

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

RIVELATORI DIRETTI DI RAGGI X BASATI SU FILM SOTTILI DI [AgSePh]_∞

Relatore:

Prof.ssa Beatrice Fraboni

Presentata da:

Alessandro Galeazzi

Correlatore:

Dr.ssa Laura Basiricò

Dr.ssa Ilaria Fratelli

Abstract

Negli ultimi anni, la ricerca di nuovi materiali semiconduttori capaci di essere utilizzati nel campo della rivelazione di radiazione ionizzante ha portato allo sviluppo di rivelatori a film sottili di perovskiti, materiali organici ed ibridi. Proprio quest'ultima tipologia di materiale verrà indagata in questa tesi e, in particolare, verranno riportate le caratterizzazioni di rivelatori di Raggi X basati su film sottili di AgSePh. Verranno discusse diverse proprietà di questi dispositivi quali la resistenza alla radiazione, allo stress meccanico e la *Limit of detection*, sulla base delle quali verrà poi valutata la possibilità di impiego dei campioni analizzati.

Indice

1. Capitolo 1: Rivelatori di radiazioni ionizzanti basati su film di AgSePh

- 1.1. Rivelatori di radiazioni ionizzanti
 - 1.1.1. Rivelatori diretti di raggi X: stato dell'arte
 - 1.1.2. Figure di merito
- 1.2. AgSePh
 - 1.2.1. Sintesi e metodi di crescita
 - 1.2.2. Proprietà ottiche e di trasporto

2. Capitolo 2: Materiali e Metodi

- 2.1. Dispositivi testati
- 2.2. Caratterizzazione elettrica
- 2.3. Rivelazione di raggi X
- 2.4. Misure di flessibilità
- 2.5. Misure di Radiation Hardness

3. Capitolo 3: Risultati e discussione

- 3.1. Caratterizzazione elettrica
- 3.2. Caratterizzazione del rivelatore di raggi X e calcolo della *sensitivity*
- 3.3. Flessibilità meccanica
- 3.4. Radiation Hardness

4. Conclusione

5. Appendici

6. Bibliografia

Introduzione

Negli ultimi anni, la comunità scientifica si è occupata in maniera crescente di indagare nuovi materiali utilizzabili nel campo della rivelazione di radiazioni ionizzanti. Infatti, in relazione allo sviluppo di vari settori della medicina (diagnostica per immagini, radioterapia, radioprotezione) e dell'industria, questi rivelatori devono soddisfare emergenti e specifiche proprietà, quali la possibilità di fabbricare questi dispositivi utilizzando tecniche a basso costo e facilmente scalabili su larga area e su substrati flessibili, la capacità di funzionare a bassi voltaggi e di sopportare l'assorbimento di alte dosi di radiazione (definite in funzione del campo di applicazione) senza subire degrado. Accanto a nuovi semiconduttori inorganici (e.g. perovskiti) e organici, si sono sviluppati anche i cosiddetti materiali "ibridi", ovvero costituiti da una combinazione di molecole organiche ed elementi non organici, come nel caso di $[AgSePh]_{\infty}$. Questo materiale, infatti, è stato impiegato, e già riportato in letteratura, come strato attivo in rivelatori flessibili di luce visibile e ultravioletta, dimostrandosi capace di offrire ottime prestazioni anche dopo essere stato sottoposto a piegamento. In questa sede, si è provveduto a verificare le proprietà di questo materiale come rivelatore di raggi X, caratterizzando elettricamente alcuni dispositivi a film sottile e valutandone la risposta dopo aver subito sollecitazioni di diverso tipo. Da queste emerge un certo degrado sotto sforzo meccanico, ma un'ottima resistenza alla radiazione.

Il primo capitolo discute il tema della rivelazione di radiazione ionizzante a livello di meccanismi di rivelazione e di dispositivi, con uno sguardo più approfondito sullo stato dell'arte alla luce dei più recenti traguardi raggiunti con materiali organici/ibridi e perovskiti, per poi analizzare le figure di merito più importanti di un rivelatore di raggi X. Infine, viene descritto il materiale utilizzato in questa sede, con un approfondimento sulla sua deposizione in forma di film sottile e sulle sue proprietà ottiche e di trasporto.

Nel secondo capitolo vengono mostrate le matrici e le strutture con cui sono realizzati i dispositivi studiati. In seguito, vengono descritti i metodi utilizzati per le misure di resistenza meccanica e alla radiazione, così come gli strumenti utilizzati, con un focus sul tubo radiogeno e i suoi principi di funzionamento.

Nel terzo capitolo vengono mostrati e discussi i risultati sperimentali ottenuti, a partire dai valori di resistività e dalle *sensitivity* dei dispositivi fino ai risultati delle misure di flessibilità meccanica e agli esiti del test di *Radiation Hardness*. Infine, viene calcolata e riportata la *Limit of Detection* di questa classe di rivelatori.

Nelle conclusioni vengono riassunti i principali risultati e vengono discusse le proprietà di rivelazione di radiazione ionizzante mostrate da questa innovativa classe di dispositivi a film sottile.

CAPITOLO 1: Rivelatori di radiazioni ionizzanti basati su film di AgSePh

1.1. Rivelatori di radiazioni ionizzanti

I rivelatori di radiazioni ionizzanti sono dispositivi in grado di fornire un segnale elettrico quando investiti da tale tipo di onde elettromagnetiche. In questa tesi, in particolare, si è studiata la rivelazione dei raggi X (radiazioni costituite da fotoni aventi energie comprese tra i 100 eV e 1 MeV) da parte di rivelatori diretti basati su AgSePh.

Lo studio della rivelazione delle radiazioni ionizzanti, ed in particolare dei raggi X, riveste storicamente grande importanza nella fisica e trova applicazione in campi anche molto diversi tra loro: dalla medicina (principalmente nella diagnostica¹ e nella radioterapia) fino all'industria, alla ricerca e, in tempi più recenti, nell'ambito della radioprotezione, anche in applicazioni spaziali. Questa grande varietà di usi e ambiti applicativi ha portato allo sviluppo di diversi dispositivi e all'utilizzo di molti materiali in grado di adattarsi alle specifiche necessità come il funzionamento a bassa potenza, la flessibilità meccanica (per applicazioni mediche) e la capacità di assorbire grandi dosi di radiazioni mantenendo le proprie proprietà immutate (in ambiti industriali o di radioprotezione²).

In generale, le radiazioni ionizzanti possono essere rivelate attraverso due distinti tipi di dispositivi. I rivelatori indiretti trasformano la radiazione ionizzante incidente in fotoni visibili (scintillatori) che vengono successivamente convertiti in un segnale elettrico (fotorivelatori). I rivelatori diretti invece emettono direttamente tale segnale elettrico, attraverso la generazione di portatori di carica a seguito dell'assorbimento dei fotoni ad alta energia: questi ultimi dispositivi saranno oggetto di approfondimento delle successive sezioni.

Il modo attraverso il quale i raggi X interagiscono con la materia e vengono pertanto rivelati dipende dall'energia della radiazione incidente e dal materiale colpito. Tale interazione avviene principalmente grazie a tre fenomeni: effetto fotoelettrico, *scattering* di Compton e produzione di coppie elettrone-positrone. Il primo fenomeno è legato all'assorbimento dell'energia di un fotone incidente da parte del materiale, che provoca l'espulsione di un elettrone da una delle *shell*, il quale viene rimpiazzato a cascata da altri elettroni provenienti da livelli energetici più esterni, dando luogo a uno spettro di emissione. Lo *scattering* di Compton, invece, è un fenomeno legato all'impatto di un fotone incidente contro un elettrone considerato fermo, che dà come conseguenza una deflessione dei due corpi dopo l'urto (come si può vedere nello schema presentato in Fig.1.1). Infine, la produzione di coppia è un fenomeno tipico delle alte energie che può avvenire quando l'energia di un fotone incidente supera il doppio dell'energia a riposo di un elettrone (è frequente soprattutto per i raggi gamma, più energetici dei raggi X). Se tale condizione è soddisfatta, il fotone avrà una probabilità non nulla di scomparire dando origine ad una coppia composta da un elettrone e da un positrone.

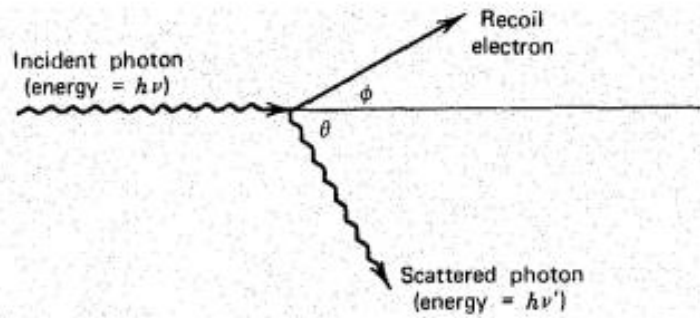


Fig. 1.1: Schema rappresentante l'urto di un fotone contro un elettrone a riposo, che dà luogo ad effetto Compton².

In Fig. 1.2 si può vedere in che misura il processo dominante dipende dal numero atomico del materiale investito dai raggi X e dall'energia di questi.

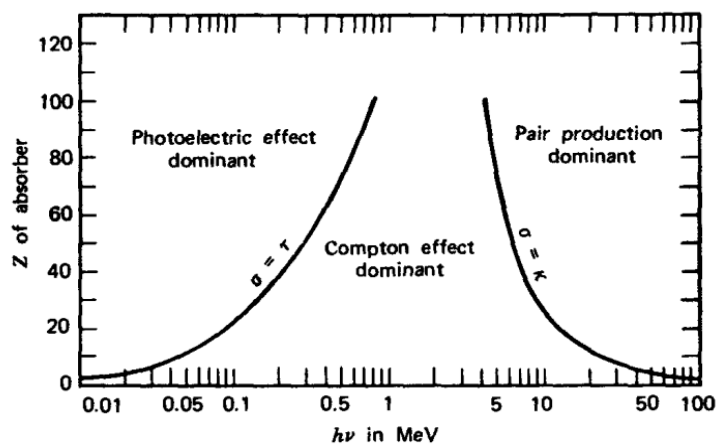


Fig. 1.2: Grafico dei processi dominanti nell'interazione tra raggi X e materia². Sulle ascisse si trova la scala delle energie, mentre sulle ordinate il numero atomico del materiale assorbente.

1.1.1. Rivelatori diretti di raggi X: stato dell'arte

Nell'ultimo decennio, l'utilizzo dei rivelatori di radiazione ionizzante ha subito una forte crescita e diversificazione, tanto in modalità e applicazioni quanto nei metodi di produzione dei materiali attivi impiegati. I rivelatori diretti costituiti da materiali semiconduttori inorganici, a partire dal silicio e germanio fino ai composti più recenti quali tellururo di cadmio (CdTe) o tellururo di cadmio-zinco (CZT), hanno dimostrato un'ottima capacità di rivelazione grazie ad elevati numeri atomici. Tuttavia, l'attenzione della ricerca si è rivolta anche ad altri tipi di materiali che consentano di ottenere dispositivi in grado di rispondere ad emergenti richieste come per esempio la flessibilità meccanica, la capacità di ricoprire superfici estese e curve, la possibilità di essere realizzati attraverso tecniche di deposizione a basso costo³).

Tra le soluzioni studiate negli anni più recenti spiccano i semiconduttori organici/ibridi e le perovskiti, i quali hanno dimostrato eccellenti prestazioni come mostrato in Fig. 1.3⁴. Da questo grafico, infatti, è possibile vedere che negli ultimi anni, i risultati ottenuti con queste classi di rivelatori superano quelli ottenuti con i semiconduttori inorganici convenzionali utilizzati per lo sviluppo di rivelatori per radiazione ionizzante a larga area (a-Se, poly-CZT).

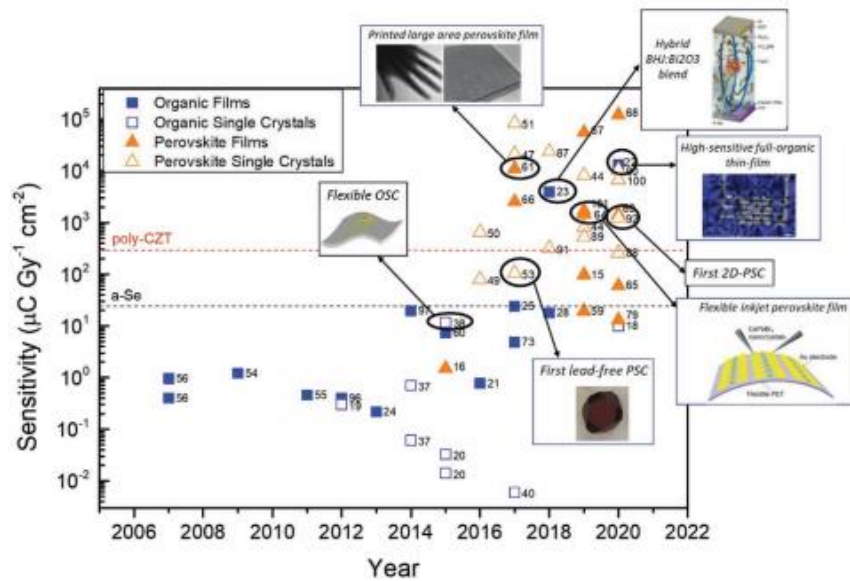


Fig. 1.3: Cronologia dello sviluppo di rivelatori di perovskite e organici/ibridi⁴. Tale sviluppo è qui indicato valutando l'aumento, in tali dispositivi, della sensibilità, una delle più importanti figure di merito dei rivelatori di radiazione ionizzante.

Queste due nuove tipologie di semiconduttori hanno proprietà differenti: le perovskiti sono eccellenti quando impiegate come fotorivelatori⁵ o nelle celle solari, grazie alla loro grande mobilità elettrica e ad un ottimo assorbimento della radiazione dovuto ai loro elevati numeri atomici⁶; i semiconduttori organici possono facilmente essere depositati da soluzione impiegando tecniche di stampa a basso costo e bassa temperatura e inoltre, la loro struttura molecolare può facilmente essere modificata attraverso processi chimici al fine di modificarne le proprietà ottiche e di trasporto⁴. Inoltre, la mancanza di specie chimiche tossiche per l'uomo e l'ambiente (presenti invece nelle perovskiti, comportando un limite di uso) rende questa classe di semiconduttori ecocompatibile ed estremamente adatta ad applicazioni in campo medico o biologico, grazie alla loro densità tessuto-equivalente, non presente nel caso dei corrispettivi dispositivi inorganici che, per tali utilizzi, necessitano di calibrazione e fattori correttivi^{7, 8}. Accanto a questi importanti vantaggi, il principale difetto dei materiali organici risulta essere il basso numero atomico, che comporta un coefficiente di assorbimento della radiazione non elevato che può essere parzialmente migliorato attraverso nanostrutture ad alto Z o inserendo direttamente atomi ad alto Z nelle molecole organiche⁹.

