

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

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

Sensori di l'alogenuro di piombo in metilammonio come rilevatori di raggi X

Relatore:
Prof. Beatrice Fraboni

Presentata da:
Marco Bocconi

Correlatore:
Dott. Andrea Ciavatti

Anno Accademico 2018/2019

Contenuti

Introduzione	2
1. Rilevatori di radiazioni ionizzanti	3
1.1 I raggi X	3
1.2 Rilevatori di raggi X.....	4
1.3 Confronto tra rilevatori	6
2. Rilevatori di perovskite	7
2.1 La Perovskite.....	7
2.2 Fabbricazione.....	9
3. Procedimento e misurazioni	10
3.1 Apparato sperimentale.....	10
3.2 Procedimento	12
4. Procedimento e misurazioni	13
4.1 Premessa.....	13
4.2 Mapi05 (spessore 5 μm)	14
4.3 Mapi06 (spessore 10 μm)	16
4.4 Mapi07 (spessore 15 μm)	18
4.5 Mapi08 (spessore 30 μm)	20
Conclusioni	21
Bibliografia	22

Introduzione

La rivelazione dei raggi X è un utile e potente tecnica, e non solo in fisica: la troviamo in medicina, nell'industria, nei sistemi di sicurezza e di controllo qualità, nel restauro e nell'edilizia e molti altri campi. Tali rivelazioni sono state effettuate per decenni con diversi strumenti basati su una varietà di processi fisici, a seconda della tecnologia disponibili, degli scopi d'utilizzo e delle necessità economiche: dalle prime camere a ionizzazione a gas, basate su modelli già in uso dal XIX secolo, ai rivelatori indiretti basati sugli scintillatori, fino ai più recenti rivelatori allo stato solido, fondati sugli stessi semiconduttori inorganici che sostengono molta della nostra tecnologia moderna. Ma negli ultimi decenni una nuova tecnologia è stata oggetto di ricerca e studio che hanno dimostrato intriganti potenzialità e possibili nuovi usi per futuri rivelatori e non solo: l'elettronica organica. Un materiale in particolare, appartenente alla vasta categoria dei cristalli di perovskite, è stato oggetto di interesse per la sua sempre crescente efficienza e il recente sviluppo di una nuova tecnica di fabbricazione semplice, economica e scalabile a grandi dimensioni. Questo materiale, l'alogenuro di piombo in metilammonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), e i rivelatori di raggi X basati su di esso, sono oggetto di questa tesi.

Nel primo capitolo daremo una breve panoramica sullo stato attuale dei rivelatori allo stato solido, per poi concentrarci nel secondo su rivelatori di perovskite e la loro fabbricazione. Nel terzo capitolo mostreremo gli strumenti usati e i test eseguiti per verificare le prestazioni di questi sensori, i cui risultati saranno rivelati e discussi nel quarto capitolo. Nelle conclusioni infine discuteremo su come i rivelatori studiati comparino con i loro equivalenti tradizionali, e i loro sviluppi futuri.

1. Rilevatori di radiazioni ionizzanti

1.1 I raggi X

Dalla loro scoperta, nel 1895, ad oggi i raggi X hanno trovato molteplici applicazioni, nel campo della medicina, fisica, ingegneria, sicurezza e dell'industria: questa tipologia di radiazione elettromagnetica ionizzante ad alta frequenza (tra i 3×10^{16} e 3×10^{19} Hz) e alta energia (tra 10^2 e 10^5 eV) possiede grandi capacità di penetrazione attraverso la maggior parte dei materiali e la sua interazione con quest'ultimi ha l'effetto di modificarne direzione, fase, energia ed intensità dei fotoni; questi valori possono essere misurati e confrontati con quelli originali del fascio di radiazioni incidenti, permettendo così un'analisi non-distruttiva di soggetti materiali e della loro struttura interna, siano essi corpi umani, container o costruzioni (si veda FIGURA 1 per alcuni esempi).

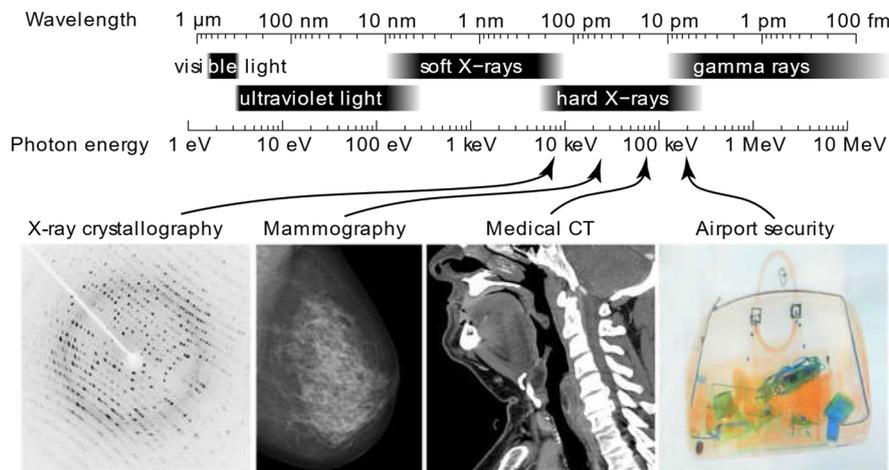


Figura 1 - Tipologie ed usi dei raggi X [1]

Esistono diversi metodi per produrre raggi X in condizioni controllate, ma il principale, almeno in ambito fisico, è tramite tubi catodici: apparecchi al cui interno è generato e mantenuto un vuoto atmosferico e contenente una coppia anodo-catodo, tra i quali viene generata una differenza di potenziale di decine di kV. Riscaldando quindi il catodo tramite il passaggio di una corrente intensa (effetto Joule) questo rilascia elettroni per effetto termoionico, i quali sono accelerati dalla differenza di potenziale verso l'anodo - o bersaglio - contro cui impattano. È questa brusca accelerazione che genera i raggi X, dovuta all'impatto con un metallo pesante (generalmente tungsteno o molibdeno a seconda dell'energia che si vuole dare ai fotoni così prodotti) e la conseguente conversione dell'energia cinetica eccedente delle particelle in radiazione elettromagnetica, un effetto che prende il nome di radiazione di frenamento, o *bremstrahlung* [2].

1.2 Rilevatori di raggi X

La misurazione dei raggi X richiede adeguati rilevatori, che soddisfino certe caratteristiche, dipendenti dallo scopo e circostanza dell'analisi. In campo medico per esempio esiste forte domanda di rilevatori molto sensibili, che permettano così l'esposizione dei pazienti a radiazioni poco intense (frequente uso di tomografia computerizzata, che fa uso oggi di intense radiazioni, è correlata con maggiore rischio di cancro [3]). La ricerca astrofisica invece richiede rilevatori leggeri, meccanicamente flessibili e in grado di coprire una vasta area per uso su satelliti [4].

Molti rilevatori si basano sul principio della conversione della radiazione interagente in un segnale elettrico: ci concentreremo su di essi, ed in particolare sulla sottocategoria dei rilevatori diretti allo stato solido. Il meccanismo più comune per questo processo è un'interazione tra un fotone altamente energetico e un atomo del materiale del sensore, che provoca l'eccitazione dell'atomo e la creazione di coppie elettrone-lacuna. La maggior parte dei moderni rilevatori di radiazioni in uso consiste in apparecchi basati su semiconduttori, in modalità corrente o voltaggio (vedi FIGURA 2):

- In modalità corrente, usata per dosimetri ed esami medici, il flusso fotonico è abbastanza intenso da permettere un buon rapporto segnale/rumore e un alto *frame rate*. Parte dei numerosi fotoni del fascio sono convertiti tramite il processo fotoelettrico in cariche elettriche libere, le quali, sotto l'effetto di una differenza di potenziale, generano una fotocorrente proporzionale all'intensità del fascio fotonico I_0 , secondo la formula $I = I_0 \cdot e^{-\mu\rho l}$, con I intensità dei raggi X trasmessi attraverso il materiale caratterizzato da un coefficiente di attenuazione di μ/ρ , densità ρ e spessore l ; μ è chiamato potere frenante del materiale.
- In modalità voltaggio, usata per conteggio di fotoni, spettroscopia e monitoraggio di reazioni nucleari, l'intensità del fascio fotonico è bassa e i fotoni altamente energetici arrivano uno ad uno nel rivelatore. Ogni fotone genera un certo numero di coppie elettrone-lacuna e il numero delle cariche corrispondenti determina il valore dell'impulso, la cui intensità è quindi proporzionale all'energia del fotone. Facendo un istogramma dell'energia di ogni singolo fotone, eventualmente amplificando il segnale se debole (convertendo le cariche elettriche raccolte in un voltaggio), si ottiene lo spettro energetico della radiazione incidente.

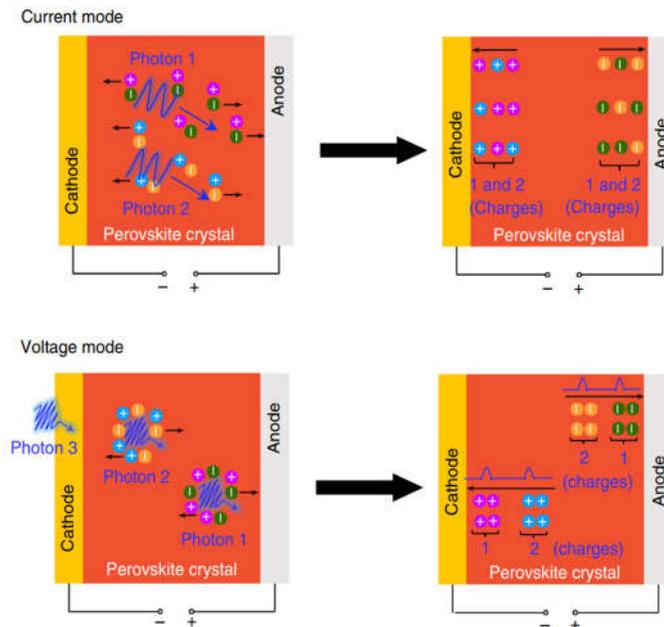


Figura 2 - Modalità corrente e modalità voltaggio per un rivelatore di perovskite cristallina [5].

