



Il Colle di
Galileo

Le perovskiti di alogenuri: semiconduttori per dispositivi innovativi

*Halide Perovskites: Semiconductors for Cutting-edge
Devices*

Mara Bruzzi, Leonardo Forcieri, Anna Vinattieri
Dipartimento di Fisica e Astronomia, INFN, Università di Firenze, Italia

Riassunto. Le perovskiti di alogenuri sono una classe di semiconduttori che nell'ultimo decennio ha ricevuto uno straordinario interesse per le possibili numerose applicazioni in ambiti quali fotonica (laser e led), sensoristica (rivelatori ad ampio spettro di energie), energetica (celle solari) in virtù delle proprietà fisiche che le caratterizzano e per la semplicità delle tecniche di sintesi/crescita. Nell'ambito di una collaborazione fra ricercatori del Dipartimento di Fisica e Astronomia dell'Università di Firenze e della sezione INFN è in corso a Firenze da anni una intensa attività di ricerca che riguarda la sintesi del semiconduttore, lo studio delle proprietà ottiche e elettriche e la realizzazione del dispositivo/sensore.

Parole chiave: semiconduttori, fotonica, rivelatori.

Introduzione

A partire dagli ultimi decenni del secolo scorso sono numerosi i traguardi raggiunti dalla fisica dei materiali, in particolare i semiconduttori, e sicuramente uno

Abstract. Halide perovskites are a class of semiconductors which has gained considerable relevance in recent decades due to a wide set of applications ranging from photonics (laser and LED) to sensors (wide spectral range detectors) and energy harvesting (solar cells). This is a consequence of their unique physical properties and for the ease of the material synthesis/growth. Within the framework of a fruitful collaboration between researchers from the Department of Physics and Astronomy and INFN, intense research into the semiconductor synthesis, the investigation of the optical/transport properties and the device development is underway in Florence.

Keywords: semiconductors, photonics, detectors.

dei principali riguarda la capacità di definirne *a priori* le proprietà fisiche (ottiche, elettriche, meccaniche, etc.) per poi procedere alla crescita/sintesi e strutturazione del materiale con un controllo su scala nanometrica. Le raffinate tecniche di crescita epitassiali, in particolare l'epitassia da fascio molecolare (MBE: Molecular Beam Epitaxy), hanno consentito la realizzazione di un ampio spettro di nanostrutture a semiconduttore di altissima qualità per quanto concerne la struttura cristallina con un basso contenuto di difetti strutturali. Questa tecnica consiste nell'evaporazione di atomi/molecole a partire da materiali precursori, in condizioni di ultra-alto vuoto, su di un substrato dove avviene la crescita per sovrapposizione ordinata di singoli strati monocristallini. Tuttavia, questa tipologia di crescita non sempre è possibile, poiché richiede che il substrato e i singoli strati che si vengono a formare abbiano identico reticolo cristallino e medesimo passo reticolare; pertanto, il costo per la produzione dei campioni è elevato e limitato ad alcune tipologie di semiconduttori. Negli ultimi decenni la scienza dei materiali ha affrontato il problema di individuare classi di semiconduttori la cui sintesi/crescita avvenga utilizzando tecniche chimico/fisiche che, pur consentendo la produzione di materiale di elevata qualità cristallina e limitata concentrazione di difetti, condizioni necessarie per garantire l'efficienza dei dispositivi, presentino costi estremamente contenuti. Le perovskiti di [1], semiconduttori del tipo ABX_3 dove A, B sono cationi organici/inorganici e X è un anione alogeno (Cl, Br, I) ben si prestano alla sintesi chimica da soluzione [2] e/o la crescita con tecniche fisiche come lo sputtering [3]. Questa tecnica prevede l'atomizzazione in alto-vuoto di un materiale target attraverso il bombardamento con un plasma di ioni (tipicamente Argon) e il conseguente riar-