In generale, i dispositivi rivelatori costituiti da materiali organici o da perovskiti possono presentare tre diverse architetture: fotoconduttori, fotodiodi e fototransistor¹⁰. I primi due sono dispositivi bipolari, ovvero costituiti da due terminali, mentre i fototransistor ne hanno tre, denominati *drain*, *source* e *gate*.

Nel caso dei dispositivi a due terminali, l'architettura può essere sia verticale, con il materiale assorbente collocato tra i due elettrodi, sia planare, ovvero con il materiale assorbente direttamente esposto alle radiazioni e racchiuso lateralmente tra gli elettrodi (Fig. 1.4).

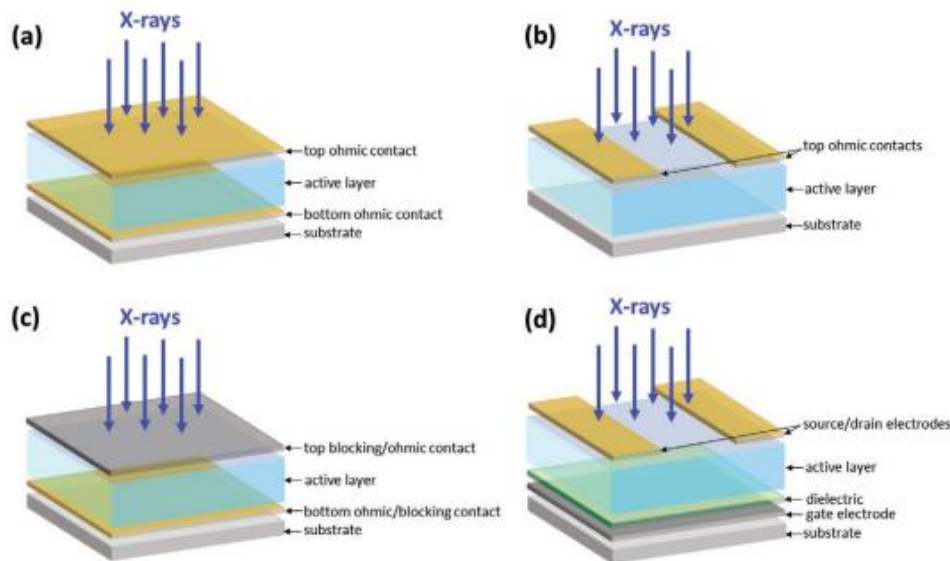


Fig. 1.4: Architetture dei detector per la rivelazione di raggi X^4 . a) Esempio di fotoconduttore con architettura verticale. b) Fotoconduttore con architettura planare. c) Fotodiode con architettura verticale. d) Esempio di fototransistor. Si notino i tre terminali del dispositivo.

Tra le architetture prese in esame, risultano particolarmente interessanti i fototransistor, nei quali, come in un classico transistor a effetto di campo, il canale attraverso cui scorre la corrente è posto tra i due terminali denominati *source* e *drain*, dove la densità dei portatori di carica (elettroni o lacune, a seconda del materiale e della polarizzazione) dipende dalla polarizzazione del materiale dielettrico ottenuta applicando una tensione al *gate*. L'assorbimento di radiazione elettromagnetica ionizzante aumenta la presenza di portatori di carica e, quindi, la corrente, mediante la creazione di coppie elettroni-lacuna^{11, 12}. Attraverso l'elettrodo di gate è possibile modulare anche la fotocorrente indotta dalla radiazione¹³.

1.1.2. Figure di merito

Un rivelatore può essere descritto da vari parametri, alcuni legati al materiale assorbente, altri legati alle proprietà del dispositivo. Tra le più importanti figure di merito rientrano la *sensitivity*, la *corrente di buio*, il *limit of detection* e il *time response*. Di seguito, se ne fornisce una descrizione⁴:

- La **corrente di buio** (I_{dark}) rappresenta la corrente che scorre nel dispositivo in assenza di radiazione assorbita dal materiale. Un buon rivelatore dovrebbe avere un valore il più basso possibile di corrente di buio, poiché se eccessivamente alta, non consente al dispositivo di rilevare segnali piccoli. La fluttuazione della corrente di buio rappresenta inoltre la principale fonte di rumore di fondo dei dispositivi e trova il suo contributo principale nella presenza di difetti nel materiale. La corrente di buio dipende dal campo elettrico applicato in condizioni di lavoro; pertanto, è bene utilizzare materiali fortemente resistivi nei casi in cui si lavori con polarizzazioni elevate, al fine di mantenere la corrente di buio bassa. Un valore accettabile di questa figura di merito non è universalmente determinabile, poiché dipende fortemente dal campo di impiego del dispositivo: si usano dosi molto ridotte per monitoraggi ambientali o per la diagnostica, mentre le radiazioni sono ben più alte nel caso di impianti nucleari o nella radioterapia, dove quindi un rumore di fondo alto non rappresenta un problema.
- Il **Limit of detection** è definito come il più piccolo segnale che può essere identificato in modo affidabile. Stabilire questo valore per un dato dispositivo riveste una grande importanza, poiché definisce il panorama delle possibili applicazioni. Tuttavia, la sua valutazione è spesso difficoltosa a causa delle molteplici definizioni che possono portare a risultati anche molto diversi. La definizione più comune viene dalla descrizione IUPAC¹⁴: in un sensore elettronico, il *Limit of detection* è definito come la minima radiazione che fornisce un rapporto segnale-rumore (SNR) pari a 3. Questa figura di merito dipende significativamente dalla grandezza del segnale fornito (ovvero, la *sensitivity*) e dal rumore di fondo del dispositivo (principalmente, la corrente di buio), come accennato precedentemente.
- Il **response time** è la figura di merito che quantifica la velocità di risposta di un rivelatore, uno dei parametri più importanti per applicazioni mediche, nelle quali si cerca di minimizzare l'esposizione di un paziente alla radiazione ionizzante. Da un punto di vista operativo, si usano soprattutto il tempo di salita e il tempo di caduta, definiti rispettivamente come il tempo richiesto dal segnale per passare dal 10% della sua ampiezza finale fino al 90% della stessa e come il tempo necessario al segnale per tornare al livello iniziale di corrente di buio dopo aver spento la radiazione. Quest'ultima quantità risulta importante quando il sistema è soggetto a più impulsi successivi, poiché deve essere tenuta in considerazione per avere una misurazione affidabile. Approfondendo il caso di un dispositivo soggetto a vari impulsi ripetuti, diventa importante anche la *frequenza di taglio*, ovvero la massima frequenza di raggi X alla quale l'ampiezza del segnale si riduce a -3dB rispetto alla risposta allo stato stazionario.

- La *sensitivity* ai raggi X (S) è definita come la carica Q raccolta per unità di esposizione a radiazione X e unità di area A di radiazione incidente (Eq. 1):

$$S = \frac{Q}{XA} \quad [1]$$

Questa figura di merito descrive l'abilità di un rivelatore di rispondere ad una data quantità di radiazione.

Da un punto di vista teorico, la *sensitivity* è determinata attraverso tre quantità, che descrivono i tre passaggi fondamentali che avvengono in questi dispositivi nel processo di rivelazione. Il primo termine, il quale descrive la frazione di radiazione incidente che viene assorbita dal dispositivo, prende il nome di *efficienza quantica* η_x (o *attenuated fraction*), descritta dall'Eq. 2:

$$\eta_x = 1 - e^{-\mu t} \quad [2]$$

Dove μ rappresenta il coefficiente di attenuazione lineare e t è lo spessore dello strato attivo, entrambi riferiti al materiale utilizzato.

Dopo aver assorbito la radiazione, si ha poi la creazione di cariche a partire dai fotoni assorbiti. Il numero di coppie elettrone – lacuna create per ogni fotone assorbito si ottiene dividendo l'energia media assorbita (E , dipendente dalla mobilità del materiale) divisa per l'energia di creazione di coppia elettrone – lacuna (W_{\pm} , la quale nei semiconduttori vale 3 volte il proprio *energy gap*), caratteristica del materiale (Eq. 3):

$$\eta_m = \frac{E(\mu_{en}/\mu)}{W_{\pm}} \quad [3]$$

Infine, si ha il trasporto e la raccolta negli elettrodi della carica prodotta, la cui efficienza è nel complesso descritta da un coefficiente η_{CC} noto come *efficienza di collezionamento della carica*, dipendente dal prodotto mobilità – tempo di vita, dal campo elettrico esterno e dalle caratteristiche geometriche del rivelatore.

Pertanto, il massimo valore di *sensitivity* di un dato materiale è dato dal prodotto

$$S = S_0 \eta_x \eta_m \eta_{CC} \quad [4]$$

dove il primo termine è una costante legata all'energia dei raggi X incidenti. Come si può notare, i parametri del dispositivo che influenzano il valore teorico di questa figura di merito sono molteplici e coinvolgono di fatto ogni parte del rivelatore⁴.

Da un punto di vista sperimentale/operativo, la *sensitivity* è la derivata del segnale di fotocorrente rispetto al *dose rate* incidente (DR, definito come la quantità di energia incidente su un'unità di massa e nell'unità di tempo), calcolabile secondo l'Eq. 5:

$$S = \frac{1}{A} \frac{\partial(I_{x\text{-ray}} - I_{\text{dark}})}{\partial DR} \quad [5]$$

Dove I_{dark} è la corrente di buio, $I_{x\text{-ray}}$ la corrente sotto irradiazione e DR è il *dose rate*. Un esempio di *sensitivity* calcolata “operativamente” è mostrato in Fig. 1.5, nel caso di un rivelatore a singolo cristallo organico¹⁵. Quando la fotocorrente generata è linearmente proporzionale al *dose rate* di radiazione, la *sensitivity* può essere estratta dalla pendenza della retta di fit, come riportato nel grafico in Fig. 1.5 (destra).

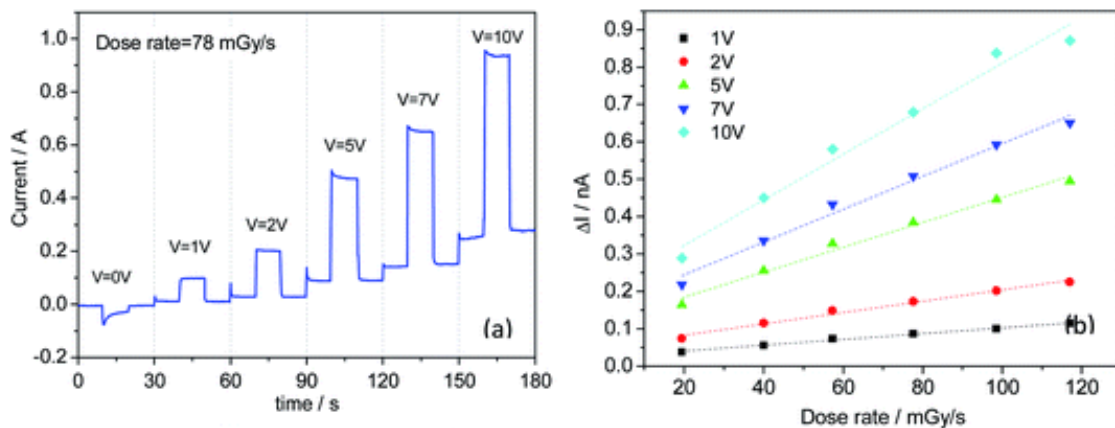


Fig. 1.5: esempio di calcolo della *sensitivity* a partire da misure sperimentali¹⁵. A sinistra, si può notare l'andamento della fotocorrente a diverse polarizzazioni con un dose rate fissato, a partire dai quali viene prodotto il grafico di destra. Attraverso il fit lineare sui dati di quest'ultimo grafico si ottiene la *sensitivity* come pendenza della retta di regressione lineare.

- Per **Radiation Hardness** si intende la capacità di un rivelatore di assorbire grandi quantità di radiazioni senza che questo comporti un degrado del dispositivo a causa dei danni nel materiale.

Il grado di tolleranza dei dispositivi viene testato a seconda dell'ambito applicativo, in quanto le dosi di radiazione variano notevolmente a seconda dei casi. In generale, le dosi maggiori sono utilizzate negli impianti nucleari o nella radioprotezione, soprattutto in ottica di future applicazioni spaziali, dove i dispositivi devono tollerare centinaia di Gy. Un esempio di valutazione della *Radiation Hardness* è presentato in Fig. 1.6, nel caso di un transistor organico a effetto di campo (OFET). La valutazione di questa figura di merito è svolta stabilendo una *routine* di misura irraggiando in modo periodico il rivelatore con alte dosi di radiazione e monitorandone i parametri che ne caratterizzano il funzionamento.

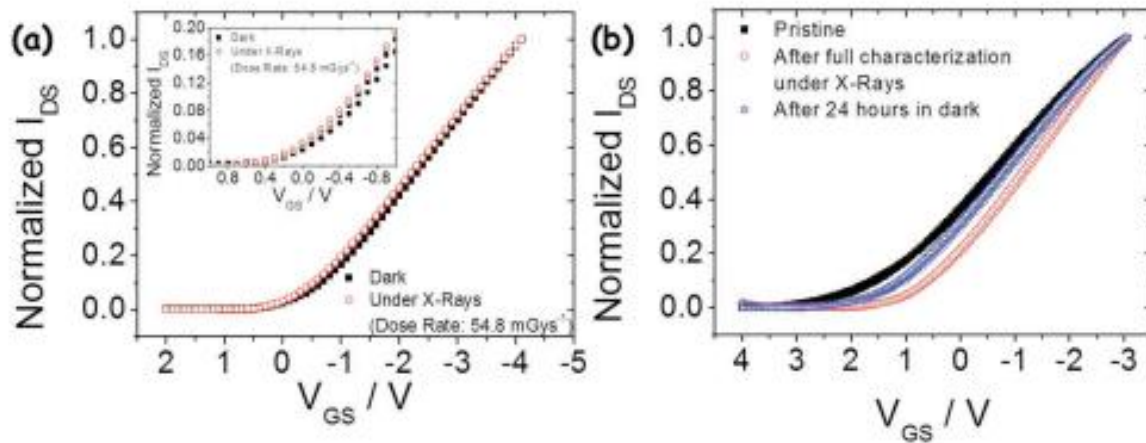


Fig.1.6: Radiation Hardness per un Transistor Organico a Effetto di Campo¹². Nel grafico di sinistra, la corrente drain-source rimane pressoché identica con o senza radiazioni, mentre nel grafico di destra si mostra come, a seguito di circa 160 Gy, si possa notare degrado soprattutto in termini di aumento della tensione di soglia. Dopo 24 ore di buio, il dispositivo recupera buona parte del degrado, che risulta essere pertanto transitorio.

1.2. AgSePh

$[AgSePh]_{\infty}$ (*Silver benzeneselenolate*) è un composto ibrido metallico-organico, strutturato come un cristallo stratificato dove i piani inorganici sono uniti in direzione verticale da legami non covalenti. La cella elementare del materiale è costituita da un gruppo fenile (Ph) legato ad argento e selenio, e forma una struttura in cui gli strati organici e inorganici (Ag e Se) si alternano (Fig. 1.7).