I più avanzati rivelatori moderni in modalità corrente sono a base di silicio (Si), selenio amorfo (α -Se), ioduro mercurico (HgI_2) e tellurio di zinco e cadmio (CZT), mentre quelli in modalità voltaggio sono in germanio iperpuro (HPGe), bromuro di tallio(I) (TlBr) e tellurio di zinco e cadmio (ZCT). Questi rivelatori funzionano in maniera non dissimile da fotorivelatori, come le celle solari (concettualmente, si tratta sempre di radiazione elettromagnetica, solo di diversa frequenza ed energia), i quali infatti possono essere usati anche essi nella rilevazione di radiazioni ionizzanti tramite un processo di rilevazione indiretta: scintillatori - materiali che emettono luce visibile o ultravioletta quando colpiti da radiazioni ionizzanti - “convertono” la radiazione incidente in un fascio rilevabile dai fotorivelatori. Sistemi di questo tipo usano per lo più derivati del tallio come scintillatori e una varietà di alternative per i fotorivelatori, tra i quali citiamo fotodiodi di silicio amorfo, fototransistor sottili (TFT) e tubi fotomoltiplicatori (PMT).

Fra le caratteristiche più importanti per un rivelatore, e le caratteristiche che andremo a verificare per i sensori di perovskite studiati, ci sono:

- **Sensibilità** - la sensibilità ai raggi X di un sensore allo stato solido si definisce come la carica assorbita per unità di radiazione incidente per unità d’area ed è espressa in $\text{C/m}^2\text{Gy}$ (Coulomb fratto metri quadrati e Grey¹).
- **Tempo di salita** – in elettronica, il tempo di salita o *rise time* è definito comunemente (ma non unicamente) come l’intervallo di tempo tra gli istanti in cui il segnale è al 10% e al 90% della sua ampiezza finale. Nei rivelatori, più è piccola questa grandezza, maggiore è la frequenza massima dei segnali luminosi leggibili dal sensore.
- **Limite di rivelazione** – abbreviato generalmente in **LOD** (Limit Of Detection), è la minima quantità di segnale che può essere individuate, generalmente il valore di segnale pari a 3 volte il valore efficace del rumore del sensore.

¹ Il Gray è l’unità SI di misura dell’energia di radiazione assorbita per unità di massa del materiale ricevente: $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$

1.3 Confronto tra rilevatori

I rilevatori diretti allo stato solido descritti nel paragrafo precedente hanno come caratteristica in comune di essere basati su materiali inorganici, composti chimici non contenenti carbonio: questi infatti sono i materiali storicamente più affermati per la produzione di semiconduttori e, più in generale, di componenti elettroniche. Ma l'interesse per rilevatori organici è cresciuto negli ultimi anni: è un campo di ricerca le cui le possibilità non sono state ancora pienamente esplorate e che hanno già dimostrato intriganti usi presenti e futuri.

I limiti maggiori dei rilevatori tradizionali riguardano infatti la loro natura fisica: sebbene essa garantisca loro le *performance* e la stabilità che li hanno portati all'attuale successo commerciale, c'è un limite fisico sulla loro flessibilità meccanica che ne preclude possibili utilizzi. Per esempio, nel campo della radiografia medica, è stata teorizzata la possibilità di *scan* estremamente localizzati (come una porzione d'osso danneggiato invece che l'intero braccio) per limitare l'esposizione del corpo alle radiazioni e ottenere maggiori risoluzioni, usando non gli attuali schermi piani rigidi ma "tessuti" di sensori che si adattino alle curvature della zona del corpo irradiata [6].

Altri difetti dei rilevatori tradizionali sono l'alto costo, dovuto al prezzo dei materiali (cristalli di CZT costano circa \$3000 al cm³) causato dalla difficoltà e lentezza del processo produttivo (a-Se richiede creazione del vuoto e mantenimento di alte temperature), e la necessità di alti voltaggi per il loro funzionamento, che aumenta sia costi di utilizzo, sia l'applicabilità in dispositivi portatili.

Queste mancanze sono invece i punti di forza dei rilevatori allo stato solido basati su semiconduttori organici: la loro struttura cristallina è più flessibile di quella dei semiconduttori inorganici, i materiali sono abbondanti ed economici, i loro processi produttivi possono essere implementati con l'attrezzatura presente in un laboratorio di chimica, ad un costo limitato, per produrre sensori più sottili e a maggiore area senza ulteriori complicazioni. Il loro punto di debolezza sono le prestazioni, ancora lontane da quelle dei migliori rilevatori tradizionali – sebbene in alcune proprietà, specialmente la sensibilità, alcuni composti organici o ibridi abbiano raggiunto o superato i risultati dei migliori equivalenti inorganici [7] - oltre che la minore stabilità, dovuta alla degradazione del reticolo cristallino organico dovuta all'esposizione a radiazioni ionizzanti.

Tabella 1 - Pro e contro dei rilevatori di radiazioni tradizionali (a-Se, HgI₂, CZT, etc.)

Pro	Contro
Longevi e resistenti all'esposizione atmosferica	Costosi da produrre
Buona risoluzione energetica	Difficili da scalare a dimensioni maggiori
Tecniche di produzione affermate	Meccanicamente rigidi
	Richiedono alti voltaggi

Tabella 2 - Pro e contro di rilevatori di perovskite

Pro	Contro
Economici e semplici da produrre	Stabilità limitata se esposti ad umidità e luce
Meccanicamente flessibili e leggeri	Piombo e altri materiali usati nella produzione presentano rischi ambientali e salutari
Alta sensibilità	

Riassumendo, i semiconduttori inorganici possiedono caratteristiche fisiche migliori per uso come rivelatori, come risoluzione energetica, potere frenante, sensibilità e resistenza alla radiazioni (motivi per cui questi sono il tipo più commercialmente diffuso), mentre semiconduttori organici e ibridi hanno caratteristiche di produzione e usabilità più convenienti, ovvero materiali economici, un più facile processo produttivo, maggiore scalabilità e flessibilità meccanica; i semiconduttori di perovskite, in particolare i **perovskiti di alogenuro di piombo in metilammonio** esaminati in questa sede, occupano un intrigante posizione a cavallo tra i due estremi: comparati in particolare con gli equivalenti inorganici (si vedano TABELLA 1 e 2), sebbene i perovskiti non possano (ancora) competere sul versante della pura efficienza, essi si trovano in una migliore posizione per quanto riguarda la ricchezza di funzionalità.

2. Rilevatori di perovskite

2.1 La Perovskite

Con il termine perovskite² si definiscono una vasta serie di composti chimici, naturali ed artificiali, caratterizzati da una particolare struttura cristallina, identificata per la prima volta nel minerale omonimo, un titanato del calcio (CaTiO_3). Questa struttura, raffigurata in FIGURA 3, è composta da moduli di formula ABX_3 , dove gruppi di 6 atomi X (generalmente di ossigeno) formano un ottaedro attorno agli atomi B (un piccolo catione metallico), i quali formano i vertici di un cubo avente al centro l'atomo A (un grande catione metallico).

² Nominati in onore del Ministro russo e mineralogista, conte Lev Aleksevich von Perovski, dal loro attuale scopritore, il tedesco Gustav Rose.

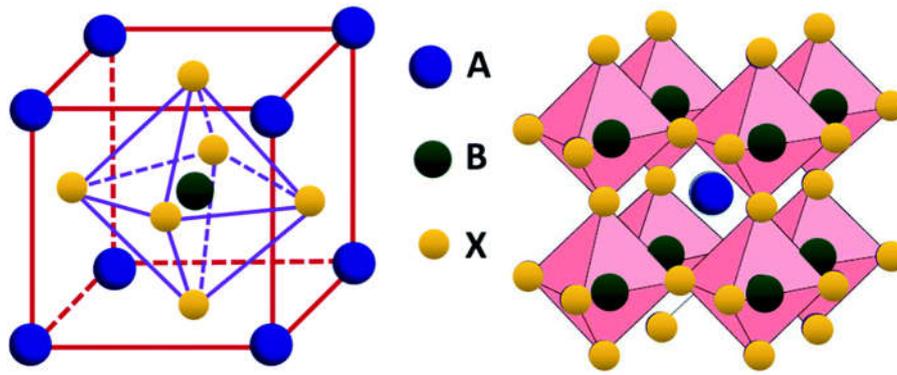


Figura 3 - Strutture della perovskite, in entrambe le possibili rappresentazioni di un suo modulo unitario.

Le proprietà dei composti di perovskite dipendono dagli ioni che formano le strutture: proprietà quali la conducibilità elettrica e il divario (gap) tra banda di conduzione e di valenza possono essere quindi modificate variando la concentrazione o la tipologia degli ioni nella struttura, caratteristica che permette vaste e varie applicazioni per questi composti, dalla produzione di laser all'uso come superconduttori, oltre ad usi in processi di elettrolisi, nel fotovoltaico e nella produzione di LED [8].

