radiazione	8
2 Preparazione, setup e procedimento sperimentale	10
2.1 Crescita dei cristalli e preparazione dei campioni	10
2.1.1 Crescita	10
2.1.2 Creazione contatti	12
2.2 Raggi X	13
2.2.1 Tubo a raggi X	13
2.2.2 Unità di misura della radiazione	14
2.3 Setup sperimentale	15
2.3.1 Preparazione del setup per le misure	16
2.4 Procedimento di misura	17
2.4.1 Misure effettuate	17
2.5 Analisi dati	20
2.5.1 Fotocorrente	20
2.5.2 Sensitivity	20
3 Risultati	22
3.1 Misure I-V	22
3.2 Curve di risposta bias sweep $I(t)$	24
3.3 Fotocorrente e sensitivity	26
Conclusioni	33

Introduzione

Nell'ultimo decennio si è assistito a una forte crescita nella ricerca e nello studio delle proprietà fisiche dei cristalli di perovskite, in particolare per quanto riguarda le perovskiti ibride a base di alogenuri organometallici (OHP, organometallic halide perovskite). Queste sono dotate di numerose applicazioni optoelettroniche, tra cui l'utilizzo al posto del silicio nelle celle fotovoltaiche e l'implementazione come sensori di raggi X per uso medico o in rivelatori di radiazione ionizzante. L'utilizzo di perovskiti al posto dei tradizionali semiconduttori (come il silicio) presenta numerosi e promettenti vantaggi tra cui elevati coefficienti di assorbimento e basso costo di fabbricazione da soluzione [1]. Sono tuttavia presenti alcuni ostacoli alla diffusione a livello industriale di questi materiali, principalmente legati alla limitata stabilità temporale a lungo termine dei cristalli, che tendono a degradarsi a contatto con aria e umidità o per effetto di esposizione prolungata a elevate dosi di radiazione.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è legato all'applicazione delle perovskiti come detector di radiazione ionizzante: si andranno infatti a studiare le caratteristiche elettriche di risposta sotto esposizione a raggi X di monocristalli di MAPbBr_3 (methylammonium lead tribromide perovskite), misurando la fotocorrente prodotta dalla radiazione X incidente per diversi bias di tensione applicata. Si andrà quindi ad analizzare la fotocorrente in funzione del dose rate (dose di radiazione per unità di tempo) e si ricaveranno i valori di sensitivity dei campioni per le diverse combinazioni di bias e dose rate. Inoltre si studieranno gli effetti dell'esposizione prolungata ad elevate dosi di raggi X sulle proprietà elettriche dei cristalli, in modo da evidenziare gli eventuali effetti di danneggiamento immediatamente successivo all'esposizione e la possibilità di un almeno parziale recovery dopo un periodo di riposo.

Nel primo capitolo si riassumono brevemente le principali caratteristiche dei cristalli di perovskite e le loro applicazioni pratiche. Si prosegue poi nel secondo capitolo descrivendo in dettaglio il setup sperimentale e la strumentazione utilizzata, la preparazione dei cristalli, il procedimento seguito per le diverse misure, le grandezze fisiche misurate e quelle calcolate a partire dai dati acquisiti. Nel terzo e ultimo capitolo saranno infine presentati i principali risultati, nella maggior parte dei casi in forma grafica, allo scopo di valutare qualitativamente il comportamento dei campioni nelle diverse condizioni di tensione applicata e dose rate e per i vari gradi di dose totale assorbita.

Capitolo 1

Caratteristiche e applicazioni delle perovskiti

1.1 Storia

Il termine "perovskite" fu inizialmente attribuito dal mineralogista tedesco Gustav Rose (1798-1873) a un cristallo di titanato di calcio (CaTiO_3) con struttura ortorombica da lui rinvenuto nel 1839 ad Achmatovsk, nei Monti Urali. [2] Egli scelse il nome perovskite in onore del conte Lev Alekseyevich von Perovski (1792–1856), nobile e mineralogista russo. La struttura generale di questo minerale fu descritta per la prima volta nel 1926 dal mineralogista norvegese Victor Goldschmidt(1888-1947). La determinazione esatta della struttura cristallina è invece avvenuta nel 1945, con gli studi della cristallografa norvegese Helen Dick Megaw (1907-2002) sulla diffrazione dei raggi X su cristalli di titanato di bario (BaTiO_3), che presenta la stessa struttura cristallina della perovskite originale (CaTiO_3). Oggi con il termine perovskite si indica una vasta classe di materiali che possiedono la stessa struttura cristallina del minerale di CaTiO_3 scoperto nel 1839.

1.2 Struttura e caratteristiche

La formula generale che definisce le varie perovskiti è del tipo ABX_3 , dove A e B sono due cationi, spesso di dimensioni molto diverse, e X è un anione, legato a entrambi i cationi. Come visibile in Fig. 1.1, la struttura cristallina delle perovskiti 3D è costituita da una rete di ottaedri BX_6 con gli anioni X nei vertici, condivisi tra ottaedri adiacenti, e il catione B al centro dell'ottaedro. Ciascun ottaedro è poi incapsulato in un cella cubica di cationi A. Contemporaneamente è presente una struttura cubottaedrica formata da otto ottaedri con all'interno un catione A. Sono denominati perovskiti anche i materiali che presentano piccole deviazioni dalla simmetria cubica, ma che mantengono la rete di ottaedri e la composizione di base ABX_3 . Di particolare interesse per via delle loro proprietà optoelettroniche sono, come già citato nell'introduzione, le perovskiti ibride a base di alogenuri organometallici, in cui A è un catione monovalente organico (per es. metilammonio MA - formula chimica CH_3NH_3^+ - o formamidinio FA - formula chimica $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$), B un catione metallico bivalente (come Pb_2^+ o Sn_2^+) e X un anione alogeno (es.

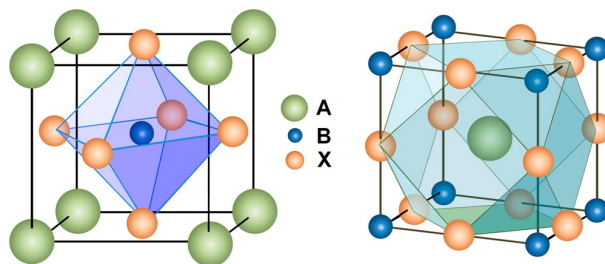


Figura 1.1: Struttura cristallina 3D della perovskite. Possiamo vedere sia l'ottaedro di anioni X contenente il catione B, tutto all'interno della cella cubica formata da cationi A, sia il sito cubottaedrico, con gli ottaedri di B che incapsulano un catione A. Fonte:[3]

I^- , Br^- o Cl^-) [1]. Il termine "ibride" indica la presenza contemporanea di componenti organici (A) e inorganici (B e X). Il catione A non contribuisce direttamente alle proprietà elettriche della perovskite, ma in base alla sua dimensione può provocare modifiche alla struttura cristallina e quindi influenzare indirettamente le proprietà elettriche da essa fortemente dipendenti. Il catione organico più utilizzato per il sito A è il metilammonio MA ($CH_3NH_3^+$). Per quanto riguarda il sito B il catione più utilizzato è il piombo, per via della maggiore stabilità e performance nelle applicazioni optoelettroniche. Infine per il sito X il materiale più utilizzato è lo iodio, spesso insieme al cloro, soprattutto per l'utilizzo in celle fotovoltaiche.

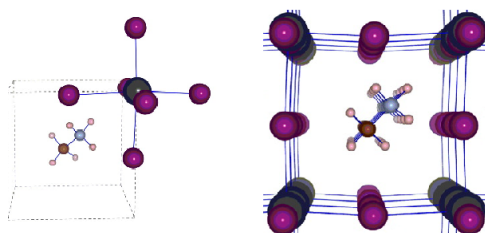


Figura 1.2: Struttura cristallina del $MAPbI_3$. L'immagine a sinistra mostra l'ottaedro di I (viola) che contiene un Pb (Nero). L'immagine a destra mostra la struttura cubottaedrica, con il metilammonio al centro che svolge il ruolo del catione A. Fonte:[4]

1.3 Applicazioni

Le perovskiti ibride presentano numerose e promettenti applicazioni in diversi campi in sostituzione del silicio e degli altri semiconduttori inorganici più diffusi. Vediamo ora brevemente i principali ambiti su cui si sta focalizzando la ricerca.

Celle fotovoltaiche

Al primo posto troviamo le celle solari fotovoltaiche, in cui il ruolo della perovskite è quello di andare a sostituire il silicio come fotodiodo per la trasformazione dell'energia della luce solare in energia elettrica. Tale ambito di ricerca sta diventando sempre più cruciale, anche in vista della volontà internazionale di accelerare verso la transizione ecologica,

puntando sulle energie rinnovabili, con l'obiettivo nel caso dell'UE di raggiungere zero emissione serra entro il 2050. [5]. All'interno delle celle solari si utilizzano comunemente film sottili di perovskite, in particolare di MAPbI_3 e FAPbI_3 , spesso in mix tra loro. Il grande interesse nell'utilizzo della perovskite nelle celle fotovoltaiche è dovuto in parte ai ridotti costi di produzione dei cristalli di perovskite in soluzione a basse temperature [6], ma soprattutto all'elevata efficienza delle perovskiti. L'intensa attività di ricerca in questo campo ha infatti permesso di passare per le perovskiti ibride OHP dal 10% di efficienza e 500 ore di stabilità nel 2012 al 23% di efficienza e oltre 10'000 h di stabilità nel 2018 [7]. Nel 2021 si è poi raggiunto un nuovo record di efficienza del 29% per una cella solare composta da un tandem di silicio-perovskite (FAPbI_3 e MAPbBr_3) [8], contro il 26.7% – 27.6% di efficienza massima ottenuta finora con celle al silicio puro [9], anche se in questo caso si è osservato un calo di efficienza del 5% dopo 300 h di esposizione all'aria senza incapsulamento. Come già accennato in precedenza, sono proprio l'instabilità e rapidità di degradazione a contatto con aria e radiazione a costituire il principale ostacolo da risolvere per la diffusione a livello industriale.

Laser e LED

Ulteriori applicazioni delle perovskiti sono nella produzione di LED e soprattutto di LASER: è stata infatti mostrata da Zhu et al. [10] la possibilità di creare laser costituiti da nanofili di monocristalli di perovskite ad alogenuri organometallici, operativi a temperatura ambiente e con la possibilità di regolare la lunghezza d'onda.

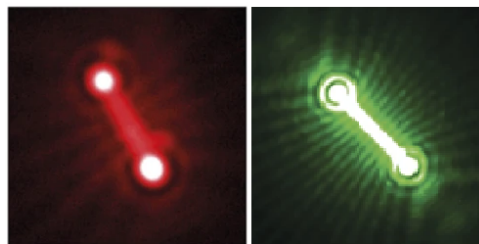


Figura 1.3: Laser costituiti da nanofili di monocristalli di perovskiti ibride. Fonte:[10]

Detector di raggi X

Il funzionamento dei rivelatori di raggi X si basa sulla conversione della radiazione in un segnale elettrico. Quando i raggi X colpiscono il sensore vengono assorbiti da un elettrone, che si sposta in un livello energetico più alto, generando una coppia elettrone-lacuna. Le due cariche vengono poi separate da un campo elettrico esterno e raccolte dagli elettrodi ai capi del sensore, generando quindi una corrente che costituisce il segnale rilevato. Le perovskiti hanno mostrato ottime prestazioni come detector di raggi X in ambito medico, sia per attività di diagnosi tramite imaging a raggi X (radiografie) che come sensori nelle terapie di radiazione per la cura contro il cancro. In particolare, data la maggiore sensitivity delle perovskiti ad alogenuro di piombo in condizioni di basso dose rate [7] è possibile utilizzare nelle radiografie dosaggi di raggi X minori, riducendo così i rischi dell'esposizione del corpo umano alla radiazione ionizzante. Il motivo principale per cui le

perovskiti alogenure hanno ottime capacità di detection è il fatto che contengono elementi ad elevato numero atomico, come piombo ($Z = 82$), iodio ($Z=53$) e bromo ($Z = 35$), che determinano un elevato coefficiente di attenuazione α , legato all'assorbimento della radiazione dalla relazione $\Phi(z) = \Phi_0 e^{-\alpha z}$ (dove z è la profondità di penetrazione e Φ è il flusso di radiazione). Tale coefficiente di attenuazione infatti aumenta all'aumentare del numero atomico, determinando, insieme ad altri fattori come la maggiore mobilità dei portatori, una elevata sensitivity [7]. I monocristalli tuttavia presentano problemi nell'utilizzo per detector a pannelli piatti di ampia area, per via della difficoltà nella creazione di un film spesso di grande area. Una possibile soluzione è quella di utilizzare un film spesso di MAPbI₃ policristallino stampato direttamente su un backplane TFT (thin film transistor) [11], come visibile in Fig. 1.4.

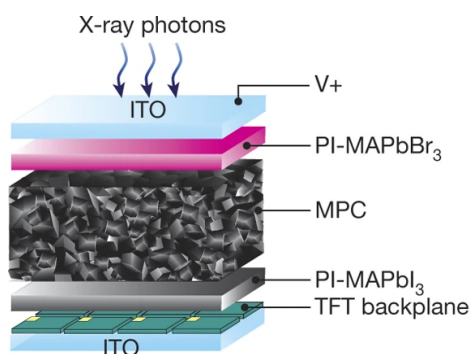


Figura 1.4: Esempio di struttura di un sensore di raggi X basato su perovskiti ibride policristalline. Fonte:[11]

In questa tesi andremo proprio a studiare le proprietà della perovskite nell'ottica del suo utilizzo come rivelatore di raggi X: siamo quindi interessati a misurarne la sensitivity e la resistenza all'assorbimento di grandi dosi di radiazione. Tali aspetti verranno trattati ampiamente nelle sezioni successive.