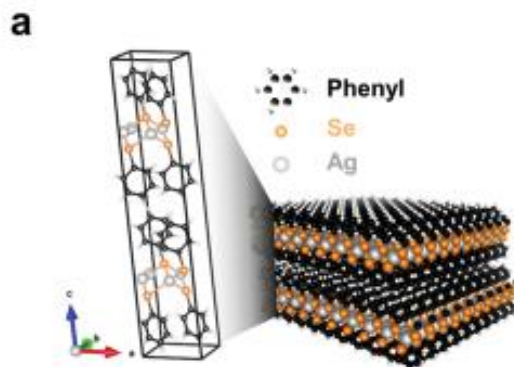


Fig. 1.7: struttura cristallina di $AgSePh$ ¹⁶. Il cristallo ha uno sviluppo posto in direzione verticale, con piani organici e inorganici alternati.

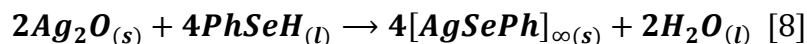
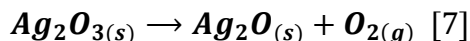
Grazie a questa struttura planare, è possibile sintetizzare film sottili utilizzabili come rivelatori di radiazione, nei modi che verranno presentati nelle prossime sezioni.

1.2.1. Sintesi e metodi di crescita

Il procedimento usato per sintetizzare film di $[AgSePh]_{\infty}$ in modo controllato è basato sulla reazione di ioni di argento con *benzeneselenol* organico, secondo la seguente equazione chimica (Eq. 6):



L'ossido di argento è una miscela di Ag_2O e Ag_2O_3 in rapporto 1:1, pertanto può risultare utile decomporre l'Eq. 6 nelle Eqq. 7 e 8, dove si mostra come Ag_2O_3 subisce una decomposizione termica ad alta temperatura in Ag_2O , che reagisce con $AgSeH$ per dare $[AgSePh]_{\infty}$:



Attraverso il passaggio attraverso l'Eq. 7, i parametri che governano l'Eq. 8 e attraverso i quali si può controllare la reazione si riducono a:

- Spessore del deposito di argento
- Entità dell'ossidazione dell'argento
- Temperatura alla quale avviene la reazione
- Durata della reazione

L'ossido di argento si può ottenere attraverso ossidazione in atmosfera di plasma di O₂ di uno strato di argento depositato per evaporazione termica. Usando poi tale ossido come substrato, all'interno di una fiala si inietta *benzenselecol* liquido, e dopo aver sigillato il tutto, si porta il campione a 90 C°: questa reazione produce puro [AgSePh]_∞¹⁷ (Fig. 1.8).

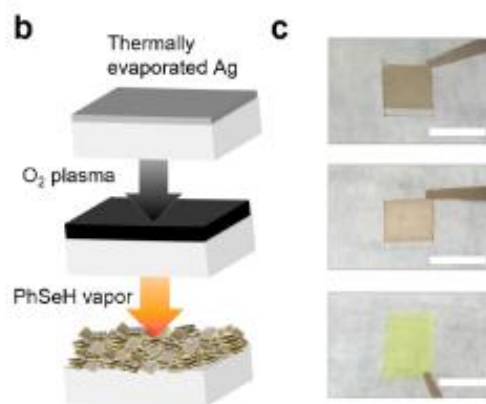


Fig.1.8: (b) Punti salienti del processo utilizzato per la sintesi di film di AgSePh come nanocristalli continui¹⁷. (c) Fotografie dei film prodotti seguendo in processo precedentemente illustrato in (b). La scala in bianco è 1cm.

1.2.2. Proprietà ottiche e di trasporto

Da un punto di vista ottico, si è dimostrato che il materiale è capace di assorbire con grande efficienza la radiazione elettromagnetica a più alta energia nello spettro visibile e nell'ultravioletto¹⁶ (Fig. 1.9).

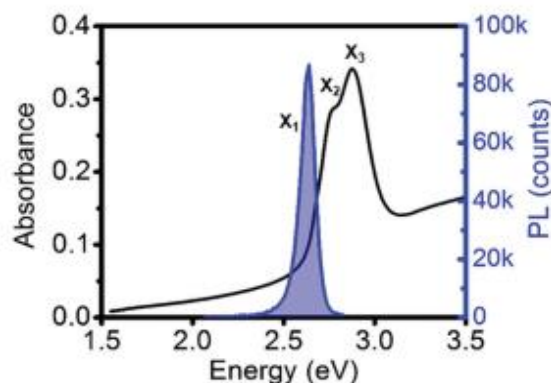


Fig. 1.9: Spettri di assorbimento (in nero) e di fotoluminescenza (in blu) in un campione di AgSePh con 70 nm di spessore¹⁶. Sono indicati anche i tre picchi di assorbimento ottica, collocati a X₁=2.67eV, X₂=2.74eV, X₃=2.86eV. Il picco relativo alla fotoluminescenza si trova a X₁=2.66eV, molto vicino al primo picco ottico.

A causa della struttura stratificata del materiale, mostrata in precedenza, si ha una forte anisotropia a livello di transizioni ottiche, che si manifesta con un coefficiente di attenuazione κ diverso nelle sue componenti parallele (κ_{\parallel}) e perpendicolari (κ_{\perp}) agli strati di materiale, come si può constatare in Fig. 1.10.

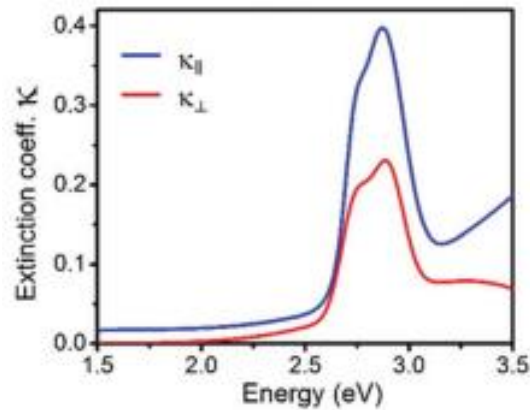


Fig. 1.10: Coefficiente di assorbimento ottico nelle componenti parallela e perpendicolare agli strati del materiale in funzione dell'energia della radiazione elettromagnetica assorbita¹⁶. Tali valori sono stati ottenuti tramite ellissometria spettrale, variando la polarizzazione della luce incidente.

La corrente di buio presente nel dispositivo non varia apprezzabilmente sulla base del materiale utilizzato per contattare i terminali (nel caso di Pt, Au, Al), rimanendo entro il valore di 20pA per polarizzazioni inferiori a 5V, e aumenta quando la lunghezza di canale diminuisce, come ci si attende in questo tipo di dispositivo.

Lo spessore del film non varia apprezzabilmente i valori di fotocorrente e di corrente di buio nel range attorno ai 250nm, mentre si ha una dipendenza dallo spessore per film molto sottili¹⁸ (al di sotto dei 40nm, come si può notare in Fig. 1.11).

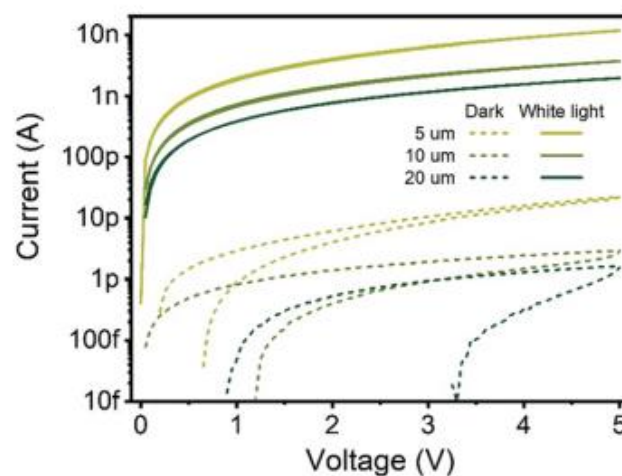


Fig. 1.11: Caratteristica $I-V$ per diversi spessori del film, in caso di misurazioni in ambiente oscuro e con luce bianca¹⁸.

Valutando poi i contributi delle varie lunghezze d'onda alla generazione di fotocorrente, vediamo che la risposta più alta viene dall'intervallo ultravioletto (Fig. 1.12).

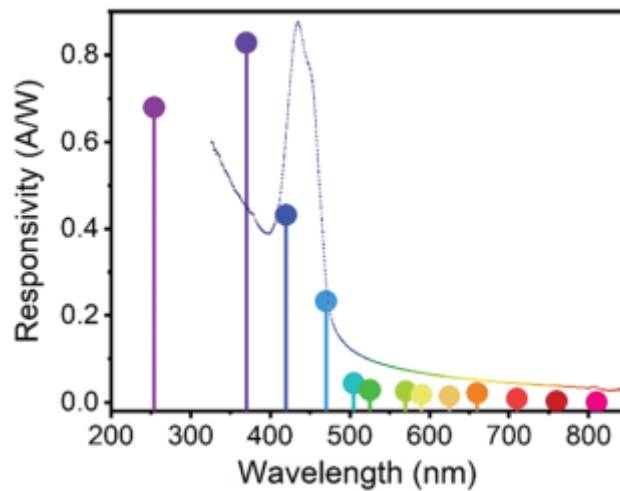


Fig. 1.12: Andamento della responsivity in funzione della lunghezza d'onda della radiazione incidente¹⁸. Sono indicate con dei cerchi colorati le lunghezze d'onda dei LED utilizzati per determinare puntualmente tale parametro.

Il picco della *responsivity* viene raggiunto a 370nm (nell'UV vicino al visibile) con un valore di 0.8 A W^{-1} . Una risposta così forte può essere raggiunta solo in presenza di un meccanismo di rivelazione molto efficiente, come viene effettivamente osservato in corrispondenza di tale picco: l'efficienza quantica esterna, ovvero il rapporto tra il numero di elettroni prodotti e il numero di fotoni assorbiti nel corso del processo di rivelazione, risulta essere circa 270%, valore che, essendo superiore al 100%, implica la presenza di *photoconductive gain* (il quale, comunque, non è presente quando il materiale si allontana da tale picco) ovvero di un fenomeno di amplificazione interna del segnale di fotocorrente.

Infine, la frequenza di *cut-off* è valutabile nell'intervallo tra 300 Hz e 500 Hz e non mostra dipendenza dalla polarizzazione del dispositivo.

Dal punto di vista delle proprietà di trasporto elettrico, la corrente di buio mostra un andamento inverso rispetto alla lunghezza di canale, scalando in modo più rapido di L^{-1} , e tale andamento è confermato quando il materiale è posto in condizioni di esposizione a radiazione elettromagnetica nello spettro visibile¹⁸. È inoltre interessante valutare l'andamento della conduttività in funzione della temperatura del materiale, ottenuta partendo dalle curve corrente-tensione (I-V) e mostrata in Fig. 1.13

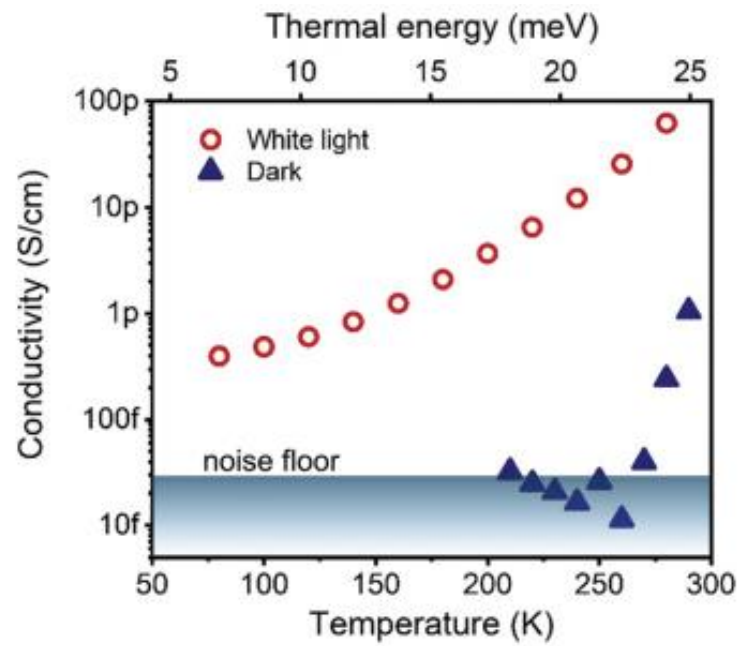


Fig. 1.13: Andamento della conduttività in funzione della temperatura nel caso di misura al buio e di misura sotto illuminazione¹⁸.

Risulta particolarmente interessante il valore di conducibilità misurato al buio a temperatura ambiente, che sarà successivamente ripreso in questa sede.

CAPITOLO 2: Materiali e metodi

2.1. Dispositivi testati

I campioni impiegati per le misure sperimentali sono riassunti in Tab. 2.1

Campione	Substrato	Lunghezza di canale L (μm)	Larghezza di canale W (mm)	Spessore (μm)	Caratterizzazioni
AgSePh_V40 μm	Vetro	40	46.5	1.7	Elettrica, Sensitivity
AgSePh_P40 μm	PEN	40	46.5	2	Elettrica, Sensitivity, Flessibilità
AgSePh_P5 μm	PEN	5	189	1.5	Elettrica, Sensitivity
AgSePh2_P40 μm	PEN	40	46.5	2	Elettrica, Radiation Hardness, LoD

Tab. 2.1: Campioni testati.

In Fig. 2.1 sono mostrate le immagini ottiche del campione AgSePh2_P40 μm . In particolare, a sinistra si può vedere la struttura matriciale 2 x 2 in cui sono stati disposti quattro dispositivi planari. A destra è riportato un particolare raffigurante la sua struttura bidimensionale e lo schema del dispositivo.

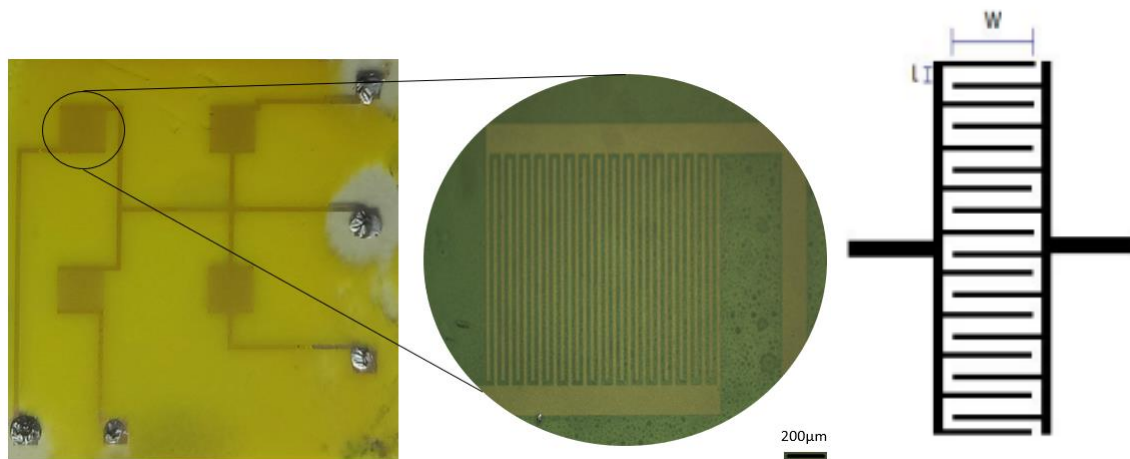


Fig. 2.1: Immagine ottica della matrice di AgSePh2_P40 μm . I pad attraverso i quali sono stati contattati i terminali del dispositivo sono coperti dalla pasta d'argento usata per contattare i due capi nel corso degli irraggiamenti. Nell'ingrandimento riportato a destra è mostrata la struttura interdigitata degli elettrodi d'oro (il cui bar scale di 200 μm è riportato in basso a destra). A destra è mostrato uno schema che evidenzia il significato geometrico di L e W, con $W=n \cdot w$ dove w è indicato in figura e n corrisponde al numero di elettrodi meno uno.