Il tipo di perovskite oggetto di questa tesi è un composto ibrido (contenente cioè molecole sia organiche che non), l'**alogenuro di piombo in metilammonio** $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, o più brevemente MaPbI_3 ($\text{Ma} \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3$), illustrato in FIGURA 4: la molecola di metilammonio giace al centro della struttura cubica, mentre il piombo al centro di quella ottaedrica formata da atomi di iodio, nella tipica struttura di perovskite già descritta.

Questo particolare composto è stato oggetto di studio negli ultimi anni come materiale per la costruzione di celle solari, grazie alle sue interessanti caratteristiche fisiche - in particolare l'efficienza della conversione energetica, che ha raggiunto picchi del 22% in laboratorio [9] - e il suo relativamente semplice processo di produzione: tutto ciò lo rende un materiale d'interesse anche come rilevatore di radiazioni ionizzanti. Esaminiamo ora il metodo di produzione che è stato usato per produrre questi particolari campioni di MaPbI_3 in esame in questa tesi.

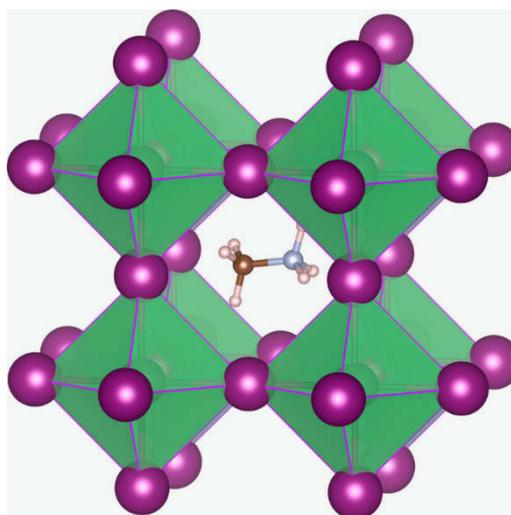


Figura 4 - Struttura del MaPbI_3

2.2 Fabbricazione

La produzione di MaPbI_3 , sebbene più semplice ed economica di quella di semiconduttori inorganici, non è senza difetti: l'uso del piombo, elemento tossico, nel composto crea problemi salutari e ambientali, così come i solventi organici usati solitamente nelle preparazioni [10], i quali soffrono anche del difetto di funzionare solo ad alte temperature, complicando così il processo di produzione. Infine, la microstruttura cristallina creata è estremamente dipendente da come gli ioni costituenti si assemblano durante la cristallizzazione, la quale a sua volta dipende da diversi fattori come solventi e additivi usati, l'energia di superficie, condizioni atmosferiche e ambientali, la temperatura di *annealing* e il tempo totale: in poche parole, molte cose che possono andare storte e modificare sensibilmente le caratteristiche e prestazioni del prodotto finale.

Il metodo usato nella produzione dei campioni studiati [11] mira a risolvere molti di questi problemi: esso avviene a temperatura ambiente e utilizza come solventi acqua e 2-propanolo (un alcool di uso domestico); questo metodo giova anche del beneficio di essere facilmente scalabile, permettendo di determinare le dimensioni delle molecole di perovskite fino a valori nell'ordine dei micrometri e di stampare composto finale tramite un semplice processo di *bar coating* [12].

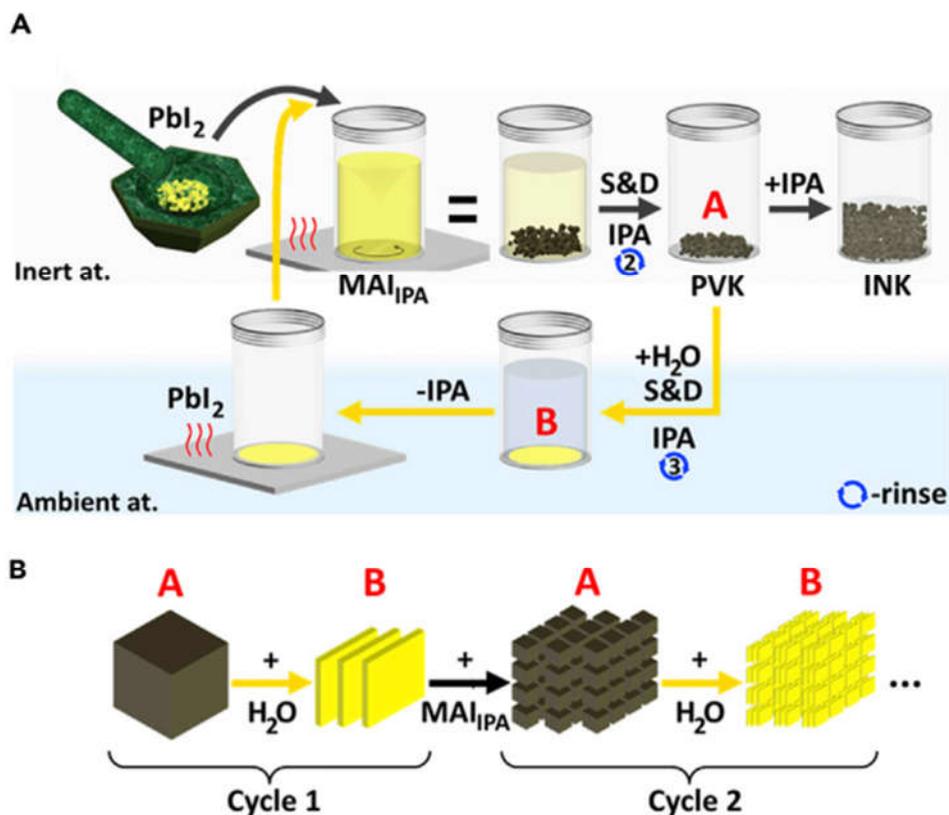


Figura 5 - Schema del processo ciclico di produzione del MaPbI_3 : in (A) il metodo passo a passo, in (B) il suo effetto sulle dimensioni delle particelle di perovskite A e sulle lamine di ioduro di piombo B [11].

In FIGURA 5 vediamo un'illustrazione schematica del procedimento: si parte mescolando una polvere di ioduro di piombo (PbI_2) in una soluzione scaldata di metilammonio e iodio (MAI), ottenendo tramite sedimentazione e decantazione (S&D) e risciacquo con 2-propanolo (IPA) delle particelle isolate di perovskite; quest'ultime vengono quindi dissolte nel secondo solvente, l'acqua,

e precipitate in sottili lastre di PbI_2 , le quali sono isolate tramite un altro processo di sedimentazione e decantazione seguito da risciacquo con il solvente alcolico; infine le lastre di PbI_2 così prodotte possono essere usate come punto di partenza per un altro ciclo.

Nel primo ciclo le particelle di MaPbI_3 ottenute hanno dimensioni caratteristiche di 1-5 μm ; dopo soli 3 cicli queste sono ridotte a meno di 1 μm (vedi FIGURA 5). Il prodotto finale è sospeso in 2-propanolo, ottenendo un “inchiostro” per stampare i rilevatori su un vetrino dotato di elettrodi d’oro interlacciati preparato per lo scopo, operazione effettuabile a temperatura ambiente e nell’atmosfera. Questi sensori stampati possiedono difatti una ottima stabilità per dei sensori di perovskite, non mostrando significative perdite d’efficacia dopo esposizione a condizioni ambientali (22°C e umidità del 70%) dopo essere stati in condizioni di stoccaggio per un mese, e per un ora sotto costante illuminazione.

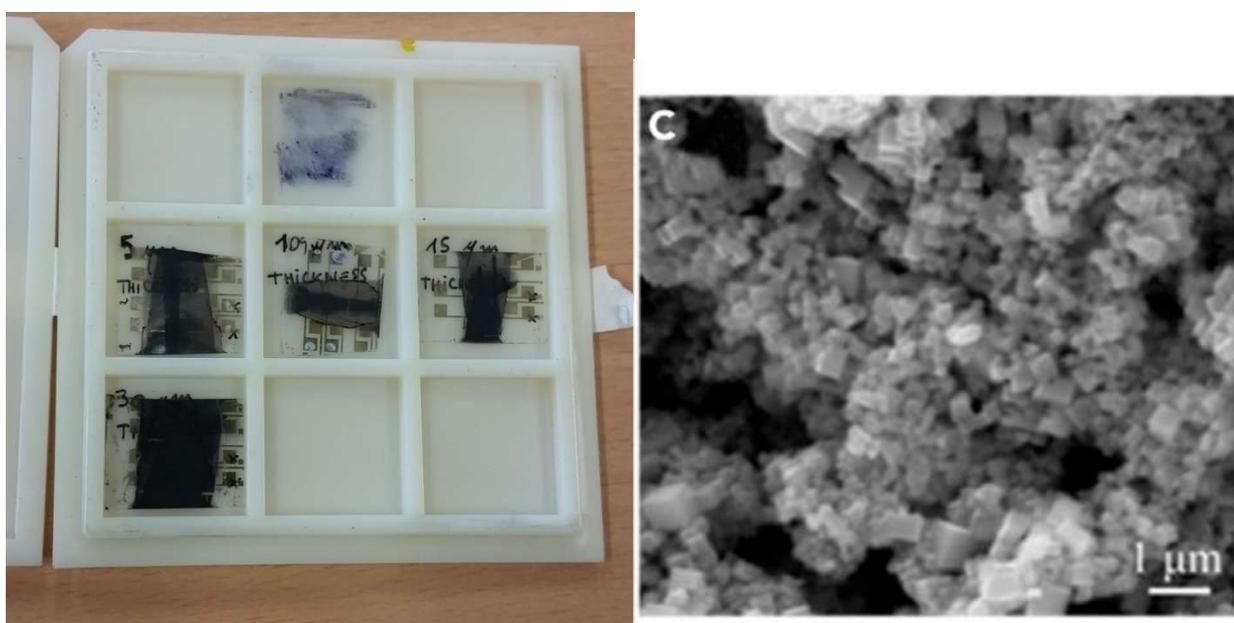


Figura 6 – A sinistra: i campioni di perovskite (ogni vetrino contiene 2 campioni, **a** e **b**): MAPI05 (spessore 5 μm), MAPI06 (10 μm), MAPI07 (15 μm), MAPI08 (30 μm). A destra: layer di MaPbI_3 visto al microscopio [11].