Per quanto riguarda in specifico la perovskite MAPbBr₃, che analizzeremo in questa tesi, ci sono evidenze in letteratura (Wei et al.) che i monocristalli di MAPbBr₃ dimostrano risultati molto promettenti come detector di raggi X, per via dell'elevato potere frenante (derivante dalla presenza di Pb), elevata efficienza per la raccolta di carica, bassa densità di corrente, bassa densità di trappole ed elevata resistenza di bulk[12]. I monocristalli di MAPbBr₃, quindi, data anche la facilità e il basso costo del processo di fabbricazione, potrebbero diventare una valida alternativa agli attuali materiali per i detector a stato solido (per es. in silicio o a-Se), che necessitano di un elevato budget energetico (e quindi un elevato costo) per la produzione. [1].

1.4 Stabilità e risposta alla radiazione

Nonostante le ottime e promettenti qualità fin qui descritte, le perovskiti ad alogenuri organometallici presentano ancora importanti criticità che ostacolano la loro diffusione a livello industriale su larga scala in sostituzione degli attuali semiconduttori. Oltre alla tossicità, per via della presenza di piombo, il problema principale ancora irrisolto è dato

dalla limitata stabilità a lungo termine e dalla degradazione. [1] Ormai un grande numero di studi hanno riportato rilevanti livelli di degradazione in diverse condizioni: esposizione all'aria, all'umidità, al calore e alla radiazione (UV e X). Alcune evidenze in tal senso vengono dal lavoro di Wang et. al [13], in cui si è osservata una trasformazione del 10% della superficie di MAPbBr₃ in piombo metallico sotto raggi X, e allo stesso tempo c'è stata una degradazione per esposizione prolungata all'umidità (H₂O), effetto invece assente in caso di presenza del solo ossigeno O₂. In uno studio pubblicato da Choi et al. [14] poi è stata rilevata una degradazione superficiale dopo settimane in condizioni di buio e vuoto, e tramite calcoli di DFT (density functional theory) è stato proposto un processo produzione di PbBr₂ che si avvia anche in condizioni di bassa umidità (Fig. 1.5).

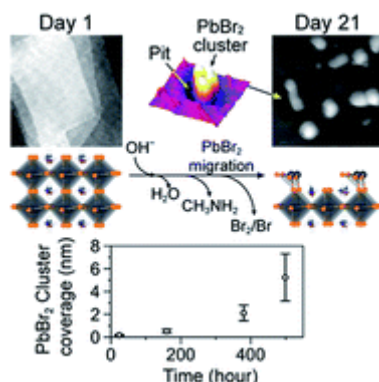


Figura 1.5: Degradazione superficiale dei cristalli di MAPbBr₃ con la formazione di cluster di PbBr₂. Fonte:[14]

L'instabilità per esposizione all'umidità e ai raggi UV rende le attuali perovskiti ibride un candidato non ideale per i futuri pannelli solari, che devono poter durare per anni dopo la loro installazione. Riguardo invece alla degradazione per esposizione ai raggi X, sebbene si osservi un danno per esposizione ad alti dosaggi totali (dell'ordine delle centinaia di Gy), allo stesso tempo è presente un notevole recovery dopo un giorno di riposo, come già osservato da Armaroli et al. [1]. Tale recovery, confermato anche dal nostro esperimento, è indice di una buona radiation hardness. Si pensa che questa degradazione sia dovuta alla creazione di vacanze di Bromo per effetto dei raggi X, mentre il successivo recovery è ascrivibile al riempimento di queste vacanze da parte dell'ossigeno atmosferico.[1] Oltre alle cause esterne di degradazione dei cristalli (umidità, radiazione ecc.), si ritiene che esistano anche fattori intrinseci, dovuti ai difetti reticolari e alla migrazione degli ioni, anche se finora non è stato possibile stabilire con certezza tale correlazione.[1] Ad ogni modo non sono ancora presenti studi approfonditi per quanto riguarda gli effetti dell'esposizione ad elevate dosi di radiazione ionizzante sui cristalli di MAPbBr₃. In uno studio di Xu et al. sono state osservate importanti modificazioni strutturali per esposizione di elevate dosi di raggi gamma. Negli studi di Lang et al., Yang et al., Motoki et al. sulla resistenza a irraggiamento di protoni da parte di celle solari per applicazioni spaziali si è vista in alcuni casi un'elevata radiation hardness, in altri casi è avvenuta una rilevante evaporazione superficiale con la formazione di residui cristallini di PbI₂ [1].

Capitolo 2

Preparazione, setup e procedimento sperimentale

In questo capitolo descriveremo in dettaglio tutto ciò che riguarda l'esperimento: la preparazione dei campioni di perovskite, il setup sperimentale con gli strumenti utilizzati, le procedure seguite per effettuare le misure e le grandezze che vogliamo andare a misurare. I campioni utilizzati per questo esperimento sono perovskiti ibride monocristalline di metilammonio piombo tribromuro (MAPbBr_3), la cui struttura, del tipo ABX_3 è descritta nella sezione [1.2](#).

2.1 Crescita dei cristalli e preparazione dei campioni

2.1.1 Crescita

La crescita dei monocristalli di MAPbBr_3 è stata eseguita utilizzando un metodo di cristallizzazione a temperatura inversa (seed-assisted inverse temperature crystallization - ITC) [\[1\]](#). Tale metodo consiste nella iniziale creazione di piccolissimi cristalli di perovskite che fungeranno da semi per la fase di crescita, che porterà alla formazione dell'intero monocristallo attorno al seme iniziale. Vediamo ora in dettaglio tale processo. Per prima cosa è stata preparata la soluzione di precursori dissolvendo bromuro di metilammonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$) e bromuro di piombo (PbBr_2) (in rapporto molare 1:1) in N,N-dimetilformamide (DMF) con una concentrazione di 1 mol/L. Tale soluzione è stata poi mescolata per 4 ore, filtrata attraverso una membrana di PTFE (politetrafluoroetilene) e riscaldata fino a 85°C a un ritmo di $3^\circ\text{C}/\text{min}$, ottenendo così la formazione per nucleazione dei "semi" (seeds) utilizzati nella successiva crescita vera e propria. Ciò avviene perché la solubilità della perovskite MAPbBr_3 diminuisce all'aumentare della temperatura (solubilità retrograda) [\[15\]](#), come visibile in [Fig. 2.1](#). Nella fase di crescita la soluzione di precursori è stata di nuovo riscaldata al ritmo di $3^\circ\text{C}/\text{min}$, stavolta fino a 55°C , per poi immergervi i semi ottenuti nella fase precedente. A questo punto la soluzione contenente i semi è stata riscaldata fino a 85°C al ritmo più lento di $10^\circ\text{C}/\text{h}$, permettendo ai semi di crescere fino a diventare cristalli di alcuni mm di dimensione. Infine è stato eseguito un processo di purificazione delle impurità superficiali di nano/micro cristalli tramite l'immersione successiva in soluzioni di solvente (DMF) e antisolvente (clorobenzene), con

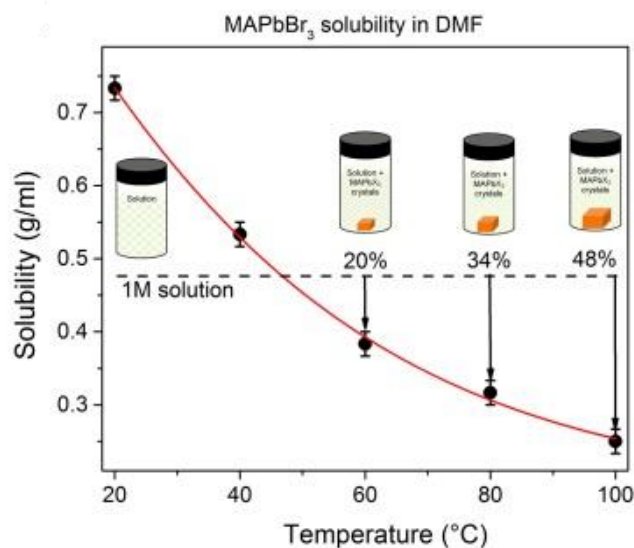


Figura 2.1: Diminuzione della solubilità di MAPbBr₃ in DMF all'aumentare della temperatura, proprietà che porta alla formazione e crescita dei cristalli. Fonte:[15]

concentrazione decrescente di solvente, in modo da rimuovere soltanto le piccole irregolarità senza andare a danneggiare la struttura principale della superficie del cristallo. La forma finale dei cristalli è visibile in Fig. 2.2. Entrambi i campioni utilizzati sono stati ottenuti nello stesso processo di crescita, in modo da ridurre al minimo le differenze dovute a diverse condizioni esterne e/o di preparazione al fine di renderli il più possibile confrontabili.

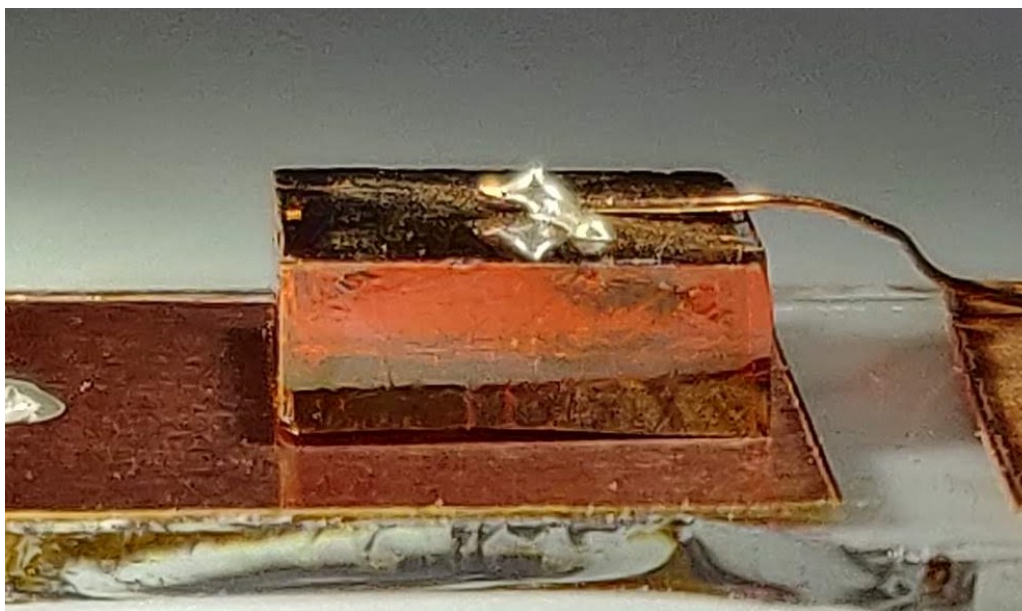


Figura 2.2: Fotografia del cristallo di MAPbBr₃ (a forma di parallelepipedo) posto sulla piastrina di rame. Sulla faccia superiore si vede il contatto con un filo di rame, incollato con pasta d'argento conduttiva.

2.1.2 Creazione contatti

Per l'esecuzione dell'esperimento, che consiste nella misura di fotocorrente sotto esposizione a raggi X con diversi bias di tensione applicata, è necessario preparare i campioni in modo tale da avere i contatti elettrici necessari ad interfacciarsi con la strumentazione, permettendo l'applicazione di tensione e allo stesso tempo la misura di corrente. A tale scopo si è posto il campione su un vetrino con una piastra di rame, che costituisce il contatto con la faccia inferiore del cristallo di MAPbBr_3 a forma di parallelepipedo, mentre il collegamento con la faccia superiore è stato realizzato tramite un sottile filo di rame, attaccato al campione con pasta d'argento conduttiva. (Fig. 2.3) In questo modo la faccia superiore è esposta direttamente all'irraggiamento, senza ostacoli frapposti. I contatti con le due facce superiore e inferiore sono poi collegate a un SMU (source measure unit), che funge sia da sorgente di tensione che da misuratore di corrente. Siccome il cristallo di MAPbBr_3 non è un conduttore puro, avendo una resistenza molto elevata, il contatto puntiforme del filo di rame sulla faccia superiore non sarebbe in grado di raccogliere tutti i portatori di carica della superficie, ma soltanto quelli immediatamente vicini. Per ovviare a questo problema è stata depositata una lamina sottile di cromo (metallo conduttore) sulle facce superiore e inferiore dei cristalli tramite la tecnica della deposizione fisica da vapore (PVD), ottenendo una struttura dei campioni cromo - MAPbBr_3 - cromo.

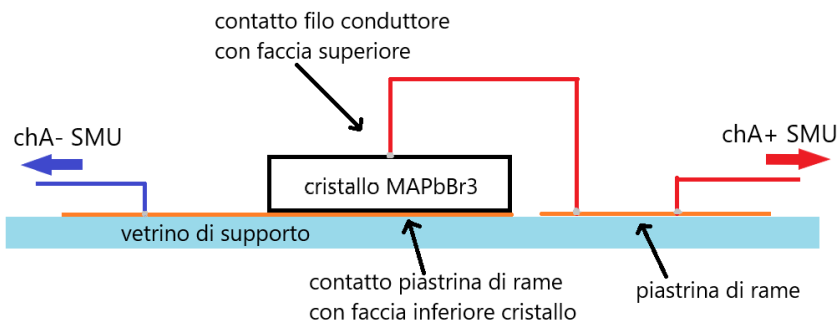


Figura 2.3: Schema dei contatti del campione.