Introduction

Several considerable advancements have been made in the field of material science, especially with regard to semiconductors. One of the most significant results concerns the ability to define, *a priori*, the physical properties (optical, electrical, mechanical, etc.) and then to carry out the growth/synthesis and material structuring with nanometric precision. Epitaxial growth, in particular molecular beam epitaxy (MBE), has allowed the realization of a wide set of excellent quality nanostructures with a very low content of lattice defects. This technique consists in the atom/molecule evaporation, in ultra-high vacuum conditions, of the precursor materials onto a substrate where single monocrystal layers form. However, epitaxial growth has a limited range of use, because the same lattice geometry and lattice spacing are required for both the substrate and the monocrystalline layers, making material growth a high costly process and limited to a subset of semiconductors. In recent decades material science has looked for semiconductors that require simpler and cheaper (compared to epitaxial growth) synthesis/growth techniques, while maintaining high crystalline quality and limited defects, as required for the implementation of devices.

Halide perovskites [1] are semiconductors described by the formula ABX_3 , where A, B are organic/inorganic cations and X is a halogen anion (Cl, Br, I); they can be created through chemical synthesis [2] and/or using physical deposition techniques like sputtering [3]. This technique consists of the high-vacuum atomization of a target material bombarded by an ion

rangiamento controllato degli atomi su di un substrato cristallino o amorfo formando così una sovrapposizione di strati policristallini.

Con il termine perovskite, assegnato in onore del mineralogista russo Perovskij, si intendono tutti i cristalli la cui struttura è identica a quella del CaTiO_3 . Una delle caratteristiche delle perovskiti di alogenuri che le rendono estremamente interessanti per applicazioni in ambito optoelettronico e sensoristico (LED, Laser, rivelatori, etc.) [4,5] consiste nella possibilità di controllare e modificare l'energia del band-gap E_g mantenendo invariati gli elementi A e B del composto e sostituendo l'alogeno; in questo modo si può variare E_g coprendo tutto l'intervallo da UV a NIR come illustrato in Fig. 1 nel caso della classe più studiata in cui l'elemento A è lo ione Cs^+ e il B lo ione Pb^{+2} .

È importante sottolineare che con le tecniche sopra menzionate [2,3] è possibile realizzare film nanometrici e nanostrutture di questi semiconduttori scegliendo numerosi substrati sia cristallini che amorfi senza il vincolo fortemente limitante richiesto dall'epitassia da fasci molecolari di un accordo reticolare, sia per quanto concerne la tipologia di reticolo che il passo reticolare, fra il substrato e il film deposto.

Risultati

Per quanto concerne la realizzazione di perovskiti di alogenuri la tecnica inizialmente privilegiata è stata la sintesi chimica a partire da una soluzione che vie-

plasma (typically Argon), and the subsequent controlled deposition of the atoms onto a crystalline or amorphous substrate to form a sequence of polycrystalline layers.

The term perovskite, named after the Russian mineralogist Perovskij, indicates the class of crystals with the same lattice as CaTiO_3 . One of the most interesting properties of halide perovskites, which makes them extremely appealing for optoelectronics and sensing (LEDs, Lasers, detectors, etc.) [4,5] comes from the possibility of tuning the band-gap energy E_g by changing the halogen while keeping the same A, B cations. In this way E_g can cover the whole range from UV to NIR, as shown in Fig. 1, for the most thoroughly investigated perovskites, where A is the Cs^+ ion and B is the Pb^{+2} ion¹.

It is worth mentioning that, using the aforementioned techniques [2,3], it is possible to deposit films of nanometric thickness and nanostructures on top of different substrates (both crystalline and amorphous) with no constraint in terms of lattice matching, as required in molecular beam epitaxy.