3. Procedimento e Misurazioni

3.1 Apparato sperimentale

I campioni esaminati (FIGURA 6) consistono di fotoconduttori in perovskite su vetri dotati di elettrodi d’oro in una struttura interlacciata, illustrati in FIGURA 7. La perovskite è rivestita da uno strato di PCBM (*Phenyl-C61-butiric acid methyl ester*), un derivato del fullerene, che svolge il duplice ruolo di facilitare la mobilità sia degli elettroni che delle lacune generati, con l’effetto complessivo di migliorare i tempi di risposta del fotoconduttore, rispetto al caso della sola perovskite [11]. Lo spessore del layer di perovskite è l’unica variabile nota che differenzia i campioni.

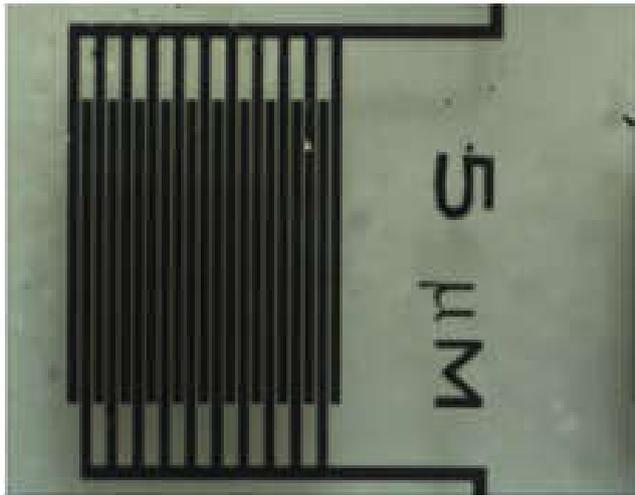


Figura 7 – Struttura del fotorilevatore

Per esaminare un campione, questo è quindi posto all'interno di una gabbia di Faraday – un contenitore metallico che scherma il rumore elettrico ambientale e mantiene il campione al buio, lasciando passare radiazioni solo attraverso una finestra di sottile alluminio allineata con il campione (FIGURA 8). Gli elettrodi sono connessi tramite cavi e pasta argentata alle uscite della camera: ogni substrato in vetro possiede due zone attive identificate con **a** e **b**.



Figura 8 – Camera di misura. A sinistra: interno della camera contenente un campione collegato alle sue uscite. A destra: camera chiusa, con finestra allineata al campione.

L'irradiazione dei campioni è eseguita tramite un tubo a raggi X (il cui funzionamento è stato brevemente descritto nel capitolo 1) PANalytical PW2285/20 con un bersaglio di molibdeno ad una tensione d'accelerazione di 35 kV e corrente variabile tra 5 e 30 mA, posto a una distanza di 29 cm dalla camera di misura, il tutto all'interno all'interno di una camera a vetri piombati: l'intensità delle radiazioni è stata regolata variando la corrente del catodo e tramite l'applicazione di filtri metallici in alluminio, davanti alla finestra della camera. La presa dati (corrente e voltaggio) è stata effettuata con l'ausilio di un Source Meter Keithley 2614B collegato ad un portatile, utilizzando un software di acquisizione creato in Labview.

3.2 Procedimento

In primo luogo, ogni campione viene scaldato per 10 minuti a 80°C, una procedura nota come *annealing*, volta a rimuovere il più possibile l'umidità assorbita: l'umidità è infatti una delle principali cause della degradazione della perovskite, in un fenomeno noto come migrazione ionica [13].

Poi ogni campione è sottoposto ad un test della caratteristica Corrente-Tensione (IV), ovvero la verifica del valore della corrente in funzione del voltaggio, generalmente in un range dei voltaggi di [-5 Volt, +5 Volt], per verificarne il corretto funzionamento come conduttore di corrente; questo test è ripetuto alla fine di tutte le altre misurazioni, così da confrontare i risultati al fine di verificare se e quanto le caratteristiche e il funzionamento del rivelatore siano alterate dall'esposizione prolungata alla radiazione.

La parte principale della procedura sperimentale consiste nel sottoporre i campioni ad irraggiamento intermittente a diversi valori di tensione: per ogni data intensità di corrente nel tubo a raggi X vengono effettuate due prese dati. La prima presa dati, con step di 500ms tra punti di acquisizione, è effettuata accendendo la radiazione ionizzante e poi spegnendola tre volte consecutive ad una polarizzazione costante del rivelatore, o *bias*, pari a -4V in un arco di tempo di 30s, ripetendo quindi questo irraggiamento intermittente aumentando di 1V il bias, fino ad arrivare a 4V (eccetto per il campione MAPI08 da 30 μm , per cui è usato un range di tensione di [-3V, +3V]). La seconda presa dati avviene agli stessi valori di bias, ma spegnendo e riaccendendo la radiazione soltanto una volta e riducendo lo step fra l'acquisizione di due punti consecutivi a 10ms in un intervallo di 10s per bias (aumentando quindi il tasso di acquisizione e ottenendo più punti, più risolti nel tempo). In TABELLA 3 sono riportati tutti i valori di radiazione irradiata su ogni sensore di perovskite, coi valori più bassi ottenuti tramite l'uso di filtri posti tra il sensore e la fonte dei raggi X. La quantità di radiazione irradiata, la *dose rate*, è particolarmente importante ai fini della nostra indagine: essa ci permetterà di calcolare la sensibilità dei fotorilevatori di perovskite, oltre che il LOD (entrambi definiti nel capitolo 1).

Tabella 3 - Combinazioni di corrente-filtri e corrispondente radiazione assorbita (quest'ultima espressa in milliGray al secondo), in ordine cronologico di applicazione ai campioni in ogni sessione.

Corrente del Catodo (mA)	Spessore Filtri di Al (mm)	Dose Rate Incidente (mG/s)
5	-	5.0 \pm 0.05
10	-	10.2 \pm 0.1
15	-	15.3 \pm 0.2
20	-	20.0 \pm 0.2
25	-	25.3 \pm 0.3
30	-	30.0 \pm 0.3
10	1	1.81 \pm 0.02
10	2.2	0.66 \pm 0.01
10	4	0.151 \pm 0.002
10	5	0.088 \pm 0.001
10	7.2	0.035 \pm 0.001

4. Risultati

4.1 Premessa

Per la determinazione dei valori di sensibilità, tempo di salita e LOD (per quest'ultimi due in particolare si veda FIGURA 9) viene eseguita la seguente procedura:

- **Sensibilità** – Considerati i grafici della fotocorrente in funzione del dose rate, la sensibilità è il coefficiente angolare A (slope) del fit lineare

$$I_{photo} = I_0 + Ax$$
- **Tempo di salita (rise time)** – nell'intervallo temporale d'applicazione di un nuovo bias, viene calcolato sulla corrente il fit esponenziale $I = I_0 + Ae^{(t-t_0)/\tau}$, in cui τ è il rise time.
- **Limite di rivelazione (LOD)** – stabilita tramite analisi dei valori di corrente allo stesso bias il *root mean square* del rumore statistico, si prende nuovamente la formula del fit lineare della fotocorrente in funzione del dose rate x :

$$I_{photo} = I_0 + Ax \rightarrow 3rms_{noise} = I_0 + Ax_{LOD} \rightarrow x_{LOD} = \frac{3rms_{noise} - I_0}{A}$$

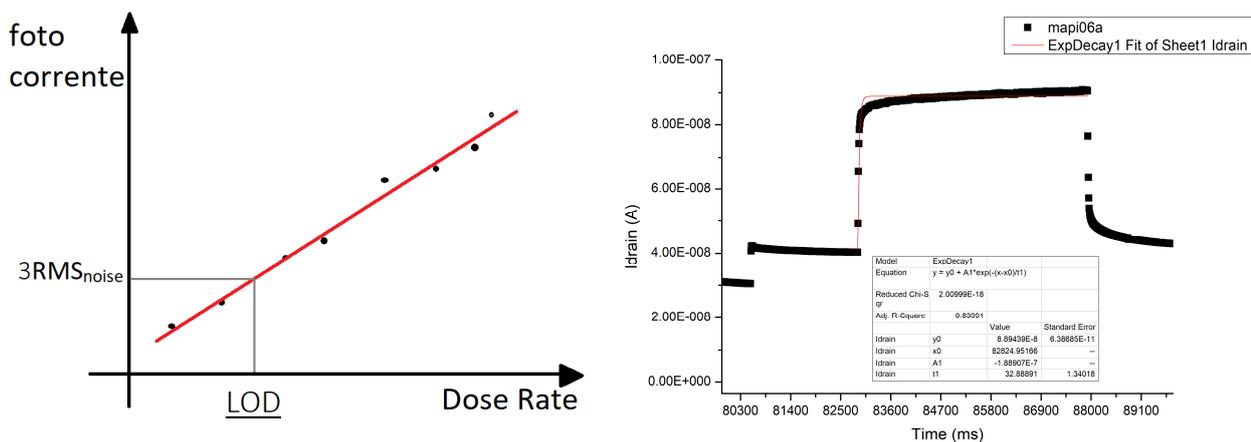


Figura 9 – Illustrazione grafica dei metodi usati per stimare il limite di rivelazione (a sinistra) e il tempo di salita (a destra)

Procediamo quindi ad esaminare ogni singolo campione, commentandone grafici e risultati.