Si riporta anche uno schema della struttura verticale dei dispositivi in Fig. 2.2.



Fig. 2.2: Schema della struttura verticale dei dispositivi impiegati.

I dispositivi testati sono stati realizzati presso l'Istituto Italiano Tecnologico di Milano. Gli elettrodi metallici sono stati patternati secondo processi di fotolitografia, l'oro è stato depositato attraverso evaporazione termica mentre lo strato attivo di AgSePh è stato cresciuto seguendo il processo descritto nel Capitolo 1. Gli spessori dello strato attivo realizzati per questi dispositivi (riportati in Tab. 2.1) sono maggiori rispetto a quelli riportati in letteratura per dispositivi analoghi¹⁸ allo scopo di massimizzare il volume attivo del sensore e massimizzare la sezione d'urto tra i fotoni ad alta energia e AgSePh

2.2. Caratterizzazione elettrica

La caratterizzazione elettrica dei rivelatori viene svolta utilizzando la probe station mostrata in Fig. 2.3. I dispositivi vengono contattati, in corrispondenza dei *pad*, attraverso due micro-punte di tungsteno e connessi ad un *Source Meter* per l'estrazione della curva Corrente-Tensione (I-V). Attraverso questa caratterizzazione è stato possibile calcolare la resistività elettrica, eseguendo un fit lineare su tale curva per ottenere l'inverso della resistenza R, dal quale è possibile risalire alla resistività del campione studiato attraverso le sue caratteristiche geometriche, ovvero l'area ottenuta dal prodotto tra spessore e larghezza di canale (A) e la lunghezza di canale (L), l'Eq. 9:

$$\rho = \frac{A}{L} \cdot R \quad [9]$$

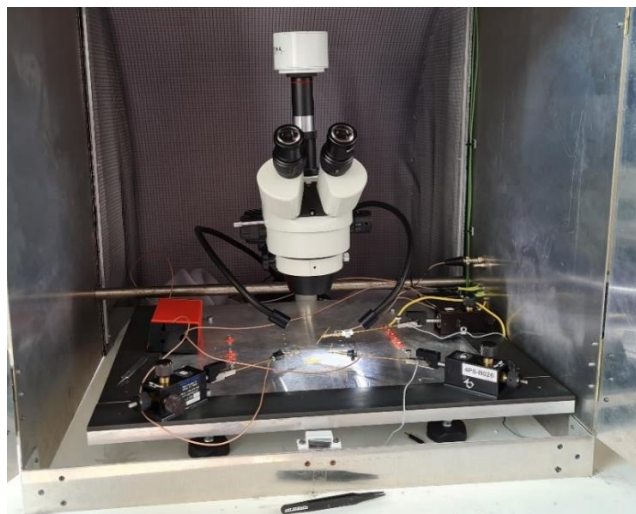


Fig.2.3: Probe station utilizzata per la caratterizzazione dei campioni. La caratterizzazione elettrica viene effettuata all'interno di una gabbia di Faraday (chiusa in fase di misurazione per proteggere il campione dalla luce esterna e per schermare l'apparato dal rumore elettromagnetico) e dotata di un microscopio per collocare le punte sopra i *pad*. Le punte sono collegate ad un Source Meter che permette l'estrazione della caratteristica I – V.

Il *Source Meter* utilizzato è un Keysight B2912, mostrato in Fig. 2.4, le cui specifiche sono mostrate in Fig 2.5.



Fig. 2.4: Pannello di controllo (sinistra) e terminali posteriori (destra) del Source Meter Keysight B2912.

Voltage source specifications

Range	Programming resolution		Accuracy (% reading + offset)	Noise (peak to peak) 0.1 Hz to 10 Hz ¹	Max voltage (over range)
	B2901A/B2902A	B2911A/B2912A			
±200 mV	1 µV	100 nV	±(0.015 % + 225 µV)	≤ 10 µV	±210 mV
±2 V	10 µV	1 µV	±(0.02 % + 350 µV)	≤ 20 µV	±2.1 V
±20 V	100 µV	10 µV	±(0.015 % + 5 mV)	≤ 200 µV	±21 V
±200 V	1 mV	100 µV	±(0.015 % + 50 mV)	≤ 2 mV	±210 V

1. Supplemental characteristics

Current measurement specifications

Range	Measurement resolution		Accuracy (% reading + offset)
	B2901A/B2902A	B2911A/B2912A	
±10 nA ¹	—	10 fA	±(0.10 % + 50 pA)
±100 nA	100 fA	100 fA	±(0.06 % + 100 pA)
±1 µA	1 pA	1 pA	±(0.025 % + 500 pA)
±10 µA	10 pA	10 pA	±(0.025 % + 1.5 nA)
±100 µA	100 pA	100 pA	±(0.02 % + 25 nA)
±1 mA	1 nA	1 nA	±(0.02 % + 200 nA)
±10 mA	10 nA	10 nA	±(0.02 % + 2.5 µA)
±100 mA	100 nA	100 nA	±(0.02 % + 20 µA)
±1 A	1 µA	1 µA	±(0.03 % + 1.5 mA)
±1.5 A	1 µA	1 µA	±(0.05 % + 3.5 mA)
±3 A	10 µA	10 µA	±(0.4 % + 7 mA)
±10 A ²	10 µA	10 µA	±(0.4 % + 25 mA) ³

1. 10 nA range is not available for B2901A/B2902A.

2. 10 A range is available only for pulse mode, not available for DC mode.

3. Measurement speed: 0.01 PLC

Fig. 2.5: Specifiche del Source Meter Keysight B2912 relative al generatore di tensione e alla lettura di corrente¹⁹.

Un software realizzato in ambiente LabView è stato utilizzato per stabilire le condizioni di misura e pilotare il *Source Meter* da remoto.

2.3. Rivelazione di Raggi X

Per la caratterizzazione dei dispositivi come rivelatori di Raggi X, questi sono stati posizionati all'interno di una scatola di misura raffigurata in Fig. 2.6. Questa permette il mantenimento del campione al buio durante l'intera sessione di misure e inoltre, scherma l'apparato sperimentale dal rumore elettromagnetico esterno (gabbia di Faraday). Per l'irraggiamento è stato utilizzato un tubo radiogeno, secondo le modalità che verranno descritte nelle sezioni successive.



Fig. 2.6: Scatola di misura impiegata nel corso degli irraggiamenti. La parte superiore della scatola è rivestita in piombo, per schermare i raggi X incidenti. In corrispondenza della posizione del campione da studiare, è posto un foro rettangolare rivestito in alluminio, che lascia l'interno della scatola al buio e protetto dal rumore elettromagnetico.

Tubo a raggi X

Un tubo a raggi X (o tubo radiogeno) è un dispositivo utilizzato per generare radiazione elettromagnetica nell'intervallo dei raggi X a partire dall'energia cinetica di elettroni accelerati da una grande differenza di potenziale. Questo è costituito da un anodo e da un catodo: il catodo è composto da un filamento che viene riscaldato a bassa tensione e che, scaldandosi, produce elettroni per effetto termoionico, i quali vengono accelerati dall'alta tensione verso l'anodo formato, invece, da un disco metallico costituito da un materiale ad alto numero atomico. Durante questo lavoro di tesi è stato utilizzato un tubo con target al Tungsteno il cui spettro energetico è riportato in Fig. 2.7. Gli elettroni accelerati impattano contro il disco dell'anodo, dissipando l'elevata energia cinetica prevalentemente sotto forma di calore e, in minor parte, in radiazione ionizzante che viene emessa a partire da un fuoco nel dispositivo.

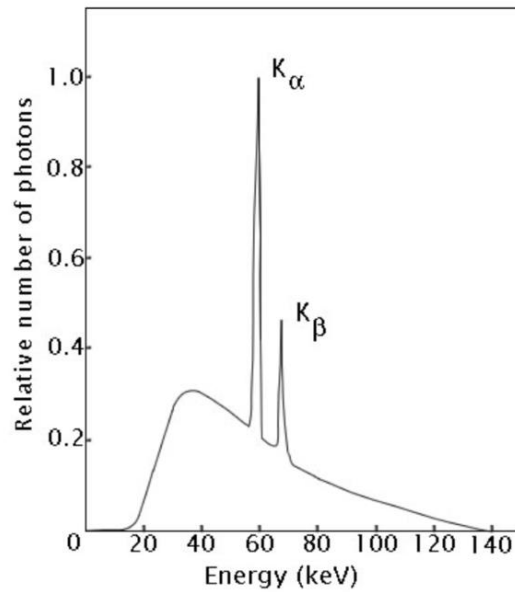


Fig. 2.7: Spettro energetico di un tubo a raggi X con target di tungsteno. I picchi segnalati con k_{α} e k_{β} rappresentano il contributo legato alla radiazione caratteristica, mentre la parte di spettro a minor intensità è dovuto alla radiazione di frenamento.

Un semplice schema di un tubo radiogeno è presentato in Fig 2.8. Dopo essere stati prodotti in corrispondenza del catodo K, gli elettroni vengono accelerati fino ad arrivare all'anodo A con un'energia $E=eU_a$, dove e è la carica elementare e U_a è la differenza di potenziale tra i capi del dispositivo (nell'ordine delle decine di kV)

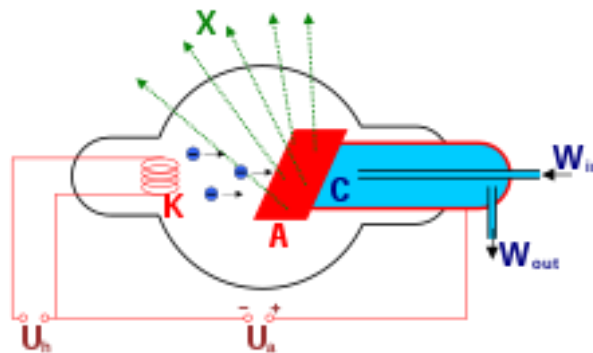


Fig. 2.8: Schema semplificato di un tubo radiogeno. Sulla destra, in celeste, è rappresentato il liquido refrigerante che ha la funzione di dissipare il calore prodotto dalla collisione degli elettroni sull'anodo.

La produzione di fotoni a seguito dell'impatto degli elettroni contro il disco avviene per due fenomeni:

- Il frenamento degli elettroni converte l'energia cinetica in energia di natura elettromagnetica, denominata radiazione di “*bremstrahlung*” (per l'appunto, di “frenamento”). Questo effetto produce uno spettro radiativo continuo entro un intervallo di energia legato alle caratteristiche del tubo, con un'intensità non elevata.

- Gli elettroni di *core* degli atomi del bersaglio vengono eccitati tramite assorbimento fotoelettrico e, tornando allo stato non eccitato, emettono fotoni aventi lunghezze d'onda legate all'energia della transizione secondo la relazione di Planck – Einstein (Eq. 9)

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad [9]$$

Tale energia è legata direttamente al materiale di cui è fatto il disco, pertanto, la radiazione prodotta attraverso questo fenomeno viene detta “caratteristica”, e presenta picchi estremamente intensi e stretti.

La quantità di radiazione assorbita dal campione irradiato nell'unità di tempo (*dose rate*) fornita dal tubo utilizzato nel corso delle misure sperimentali è stata calcolata a partire dalle curve di calibrazione riportate in Fig. 2.9 per varie tensioni di tubo e diverse correnti anodiche. In Tab. 2.2 sono riportati i valori di Dose Rate calcolati per le condizioni di lavoro utilizzate maggiormente durante questo lavoro di tesi (40kV, Corrente anodica = [100-500] μ A, distanza = 32cm).

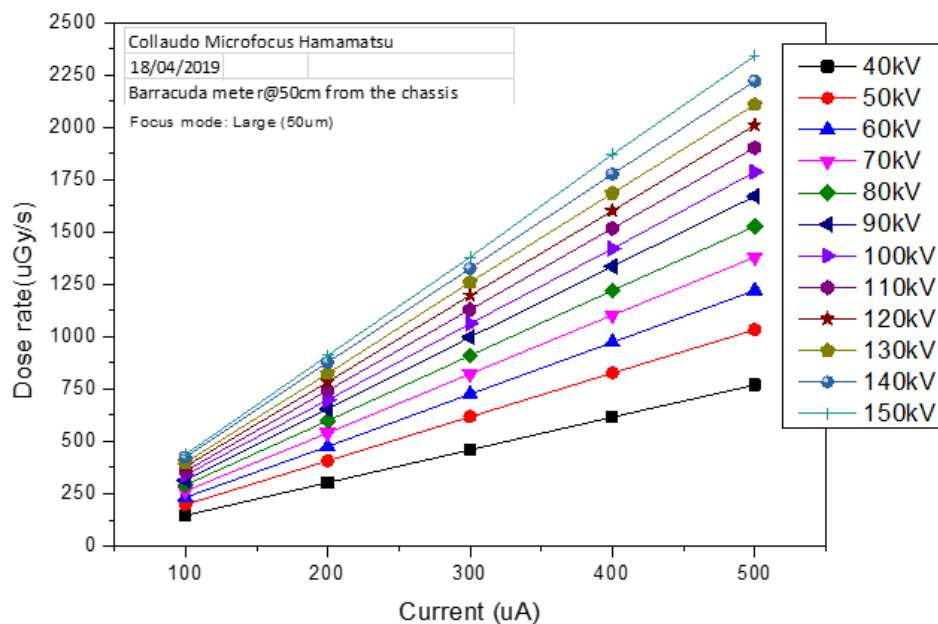


Fig. 2.9: Calibrazione del tubo radiogeno utilizzato nel corso delle misure sperimentali. La calibrazione è stata valutata su varie tensioni e correnti di tubo, attraverso cui è possibile risalire al corrispondente dose rate a partire da qualsiasi punto di lavoro (ovvero, valore di tensione e corrente).

Corrente (μ A)	Dose Rate (μ Gy/s)
100	255
200	525
350	930
500	1330

Tab. 2.2: Legame tra la corrente di tubo e il dose rate dei raggi X prodotti.

L'apparato di irraggiamento è mostrato in Fig. 2.10. Davanti al tubo a raggi X è posto uno *shutter* meccanico piombato controllato da remoto, con il quale era possibile interrompere l'irraggiamento manualmente o secondo cicli prestabiliti, sulla base delle esigenze dell'esperimento.