Results

The early studies of halide perovskites refer to sample preparation by chemical synthesis; the precursor salts are dissolved in a solvent and the resulting solution is deposited onto a substrate by *spin-coating*, *drop-casting*, *blade coating*, or *ink jet*. In all these techniques, one or more droplets of the solution are deposited onto the substrate and the evaporation of the sol-

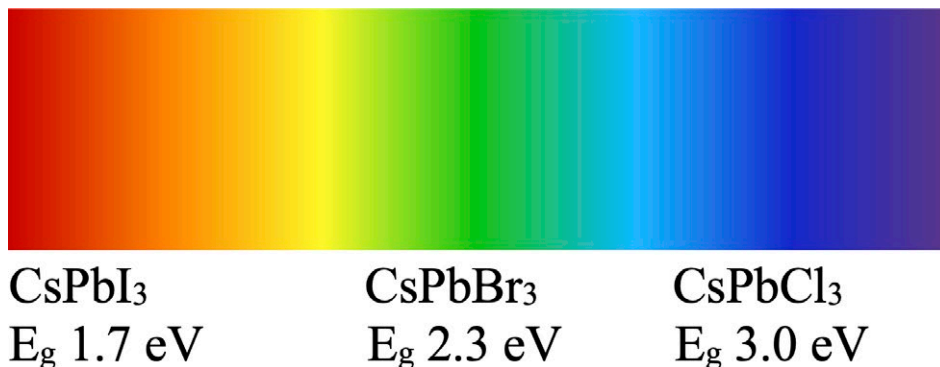


Figura 1. Rappresentazione della variazione di E_g quando si usano ioni alogeni differenti nel composto con Cs e Pb.

Figure 1. Sketch of how E_g changes for different halogen ions in the compound with Cs and Pb.

ne poi deposta su un substrato per *spin-coating*, *drop-casting*, *blade-coating*, *ink jet*. In tutte queste tecniche una o più gocce della soluzione vengono distribuite sul substrato e la successiva evaporazione del solvente comporta la formazione di aggregati policristallini del soluto. Questa è sicuramente la metodologia più semplice e meno costosa per realizzare film policristallini [6]; tuttavia non consente un controllo accurato dello spessore del film deposto e della sua omogeneità e quindi ha un basso grado di scalabilità per la realizzazione di dispositivi. Più di recente si è fatto ricorso a tecniche di deposizione fisica che superano i problemi

vent results in the formation of solute polycrystalline aggregates. This is the simplest and most cost-effective method for the realization of polycrystalline films [6]. It does not, however, allow precise control over material growth in terms of film thickness and uniformity, limiting scalability for device implementation. Recently, physical deposition techniques have been considered for halide perovskite growth. Such techniques overcome the problems encountered with chemical synthesis. Moreover, as the growth is carried out in a vacuum chamber, the incorporation of contaminants (C, O, N), that behave as defects, is significantly reduced. Significant progress in this field has come from the research group at the Department of Physics and Astronomy which, in collaboration with researchers at the Department of Chemistry, has developed a sputtering deposition setup [3,7].

Fig. 2 shows the *magnetron sputtering* system (sputtering where the presence of a magnetic field near the cathode optimizes the atomization process) at the Department of Physics and Astronomy-INFN. This setup is used for halide perovskite film deposition. With this instrumentation the research group in Florence obtained, for the first time, films in thicknesses ranging from a few tens of nanometres up to one micron, with a thickness control of one nanometre and significant homogeneity over an area of several cm^2 . This result cannot be achieved with wet deposition techniques. Magnetron sputtering deposition was also used for optoelectronic applications (laser) [8] and particle detections [9].

sopra citati e inoltre, avvenendo in una camera in vuoto, riducono in modo significativo l'incorporazione involontaria di contaminanti (C, O, N) che agiscono come difetti. In questo ambito si è distinto il gruppo di ricerca del Dipartimento di Fisica e Astronomia che in collaborazione con ricercatori del Dipartimento di Chimica ha messo a punto un sistema di deposizione per sputtering [3,7].