Deposizione fisica da vapore

Descriviamo ora il processo di deposizione tramite vapore della lamina sottile di cromo sulle superfici. Il materiale da evaporare, in questo caso il cromo, viene posto all'interno di un crogiolo metallico ad alta temperatura di fusione, collegato a un generatore esterno. Attraverso il passaggio di corrente viene quindi trasferita energia al cromo, che si riscalda fino a fondere e comincia ad evaporare. I singoli atomi di cromo quindi, salendo verso l'alto, vanno a depositarsi per condensazione sul campione, sorretto da un sostegno al di sopra del crogiolo di evaporazione. In questo modo si va lentamente a formare il film di cromo, che ricopre tutta la superficie del cristallo. Per fare sì che gli atomi di cromo possano raggiungere facilmente il campione di perovskite, tutto il sistema è mantenuto sottovuoto tramite una pompa (in condizione di ultra high vacuum - UHV). In questo modo si riducono al minimo le collisioni tra il cromo e le particelle d'aria, facendo sì che gli atomi di cromo si muovano in linea retta dalla sorgente al campione. Al fine di rendere

la deposizione uniforme nonostante le irregolarità superficiali del substrato, il campione è mantenuto in rotazione. In questo modo, visto che gli atomi di cromo si muovono in linea retta e quindi provengono da un'unica direzione, si evita l' "effetto ombra" nelle aree coperte che non hanno visuale diretta del crogiolo.

2.2 Raggi X

Per raggi X si intende la sezione dello spettro elettromagnetico compresa approssimativamente tra 10 nm e 1 pm di lunghezza d'onda, con energie comprese tra 100 eV e 1 MeV (anche se il range esatto è una questione di convenzione). In ogni caso, data l'elevata energia dei singoli fotoni, i raggi X costituiscono radiazione ionizzante, in grado quindi di estrarre gli elettroni dagli atomi e spezzare legami chimici.

2.2.1 Tubo a raggi X

Le misure elettriche effettuate sui cristalli di MAPbBr_3 sono state effettuate sotto esposizione ai raggi X prodotti da un tubo radiogeno al tungsteno.

Come visibile in Fig. 2.4, il tubo è costituito da un'ampolla in cui viene mantenuto il vuoto. Una differenza di potenziale dell'ordine di decine/centinaia di keV è mantenuta tra l'anodo, contenente il bersaglio di tungsteno, e il catodo, formato da un filamento conduttore. Il filamento del catodo è attraversato da corrente, che lo riscalda provocando l'emissione di elettroni per effetto termoionico. Questi elettroni così emessi vengono accelerati dalla forte differenza di potenziale fino ad andare a collidere ad elevata velocità con il bersaglio di tungsteno, ruotato di un certo angolo rispetto alla direzione degli elettroni incidenti in modo da permettere la fuoriuscita dei raggi X prodotti. La generazione di raggi X avviene per Bremsstrahlung (radiazione di frenamento) e per radiazione caratteristica. La radiazione di frenamento è dovuta all'emissione di onde elettromagnetiche dagli

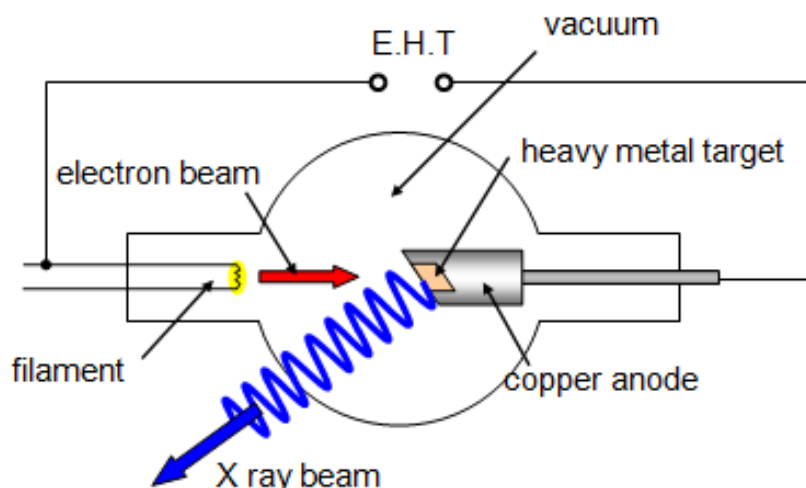


Figura 2.4: Struttura di un tubo a raggi X. Gli elettroni emessi per effetto termoionico dal filamento vengono accelerati dal campo elettrico e schiantandosi sul bersaglio di metallo pesante producono raggi X. Fonte: physicsopenlab.org

elettroni che vengono decelerati per repulsione elettrostatica con quelli del bersaglio. La radiazione caratteristica ha invece natura puramente quantistica. L'urto tra un elettrone ad alta energia e il bersaglio può infatti estrarre un elettrone di core, lasciando al suo posto una lacuna. Questa viene subito riempita dagli elettroni più esterni, emettendo nel processo di diseccitazione un fotone X con energia pari alla differenza energetica tra il livello di partenza e quello di arrivo. Per tale motivo, come visibile in Fig. 2.5 dove è mostrato lo spettro X di un bersaglio di tungsteno, la radiazione di frenata ha uno spettro continuo, mentre quella caratteristica presenta picchi ben definiti, in corrispondenza delle energie delle specifiche transizioni elettroniche. Il vuoto è mantenuto per evitare collisioni non volute tra gli elettroni accelerati e le particelle dell'aria.

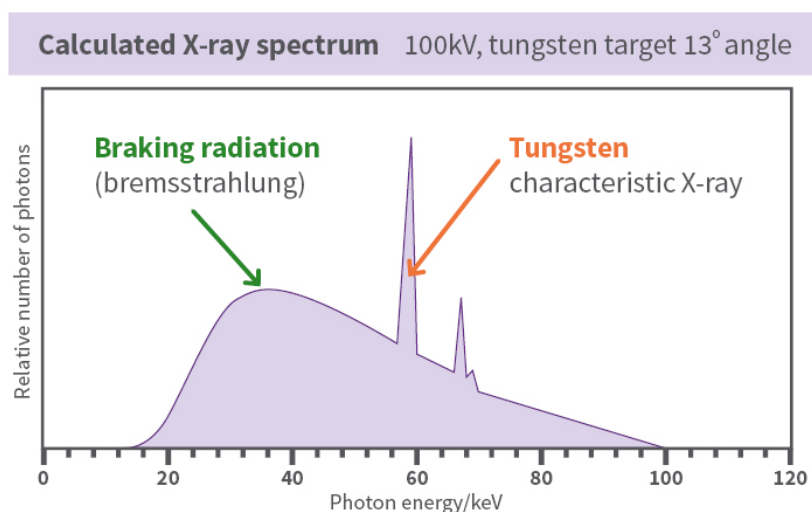


Figura 2.5: Spettro di un tubo a raggi X con bersaglio di tungsteno, comprendente la radiazione di frenata e i picchi caratteristici associati alle transizioni elettroniche. Si può notare che l'energia massima dei raggi X emessi è pari a quella acquisita dagli elettroni accelerati dalla tensione tra anodo e catodo (in figura 100 keV per una tensione di 100 kV). Fonte: www.arpansa.gov.au

2.2.2 Unità di misura della radiazione

Una delle più comuni unità di misura della radiazione ionizzante assorbita, ampiamente utilizzata in ambito medico e di radioprotezione, è la *dose assorbita* (D), definita come

$$D = \frac{d\bar{\epsilon}}{dm} \quad (2.1)$$

ossia il rapporto tra l'energia media $\bar{\epsilon}$ assorbita da una certa massa m di materia e la massa stessa. Nel sistema internazionale (SI) l'unità di misura della dose assorbita è il *Gray* (simbolo Gy) definito come

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$$

ovvero 1 Gray equivale all'assorbimento di un Joule di energia per kg di materia.

2.3 Setup sperimentale

Il setup sperimentale è costituito dai seguenti componenti, come schematizzato in Fig. 2.6:

- due campioni di MAPbBr_3 monocristallino (Fig. 2.2), posti su vetrini di supporto con piastrine di rame per i contatti (schema in Fig. 2.3)
- SMU (source measure unit - modello Keithley 2612B) ad elevata precisione (specifiche in Fig. 2.8), usato sia per applicare il bias di tensione che per misurare la corrente
- tubo a raggi X (modello Hamamatsu Microfocus L12161-07, range di tensione 40 kV-150 kV, range di corrente $100\mu\text{A} - 500\mu\text{A}$)
- scatola di alluminio in cui posizionare il campione, con un'apertura ricoperta da un foglio di alluminio (per far entrare il fascio di raggi X ma non la luce visibile) e connettori per collegare il campione all'interno alla strumentazione esterna
- shutter costituito da uno spesso strato di piombo ($> 2\text{mm}$), per arrestare in modo controllato il flusso di raggi X sul campione
- bunker con pareti di piombo, al cui interno sono stati effettuati gli irraggiamenti e le misure
- computer esterno per controllare tramite software il tubo, lo shutter e l'SMU

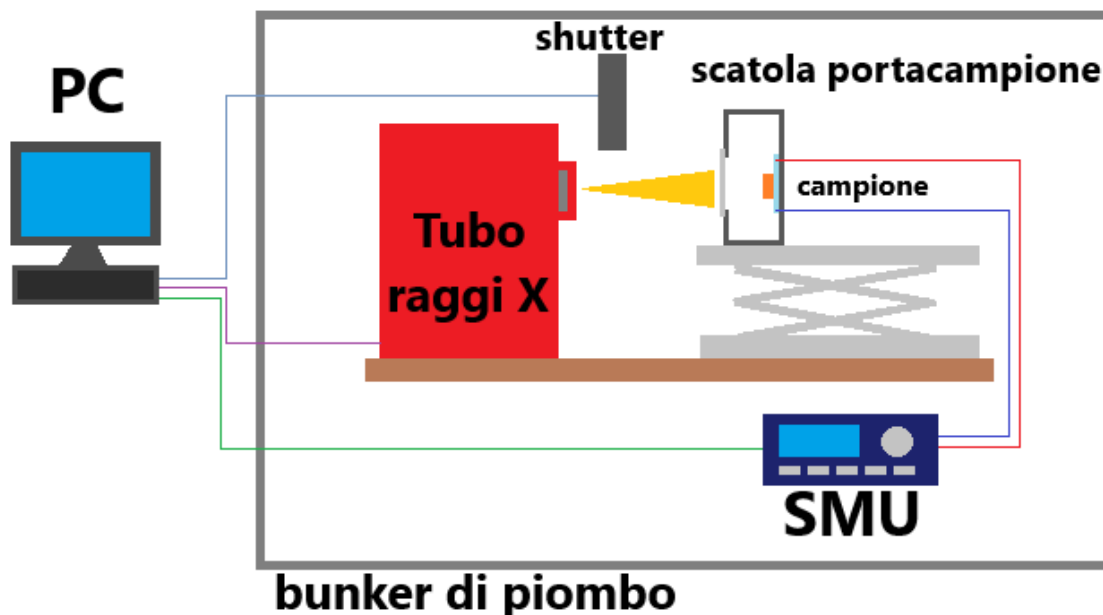


Figura 2.6: Schema dell'apparato sperimentale.

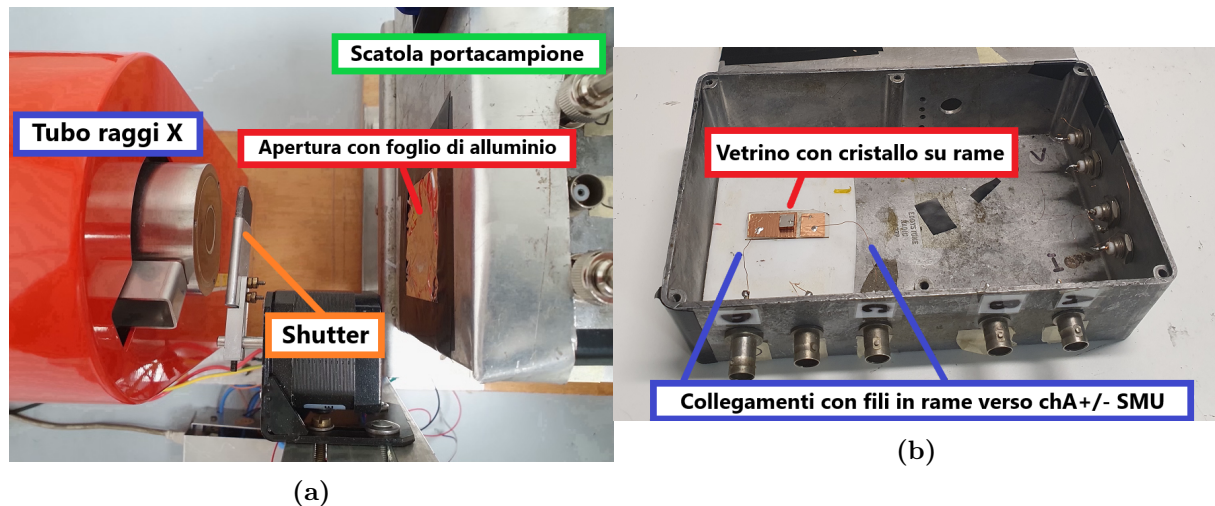


Figura 2.7: Foto dell'apparato sperimentale con dettagli su tubo, shutter e scatola.

La scatola porta-campione di alluminio funge da gabbia di Faraday, schermando il campione dalla radiazione di qualsiasi tipo non proveniente dall'apertura. Quest'ultima è ricoperta da un sottile foglio di alluminio per bloccare la luce visibile esterna, lasciando al contempo passare i raggi X. In questo modo evitiamo che vengano prodotte sul campione correnti aggiuntive per effetto fotovoltaico da parte dei fotoni visibili, andando a interferire con il segnale prodotto dai soli raggi X, e allo stesso tempo preveniamo la degradazione che sarebbe accelerata dall'esposizione prolungata a luce visibile.