4.2 Mapi05 (spessore 5 μm)

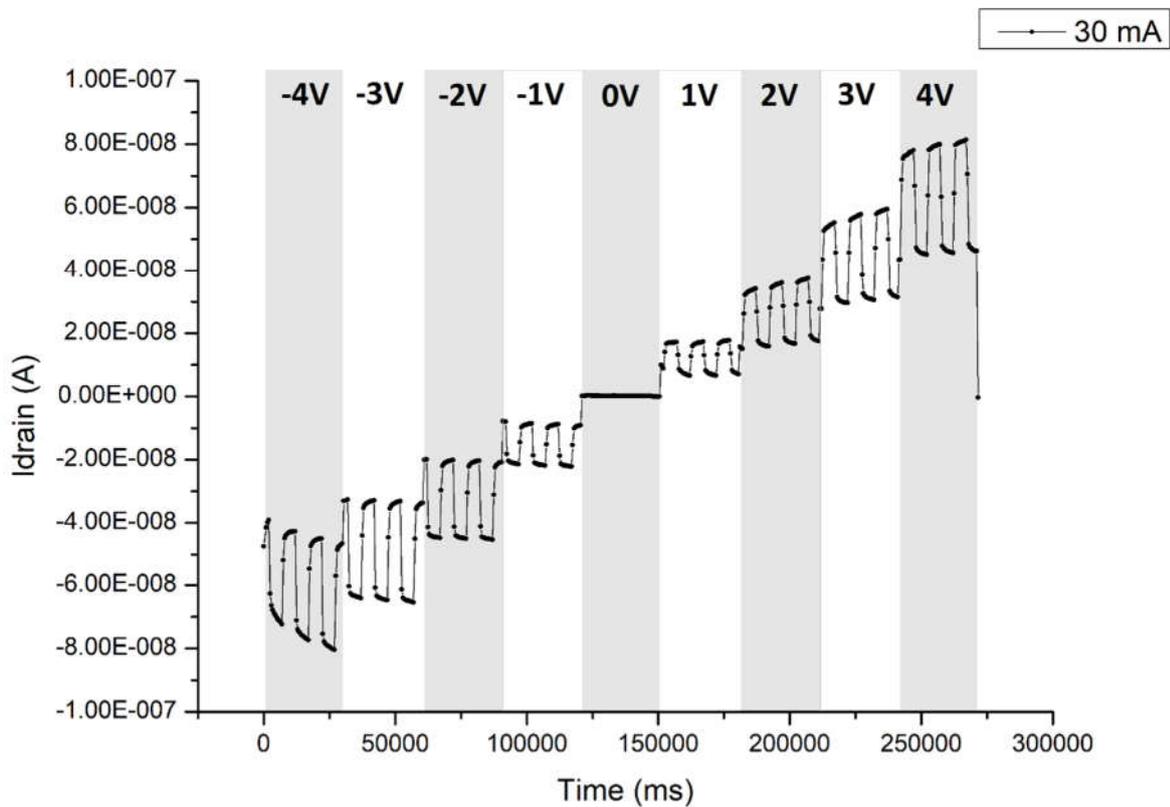


Figura 10 - Caratteristica della corrente in funzione del tempo del campione MAPI05a sotto irraggiamento da raggi X con corrente del catodo a 30 mA, come descritto nel capitolo 3.2

Cominciamo studiando l'esposizione ai raggi X del sensore MAPI05a in FIGURA 10, un ottimo modello dell'andamento generalmente valido anche per le caratteristiche corrente dei campioni successivi. Sono stati evidenziati gli intervalli temporali a diverso bias, all'interno dei quali è evidente l'andamento a gradini causato dall'accensione e spegnimento dei raggi X: la differenza tra questi minimi, corrispondenti alla corrente di buio, e i massimi, corrispondenti alla corrente sotto irraggiamento, è la fotocorrente generata dall'interazione radiazione ionizzante-sensore. Passiamo ora allo studio delle caratteristiche del sensore ricavabili dai dati in questo grafico, concentrandoci in particolare sul MAPI05a (il campione **b** è infatti soffre di problemi nel suo comportamento, prima fra tutte la sua caratteristica Corrente-Tensione).

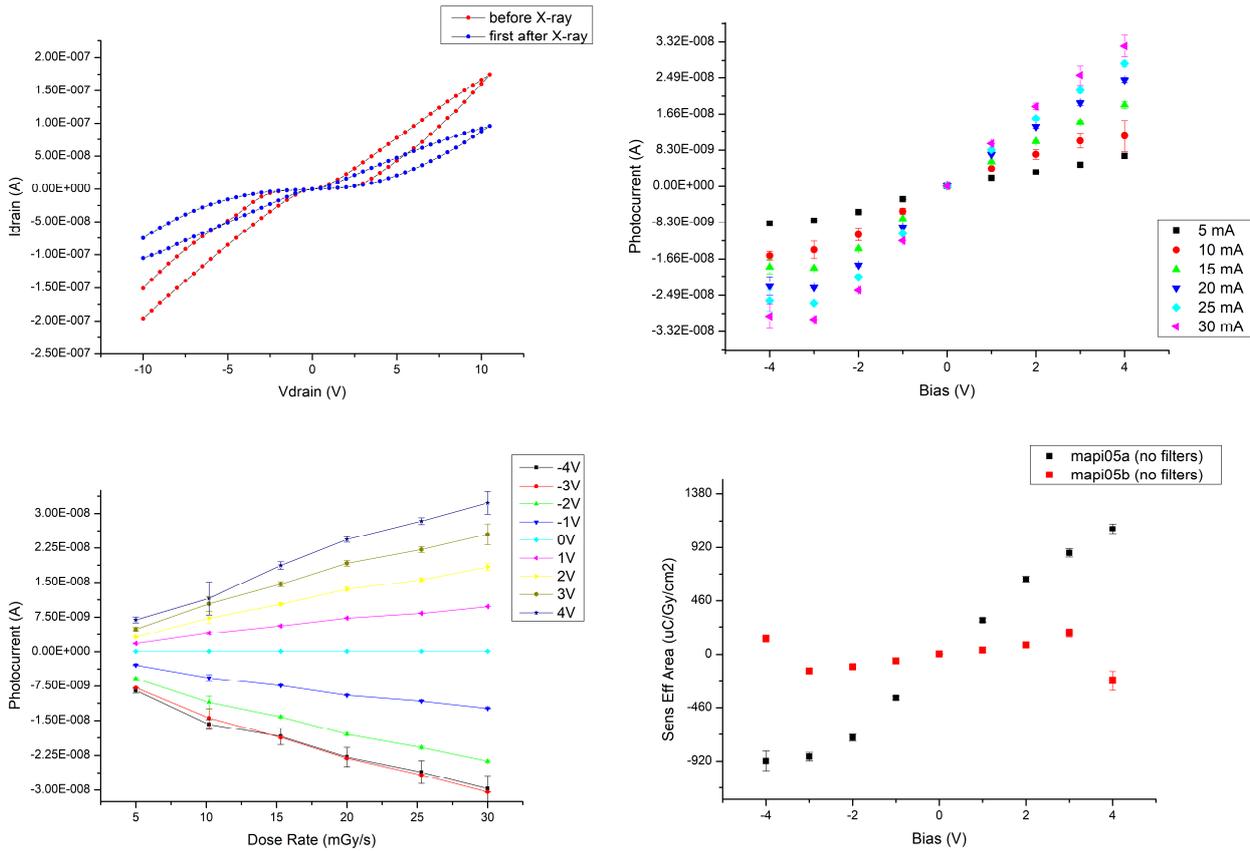


Figura 11 - Grafici del MAPI05a. In ordine, da sinistra a destra, dall'alto in basso: (a) caratteristica Corrente-Tensione (IV), (b) fotocorrente generata in funzione del bias applicato, (c) fotocorrente generata in funzione del dose rate, (d) sensibilità in funzione del bias (con anche i valori del MAPI05b).

Vediamo nel grafico (a) di FIGURA 11 la caratteristica IV del sensore, prima e dopo l'esposizione ai raggi X riportata nel grafico di FIGURA 11, e vi notiamo due comportamenti che si ripeteranno in successivi campioni: in primo luogo il fenomeno di isteresi (causato, probabilmente, dall'umidità rimasta nella perovskite dopo l'*annealing*), ovvero la dipendenza della corrente sia dalla tensione che dal suo valore passato, che causa la mancata sovrapposizione delle due curve di andata e ritorno; in secondo luogo l'effetto che la prolungata esposizione ai raggi X ha sul sensore di perovskite, con un "appiattimento" della curva caratteristica, sintomo di un parziale degrado delle sue capacità conduttive. Nei successivi grafici (b) e (c) osserviamo la fotocorrente generata dal sensore in funzione del bias ad esso applicato e dal dose rate della radiazione assorbita. Si nota il comportamento simmetrico rispetto al bias e l'andamento approssimativamente lineare della corrente generata in funzione del dose rate, conformemente con l'idea che radiazioni più intense generino una corrente proporzionalmente più intensa.