In Fig. 2 si mostra il sistema di *magnetron sputtering* (sputtering in presenza di un campo magnetico nella regione del catodo che ottimizza il processo di atomizzazione) presente al Dipartimento di Fisica e Astronomia – INFN per la realizzazione di film di perovskiti di alogenuri. Con questo apparato sperimentale il gruppo di ricerca fiorentino ha realizzato per la prima volta film di spessore che varia da poche decine di nanometri al micron con un controllo della crescita pari al nanometro e con una elevata omogeneità/planarità del campione su aree di vari cm²: questo risultato non è ottenibile con tecniche di deposizione da soluzione. Inoltre, sono stati realizzati film per applicazioni optoelettroniche (laser) [8] e rivelazione di particelle [9].

La qualità cristallina dei film ottenuti è mostrata in figura (3) dove si riportano tipiche immagini ottenute con un microscopio a scansione di elettroni: si notano la compattezza e l'omogeneità del film (Fig. 3a) anche per quanto concerne il suo spessore (Fig. 3b).

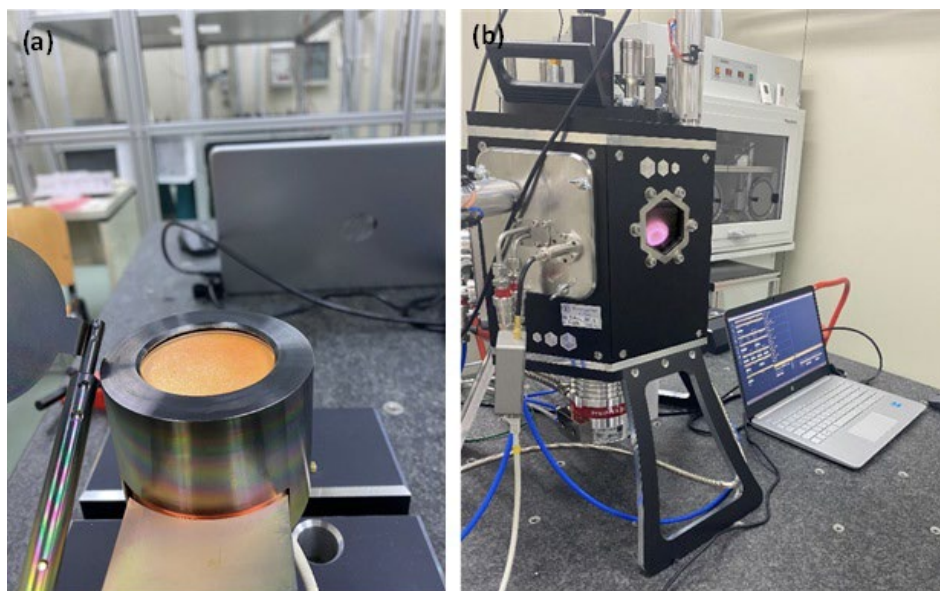


Figura 2. (a) target di CsPbBr_3 che viene poi inserito nell'apparato di figura 2b per la deposizione; (b) Camera per il magnetron-sputtering; in rosa si apprezza il plasma di ioni Ar^+ utilizzati per effettuare la deposizione.

Figure 2. (a) CsPbBr_3 target, to be inserted in chamber of figure 2b; (b) Magnetron sputtering chamber; the pink light is the Ar^+ ions plasma used for the deposition.

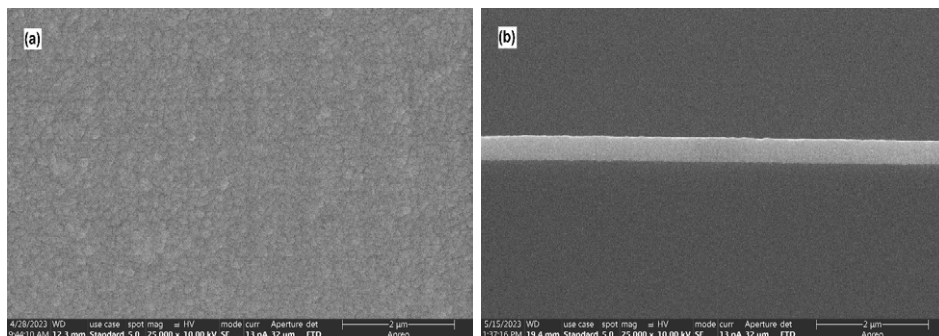


Figura3. Film di CsPbBr_3 con spessore 300 nm (a) immagine ottenuta con un microscopio SEM, (b) Immagine in sezione con un microscopio SEM ad alta risoluzione (da ref. 10).