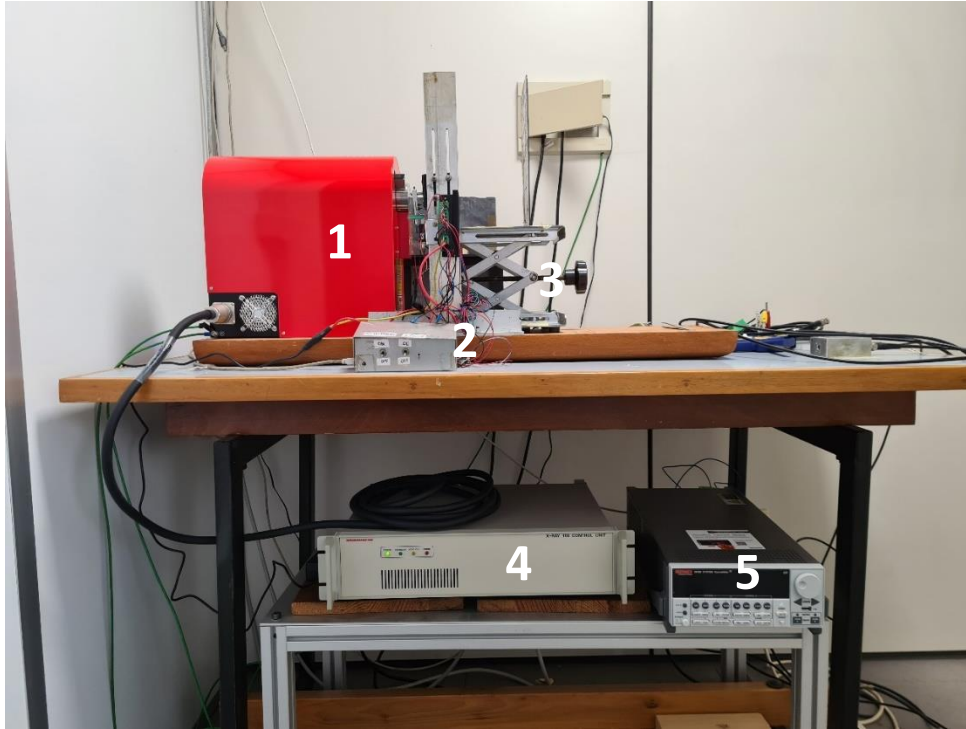


Fig. 2.10: Apparato sperimentale per l'irraggiamento di raggi X. Sopra al banco sperimentale si possono vedere, partendo da sinistra, il tubo radiogeno (1), il sostegno allo shutter con un interruttore di accensione (2) e il supporto alla scatola di misura per regolarne l'altezza attraverso una manopola (3). Sotto al pianale, da sinistra, si notano il generatore di alta tensione (4) e il Source Meter (5, pilotabile da remoto) che fornisce la tensione ai capi del dispositivo analizzato e ne legge la corrente. Sono poi presenti cavi per realizzare le connessioni con la scatola di misura (sopra al banco, non segnalati).

L'assorbimento di raggi X da parte del dispositivo viene misurato attraverso l'acquisizione in tempo reale della fotocorrente generata dalla radiazione ionizzante. La fotocorrente è definita come la differenza tra la corrente che passa tra i capi del dispositivo nel momento in cui viene colpito dalla radiazione e la corrente in assenza di stimolo, la cosiddetta "corrente di buio". La crescita della corrente che si registra a seguito dell'assorbimento di radiazione ionizzante è dovuta alla creazione di elettroni secondari e alla conseguente generazione di coppie elettrone-lacuna all'interno dello strato attivo formato dal semiconduttore.

2.4. Misure di flessibilità

Le misure sulla flessibilità dei dispositivi vengono condotte posizionando il campione tra due flange la cui distanza è regolabile attraverso una vite (come mostrato in Fig. 2.11). Ruotando la vite, le flange si avvicinano e il campione subisce una compressione meccanica che ne produce una curvatura.



Fig. 2.11: Campione montato nel supporto per il piegamento dei rivelatori. Il rivelatore è ad un raggio di curvatura di 2 mm e si trova all'interno della scatola di misura che viene usata per i test di irraggiamento.

A partire da una misura iniziale in cui il dispositivo viene collocato piatto, si valutano le variazioni di fotocorrente aggiungendo, di volta in volta, un valore fissato di giri della vite, fino a quando i due lati del campione non si toccano o finché non si registra una rottura fisica del materiale. Oltre alla fotocorrente, è stata valutata anche un eventuale variazione nella caratteristica I – V. Uno studio eseguito su dispositivi analoghi e riportato in letteratura¹⁸ riguardante l'effetto del piegamento sulle caratteristiche elettriche è mostrato in Fig. 2.12.

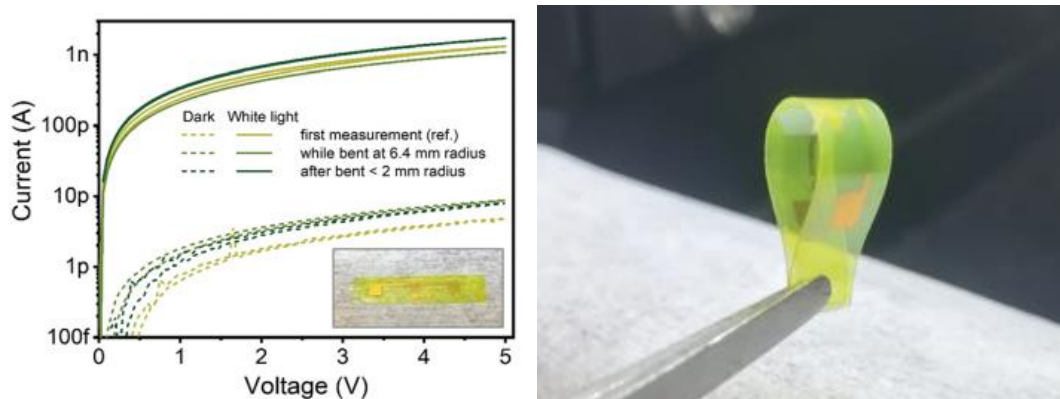


Fig. 2.12: A sinistra, caratteristica I – V in condizioni di buio/luce visibile e dopo piegamento. Si può notare come questo tipo di stress meccanico provochi un aumento di corrente a parità di tensione. A destra, esempio di detector con un film di AgSePh e substrato flessibile piegato con un raggio di curvatura di 2mm.

Per associare un raggio di curvatura ad ognuna delle misure di fotocorrente, si provvede, al termine delle misure, a fotografare il dispositivo piegato al numero di giri scelto per poi confrontare il raggio di curvatura con una lunghezza nota misurata in precedenza, rapportando le dimensioni della foto con quelle reali (Un esempio di questo procedimento è mostrato in Fig. 2.13 per AgSePh04_n3).

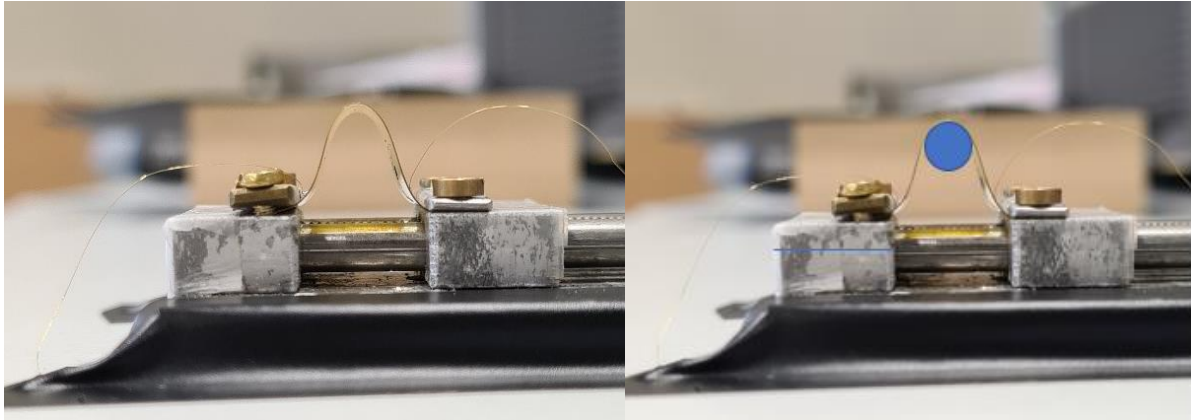


Fig. 2.13: A sinistra, fotografia del campione AgSePh04_n3 dopo 15 giri di curvatura. A destra, si ricava il raggio di curvatura confrontandolo con la lunghezza nella foto della parte metallica del supporto, segnata con una linea azzurra.

2.5. Misure di Radiation Hardness

Le misure di *Radiation Hardness* (“resistenza alla radiazione”) vengono prese irraggiando il campione con alte dosi di radiazione e valutando la risposta in termini di fotocorrente e di caratteristica I-V dopo che il dispositivo ha subito questo tipo di stress in un tempo breve, considerando, eventualmente, se, in caso di presenza di degrado, questo sia solo temporaneo o se, anche dopo un certo tempo di riposo, il dispositivo ha una risposta diversa rispetto all’inizio.

La *routine* di misura utilizzata in questa sede per svolgere il test di *Radiation Hardness* è costituita di due momenti fondamentali ripetuti ciclicamente fino a raggiungere i 100Gy di radiazione assorbita dal campione (AgSePh2_P40 μ m), riassunti in Fig. 2.14. Inizialmente, si provvede a misurare la caratteristica I-V del campione, per poi valutarne la risposta in termini di fotocorrente usando come parametri di tubo 40kV e 440 μ A, e ponendo la scatola di misura a 32cm dal fuoco del tubo radiogeno. A questo punto si ha la fase di irraggiamento, nella quale alzando la corrente di tubo a 500 μ A con un *dose rate* di 5.7mGy/s si irradia il campione per 15 minuti, per un totale di 5Gy assorbiti dal materiale. Terminata tale fase, il ciclo riprende dall’inizio, ovvero dalla fase di misura del funzionamento del dispositivo, con 5Gy in più assorbiti ogni volta. Questo tipo di test condotto su rivelatori di raggi X è molto importante al fine di stabilire il *range* di radiazione assorbita all’interno del quale è possibile avere una risposta affidabile e riproducibile da parte del rivelatore. I range di operabilità richiesti per i rivelatori variano profondamente in base al campo di applicazione: nel caso di applicazioni mediche, l’ordine di grandezza è di 10Gy (impiegati, ad esempio, in *imaging* e radioterapia), mentre, nel caso della radioprotezione spaziale, le dosi sono di molto superiori (> kGy).

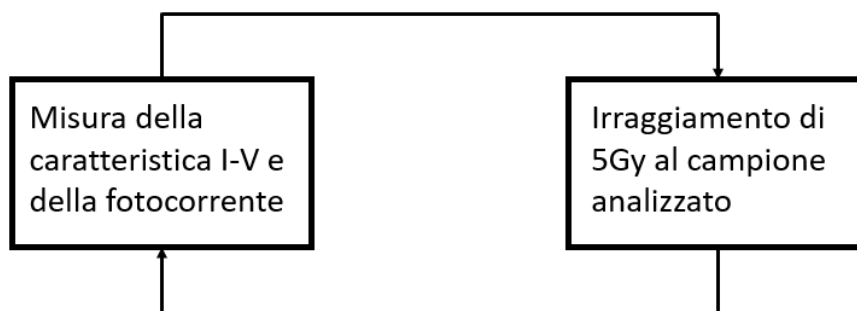


Fig. 2.14: Schema di riassunto della routine di misura della Radiation Hardness. Il processo comincia con la misura della caratteristica I-V e della fotocorrente prima degli irraggiamenti, e termina ripetendo le stesse misure dopo che il campione ha assorbito 100Gy.

CAPITOLO 3: Risultati e Discussione

3.1. Caratterizzazione elettrica

Si riporta di seguito la caratteristica $I - V$ di uno dei campioni (AgSePh_P40 μm) testati, a partire dalla quale è possibile ricavare la resistività dei dispositivi come discusso nel Capitolo 2 (Fig. 3.1). Le curve $I - V$ sono state acquisite prima e dopo aver sottoposto il campione ad un irraggiamento di 365 mGy. Le caratteristiche $I - V$ degli altri due dispositivi sono mostrate in appendice A.

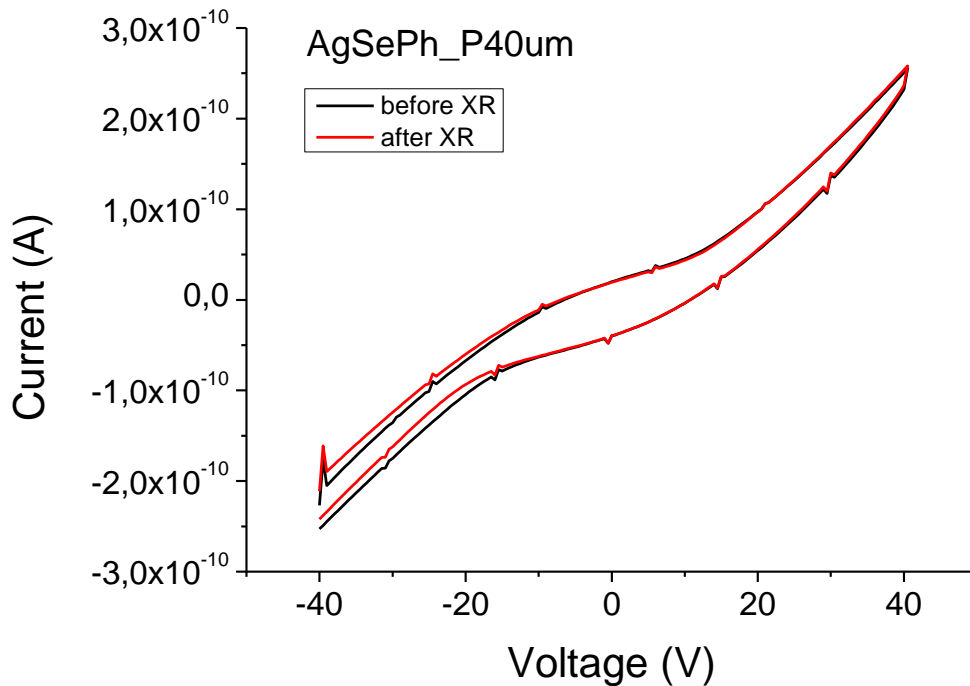


Fig. 3.1: Caratteristica $I - V$ di AgSePh_P40 μm , uno dei tre campioni utilizzati per il calcolo delle sensitività. L'irraggiamento non porta a differenze sostanziali rispetto alla curva ottenuta in precedenza.

Si riportano le quantità utilizzate per il calcolo della resistività ed i valori ottenuti per quest'ultima in Tab. 3.1.

Le misure geometriche dei fotoconduttori sono state estratte utilizzando le immagini di un microscopio ottico e sono mostrate nel capitolo 2.