VOLTAGE ACCURACY SPECIFICATIONS^{2,3}

Range	Source			Measure	
	Programming resolution	Accuracy ± (% reading + volts)	Typical Noise (Peak to Peak) 0.1 Hz to 10 Hz	Display resolution	Accuracy ⁴ ± (% reading + volts)
200 mV	5 µV	0.02 % + 375 µV	20 µV	100 nV	0.015 % + 225 µV
2 V	50 µV	0.02 % + 600 µV	50 µV	1 µV	0.02 % + 350 µV
20 V	500 µV	0.02 % + 5 mV	300 µV	10 µV	0.015 % + 5 mV
200 V	5 mV	0.02 % + 50 mV	2 mV	100 µV	0.015 % + 50 mV

CURRENT ACCURACY SPECIFICATIONS^{2,5}

Range	Source			Measure	
	Programming resolution	Accuracy ± (% reading + amperes)	Typical Noise (Peak to Peak) 0.1 Hz to 10 Hz	Display resolution	Accuracy ⁴ ± (% reading + amperes)
100 nA	2 pA	0.06 % + 100 pA	5 pA	100 fA	0.06 % + 100 pA
1 µA	20 pA	0.03 % + 800 pA	25 pA	1 pA	0.025 % + 500 pA
10 µA	200 pA	0.03 % + 5 nA	60 pA	10 pA	0.025 % + 1.5 nA
100 µA	2 nA	0.03 % + 60 nA	3 nA	100 pA	0.02 % + 25 nA
1 mA	20 nA	0.03 % + 300 nA	6 nA	1 nA	0.02 % + 200 nA
10 mA	200 nA	0.03 % + 6 µA	200 nA	10 nA	0.02 % + 2.5 µA
100 mA	2 µA	0.03 % + 30 µA	600 nA	100 nA	0.02 % + 20 µA
1 A	20 µA	0.05 % + 1.8 mA	70 µA	1 µA	0.03 % + 1.5 mA
1.5 A	50 µA	0.06 % + 4 mA	150 µA	1 µA	0.05 % + 3.5 mA
10 A ⁶	200 µA	0.5 % + 40 mA	N/A	10 µA	0.4 % + 25 mA



Voltage source output settling time	Time required to reach within 0.1 % of final value after source level command is processed on a fixed range.	
	Voltage range	Settling time
	200 mV	< 50 µs
	2 V	< 50 µs
	20 V	< 110 µs
	200 V	< 700 µs

Figura 2.8: Specifiche SMU Keithley 2612B.

2.3.1 Preparazione del setup per le misure

Per prima cosa il vetrino con il campione è stato posto all'interno della scatola porta-campione, dotata di fili in rame connessi a uscite per cavi coassiali all'esterno. Le facce superiore e inferiore del cristallo sono quindi state collegate ai due terminali (chA+ e

chA-) del canale A dell'SMU. Per farlo sono state incollati i fili di rame della scatola ai contatti in rame del campione con pasta d'argento conduttiva, e le uscite della scatola sono state connesse mediante cavi coassiali all'SMU. L'utilizzo di cavi coassiali permette di avere un migliore schermaggio del segnale elettrico dalla radiazione, ottenendo quindi minor rumore nelle misure. La scatola contenente il campione è poi stata posta su un supporto regolabile in altezza in modo da allinearla all'uscita del tubo a raggi X. La distanza dal tubo a cui sono stati posizionati entrambi i campioni, misurata con un metro a nastro, è di 16 cm.

2.4 Procedimento di misura

Visto che siamo interessati all'utilizzo dei cristalli di perovskite come sensori di raggi X, lo scopo dell'esperimento è quello di misurare la corrente prodotta dalla radiazione X incidente sul campione per diversi bias di tensione applicata, in modo da valutare l'efficacia di detection. Vogliamo poi osservare come cambia la risposta del cristallo dopo esposizioni prolungate ai raggi X, a 100 Gy e 200 Gy di dose cumulativa assorbita, per vedere se si ha degradazione.

Come già accennato in precedenza, sono stati utilizzati due campioni di MAPbBr_3 :

- campione irraggiato (n. 1214), di area $(0.52 \pm 0.02) \text{ cm}^2$
- campione di controllo (n. 1211), non irraggiato, di area $(0.39 \pm 0.02) \text{ cm}^2$

Le aree della faccia superiore (esposta alla radiazione) dei due campioni realizzati sono state ottenute a partire da fotografie ad alta risoluzione, su cui è stata misurata l'area in pixel^2 , poi convertita in cm^2 .

Il campione irraggiato ha ricevuto due esposizioni prolungate alla radiazione X prodotta dal tubo, ciascuna di 100 G, mentre per il campione di controllo si sono attesi tempi equivalenti a quelli dei due irraggiamenti tenendo però il tubo spento. Nell'attesa il controllo è stato lasciato in posizione dentro la scatola portacampione, in modo da riprodurre il più possibile le condizioni del campione irraggiato ed avere quindi un confronto valido. La temperatura e l'umidità relativa misurate all'interno del bunker durante le misure erano rispettivamente di 29.3°C e 49.0% .

2.4.1 Misure effettuate

Su entrambi i campioni sono stati eseguiti due tipi di misure: I-V (corrente in funzione della tensione) e bias sweep I-t (corrente in funzione del tempo variando nel tempo il bias di tensione applicata).

I-V

Le misure di I-V sono state effettuate a tubo spento, nell'intervallo $[-20\text{V}, 20\text{V}]$ (salita e discesa) al fine di valutare il corretto funzionamento del campione.

Bias sweep I(t)

Per ciascun bias sweep si sono utilizzati 5 diversi bias di tensione: 0V, 5V, 10V, 20V e 50V. La durata complessiva di ogni sweep è di 150 s, con 30 secondi per ogni bias, partendo da 0V fino a 50V. Durante tutto lo sweep è stato attivato in modo intermittente lo shutter a intervalli di 5 s (5 s aperto e 5 s chiuso). L'operazione era gestita automaticamente da un controller nello shutter azionato da un programma LabView. In questo modo per ogni bias il campione ha ricevuto 3 irraggiamenti di 5 s.

Per ciascuna fase della misura il bias sweep è stato ripetuto per 5 volte, variando la corrente nel tubo e quindi il dose rate (radiazione assorbita per unità di tempo - unità di misura SI: Gy/s).

Settings del tubo per i bias sweep

Per i bias sweep è stata utilizzata la seguente configurazione del tubo:

- Tensione: 40 kV
- Corrente: 100 μA , 200 μA , 300 μA , 400 μA , 500 μA

Il dose rate risultante per le diverse tensioni, alla distanza $R = 16$ cm è stato calcolato dalle rette di calibrazione, riportate in Fig. 2.9. I valori riportati nella calibrazione si riferiscono alla distanza di 50 cm dal tubo, quindi per ottenere il dose rate corrispondente alla distanza di 16 cm si è assunta un'espansione dei raggi X in fronti d'onda sferici e si è imposta la conservazione dell'energia. Il rapporto che lega dose rate e distanza per due distanze diverse è infatti, sotto le suddette ipotesi:

$$\dot{D}_1 R_1^2 = \dot{D}_2 R_2^2 \quad (2.2)$$

dove \dot{D}_i sono i dose rate alle distanze R_i . Il dose rate a 16 cm è quindi

$$\dot{D}(R = 16cm) = \dot{D}(R = 50cm) \frac{50^2}{16^2} \quad (2.3)$$

con $\dot{D}(R = 50cm)$ ottenuto dalla retta di calibrazione a 40 kV per i diversi valori di corrente.

I dose rate a 40 kV e 16 cm per i diversi valori di corrente sono riportati in tabella 2.1

Corrente (μA)	Dose rate ($\mu G/s$)
100	1436
200	2959
300	4482
400	6016
500	7520

Tabella 2.1: Dose rate associato a ogni valore di corrente del tubo, per tensione fissata di 40kV e a distanza di 16cm.

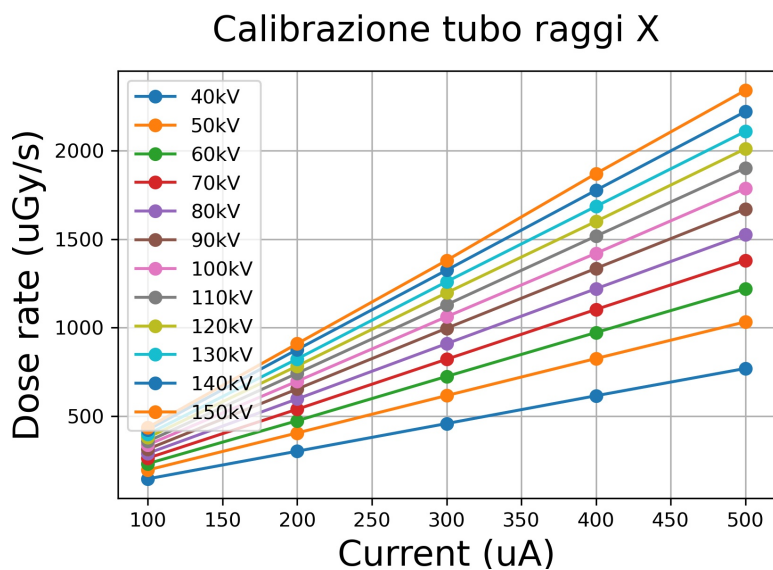


Figura 2.9: Rette di calibrazione del tubo. Forniscono il dose rate in funzione della corrente per le diverse tensioni, alla distanza dal tubo di 50 cm.

Settings del tubo per gli irraggiamenti

Per i due irraggiamenti invece la configurazione del tubo è:

- Tensione: 150 kV
- Corrente: 500 μA

ottenendo (sempre dalle rette di calibrazione) un dose rate a 16 cm di 22851 $\mu\text{Gy/s}$. Per raggiungere i 100 Gy la durata di ciascun irraggiamento è stata di 1h13'.

Fasi delle misure

Sia per il campione irraggiato che per quello di controllo è stata eseguita più volte la stessa serie di misure nelle diverse fasi dell'esperimento.

Tale serie di misure comprende:

- una caratteristica I-V
- cinque bias sweep, uno per ogni valore di dose rate (variando la corrente nel tubo)

Questa serie di misure è stata ripetuta per quattro volte sul campione irraggiato: prima dell'irraggiamento, dopo il primo irraggiamento di 100 Gy, dopo il secondo irraggiamento di 100 Gy (200 Gy cumulativi) e infine il giorno successivo, per valutare la presenza di un parziale recovery. Per il campione di controllo la serie di misure è stata ripetuta tre volte: una all'inizio ($t=0$), la seconda dopo un'attesa di 1h10' e la terza dopo un'altra ora ($t=2\text{h}10'$), ricalcando approssimativamente i tempi di irraggiamento di 1h13' ciascuno. Notiamo che ogni serie da cinque bias sweep contribuisce all'irraggiamento in modo trascurabile, con ~ 1.7 Gy per ogni fase, quantità piccola rispetto alle esposizioni prolungate da 100 Gy ciascuna.

2.5 Analisi dati

Prima di passare ai risultati dell'esperimento, introduciamo due importanti grandezze che permettono di giudicare l'efficacia dei campioni come detector di raggi X, la fotocorrente e la sensitivity, e descriviamo come sono state ricavate dai dati misurati.

2.5.1 Fotocorrente

La fotocorrente è definita come la differenza ΔI tra la corrente che attraversa il campione quando è colpito dai raggi X (I_{Xon}) e la corrente di buio (dark current, I_{dark}), presente quando i raggi X sono spenti e dovuta soltanto al moto dei portatori di carica intrinseci quando viene applicata una tensione esterna. La fotocorrente ha quindi l'espressione:

$$\Delta I = I_{Xon} - I_{dark} \quad (2.4)$$

Più la fotocorrente è alta, maggiore è l'efficienza del detector, perché riesce a rivelare con maggior precisione la presenza e l'intensità dei raggi X.

I valori di fotocorrente per i diversi bias e i diversi dose rate sono stati ricavati a partire dai bias sweep $I(t)$. Avendo disponibili nello stesso sweep tre picchi e tre minimi per ogni bias (shutter aperto e chiuso), è stata fatta innanzitutto una media dei punti sui singoli picchi e minimi ed è stata calcolata per ciascuno la deviazione standard. In seguito si è calcolata la fotocorrente di ogni coppia picco-minimo successivo facendo la differenza tra i valori medi ottenuti in precedenza. Infine si è eseguita una media pesata dei tre valori di fotocorrente (per le tre coppie picco-minimo). La media è stata pesata con le incertezze:

$$\Delta \bar{I} = \frac{\sum_{n=1}^3 \frac{\Delta I_n}{\sigma_n^2}}{\sum_{n=1}^3 \frac{1}{\sigma_n^2}} \quad (2.5)$$

dove ΔI_n sono le fotocorrenti di ogni coppia picco-minimo e σ_n sono le incertezze ad esse associate. L'incertezza della media pesata è invece data da

$$\sigma_{\Delta \bar{I}} = \frac{1}{\sqrt{\sum_{n=1}^3 \frac{1}{\sigma_n^2}}} \quad (2.6)$$

2.5.2 Sensitivity

La sensitivity descrive la sensibilità del detector al variare del dose rate \dot{D} ed è definita come la derivata della fotocorrente in funzione del dose rate:

$$S = \frac{d(\Delta I)}{d\dot{D}} \quad (2.7)$$

Nel nostro caso è poi stata normalizzata dividendo per l'area del campione. L'unità di misura della sensitivity, normalizzata per l'area, è $\frac{\mu C}{Gy \cdot cm^2}$. La sensitivity è stata calcolata eseguendo un fit lineare (nel caso di andamento lineare) sui valori di fotocorrente in funzione del dose rate calcolati con il metodo descritto al punto precedente.