Figure 3. CsPbBr_3 film, 300 nm thick (a) SEM image, (b) High resolution SEM cross section image (from ref. 10).

In film di CsPbBr_3 di spessori 100, 300, 500 nm depositi su substrati di vetro abbiamo mostrato come sia ottenibile amplificazione dell'emissione spontanea (ASE) a temperatura ambiente, presupposto per la realizzazione di un laser in presenza di una cavità ottica, in una configurazione in cui il guadagno è minimo poiché si utilizza solo lo spessore del film. Questo è un risultato particolarmente significativo se si considera che l'ASE è osservata tipicamente in configurazione di guida d'onda utilizzando pertanto la dimensione longitudinale del film dell'ordine di svariati mm. Un esempio è illustrato nella figura (4) per un film da 100 nm di CsPbBr_3 : il segnale ASE si sovrappone alla banda larga di fotoluminescen-

The crystalline quality of the film is shown in figure (3), which presents typical images obtained by means of a scanning electron microscope. We can see the film's compactness and homogeneity (Fig. 3a) and the uniformity of its thickness (Fig.3b).

We have recently detected amplification of spontaneous emission (ASE) at room temperature in 100-200-300 nm thick films deposited on glass substrates. This result is the prerequisite for lasing action in the presence of an optical cavity. Our experiment showed highly relevant results because we observed the ASE signal using only the film thickness (100-300-500 nm), while common findings report ASE in a wave-guided configuration, using several millimetres of film. An example of the results is shown in Fig. 4 for a 100 nm thick CsPbBr_3 film; the ASE signal is superimposed onto the wide photoluminescence (PL) band (Fig. 4a) and initially shows a superlinear increase, with a deviation from the linear trend, with the excitation laser beam fluence up to a maximum value, and then decreases as a consequence of the saturation of the photoexcited emitters (nanocrystals) as can be seen in the photoluminescence behaviour (Fig.4b).

Currently, our research concerns the deposition of this class of semiconductors on meta-surfaces; i. e. surfaces characterized by a peculiar geometry on a micrometer/sub-micrometer scale, comparable to the radiation wavelength, which can modify the optical response of the semiconductor integrated on top of them. Our goal is to investigate how the different aspects of the free carriers and excitons radiative recombination (lifetime, polarization, directionality, etc.) are modified in presence of the meta-surface [11,12]. These samples are being used to

za (PL) (Fig. 4a) e cresce inizialmente in modo superlineare deviando da un andamento rettilineo al crescere della fluenza del fascio laser di eccitazione fino ad un massimo seguito da una decrescita coerente con una saturazione determinata dal numero di emettitori (nanocristalli) eccitati come mostrato dall'andamento della fotoluminescenza (Fig. 4b).

Le ricerche attualmente in corso riguardano la deposizione di questi semiconduttori su meta-superfici, ovvero superfici caratterizzate da una particolare configurazione geometrica su scala micrometrica/submicrometrica, confrontabile con la lunghezza d'onda della radiazione incidente, che può modificare la risposta ottica del semiconduttore che viene integrato su di esse. L'obiettivo del nostro studio mira ad individuare come le caratteristiche della ricombinazione radiativa (tempo di vita, polarizzazione, direzionalità, etc.) di elettroni/lacune ed eccitoni fotoeccitati del semiconduttore vengano modificate in presenza della meta-superficie [11,12]. Inoltre, questi campioni sono utilizzati per lo studio di processi di fotocatalisi nell'ambito del progetto PRIN HOTMETA (*HOT-carrier METasurfaces for Advanced photonics*).