Dispositivo	Intervallo di fit (V)	Resistenza prima dell'irraggiamento (G Ω)	Resistività prima dell'irraggiamento (M $\Omega \cdot \text{m}$)	Resistenza post irraggiamento (G Ω)	Resistività post irraggiamento (M $\Omega \cdot \text{m}$)
AgSePh V40 μm	[-5;5]	251 \pm 7	496 \pm 14	305 \pm 8	602 \pm 14
AgSePh P40 μm	[-5;5]	376 \pm 4	874 \pm 9	402 \pm 3	934 \pm 6
AgSePh P5 μm	[-0.6;1.6]	32 \pm 2	1814 \pm 113	32 \pm 2	1814 \pm 113

Tab. 3.1: Calcolo delle resistività dei primi 3 campioni a partire dalla resistenza e dalle caratteristiche geometriche.

Già a partire dai valori di resistività ottenuti è possibile trarre alcune conclusioni sugli effetti che substrato e geometria hanno sulle proprietà di trasporto dei dispositivi studiati: il valore di resistività più basso si ottiene infatti nel caso di AgSePh_V40 μm , ovvero l'unico dispositivo il cui substrato è in vetro. Questo fatto suggerisce che tale tipo di substrato conduca a proprietà di trasporto migliori, derivanti da una deposizione del materiale più efficiente che non su PEN. Inoltre, il campione AgSePh_P5 μm risulta avere una resistività considerevolmente maggiore rispetto agli altri campioni, indipendentemente dal substrato: è possibile ricondurre tale fenomeno alla resistenza di contatto interna al dispositivo, la quale, a parità di campo elettrico applicato al dispositivo, risulta proporzionale alla larghezza di canale, che nel campione a 5 μm di lunghezza di canale è circa quattro volte maggiore rispetto ai campioni a 40 μm .

Confrontando i valori di resistività pre e post-irraggiamento, risulta poi interessante notare l'aumento di questo parametro per i dispositivi a 40 μm di canale, specie se paragonato ad AgSePh_P5 μm , il quale non si dimostra sensibile all'irraggiamento in questo parametro.

Da un punto di vista più generale, i valori di resistività ottenuti per i tre campioni studiati (nell'ordine del $\text{M}\Omega\cdot\text{m}$) risultano di un ordine di grandezza inferiore rispetto alla letteratura¹⁸. Questo fatto può essere compreso tenendo conto dello spessore particolarmente elevato dei campioni utilizzati: il metodo di deposizione impiegato, infatti, è stato utilizzato nel caso del riferimento citato in precedenza per crescere campioni con uno spessore più basso di circa un ordine di grandezza (attorno ai 200nm), pertanto, non ideale per produrre film così spessi. La maggior conducibilità elettrica mostrata da questi campioni evidenzia la non ottimizzazione del metodo di fabbricazione per la crescita di film con uno spessore dell'ordine di μm . Ulteriori indagini sperimentali sono necessarie per il miglioramento di questa tecnica.

3.2. Caratterizzazione del rivelatore di raggi X e calcolo della sensitivity

A partire dai tre campioni di cui si è valutata in precedenza la caratterizzazione elettrica, si è provveduto a calcolare la *sensitivity* valutandone la risposta in termini di fotocorrente utilizzando diversi *dose rate* e polarizzando con tensioni crescenti i fotoconduttori: in questo modo si è ottenuto un valore di *sensitivity* per ciascuna tensione di polarizzazione usata. Nel caso dei dispositivi a lunghezza di canale di $40\mu\text{m}$ si sono impiegate polarizzazioni di 5, 10 e 20 Volt, mentre nel caso di AgSePh_P $5\mu\text{m}$ (con lunghezza di canale di $5\mu\text{m}$) si è polarizzato il campione a 1,2 e 5 Volt. Tutti gli irraggiamenti sono stati svolti con una tensione di tubo di 40kV, variando esclusivamente la corrente di tubo e conseguentemente il *dose rate* (vedi Tab. 2.2).

Si riporta di seguito in Fig. 3.2 un esempio delle misure di corrente acquisite irradiando il campione (in figura, AgSePh_V $40\mu\text{m}$) con cicli di 10 secondi di esposizione e 10 secondi di buio, dalle quali si è poi estratta la fotocorrente calcolando per ogni irraggiamento la differenza tra il valore di corrente immediatamente successivo all'irraggiamento e la corrente di buio presente immediatamente prima. Per ogni tensione di polarizzazione, sono stati forniti tre irraggiamenti consecutivi allo stesso *dose rate*, per poi calcolare il valore di fotocorrente come media delle tre fotocorrenti estraibili dai tre irraggiamenti forniti, utilizzando come incertezza la loro semidispersione.

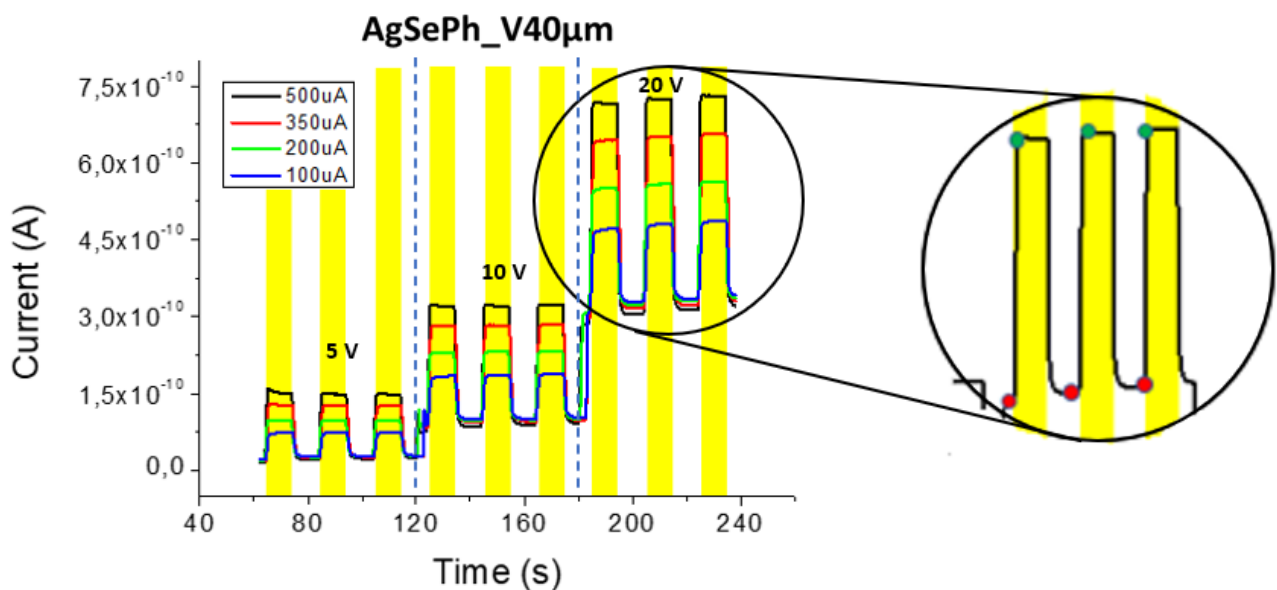


Fig. 3.2: Andamento della corrente nel corso delle misure di corrente ottenute per 3 diverse polarizzazioni, fornendo 3 irraggiamenti per ciascuna di esse. Sono riportate, sovrapposte con colori diversi, le curve di corrente ottenute per i 4 dose rate impiegati. Sulla destra, si riporta un ingrandimento della corrente misurata irradiando il campione con un dose rate di 1.33mGy/s con il campione polarizzato a 20V, indicando per ogni irraggiamento in verde i punti utilizzati come valori di corrente di segnale e in rosso i punti utilizzati come corrente di buio.

In Fig. 3.3 si riportano i valori di fotocorrente in funzione dei Dose Rate di irraggiamento, per ciascuna tensione di polarizzazione, per il campione AgSePh_P5 μ m. La *sensitivity* si estrae dalla pendenza della retta di fit eseguita su questo grafico. Si riportano in appendice B gli analoghi grafici per AgSePh_V40 μ m e AgSePh_P40 μ m.

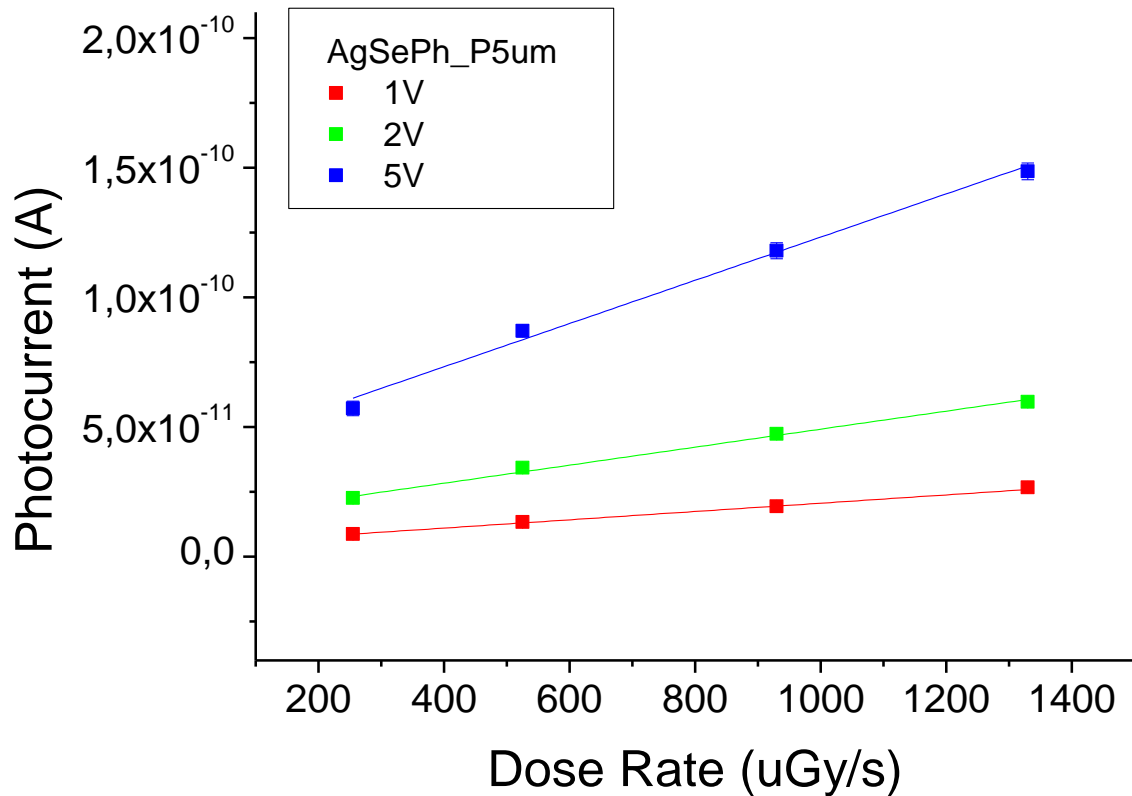


Fig. 3.3: Andamento della fotocorrente in funzione del dose rate assorbito dal materiale per diverse polarizzazioni del campione AgSePh_P5 μ m. L'incertezza sulle misure di fotocorrente è riportata nel grafico con barre di errore, ed è stata ottenuta valutando la semidispersione dei tre valori di fotocorrente calcolati per gli irraggiamenti eseguiti allo stesso dose rate.

Valutando le pendenze delle rette di regressione lineare ottenute nel grafico sopra, è possibile risalire alla *sensitivity*, secondo la definizione “operativa” fornita in precedenza di derivata della fotocorrente rispetto al *dose rate* (analogamente, si sono ottenute le *sensitivity* dei campioni riportati in appendice). I risultati vengono forniti nelle Tab. 3.2 e 3.3, dopo essere stati normalizzati per area attiva (1.2mm² per i dispositivi a 40μm, 1mm² per quelli a 5μm).

Campione	Sensitivity per area attiva($\mu\text{C}/(\text{Gy}\cdot\text{cm}^2)$)		
	5V	10V	20V
AgSePh_V40μm	52.9±0.6	120±20	207±6
AgSePh_P40μm	80±6	160±3	220±10

Tab. 3.2: Valori di sensitivity ottenuti per i campioni a lunghezza di canale di 40μm.

Campione	Sensitivity per area attiva($\mu\text{C}/(\text{Gy}\cdot\text{cm}^2)$)		
	1V	2V	5V
AgSePh_P5μm	16±0.6	34±2	83±6

Tab. 3.3: Valori di sensitivity per AgSePh_3, campione a lunghezza di canale di 5μm.

La *sensitivity* risulta crescente con la polarizzazione come atteso (con la polarizzazione aumenta la raccolta della carica elettrica, che porta ad avere segnale più forte) e sembra risentire solo lievemente della differenza di substrato, essendo leggermente maggiore nei campioni con PEN. A parità di campo elettrico applicato, i campioni con lunghezza di canale 40μm risultano invece più performanti del campione con il canale di lunghezza $L = 5\mu\text{m}$ (*sensitivity* di un ordine di grandezza maggiore), comportamento che risulta in linea con quanto illustrato nel paragrafo precedente in quanto, per effetto della resistenza di contatto più consistente nei dispositivi a lunghezza di canale inferiore, a parità di carica generata, questi ultimi raccolgono una fotocorrente inferiore e presentano quindi una *sensitivity* inferiore.

3.3. Flessibilità meccanica

La prova di flessibilità meccanica è stata svolta utilizzando il dispositivo AgSePh_P5 μ m secondo le modalità esposte nella sezione precedente e i risultati sono forniti valutando la risposta in termini di fotocorrente all'aumentare del piegamento, misurato attraverso il raggio di curvatura.

Si riporta in Fig. 3.4 la variazione percentuale della fotocorrente rispetto al valore misurato con il dispositivo non ancora esposto allo stress meccanico qui studiato.