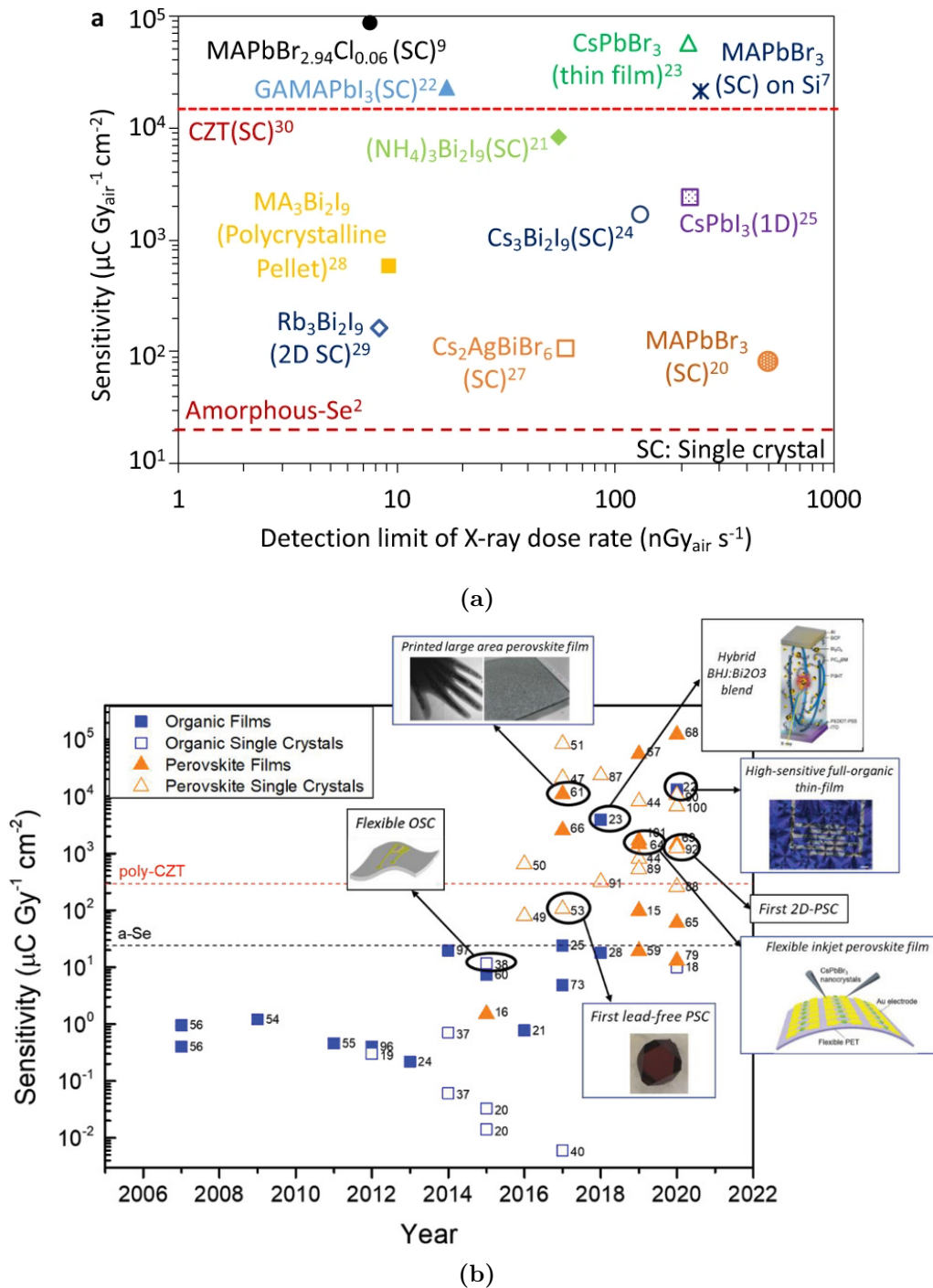


Figura 2.10: Valori di sensitivity per unità di area in diversi tipi di detector. Il range di valori è molto ampio, dall'ordine di 10^2 fino a 10^5 . Fonti: [16], [17]

In Fig. 2.10 sono riportati i valori di sensitivity presenti in letteratura per vari tipi di detector con diversa struttura e di diversi materiali, con un range che va da $\sim 10^2$ a 10^5 . Le sensitivity delle perovskiti superano in molti casi quelle del selenio amorfo.

Capitolo 3

Risultati

In questo capitolo riportiamo gli esiti delle misure e dell'analisi dati. L'elaborazione dei dati e la produzione dei grafici sono stati eseguiti con Python (utilizzando `scipy.optimize` per i fit lineari).

3.1 Misure I-V

Riportiamo innanzitutto i risultati delle misure I-V (con tubo spento) per le diverse dosi assorbite nel caso del campione irraggiato e per i diversi tempi per il campione di controllo. Come possiamo vedere in Fig. 3.1, le I-V per entrambi i campioni hanno andamento lineare, mostrandone quindi il corretto funzionamento.

Notiamo poi che la risposta I-V del campione irraggiato varia significativamente con ogni irraggiamento successivo: la pendenza delle I-V aumenta sia dopo il primo irraggiamento (100 Gy) che dopo il secondo (200 Gy). Il campione di controllo invece mantiene nel tempo l'andamento iniziale (con buona approssimazione). Inoltre la I-V a 0 Gy del campione irraggiato è molto simile a quelle del campione di controllo, indicando una buona

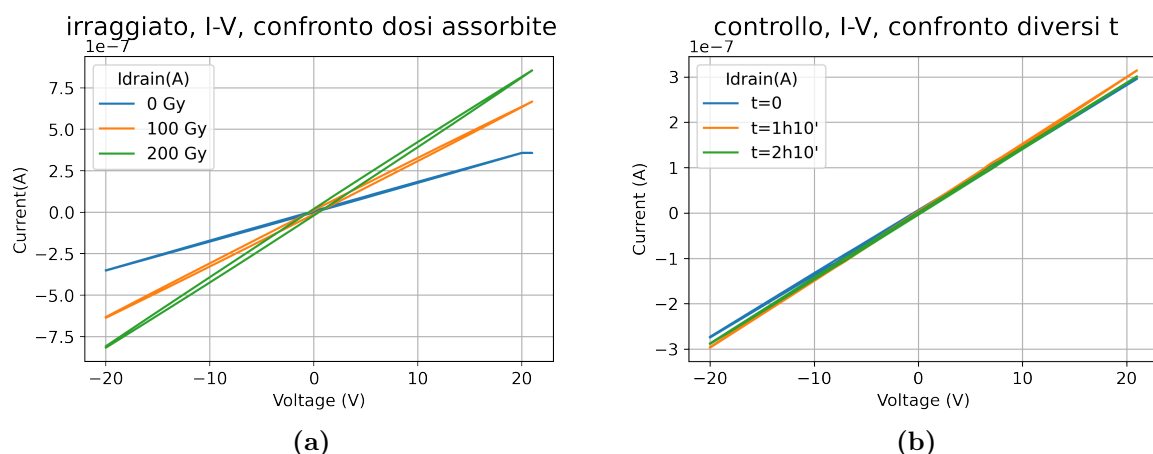


Figura 3.1: Curve I-V dei due campioni. Per l'irraggiato (3.1a) la pendenza delle curve di risposta aumenta notevolmente all'aumentare della dose, mentre nel controllo (3.1b) rimane costante nel tempo.

compatibilità dei due campioni prima dell'irraggiamento.

Dato che la pendenza delle rette I-V è l'inverso della resistenza elettrica ($R = \frac{V}{I}$), per il campione irraggiato l'aumento di pendenza si traduce in una diminuzione della resistenza (quindi maggiore corrente a parità di tensione applicata), mentre per il campione di controllo la resistenza si mantiene costante. Possiamo stimare quantitativamente il valore della resistenza tramite un fit lineare sulle I-V secondo la funzione $I(V) = \frac{1}{R}V$. I valori di resistenza così calcolati per l'irraggiato e per il controllo sono riportati in tabella 3.1.

Dose (Gy)	R irraggiato (MΩ)	Tempo (h)	R controllo (MΩ)
0	56.57 ± 0.11	0	71.99 ± 0.10
100	31.50 ± 0.08	1h10'	67.16 ± 0.10
200	24.57 ± 0.08	2h10'	69.60 ± 0.10

Tabella 3.1: Valori di resistenza dei due campioni, ottenuti tramite fit lineare sulle I-V per le diverse dosi e tempi. La resistenza del campione irraggiato diminuisce significativamente, mentre quella del controllo rimane invariata.

La diminuzione della resistenza nel campione irraggiato è sintomo di un aumento della mobilità dei portatori indotta dall'assorbimento di elevate dosi di radiazione. Valori così elevati di resistenza (decine di MΩ) costituiscono un pregio per l'utilizzo come detector, in quanto implicano una corrente di fondo bassa e quindi una capacità migliore di evidenziare il segnale. Un ultimo aspetto interessante è la progressiva formazione di isteresi nel campione irraggiato all'aumentare della dose, ben visibile nella I-V a 200 Gy. Riportiamo in Fig. 3.2b l'ampiezza di isteresi per le diverse dosi, data da $I(V)_{salita} - I(V)_{discesa}$. Anche se l'isteresi osservata potrebbe essere in parte dovuta a effetti capacitivi nei cavi,

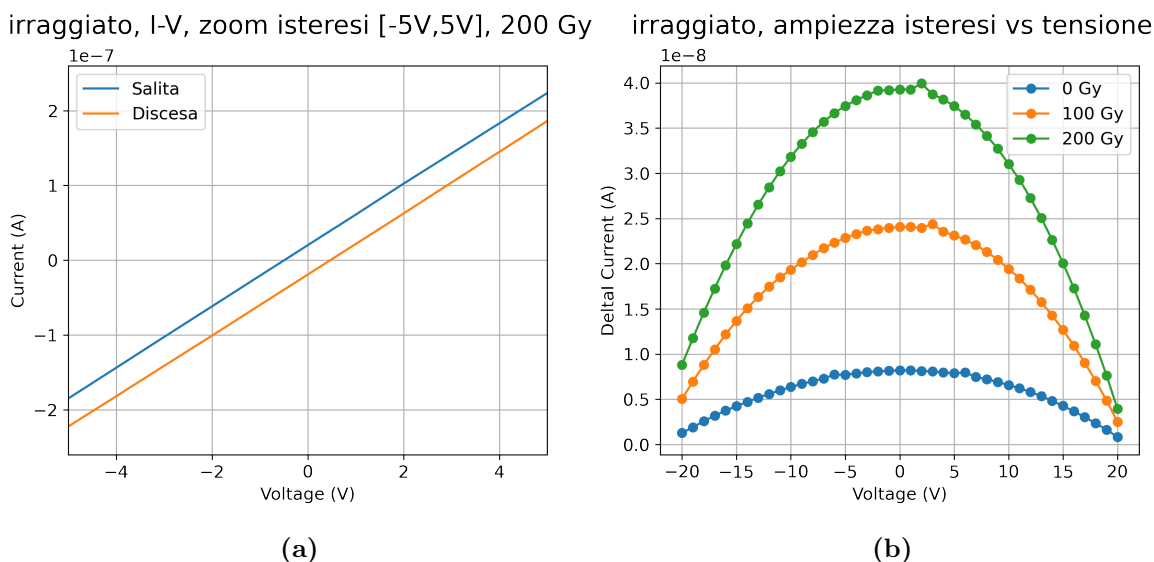


Figura 3.2: Dettaglio dell'isteresi nella misura I-V a 200 Gy nell'intervallo [-5V, 5V] (3.2a) e confronto delle ampiezza di isteresi per le varie dosi.(3.2b)

l'aumento netto per ogni successivo irraggiamento fa pensare che un importante contributo sia dato dalla perovskite. Fenomeni di isteresi nelle perovskiti sono infatti noti e causati

da una serie di fattori, soprattutto ion migration, ma anche polarizzazione ferroelettrica e trapping/detrapping dei portatori di carica. [18].

3.2 Curve di risposta bias sweep $I(t)$

Vediamo ora l'aspetto generale di un bias sweep: prendiamo come esempio la serie dei cinque sweep sul campione di controllo a $t = 0$ per i diversi dose rate (Fig. 3.3).

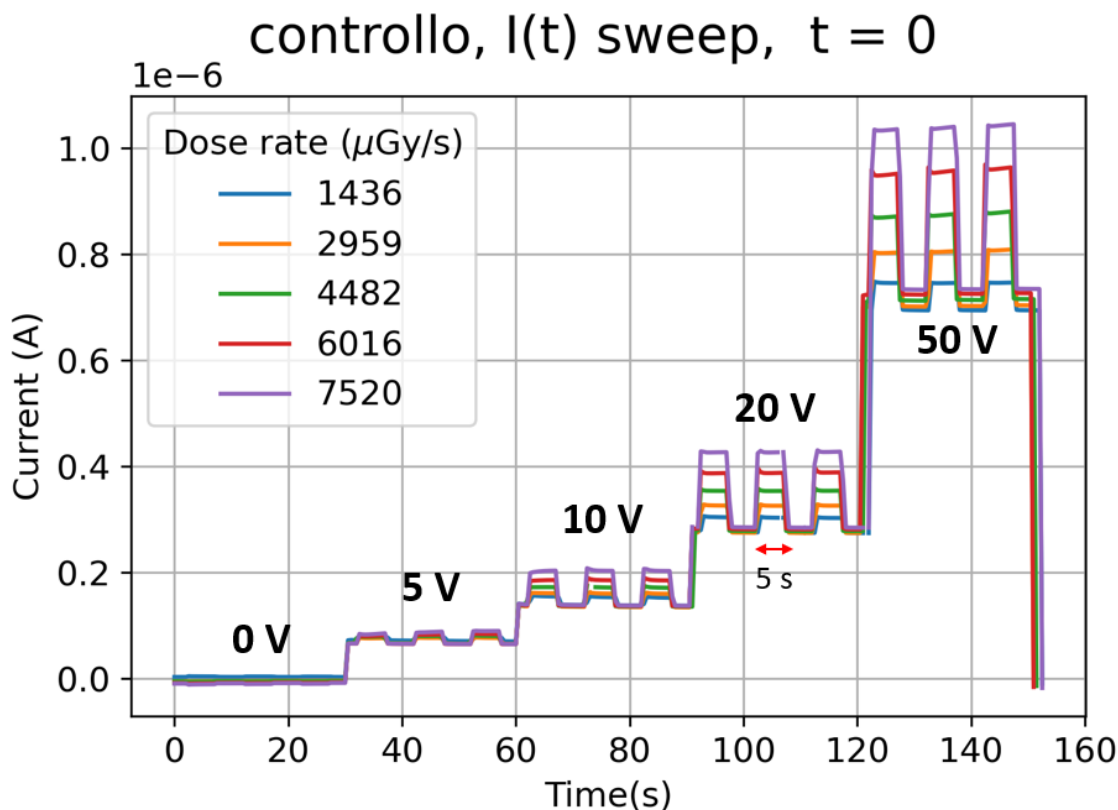


Figura 3.3: Struttura di un bias sweep $I(t)$. Sono indicate le zone corrispondenti a ogni bias e si notano i picchi di corrente in corrispondenza delle aperture dello shutter. E' poi visibile l'aumento della fotocorrente all'aumentare del dose rate.