Nel grafico (d) è infine riportata la sensibilità di entrambi i campioni da 5 μm, entrambe approssimativamente lineari rispetto al bias (con l'eccezione dei punti a -4V e 4V del campione b): la possibilità stessa di stimare il valore della sensibilità ci è dato proprio dalla linearità della fotocorrente in funzione del dose rate; se questa viene a mancare, come vedremo, la sensibilità non è calcolabile e il campione non si comporta da rilevatore. Il valore di rise time ottenuto per il campione a è di (37±2)ms e il suo migliore LOD è di (0.19±0.20)mGy/s al bias di -2V, mentre valori di rise time e LOD del campione b sono rispettivamente (2034 ±65)ms e (11.4±1.4) mGy/s per un

bias di -3V, entrambi valori poco affidabili che confermano ulteriormente i sospetti su probabili difetti intrinseci (possibilmente negli elettrodi piuttosto che nel layer di perovskite) di questo particolare campione del fotorilevatore MAPI05.

4.3 Mapi06 (spessore 10 μm)

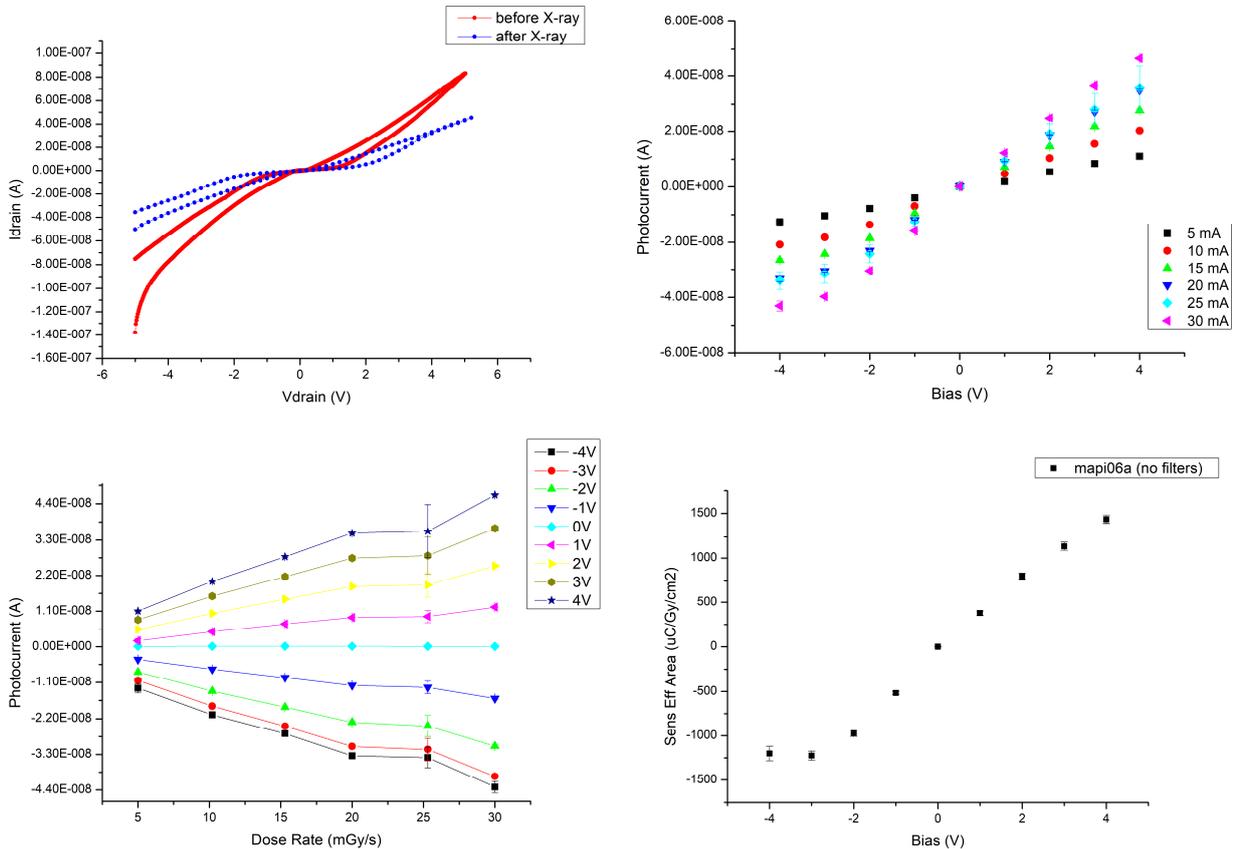


Figura 12 – Grafici del MAPI06a. In ordine, da sinistra a destra, dall’alto in basso: (a) caratteristica Corrente-Tensione (IV), (b) fotocorrente generata in funzione del bias applicato, (c) fotocorrente generata in funzione del dose rate, (d) sensibilità in funzione del bias.

Il rivelatore MAPI06a (FIGURA 12) è un solido campione con risultati accurati e conformi al comportamento ideale, e dimostra migliore sensibilità rispetto ai due esaminati sopra, il migliore LOD di tutti i campioni con $(0.09 \pm 0.01) \text{ mGy/s}$ a -2V e un buon rise time di $(32.9 \pm 1.3) \text{ ms}$. Anche il sensore MAPI06b (FIGURA 13) si dimostra un altro ottimo campione, la cui caratteristica più peculiare sono leggere anomalie intorno al bias di -3V nell’andamento della fotocorrente rispetto al dose rate e nella sensibilità, che è apprezzabilmente maggiore rispetto a quella a -4V. Il suo valore di rise time $(30.7 \pm 1.1) \text{ ms}$ è il più piccolo fra tutti quelli dei sensori studiati e anche il suo LOD è un eccellente $(0.23 \pm 0.02) \text{ mGy/s}$ a -2V.

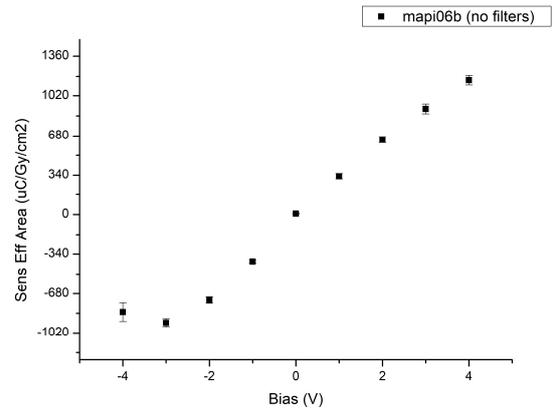
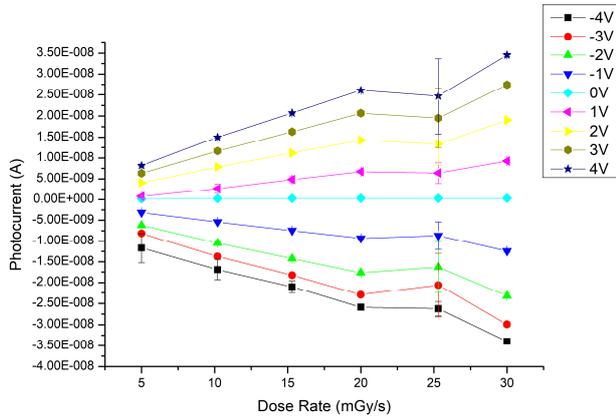
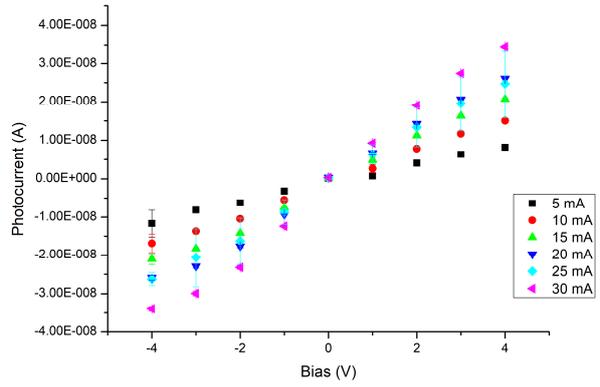
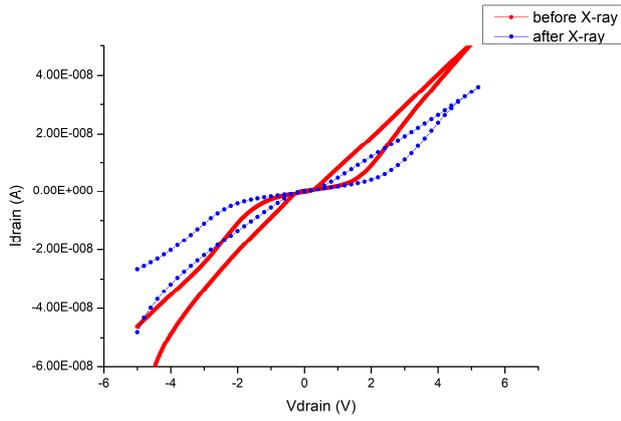


Figura 13 - Grafici del MAPI06b. In ordine, da sinistra a destra, dall'alto in basso: (a) caratteristica Corrente-Tensione (IV), (b) fotocorrente generata in funzione del bias applicato, (c) fotocorrente generata in funzione del dose rate, (d) sensibilità in funzione del bias.