Parallelamente a questa attività in ambito fotonico è in corso una ricerca su rivelatori [9,13] per applicazioni in ambito medico (dosimetri per radioterapia). Il gruppo di ricerca del Dipartimento di Fisica e Astronomia, associato alle attività INFN della commissione scientifica 5 (CSN5) per la ricerca tecnologica, da anni porta avanti lo sviluppo di dosimetri a perovskite inorganica come dosimetri in radioterapia e proton-terapia, attraverso i progetti ANEMONE - hAdroN bEam MONitoring by pERovskite based detectors (2022-2024) e PROVIDE - PeROVskite DEtectors for innovative strategies in radiation therapy and diagnostics (2025-2027). In particolare, ci si concentra su CsPbBr_3 e CsPbCl_3 in quanto perovskiti

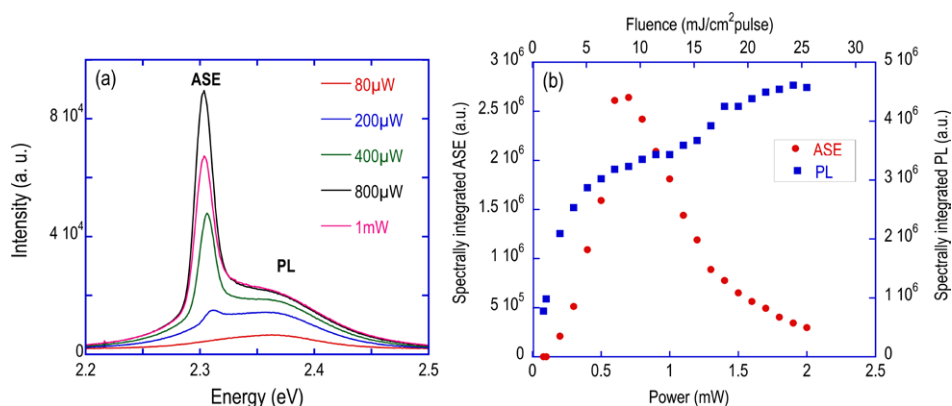


Figura 4. ASE e fotoluminescenza (PL) di un film di CsPbBr_3 di spessore 100 nm dopo l'eccitazione con un laser a 355 nm con impulsi da 6 ns: spettri in funzione della potenza di eccitazione (a), intensità ASE e PL in funzione della potenza /fluente di eccitazione (da ref. 8).

Figure 4. ASE and photoluminescence (PL) of a CsPbBr_3 100 nm thick film excited by a 355 nm laser delivering pulses 6 ns long: spectra as a function of the excitation power (a), ASE and PL intensity as a function of the power/fluence used for excitation (from ref. 8).

inorganiche, caratterizzate da elevati bandgap (per ottenere basse correnti di buio), alto numero atomico medio (quindi elevata attenuazione); bassa energia di prima ionizzazione (elevata sensibilità alla radiazione). Queste caratteristiche permettono di sviluppare rivelatori e dosimetri a film sottile, dell'ordine di 0.1-2 μm , in grado di operare in real-time anche in trasmissione, per valutare la dose direttamente durante la somministrazione al paziente. Inoltre, la possibilità di potere effettuare la deposizione direttamente su substrati flessibili e con elettronica read-out già integrata permette di sviluppare dispositivi conformati spazialmente. A titolo di esempio in Fig. 5a si mostra un dosimetro realizzato con un film di CsPbBr_3 spesso 1 μm depositato mediante magnetron sputtering su substrato flessibile con elettrodi interdigitati di oro. La foto in Fig. 5b mostra il rivelatore in misura sotto un fascio di protoni da 228 MeV presso il centro di protonterapia INFN TIFPA-APSS Trento. In Fig. 5c è riportato il segnale di corrente misurato con un rivelatore a CsPbCl_3 di stessa geometria e contatti, durante la esposizione a fasci di protoni da 198-211-220-228 MeV e corrente di estrazione pari a 10nA [9]. I risultati ottenuti con questi campioni hanno mostrato una buona linearità della risposta in carica durante esposizione per flussi di protoni nel range $4 \times 10^7 - 2 \times 10^9$ p/s [9].