Nel grafico sono state evidenziate le parti pertinenti ai diversi bias (di 30 s ciascuno) e i periodi di 5 s di apertura dello shutter. Nei momenti in cui lo shutter è aperto si osserva un aumento ben definito della corrente, segno che il cristallo sta agendo correttamente come detector dei raggi X. La differenza tra i picchi in cui il campione è irraggiato e i minimi in cui lo shutter è chiuso costituisce la fotocorrente. Questa è la parte del segnale che ci interessa per l'uso come detector, in quanto rappresenta la capacità del cristallo di rispondere alla radiazione X incidente, producendo una corrente superiore alla baseline in assenza di radiazione. Possiamo poi notare che l'altezza dei picchi, e quindi la fotocorrente, aumenta significativamente all'aumentare del dose rate all'interno del singolo bias. Com'era prevedibile dalle I-V si ha anche un aumento sia della corrente di buio che della fotocorrente all'aumentare del bias.

Analizziamo ora l'andamento dei bias sweep in funzione della dose totale (per l'irraggiato) e del tempo (per il controllo). Vediamo in Fig. 3.4 che per l'irraggiato si ha una diminuzione significativa della fotocorrente dopo il primo irraggiamento (100 Gy) rispetto ai valori iniziali, mentre tra 100 Gy e 200 Gy non si osserva un'ulteriore diminuzione. In più il giorno successivo è presente un recovery ben visibile: la fotocorrente, pur non tornando ai valori iniziali, tende ad assumere di nuovo un andamento molto più simile a quello precedente all'irraggiamento. La diminuzione della fotocorrente dopo il primo irraggiamento (100 Gy) sembra dipendere in modo predominante dall'aumento della corrente di buio, mentre la corrente sotto raggi X aumenta leggermente, ma in modo molto minore, cosicché il risultato è un appiattimento dei picchi rispetto ai minimi. Questa ipotesi è corroborata dal fatto che nel recovery del giorno successivo l'aumento della fotocorrente è dovuto a una diminuzione della corrente di buio, non a un aumento della corrente sotto raggi X.

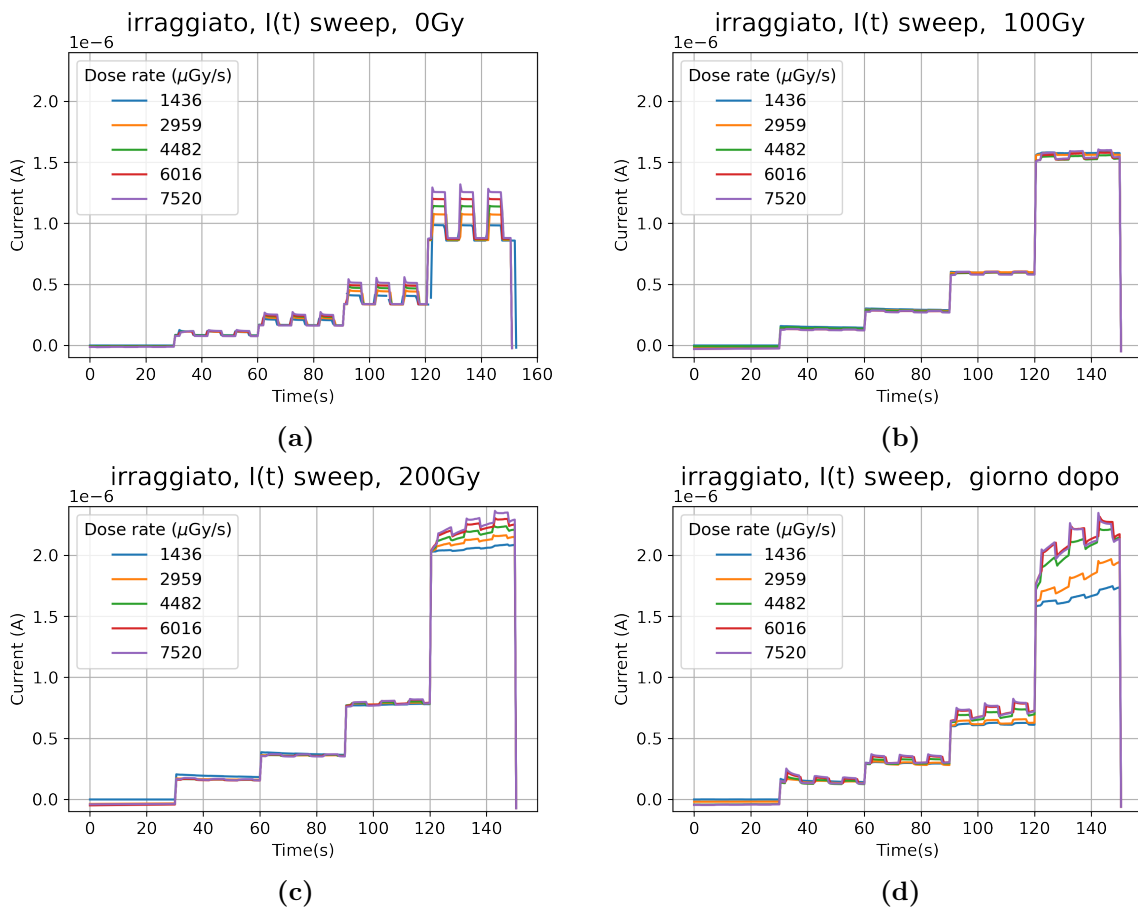


Figura 3.4: Confronto dei bias sweep $I(t)$ per il campione irraggiato a diverse dosi di irraggiamento e il giorno dopo. Da 0 Gy a 100 Gy la fotocorrente si riduce significativamente, rimane circa invariata con il secondo irraggiamento (200 Gy) e si ha un recovery parziale il giorno dopo.

Per il controllo (Fig. 3.5), invece, le curve di risposta del bias sweep rimangono pressoché invariate nel tempo, come avevamo già visto per le I-V. Questo indica che la degradazione delle prestazioni del campione irraggiato è dovuto soltanto alla dose assorbita e non ad altri fattori esterni (aria, umidità, ecc.).

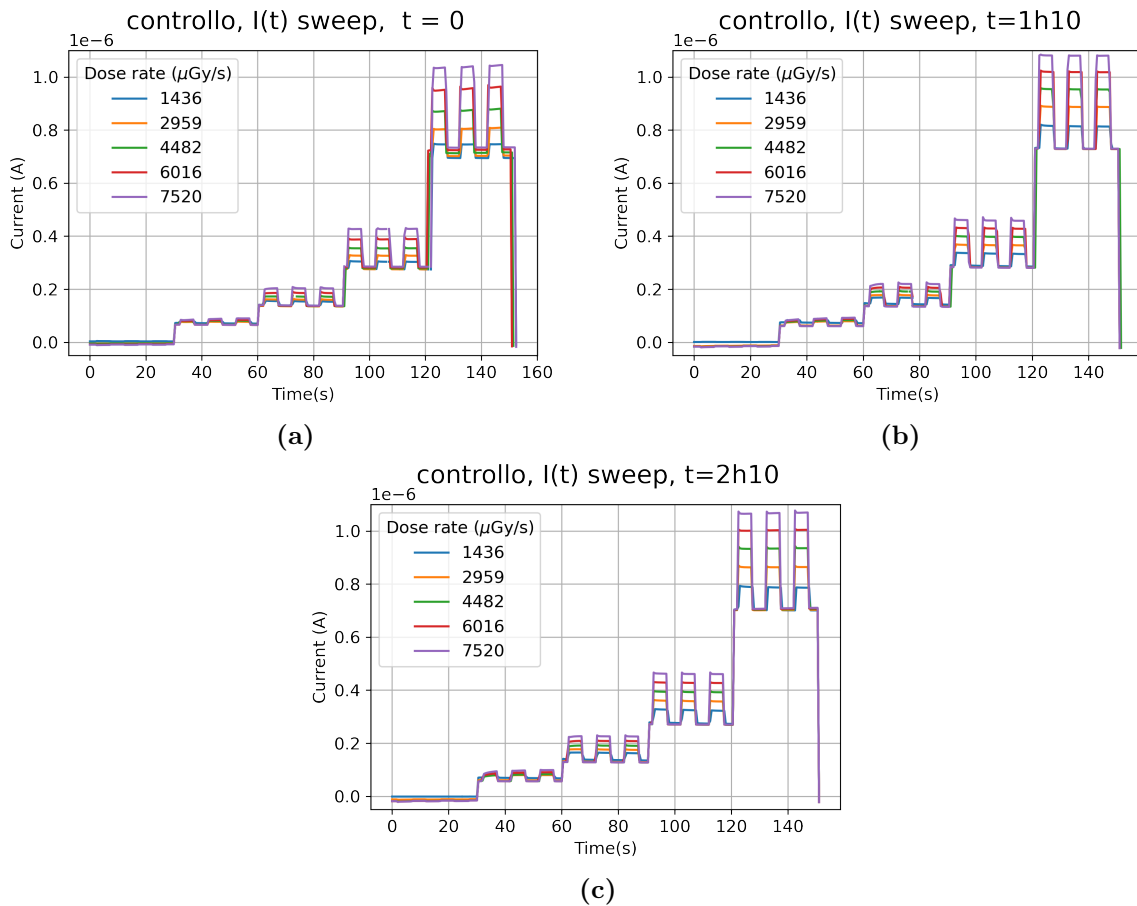


Figura 3.5: Confronto dei bias sweep $I(t)$ per il campione di controllo ai diversi tempi. La risposta rimane circa invariata, e ha lo stesso andamento del campione irraggiato a 0 Gy (3.4a), sia come aspetto che come valori di corrente (molto simili).

3.3 Fotocorrente e sensitivity

Nei grafici in Fig. 3.6 e Fig. 3.7 sono riportati l'andamento della fotocorrente in funzione del dose rate per i diversi bias e la sensitivity in funzione del bias del campione irraggiato.

La fotocorrente ha in tutti i casi un andamento nettamente lineare, in accordo con l'andamento osservato in numerosi lavori su campioni di MAPbI_3 , tra cui quello di Pan et al. [16] e la tesi magistrale di Matteo Verdi [19]. Per l'utilizzo come sensore, una risposta lineare del segnale in funzione della radiazione è una proprietà desiderata. Per quanto riguarda l'andamento della fotocorrente per le diverse dosi assorbite, qui possiamo vedere in dettaglio quello che si poteva già notare nei bias sweep $I(t)$: la fotocorrente diminuisce drasticamente dopo il primo irraggiamento (100 Gy). Se ci focalizziamo per esempio nei

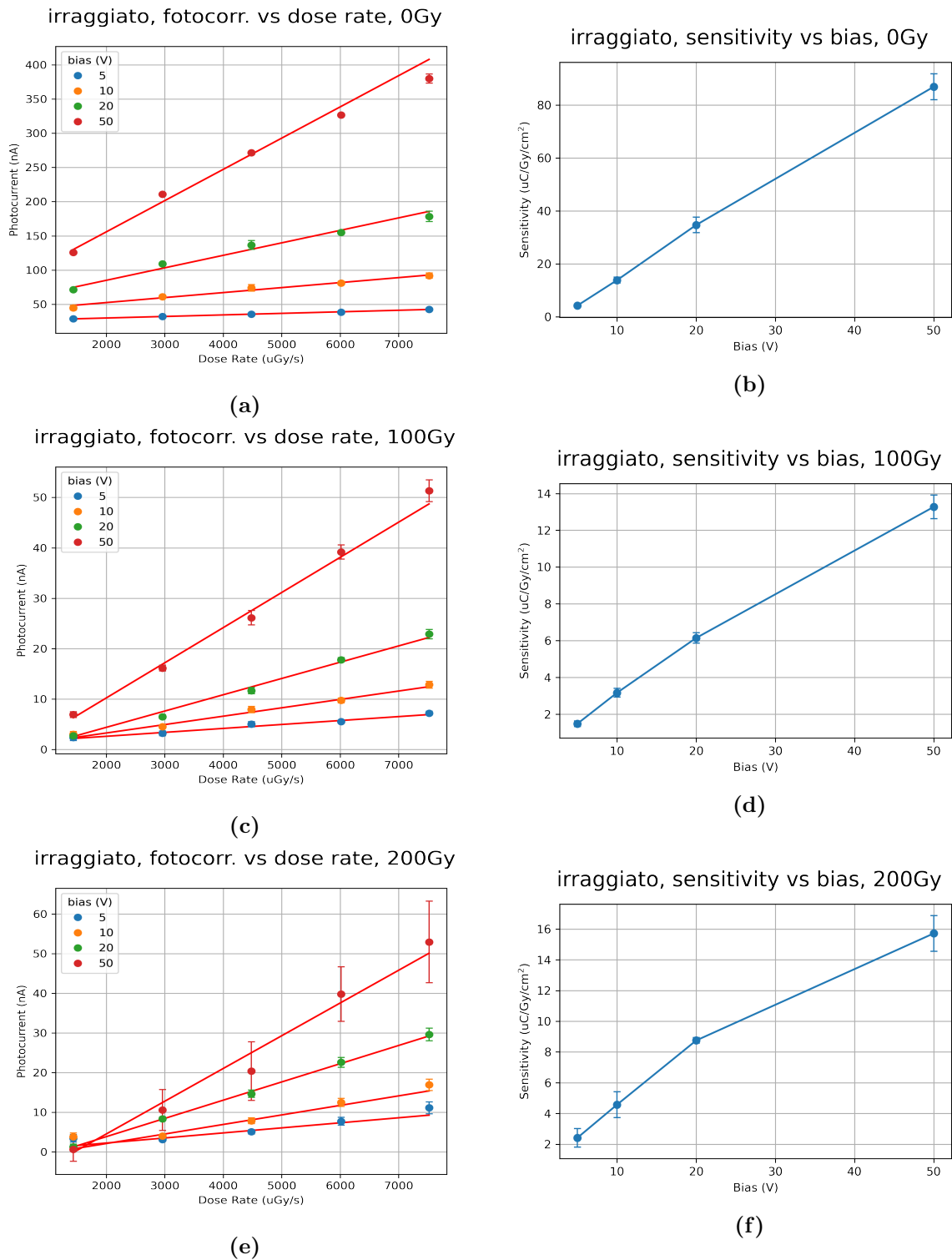
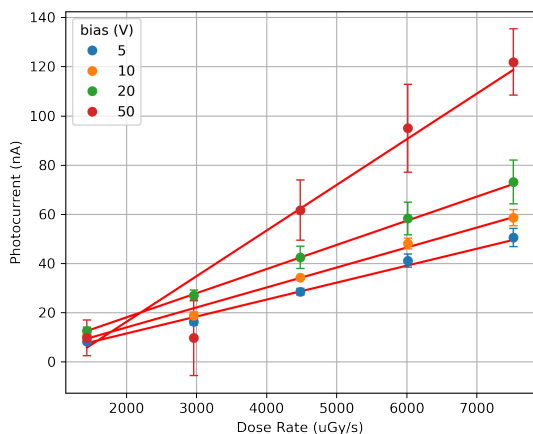