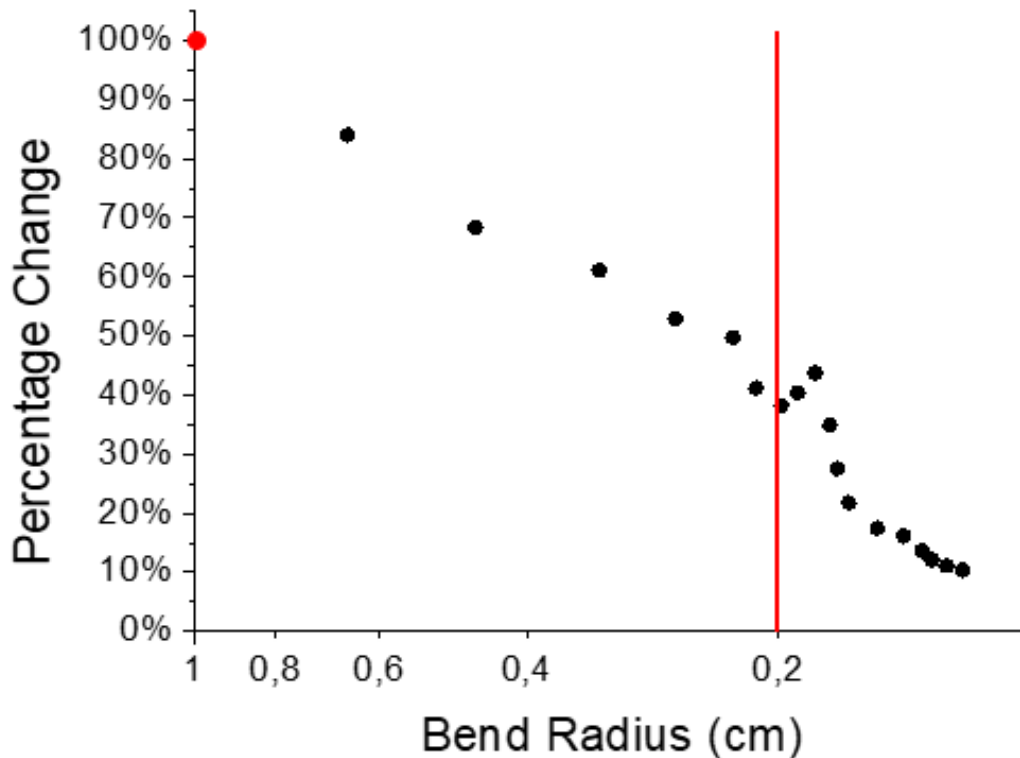


Fig. 3.4: Variazione percentuale della fotocorrente rispetto al valore pre-curvatura (segnato in rosso). In corrispondenza della riga rossa, si ha un vistoso cambiamento nelle proprietà di trasporto del materiale.

In corrispondenza di un raggio di curvatura di 1,9mm, come anticipato, si assiste ad una variazione nella forma e nell'intensità della corrente che passa attraverso il dispositivo, così come, in Fig. 3.4, si può notare un aumento temporaneo della fotocorrente misurata, seguito da un rapido calo.

In particolare modo, risulta interessante approfondire il cambiamento che si produce nell'andamento della corrente dopo tale raggio di curvatura, mostrato in Fig. 3.5.

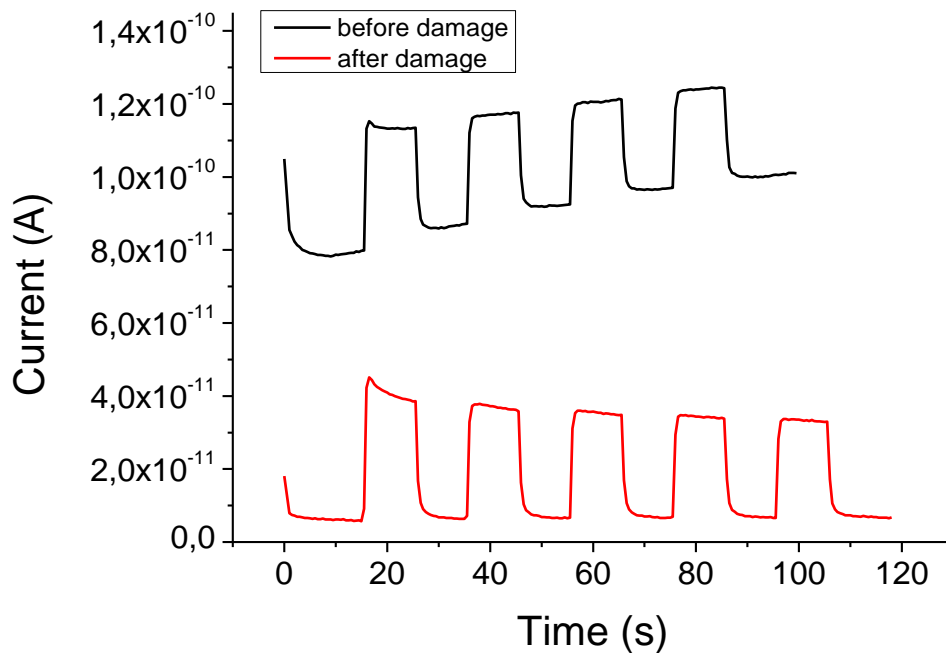


Fig. 3.5: Andamento della corrente nel tempo, prima e dopo il danneggiamento occorso durante il piegamento.

La corrente cala, nel complesso, di un ordine di grandezza e mostra anche un andamento differente a livello di corrente di buio, la quale passa da un regime di crescita di tipo asintotico ad un valore pressoché costante di circa 10pA. In ogni caso, il dispositivo continua a fornire una risposta simile immediatamente dopo il cambiamento di regime, indicando un danneggiamento non così profondo da risultare in una rottura totale, ma tale da ridurre fortemente la conduttività del materiale attivo. Il comportamento qui riscontrato potrebbe essere studiato in modo più approfondito attraverso tecniche di microscopia, che potrebbero mettere in luce i danneggiamenti (crepe o fessurazioni) che incorrono nel dispositivo superato un certo livello di curvatura.

Confrontando i risultati ottenuti con la letteratura relativa al piegamento di dispositivi basati su film di AgSePh¹⁸, il campione studiato mostra un degrado più forte rispetto a tale riferimento (confrontabile fino ad un raggio di curvatura di 2mm, che coincide con il “punto critico” ottenuto in questa sede). Questo comportamento può essere compreso ricordando che, rispetto al caso citato, i film qui utilizzati risultano fino a dieci volte più spessi, fattore che, pur aumentando la capacità di rivelare la radiazione ionizzante incidente, comporta una *performance* peggiore a livello di flessibilità.

Infine, non è stato possibile verificare la capacità di recupero del campione riportandolo in posizione piatta dopo il piegamento a causa di un piegamento permanente che si è osservato distendendo il campione fino alla posizione originaria.

3.4. Radiation Hardness

Le misure di *Radiation Hardness* sono state condotte utilizzando il campione AgSePh2_P40 μ m. La *routine* di misura messa a punto per la misurazione di questo parametro prevedeva un irraggiamento con un *dose rate* di 5.7mGy/s per un tempo sufficiente a fornire 5Gy di radiazioni, per poi valutare nel tempo la risposta del dispositivo misurando le variazioni di fotocorrente e di caratteristica I-V.

I risultati del monitoraggio di tali parametri hanno mostrato una risposta estremamente stabile nel tempo a livello di fotocorrente, la quale, dopo un iniziale aumento rispetto al valore iniziale, rimane sostanzialmente costante, mentre la caratteristica I-V mostra una corrente crescente all'aumentare della radiazione assorbita, fino a stabilizzarsi dopo i 50Gy, come mostrato in Fig. 3.6.

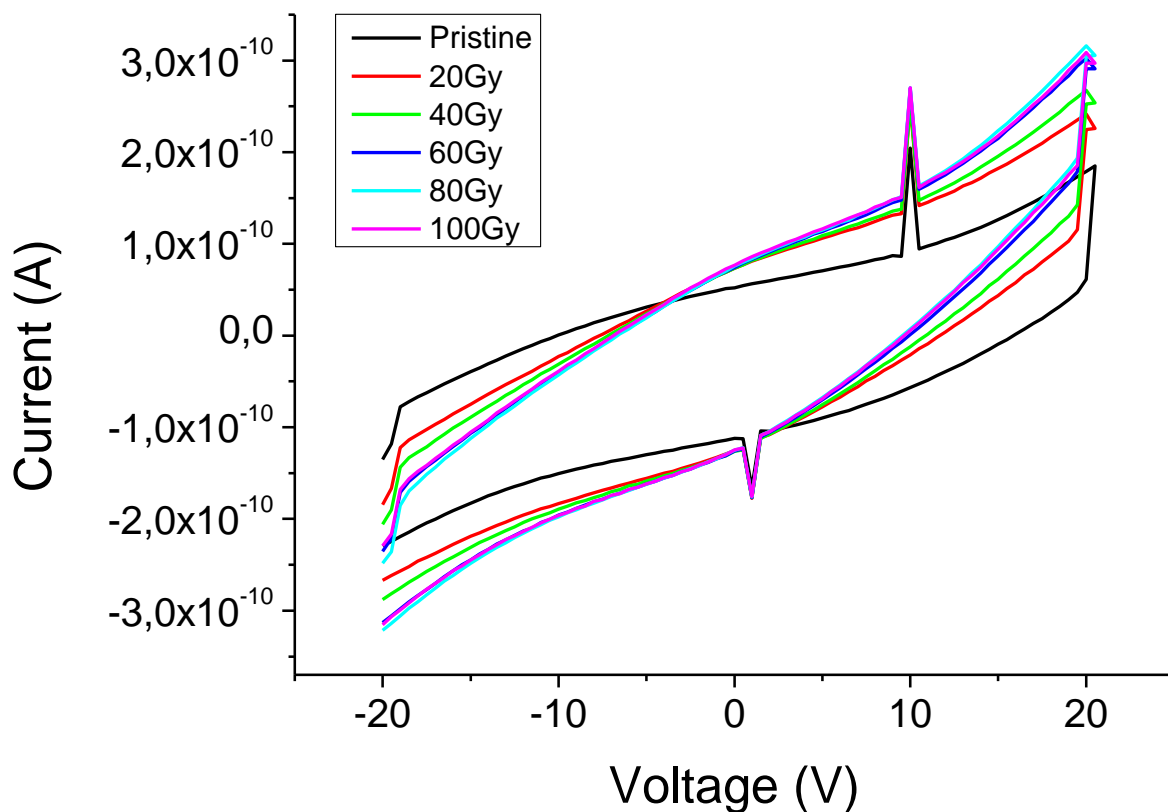


Fig. 3.6: Caratteristica I-V di AgSePh_4 nel corso del test di Radiation Hardness. Si può notare come, prima dei 60Gy, le correnti tendano ad aumentare. Si è scelto di rappresentare solo 5 curve delle 20 ottenute in quanto sufficienti a rappresentarne l'andamento.

A partire dalle caratteristiche I-V è possibile valutare la variazione di resistività cui il campione va incontro assorbendo radiazione considerandone la geometria e la resistenza, in modo simile a ciò che è stato fatto nella sezione 3.1 per gli altri tre campioni esaminati approssimando il fotoconduttore ad un elemento resistivo, nonostante la sua caratteristica I-V differisca da un caratteristica ohmica ideale soprattutto a basse tensioni di polarizzazione, dove si può ipotizzare un effetto resistivo di contatto. I risultati vengono esposti in Tab. 3.4, con un'analisi più approfondita fino ai 20Gy assorbiti.

Radiazione assorbita	Resistenza da fit(G Ω)	Resistività (M Ω ·m)	Valore percentuale
Pristine	232 \pm 4	539 \pm 9	100.00%
5Gy	127 \pm 2	295 \pm 5	54.73%
10Gy	126 \pm 2	292 \pm 5	54.17%
15Gy	116 \pm 2	269 \pm 5	49.91%
20Gy	123 \pm 2	286 \pm 5	53.06%
40Gy	114 \pm 2	265 \pm 5	49.17%
60Gy	104 \pm 2	241 \pm 5	44.71%
80Gy	101 \pm 2	234 \pm 5	43.41%
100Gy	103 \pm 2	239 \pm 5	44.34%

Tab. 3.4: Calcolo della resistività e delle sue variazioni con la quantità di radiazione assorbita per AgSePh2_P40 μ m. La resistenza è stata ottenuta fittando nel range [-10V;9V].

L'aumento della corrente porta, già dopo 20Gy assorbiti, ad una forte riduzione della resistività (il cui andamento in percentuale è mostrato in Fig. 3.7), ovvero ad una conduttività aumentata.

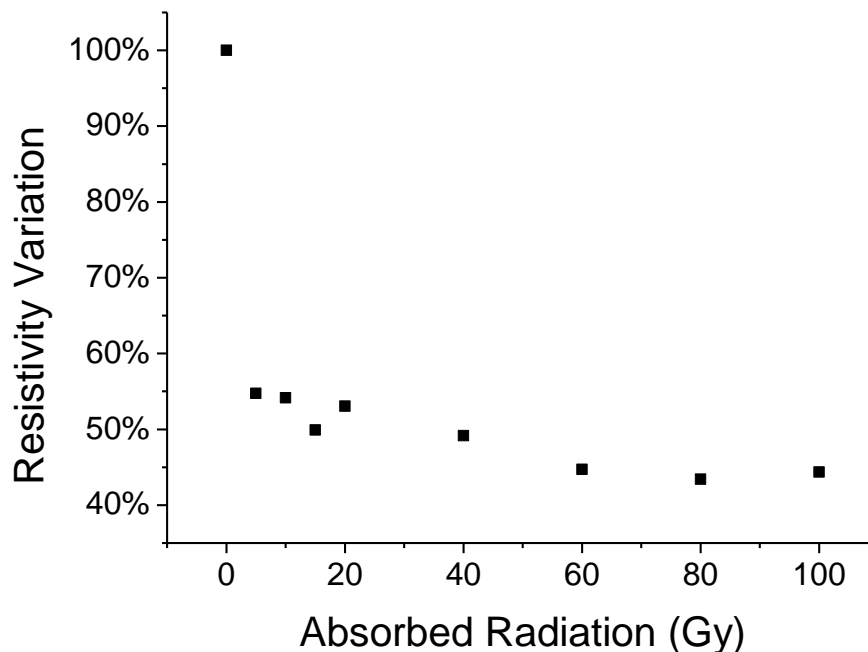


Fig. 3.7: Andamento in percentuale della resistività, usando il valore iniziale come riferimento.

Tale fenomeno potrebbe essere attribuito ad un cambiamento della densità di portatori di carica che spiegherebbe l'aumento di corrente a parità di polarizzazione anche senza irraggiamenti.

Passando a valutare l'andamento della fotocorrente, riportato in Fig.3.8, si nota come questo rimanga estremamente costante dopo l'iniziale aumento, compatibilmente con l'assenza di degrado entro il *range* considerato (100Gy).