Conclusioni

I principali risultati mostrati relativi all'attività di ricerca presso il Dipartimento di Fisica e Astronomia e la sezione INFN riguardano la sintesi del materiale

investigate photocatalysis within the framework of a project entitled PRIN HOTMETA (*HOT-carrier METasurfaces for Advanced photonics*).

At the same time, research into detectors [9,13] for medical treatments (dosimeters for radiotherapy) is in progress. Researchers at the Department of Physics and Astronomy, working on the ANEMONE - hAdroN bEam MONitoring by pErovskite based detectors (2022-2024) and PROVIDE - PeROVskite DEtectors for innovative strategies in radiation therapy and diagnostics (2025-2027) projects, financed by the INFN 5th scientific commission (CSN5), are creating inorganic halide perovskites dosimeters for application to radiotherapy and proton-therapy. A special focus is on CsPbBr_3 and CsPbCl_3 inorganic perovskites characterized by a high bandgap energy value (allowing for low background current), high average value of the atomic number (high attenuation) and low value of first ionization energy (radiation high sensitivity). These properties allow the development of thin film (0.1-2 μm) detectors and dosimeters, capable of real-time operation also in transmission configuration, for *in-vivo* estimation of the dose delivered during the treatment of the patient. Moreover, the possibility of growing the film on flexible substrates incorporating the read-out electronics allows the development of spatially shaped devices. Fig. 5a, for example, shows a dosimeter based on a 1 μm thick CsPbBr_3 film deposited by magnetron sputtering on a flexible substrate with gold interdigitated electrodes. In Fig. 5b, the detector is shown when exposed to a proton beam of 228 MeV at the INFN proton therapy centre TIFPA-APSS in Trento. In Fig. 5c, the current signal measured by a CsPbCl_3 detector with the same geometry and electrodes is shown when the detector is

e la realizzazione di dispositivi prototipali. Essi indicano da un lato la versatilità delle perovskiti di alogenuri per un ampio spettro di applicazioni e dall'altro lo stato dell'arte nella qualità del materiale semiconduttore realizzato.

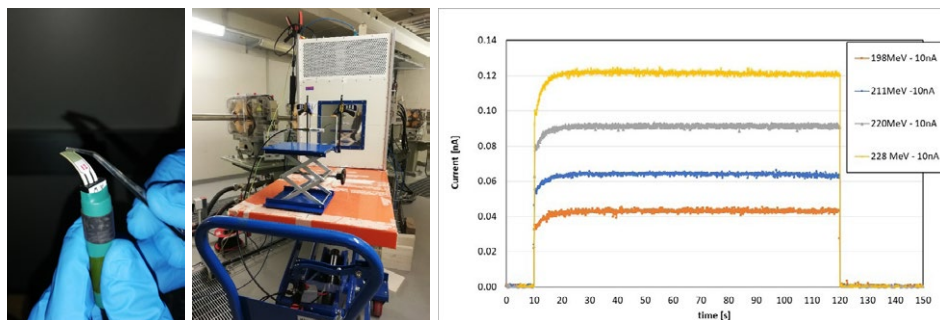


Figura 5. (a) Dosimetro realizzato con un film di CsPbBr_3 spesso $1\mu\text{m}$ depositato mediante RF magnetron sputtering su substrato flessibile con elettrodi interdigitati. (b) Rivelatore di perovskite in misura sotto fascio di protoni presso il centro di protonterapia INFN TIFPA-APSS Trento. (c) Segnale di corrente misurato durante esposizione a fascio di protoni da 198-211-220-228MeV e corrente di estrazione pari a 10nA [9].