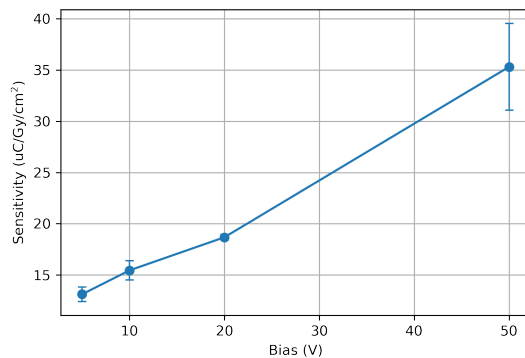
Figura 3.6: Fotocorrente e sensitivity del campione irraggiato per le diverse dosi assorbite. L'andamento delle fotocorrenti è in tutti i casi lineare. Le sensitivity sono state ottenute tramite fit lineare (rappresentano la pendenza delle rette di fotocorrente per i vari bias) e sono normalizzate per l'area del campione.

irraggiato, fotocorr. vs dose rate, giorno dopo



(a)

irraggiato, sensitivity vs bias, giorno dopo



(b)

Figura 3.7: Fotocorrente e sensitivity del campione irraggiato il giorno dopo. Anche qui l'andamento è lineare e la sensitivity torna ad aumentare, segno del recovery. Nel grafico 3.7a si può vedere l'anomalia della fotocorrente per 50V e 2959 $\mu\text{Gy/s}$ (anche se le incertezze a 50V sono molto alte, e ciò potrebbe in parte giustificare tale anomalia).

grafici di fotocorrente 3.6a e 3.6c sul punto più alto del bias di 50V (corrispondenti al massimo dose rate di 7520 $\mu\text{G/s}$), tale punto passa da un valore di fotocorrente di ~ 370 nA a ~ 50 nA. Tra 100 e 200 Gy rimane poi invariato (3.6e), mentre il giorno dopo ritorna a ~ 120 nA, mostrando un notevole recovery (3.7a). La linearità della fotocorrente ci permette di ricavare la sensitivity per ogni bias, visibili sempre in Fig. 3.6 accanto a ciascun grafico di fotocorrente.

La sensitivity aumenta all'aumentare del bias, anche se non in modo perfettamente lineare. Passando da 5 V a 50 V si ha un aumento di sensitivity a 0 Gy di circa 10 volte; l'aumento si mantiene tale anche a 100 Gy, mentre scende a circa 3 volte il giorno dopo, segno che il recovery è più pronunciato per i bias bassi che per quelli alti.

I valori di sensitivity dei due campioni non sono molto elevati, se confrontati con quelli in Fig. 2.10 in cui sono riportati i valori per vari tipi di detector. In letteratura si trova un ampio range di sensitivity, che varia molto anche in base al processo di crescita utilizzato e alla struttura a strati del detector. Nel nostro caso i campioni non sono stati ottimizzati per massimizzare la sensitivity, in quanto lo scopo primario dell'esperimento è quello di studiare l'andamento della sensitivity con la dose assorbita e non il suo valore assoluto. In ogni caso i valori massimi di sensitivity osservati a 0 Gy, dell'ordine di 10^2 , sono in linea con il MAPbBr₃ (SC) nell'immagine 2.10a, e comunque superiori a quelli del selenio amorfo. Riguardo alla fotocorrente misurata il giorno successivo (3.7a), è visibile un'anomalia in corrispondenza del secondo dose rate (2959 $\mu\text{G/s}$) nel bias di 50V. Tale punto infatti non segue l'andamento osservato in tutti gli altri casi: rimane infatti allo stesso valore del primo dose rate (1436 $\mu\text{G/s}$), quindi non aumenta all'aumentare del dose rate. Oltre a discostarsi palesemente dalla retta delineata dagli altri punti, si trova addirittura sotto a tutti i valori di fotocorrente per i bias inferiori dello stesso dose rate. Precisiamo che non si tratta di un errore di procedura sperimentale: non è possibile che l'intensità del tubo

sia stata lasciata invariata rispetto allo sweep precedente, in quanto i valori per gli altri bias all'interno dello stesso sweep per quel dose rate presentano un andamento in linea con le attese. Se però andiamo a rivedere il bias sweep (Fig. 3.4) si ha per il bias di 50V un andamento della fotocorrente il giorno dopo (3.4d) abbastanza diverso da quello iniziale e da quello del campione di controllo, con una sorta di deriva verso l'alto nel tempo della corrente di buio. Ciò rende la procedura utilizzata per individuare i picchi e i minimi nel calcolo della fotocorrente meno efficace, visto che in alcuni casi i punti più alti del minimo superano i punti più bassi del massimo che lo precede, come è anche testimoniato dalle elevate incertezze sulla fotocorrente a 50V del giorno dopo. Un'altra anomalia è l'aumento molto netto della corrente di buio passando dai due valori inferiori di dose rate a quelli superiori, visibile nel grafico 3.4d a 50 V. Per il campione di controllo, come atteso, la fotocorrente e la sensitivity rimangono pressoché invariate dopo 2h10' (Fig. 3.8).

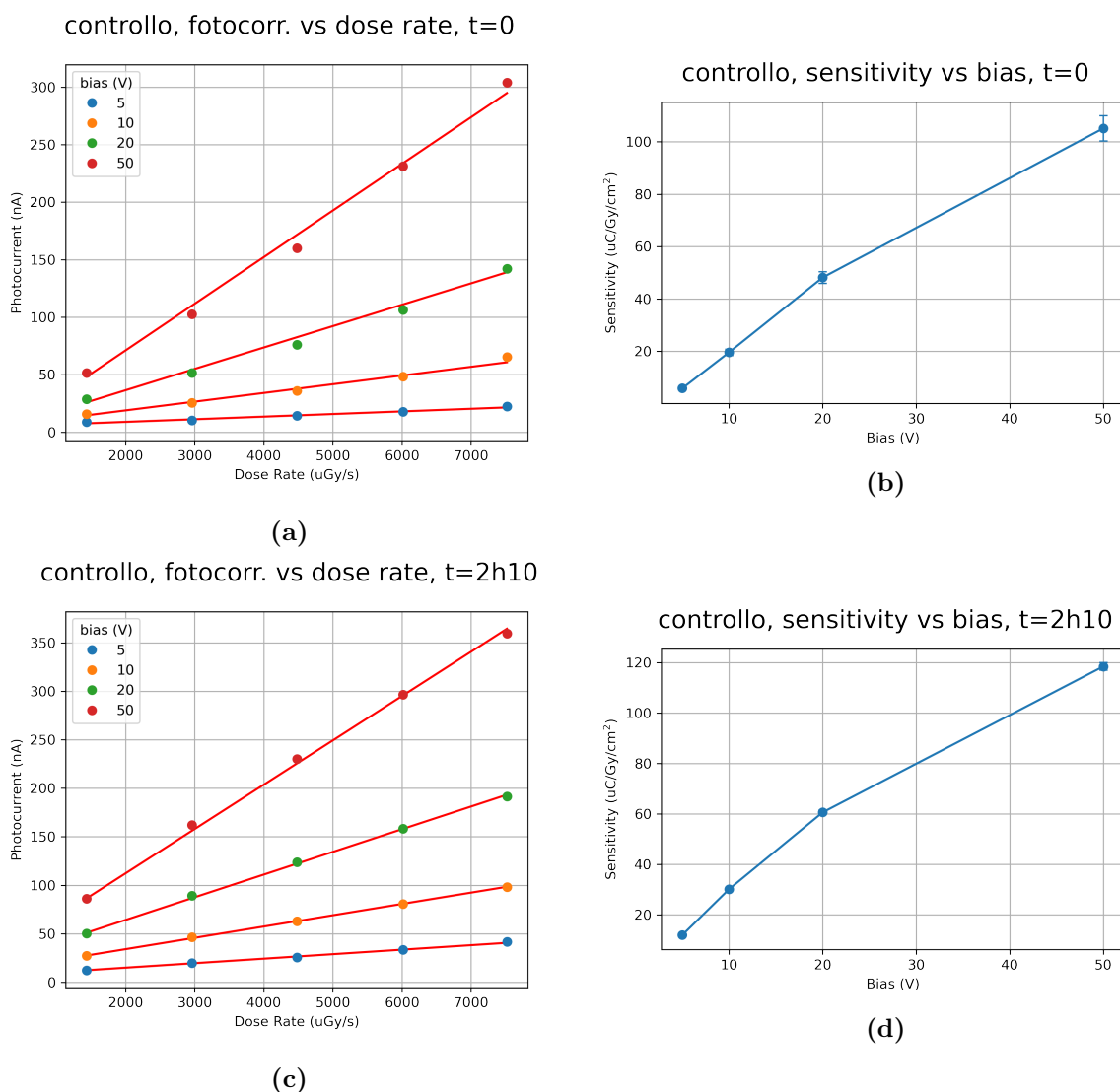


Figura 3.8: Fotocorrente e sensitivity del campione di controllo all'inizio (t=0) e alla fine (t=2h10'). Anche qui la fotocorrente è lineare come per l'irraggiato. Non si vedono significative variazioni di fotocorrente e sensitivity nel tempo.

Nei due grafici in Fig. 3.9 sono messi infine a confronto gli andamenti delle sensitivity in funzione della dose cumulata per il campione irraggiato e del tempo per il controllo. I risultati confermano quello che si era già visto dai grafici di fotocorrente: La sensitivity crolla vistosamente dopo il primo irraggiamento (100 Gy), rimane pressoché costante con il secondo (200 Gy) e presenta un buon recovery il giorno successivo. Il campione di controllo, come atteso, non presenta un calo di sensitivity, che rimane approssimativamente invariata. (In realtà è presente un leggero incremento, ma questo potrebbe essere dovuto al fatto che durante le attese il campione è rimasto collegato all'SMU e possono essere avvenuti fenomeni di lenta scarica di carica elettrica precedentemente accumulata.)

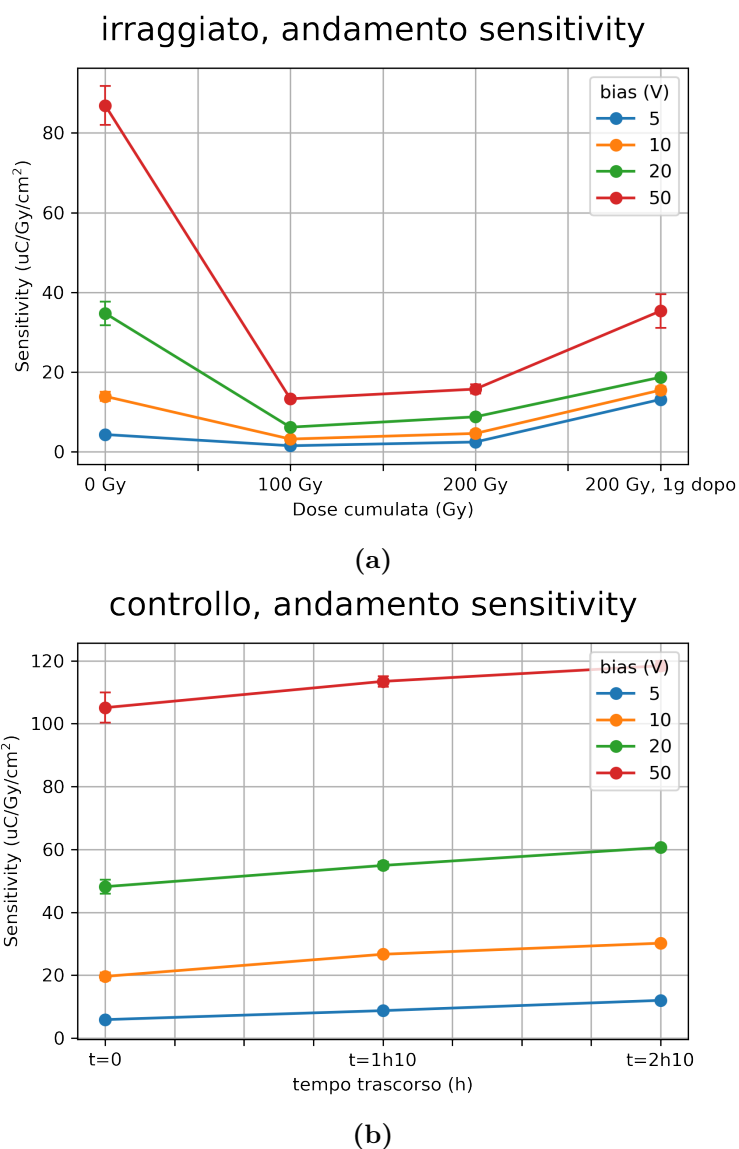


Figura 3.9: Andamento della sensitivity con la dose per l'irraggiato (3.9a) e col tempo per il controllo (3.9b). Per l'irraggiato si vede il netto calo di sensitivity dopo il primo irraggiamento. Tra il primo e il secondo rimane circa costante, il giorno dopo si ha un buon recovery. Il controllo non mostra alcun calo di sensitivity.