4.4 Mapi07 (spessore 15 μm)

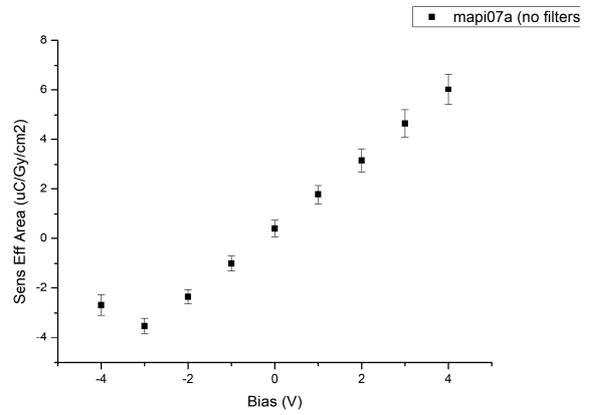
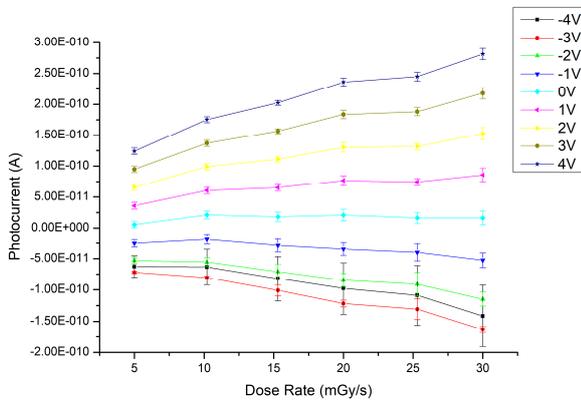
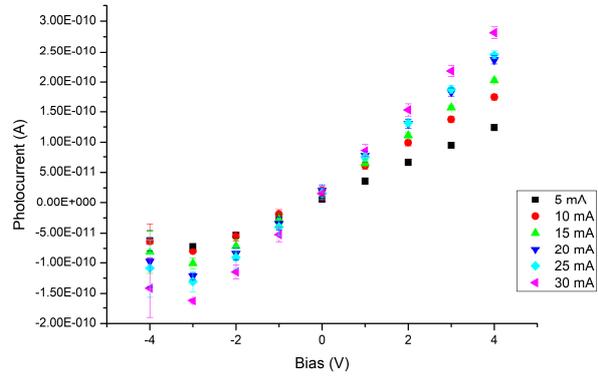
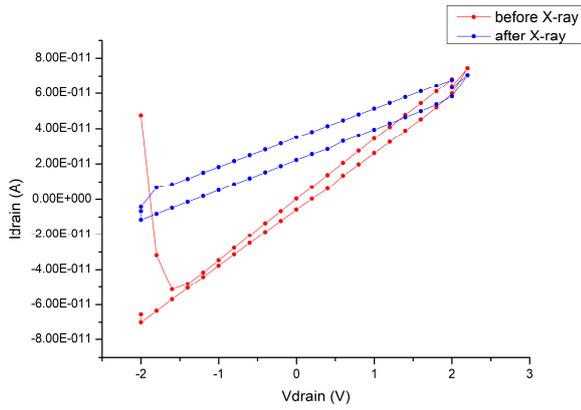


Figura 14 - Grafici del MAPI07a. In ordine, da sinistra a destra, dall'alto in basso: (a) caratteristica Corrente-Tensione (IV), (b) fotocorrente generata in funzione del bias applicato, (c) fotocorrente generata in funzione del dose rate, (d) sensibilità in funzione del bias.

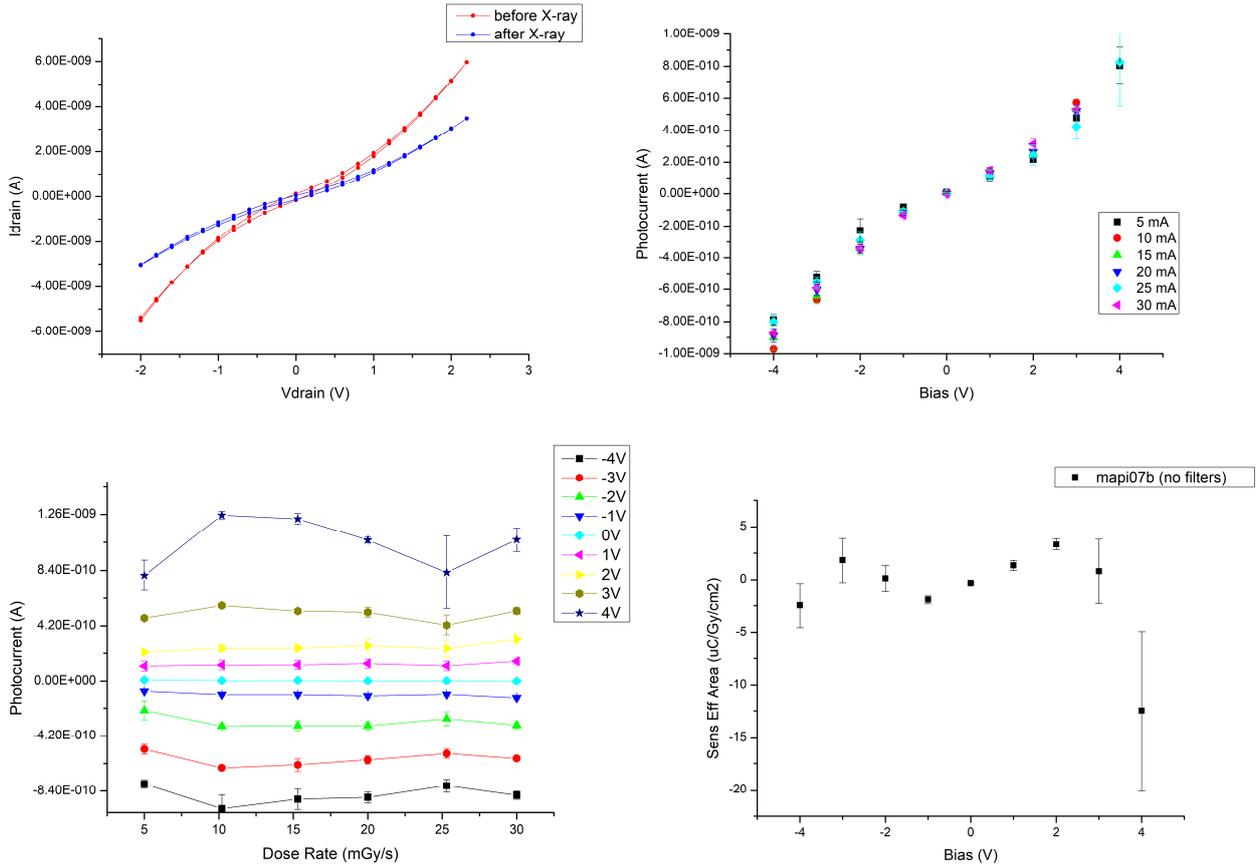


Figura 15 - Grafici del MAPI07b. In ordine, da sinistra a destra, dall'alto in basso: (a) caratteristica Corrente-Tensione (IV), (b) fotocorrente generata in funzione del bias applicato, (c) fotocorrente generata in funzione del dose rate, (d) sensibilità in funzione del bias.

Fra i due sensori da $15\mu\text{m}$ (FIGURA 14 e 15), soffermiamoci prima sul secondo campione. La sua caratteristica IV sembrerebbe a prima vista ottima, con poca isteresi relativa; ma il suo comportamento conduttivo è paradossalmente troppo buono: la corrente di buio domina su quella fotoelettrica, che infatti vediamo nel grafico in funzione del dose rate essere quasi costante, in particolare a bassi valori di voltaggio, e la sua sensibilità è completamente slegata dal valore del bias applicato. Migliori risultati ci dà invece il campione **a**, sebbene presenti piccolissimi valori di sensibilità. Il rise time e il LOD dei sensori sono $(193 \pm 7)\text{ms}$ e $(2.1 \pm 0.2)\text{mGy/s}$ a 4V per il campione **a**, incalcolabile (causa curva non esponenziale della caratteristica corrente rispetto al tempo) e $(20 \pm 2)\text{mGy/s}$ a 2V per il **b**.