Figure 5. (a) Dosimeter realized with a $1\mu\text{m}$ thick CsPbBr_3 film deposited by RF magnetron sputtering on a flexible substrate with interdigitated electrodes. (b) Perovskite detector under irradiation with a proton beam at the INFN protontherapy center TIFPA-APSS in Trento. (c) Current signal measured during irradiation with proton beams of 198-211-220-228 MeV and a 10 nA extraction current [9].

irradiated with proton beams of 198-211-220-228 MeV and a 10 nA extraction current [9]. The results obtained with these samples reveal good linearity in the charge response during irradiation with proton flux within the range 4×10^7 - 2×10^9 p/s [9].

Conclusions

The main results obtained by the researchers at the Department of Physics and Astronomy-INFN concern material synthesis and prototypal device realization. On one hand, such results indicate the high versatility of halide perovskites for a large set of applications and, on the other, the state-of-the-art quality reached in material fabrication.

Notes

1. Quaternary compounds obtained by mixing different halogen ions allow the fine tuning of E_g .

Bibliography:

- [1] A. Vinattieri and G. Giorgi (2021), Halide perovskites for photonics, AIP Perspective.
- [2] L. Protesescu et al. (2015), Nanoletters 15, 3692
- [3] C. Borri et al. (2020), Nanomaterials 10, 60

Note

1. Composti quaternari con mixing degli ioni alogeni consentono un *tuning* accurato del valore di E_g .

Bibliografia

- [1] A. Vinattieri and G.Giorgi (2021), Halide perovskites for photonics, AIP Perspective.
- [2] L. Protesescu et al. (2015), Nanoletters 15, 3692.
- [3] C. Borri et al. (2020), Nanomaterials 10, 60.
- [4] Y. Liu et al. (2025), Adv. Mater. 37, 2415606.
- [5] N. Falsini et al. (2023), Sensors 23, 4930.
- [6] W.A. Dunlap-Shohl, Yuanyuan Zhou, Nitin P. Padture and David B. Mitzi (2019), Chem.Rev. 119, 3193.
- [7] N. Falsini et al. (2021), JEOS 17, 8.
- [8] N. Enea et al. (2025), AIP Advances 15, 025219.
- [9] M. Bruzzi et al. (2023), Front. Phys. 11:1126753.
- [10] N. Enea (2026), UV-NIR Eco-sustainable light sources based on halide perovskites for biomedical applications, PhD Thesis, Dept. Physics-Astronomy, Univ. Florence.
- [11] G. Adamo et al. (2021), Perovskite Metamaterials and Metasurfaces, Chapter 10 in Halide perovskites for photonics, AIP Perspective.
- [12] G. Roini et al. (2023), Applied Physics Letters 122, 241101.
- [13] M. Bruzzi et al. (2022), Z Med Phys 32, 392.

- [4] Y. Liu et al. (2025), Adv. Mater. 37, 2415606
- [5] N. Falsini et al. (2023), Sensors 23, 4930
- [6] W.A. Dunlap-Shohl, Yuanyuan Zhou, Nitin P. Padture and David B. Mitzi (2019), Chem. Rev. 119, 3193
- [7] N. Falsini et al. (2021), JEOS 17, 8
- [8] N. Enea et al. (2025), AIP Advances 15, 025219
- [9] M. Bruzzi et al. (2023), Front. Phys. 11:1126753
- [10] N. Enea (2026), UV-NIR Eco-sustainable light sources based on halide perovskites for biomedical applications, PhD Thesis, Dept. Physics-Astronomy, Univ. Florence
- [11] G. Adamo et al. (2021), Perovskite Metamaterials and Metasurfaces, Chapter 10 in Halide perovskites for photonics, AIP Perspective.
- [12] G. Roini et al. (2023), Applied Physics Letters 122, 241101
- [13] M. Bruzzi et al. (2022), Z Med Phys 32, 392