Prima di concludere facciamo alcune precisazioni. In questa analisi dati non abbiamo considerato i bias di 0 V presenti nei bias sweep. Questo per due motivi principali: per prima cosa la fotocorrente è significativamente inferiore a tutti gli altri casi con tensione non nulla applicata (ordine del nA); allo stesso tempo l'andamento della fotocorrente con il dose rate non è lineare e molto variabile tra una misura e l'altra, rendendo impossibile ricavare la sensitivity.

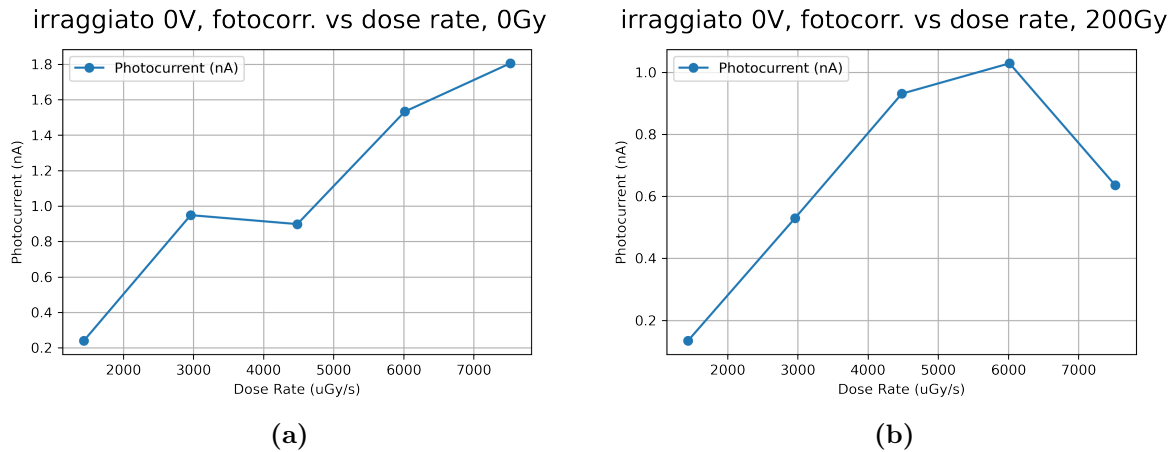


Figura 3.10: Andamento della fotocorrente nel campione irraggiato con un bias di 0V (0Gy e 200Gy). La fotocorrente non aumenta linearmente con il dose rate e le curve hanno aspetto abbastanza diverso tra loro. I valori di fotocorrente sono molto bassi, dell'ordine del nA.

Per completezza riportiamo poi in Fig. 3.11 il bias sweep effettuato sul vetrino con soltanto le piastrine di rame, senza il campione collegato: abbiamo la conferma che la fotocorrente è molto bassa (qualche nA) e quindi non è fonte di disturbo per le misure effettuate nel resto dell'esperimento.

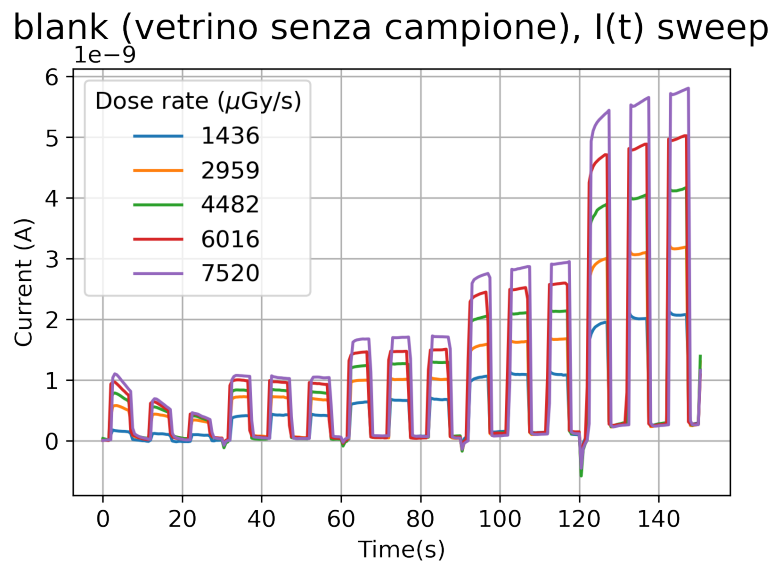


Figura 3.11: Bias sweep I(t) sul vetrino vuoto, senza campione.

Ricapitoliamo qui brevemente i principali risultati che abbiamo ottenuto:

- Risposta lineare della fotocorrente al dose rate della radiazione incidente
- Aumento della sensitivity all'aumentare del bias
- Diminuzione consistente della sensitivity nel campione irraggiato dopo il primo irraggiamento di 100 Gy, a differenza del campione di controllo.
- Tra 100 e 200 Gy la sensitivity del campione irraggiato rimane pressoché invariata (la riduzione netta si ha solo con il primo irraggiamento).
- Parziale recovery della sensitivity del campione irraggiato il giorno successivo
- La diminuzione della fotocorrente dopo l'irraggiamento prolungato e il successivo recovery sono dovuti soprattutto prima all'aumento e poi alla diminuzione della corrente di buio
- La riduzione di sensitivity è dovuta solo alla dose assorbita, in quanto non si è osservata nel campione di controllo posto nelle stesse condizioni a meno dell'irraggiamento

Conclusioni

Attraverso le misure di corrente elettrica eseguite su campioni di perovskite ibrida MAPbBr_3 si è osservata una buona capacità dei cristalli di rivelare la radiazione X, fornendo una risposta lineare della fotocorrente in funzione del dose rate. Si è poi visto che all'aumentare della tensione applicata si ha un considerevole aumento della sensitivity, che mostra comunque valori apprezzabili anche per un bias di 5V. Il focus principale dell'esperimento era quello di valutare gli effetti sul cristallo dell'esposizione prolungata ad elevate dosi di radiazione (100 Gy e 200Gy cumulativi). Quel che si è osservato è una degradazione della capacità di detection, con una riduzione significativa sia della fotocorrente in valore assoluto che della sensitivity. Tale effetto è dovuto soprattutto a un aumento della corrente di buio, e non a una diminuzione della corrente sotto raggi X. Dopo un giorno di riposo si è osservato un notevole recovery dei valori di fotocorrente e sensitivity, anche in questo caso dovuto al ritorno della corrente di buio verso valori inferiori, vicini a quelli iniziali. Ciò permette di avanzare l'ipotesi che l'effetto temporaneo di degradazione dopo l'assorbimento di dosi consistenti di radiazione X possa essere dovuto alla cattura dei portatori di carica liberi da parte di livelli energetici profondi, che contribuiscono alla corrente di buio ma non a quella sotto radiazione. Il recovery osservato è sinonimo di una buona radiation hardness, in accordo con quanto trovato nell'articolo di Armaroli et al. [1]. La resistenza elettrica dei cristalli poi è stata misurata ottenendo valori dell'ordine delle decine di $\text{M}\Omega$. Sono state quindi confermate alcune delle proprietà che fanno delle perovskiti ibride ottimi detector di raggi X, con una risposta lineare della fotocorrente in funzione del dose rate, elevati valori di resistenza e quindi basso rumore, una buona radiation hardness con un notevole recovery dopo un giorno. I valori di sensitivity ottenuti non sono invece molto elevati; va però tenuto conto che i campioni non sono stati ottimizzati per massimizzare la sensitivity ma per studiarne la variazione con la dose assorbita.

Bibliografia

- [1] G. Armaroli, L. Ferlauto, M. Lini, F. J. V. Lédée, A. Kovtun, A. Ciavatti, G. Calabrese, S. Milita, F. Borgatti, B. Fraboni, and D. Cavalcoli, “X-ray induced modification of the photophysical properties of mapbbr3 single crystals,” *submitted to ACS AMI 'applied materials & interfaces'*, 2021. [4](#), [6](#), [8](#), [9](#), [10](#), [33](#)
- [2] <http://webmineral.com/data/Perovskite.shtml>. [5](#)
- [3] H.-S. Kim, S. H. Im, and N.-G. Park, “Organolead halide perovskite: New horizons in solar cell research,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 11, pp. 5615–5625, Mar 2014. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/jp409025w> [6](#)
- [4] G. Giorgi, J.-I. Fujisawa, H. Segawa, and K. Yamashita, “Small photocarrier effective masses featuring ambipolar transport in methylammonium lead iodide perovskite: A density functional analysis,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 4, no. 24, pp. 4213–4216, Dec 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/jz4023865> [6](#)
- [5] https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2050_en. [7](#)
- [6] “Front-matter,” in *Perovskite Photovoltaics*, S. Thomas and A. Thankappan, Eds. Academic Press, 2018, pp. i–iii. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128129159000150> [7](#)
- [7] D.-N. Jeong, J.-M. Yang, and N.-G. Park, “Roadmap on halide perovskite and related devices,” *Nanotechnology*, vol. 31, no. 15, p. 152001, jan 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab59ed> [7](#), [8](#)
- [8] A. Al-Ashouri, E. Köhnen, B. Li, A. Magomedov, H. Hempel, P. Caprioglio, J. A. Márquez, A. B. M. Vilches, E. Kasparavicius, J. A. Smith, N. Phung, D. Menzel, M. Grischek, L. Kegelmann, D. Skroblin, C. Gollwitzer, T. Malinauskas, M. Jošt, G. Matič, B. Rech, R. Schlatmann, M. Topič, L. Korte, A. Abate, B. Stannowski, D. Neher, M. Stollerfoht, T. Unold, V. Getautis, and S. Albrecht, “Monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with 29% efficiency by enhanced hole extraction,” *Science*, vol. 370, no. 6522, pp. 1300–1309, 2020. [Online]. Available: <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.abd4016> [7](#)
- [9] <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. [7](#)

- [10] H. Zhu, Y. Fu, F. Meng, X. Wu, Z. Gong, Q. Ding, M. V. Gustafsson, M. T. Trinh, S. Jin, and X. Zhu, “Lead halide perovskite nanowire lasers with low lasing thresholds and high quality factors,” *Nature Materials*, vol. 14, no. 6, pp. 636–642, Jun 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/nmat4271> 7
- [11] Y. C. Kim, K. H. Kim, D.-Y. Son, D.-N. Jeong, J.-Y. Seo, Y. S. Choi, I. T. Han, S. Y. Lee, and N.-G. Park, “Printable organometallic perovskite enables large-area, low-dose x-ray imaging,” *Nature*, vol. 550, no. 7674, pp. 87–91, Oct 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/nature24032> 8
- [12] H. Wei, Y. Fang, P. Mulligan, W. Chuirazzi, H.-H. Fang, C. Wang, B. Ecker, Y. Gao, M. Loi, L. Cao, and J. Huang, “Sensitive x-ray detectors made of methylammonium lead tribromide perovskite single crystals,” *Nature Photonics*, vol. 10, no. 5, pp. 333–340, May 2016. 8
- [13] C. Wang, B. Ecker, H. Wei, I. Hwang, and Y. Gao, “Environmental degradation of mapbbr 3 single crystal: More unstable than expected,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, 01 2018. 9
- [14] J. I. J. Choi, M. E. Khan, Z. Hawash, K. J. Kim, H. Lee, L. K. Ono, Y. Qi, Y.-H. Kim, and J. Y. Park, “Atomic-scale view of stability and degradation of single-crystal mapbbr3 surfaces,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, pp. 20 760–20 766, 2019. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C9TA05883D> 9
- [15] M. Saidaminov, A. Abdelhady, G. Maculan, and O. Bakr, “Retrograde solubility of formamidinium and methylammonium lead halide perovskites enabling rapid single crystal growth,” *Chemical Communications*, 10 2015. 10, 11
- [16] L. Pan, S. Shrestha, N. Taylor, W. Nie, and L. R. Cao, “Determination of x-ray detection limit and applications in perovskite x-ray detectors,” *Nature Communications*, vol. 12, no. 1, p. 5258, Sep 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25648-7> 21, 26
- [17] L. Basiricò, A. Ciavatti, and B. Fraboni, “Solution-grown organic and perovskite x-ray detectors: A new paradigm for the direct detection of ionizing radiation,” *Advanced Materials Technologies*, vol. 6, no. 1, p. 2000475, 2021. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/admt.202000475> 21
- [18] R. Singh and M. Parashar, *Origin of Hysteresis in Perovskite Solar Cells*, ser. AIP Publishing Books. AIP Publishing LLC, Sep 2020, pp. 1–1–1–42, 0. [Online]. Available: https://doi.org/10.1063/9780735422414_001 24
- [19] M. Verdi, “Fabrication and characterization of ultra-flexible organometallic lead-halide perovskite based x-ray detectors,” 2019. [Online]. Available: <http://amslaurea.unibo.it/19301/> 26