4.5 Mapi08 (spessore 30 μm)

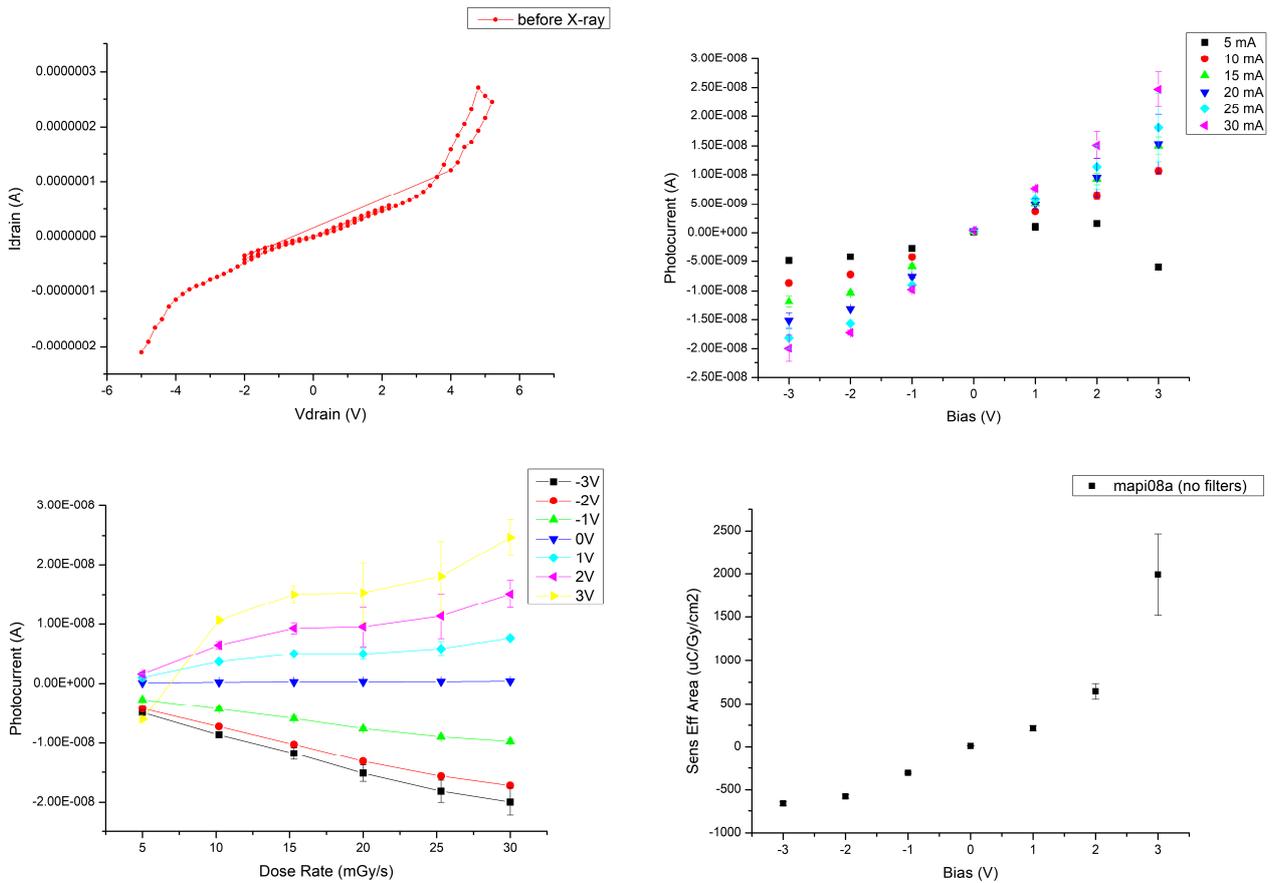


Figura 16 - Grafici del MAPI08b. In ordine, da sinistra a destra, dall'alto in basso: (a) caratteristica Corrente-Tensione (IV) prima dell'esposizione ai raggi X, (b) fotocorrente generata in funzione del bias applicato, (c) fotocorrente generata in funzione del dose rate, (d) sensibilità in funzione del bias.

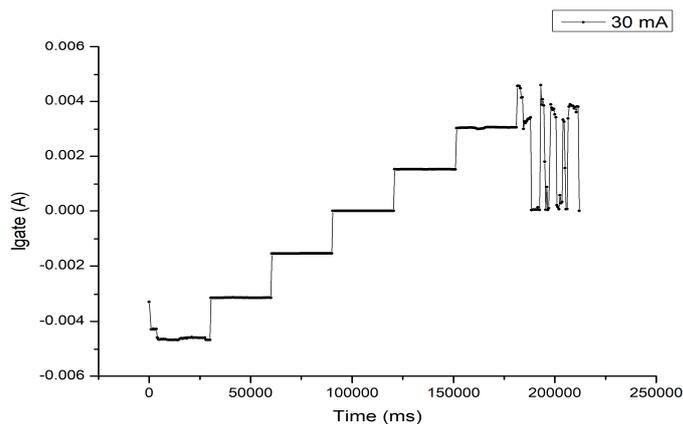


Figura 17 – Grafico della caratteristica della corrente in funzione del tempo del MAPI08b.

Entrambi i campioni da 30 μm presentano problemi, sebbene il secondo piú del primo. Il MAPI08a possiede infatti una caratteristica IV (FIGURA 16a) a dir poco sofferta, che peggiora dopo una prolungata esposizione alle radiazioni ionizzanti (non riportata qui), ma presenta comunque andamenti simili agli altri sensori per la fotocorrente e la sensibilità, eccetto per una curiosamente debole fotocorrente generata a 5 mGy/s per un bias da 3V, e un inusualmente alta sensibilità,

sempre a 3V: entrambi gli effetti ci fanno dubitare del corretto funzionamento del sensore a quel particolare bias, compreso possibilmente il suo altrimenti eccellente LOD a $(0.17 \pm 0.02) \mu\text{Gy/s}$ 3V (ma il secondo miglior valore, $(0.67 \pm 0.07) \mu\text{Gy/s}$ per 2V, è in linea con i migliori LOD degli altri sensori studiati).

Per quanto riguarda il MAPI08b, esso è chiaramente il peggiore dei campioni esaminati in questo lavoro: il suo comportamento sotto irraggiamento, riportato in FIGURA 17, mostra la mancanza di risposta del sensore al variare della radiazione incidente e un catastrofico fallimento con l'applicazione del bias da 3V. Non è stato possibile calcolare sensibilità, rise time o LOD.

Conclusioni

In TABELLA 4 riportiamo i valori trovati di sensibilità e LOD dei nostri migliori campioni, comparati con alcuni dei più comuni rilevatori di radiazioni allo stato solido basati su semiconduttori: vediamo che la sensibilità dei sensori di perovskite è molto alta rispetto alla maggior parte della "concorrenza", e il limite di rivelazione è quantomeno paragonabile. Più discutibile i risultati dei tempi di salita, riportati in TABELLA 5: anche escludendo i due campioni non funzionanti, solo tre campioni presentano nell'ordine delle decine di millisecondi, con gli altri aventi tempi significativamente più lunghi.

Tabella 4 - Principali sensori inorganici comparati con i migliori campioni studiati (i valori dei primi vengono da Wei & Huang, Table 1 [2])

	Sensibilità ($\mu\text{C}/\text{Gy} \times \text{cm}^2$)	Limit of Detection ($\mu\text{Gy/s}$)
Si	8	<8300
a-Se	20	5.5
Hgl ₂	1600	10
CZT	318	50
Mapi05a (5 μm)	1100	190
Mapi06a (10 μm)	1500	90
Mapi08a (30 μm)	1500-2500	170

Tabella 5 – Tempi di salita dei campioni

Campioni	Rise Time (ms)
Mapi05a	37±2
Mapi05b	2034±65
Mapi06a	32.9±1.3
Mapi06b	30.7±1.1
Mapi07a	193±7
Mapi07b	-
Mapi08a	1336 ±75
Mapi08b	-

In conclusione, questo lavoro ha confermato ulteriormente la bontà dei rilevatori di perovskite come promettente alternativa nel campo della rivelazione dei raggi X: le caratteristiche tecniche che abbiamo esaminato sono buone e le potenzialità di utilizzo basate sulla loro flessibilità ed economicità rimangono intriganti. Allo stato attuale, il più grande limite rimane però l'instabilità di questi sensori: è significativo che degli otto campioni totali esaminati, la metà di essi ha presentato qualche tipo di criticità dovuta, probabilmente, alla loro degradazione o a qualche difetto di fabbricazione. Ma anche questi problemi potranno essere risolti in futuro, perfezionando tramite prova ed errore le tecniche di produzione o studiando tipi di perovskite o ibridi inorganici-perovskiti diversi.

Bibliografia

- [1] Wikipedia – X-ray: <https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray>
- [2] R. Jenkins, R. Manne, R. Robin, C. Senemaud – Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis - VIII. Nomenclature system for X-ray spectroscopy (Recommendations 1991): <https://www.degruyter.com/view/j/pac.1991.63.issue-5/pac199163050735/pac199163050735.xml>
- [3] Ilaria Cardinaletti & al. - Organic and perovskite solar cells for space applications: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024818301272#ab0015>
- [4] Lin, E. C. Radiation risk from medical imaging. Mayo Clin. Proc. 85, 1142–1146 (2010): <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0025619611603698>
- [5] Haotong Wei & Jinsong Huang - Halide lead perovskites for ionizing radiation detection: <https://www.nature.com/articles/s41467-019-08981-w>
- [6] Hardeep Singh Gill, Bassem Elshahat, Akshay Kokil, Lian Li, Ravi Mosurkal, Piotr Zygmanski, Erno Sajo, Jayant Kumar - Flexible perovskite based X-ray detectors for dose monitoring in medical imaging applications: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352451018300088>
- [7] Laura Basiricò, Satyaprasad P. Senanayak, Andrea Ciavatti, Mojtaba Abdi-Jalebi, Beatrice Fraboni, Henning Sirringhaus - Detection of X-Rays by Solution-Processed Cesium-Containing Mixed Triple Cation Perovskite Thin Films: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.201902346>
- [8] Miloš Petrović, Vijila Chellappan, Seeram Ramakrishna - Perovskites: Solar cells & engineering applications – materials and device developments: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0038092X15005277>
- [9] National Renewable Energy Laboratory, grafico dell'efficienza di diversi tipi di celle solari: <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/pv-efficiency-chart.20190103.pdf>
- [10] Kira L. Gardner, Jeffrey G. Tait, Tamara Merckx, Weiming Qiu, Ulrich W. Paetzold, Lucinda Kootstra, Manoj Jaysankar, Robert Gehlhaar, David Cheyng, Paul Heremans, Jef Poortmans - Nonhazardous Solvent Systems for Processing Perovskite Photovoltaics: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/aenm.201600386>
- [11] Vijay Venugopalan, Roberto Sorrentino, Peter Topolovsek, ..., Giorgio Ferrari, Annamaria Petrozza, Mario Caironi - High-Detectivity Perovskite Light Detectors Printed in Air from Benign Solvents: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2451929419300312>
- [12] Example of Bar Coating in Action (video): <https://www.youtube.com/watch?v= T62godjWWI>
- [13] Philip Calado, Andrew M. Telford, Daniel Bryant, Xiaoe Li, Jenny Nelson, Brian C. O'Regan, Piers R. F. Barnes - Evidence for ion migration in hybrid perovskite solar cells with minimal hysteresis: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1606/1606.00818.pdf>