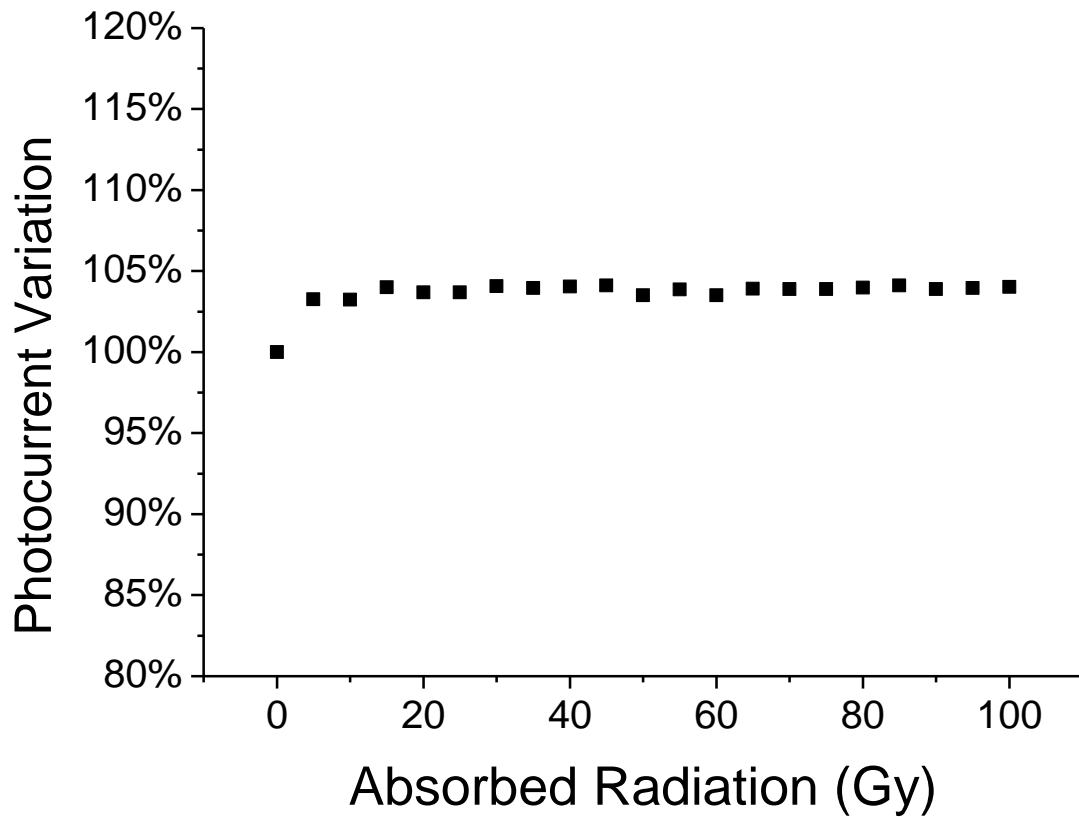


Fig. 3.8: Andamento della fotocorrente in funzione della radiazione assorbita. Si può notare come, eccetto il valore iniziale, ottenuto prima di ogni irraggiamento significativo (5Gy), le fotocorrenti siano compatibili con una risposta costante all'interno del range analizzato.

3.5. Limit of Detection

La *Limit of Detection*, definita in precedenza come il più piccolo segnale misurabile dal dispositivo, è stata valutata utilizzando il campione AgSePh2_P40 μ m e valutando quantitativamente tale valore come la minima radiazione che fornisce un rapporto segnale-rumore (SNR) pari a 3.

Per valutare questa figura di merito si è provveduto a irraggiare il campione con *dose rate* sempre inferiori valutandone la risposta in termini di fotocorrente, per poi confrontarla con il rumore di fondo (valutato come scarto quadratico medio della corrente di buio) andando a cercare il *dose rate* cui corrisponde un SNR uguale a 3. I risultati degli irraggiamenti con un SNR nell'ordine del valore cercato vengono mostrati in Fig. 3.9.

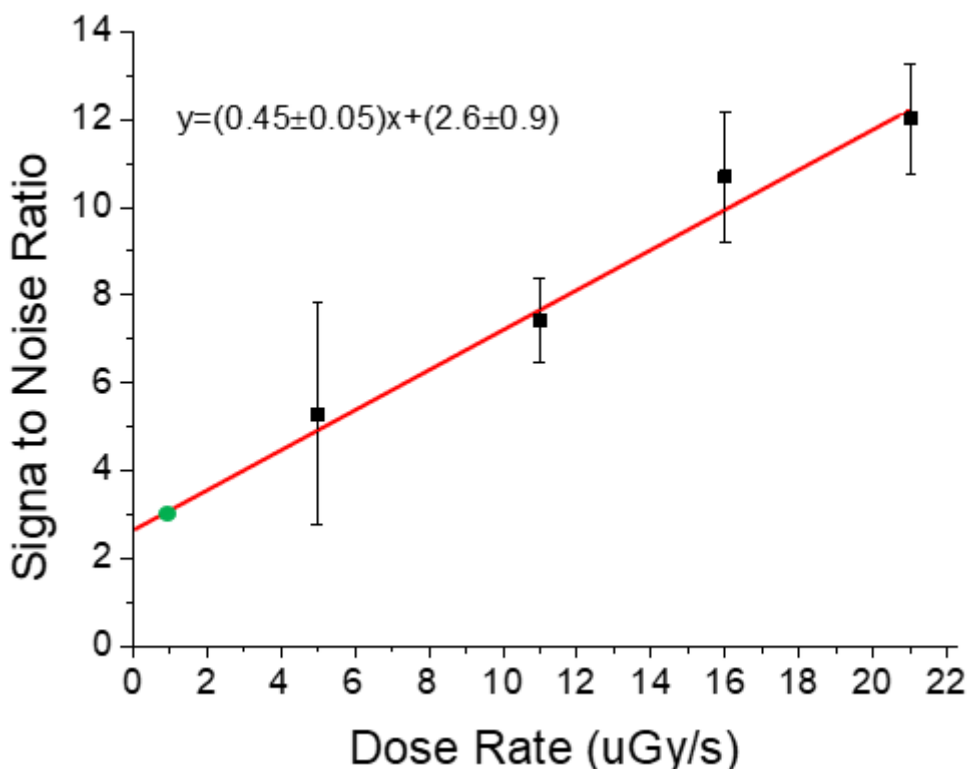


Fig.3.9: Andamento del SNR in funzione del dose rate. Viene mostrata la retta (con equazione) ottenuta dal fit lineare sui dati sulla base della quale si ricava il dose rate cui corrisponde SNR=3, segnato in verde in figura.

Utilizzando la retta mostrata in Fig. 3.9 è possibile ottenere il valore del *dose rate* che, secondo la definizione utilizzata, corrisponde alla LoD: per SNR=3, si ottiene un valore di $(0.9 \pm 0.4) \mu\text{Gy/s}$.

Conclusione

Durante questo lavoro di tesi, sono stati caratterizzati fotoconduttori planari a film sottile basati su strati attivi di AgSePh variando diversi parametri quali la geometria degli elettrodi metallici (lunghezza di canale $L = 5 \mu\text{m}$ e $L = 40 \mu\text{m}$) e il substrato (vetro e *polyethylene naphthalate*).

A partire dai risultati riguardanti la caratterizzazione elettrica, la resistività del materiale che emerge dalla valutazione dei campioni a $40\mu\text{m}$ risulta nell'ordine di grandezza del $\text{G}\Omega\cdot\text{m}$. Questo valore risulta inferiore di un ordine di grandezza rispetto alla letteratura¹⁸, nella quale tuttavia si è utilizzato un film molto sottile, circa 10 volte meno spesso rispetto ai campioni qui utilizzati. Questa maggiore resistività potrebbe essere dovuta al fatto che le tecniche di deposizione per questo materiale sono state ottimizzate per la crescita di film più sottili. Infatti, per la crescita di film migliori che offrano migliori proprietà di trasporto sarebbe necessaria un ulteriore affinamento della tecnica di crescita descritta nel Capitolo 1. L'aumento di spessore di questi film è infatti necessario per crescere il volume attivo del rivelatore ed aumentare quindi la capacità di attenuazione di fotoni ad alta energia del dispositivo. Inoltre, scendendo più nei dettagli dei risultati della caratterizzazione elettrica, si nota come, a parità di condizioni geometriche, un substrato in vetro porti ad avere una conduttività più alta, segno di una deposizione più efficiente e una maggior qualità del film. Inoltre, il campione con lunghezza di canale $L = 5 \mu\text{m}$ presenta una resistività considerevolmente più alta a causa della maggior resistenza di contatto presente in tale dispositivo, dovuta alla larghezza di canale W maggiore. Quest'ultimo punto ha ripercussioni anche nel valore della *sensitivity* calcolata nei campioni, la quale risulta essere inferiore di un ordine di grandezza nel campione AgSePh_P5 μm rispetto agli altri dispositivi valutati. Infatti, proprio a causa di tale effetto resistivo, a parità di campo elettrico applicato, la raccolta della carica generata risulta inferiore nel campione con $L = 5 \mu\text{m}$ portando quindi ad una risposta in termini di fotocorrente più bassa.

Passando ad analizzare i risultati del test di flessibilità meccanica, questi hanno dimostrato un calo graduale della risposta del dispositivo fino al raggiungimento di un radicale cambiamento nell'andamento della corrente in corrispondenza di un raggio di curvatura di 0.19cm . A questo raggio di curvatura si ipotizza un danneggiamento del dispositivo. Un test analogo eseguito in precedenza¹⁸ riportava un degrado inferiore del dispositivo sottoposto allo stesso stress meccanico, ma in questo caso è da considerarsi lo spessore considerevolmente più grande, il quale ha delle ripercussioni sulla flessibilità meccanica del materiale, che diventa maggiormente soggetto a crepe o altri danneggiamenti che ne pregiudicano le proprietà di trasporto elettrico. Nonostante il brusco calo di corrente registrato a $r = 0.19\text{cm}$, la risposta di fotocorrente rimane presente anche dopo il danno registrato, indicando un danneggiamento non totale del film.

La resistenza alla radiazione (*Radiation Hardness*) del dispositivo, valutata in un *range* fino a 100Gy , ha dato prova di essere molto elevata, mostrando una variazione nella risposta di fotocorrente solo iniziale e non intensa (rispetto alla risposta iniziale, la fotocorrente misurata non ha mai superato il 105% di tale valore, e si è dimostrata estremamente costante).

Infine, la valutazione della *Limit of Detection*, molto importante per determinare i possibili campi di applicazione dei dispositivi studiati, ha portato ad un *dose rate* minimo rivelabile in modo affidabile di $(0.9\pm 0.4) \mu\text{Gy/s}$.

I campioni a film sottile di AgSePh analizzati hanno pertanto mostrato di avere delle caratteristiche in parte differenti rispetto a ciò che era stato fino ad ora studiato su dispositivi basati sullo stesso materiale attivo, principalmente a causa del loro spessore maggiore che ha portato ad una differenza consistente soprattutto in termini di flessibilità meccanica. In ogni caso, la non tossicità del materiale, unita ad una *LoD* inferiore a $5.5 \mu\text{Gy/s}$, richiesta nel campo della diagnostica medica⁴, e alla possibilità di impiego a basse tensioni, rendono questi rivelatori di raggi X promettenti per il loro impiego in campo medico, soprattutto se le proprietà evidenziate in questa sede saranno in futuro verificate anche per film più sottili e flessibili. Inoltre, l'eccellente *Radiation Hardness* mostrata, oltre ad essere stata verificata in un *range* entro il quale rientra il campo della radioterapia, che costituisce pertanto un'altra possibile applicazione, potrebbe rendere questo materiale utile anche nell'ambito della radioprotezione, soprattutto se l'andamento della risposta qui osservato dovesse valere anche per dosi superiori (nell'ordine dei kGy).

Appendice A

Si riportano di seguito le caratteristiche I-V dei campioni AgSePh_V40 μ m e AgSePh_P5 μ m, solo citate nel corso del primo paragrafo del capitolo 3 a causa della loro forte similitudine con la Fig. 3.1 (Fig. A.1).

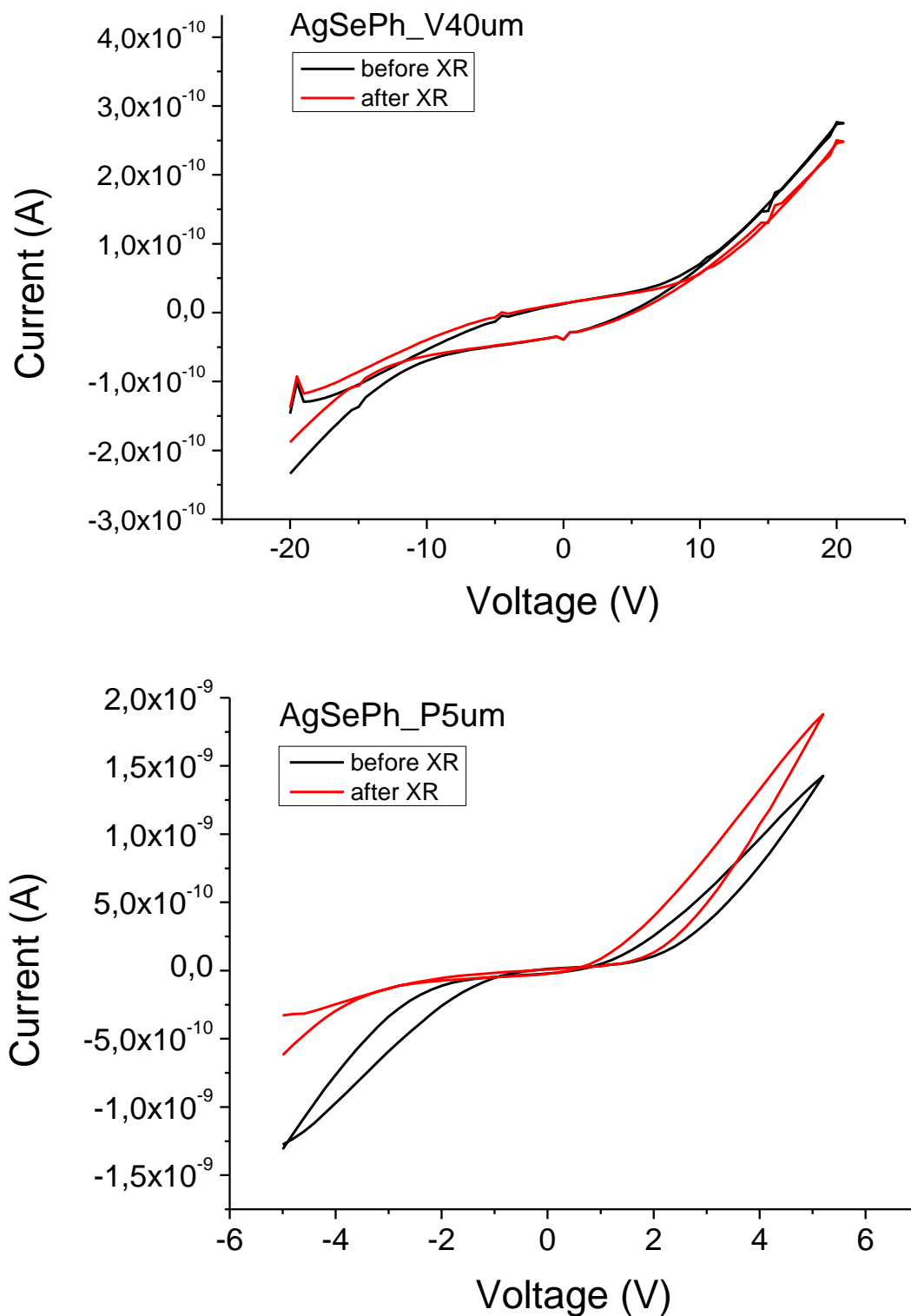


Fig. A.1: Caratteristiche I-V dei campioni AgSePh_V40 μ m e AgSePh_P5 μ m.

Appendice B

Sono riportati di seguito i grafici delle fotocorrenti e dei fit lineari da cui si estraggono le *sensitivity* per i campioni AgSePh_V40 μ m e AgSePh_P40 μ m, non mostrati nel secondo paragrafo del capitolo 3 in quanto non forieri di conclusioni particolarmente differenti (Fig. B.1).

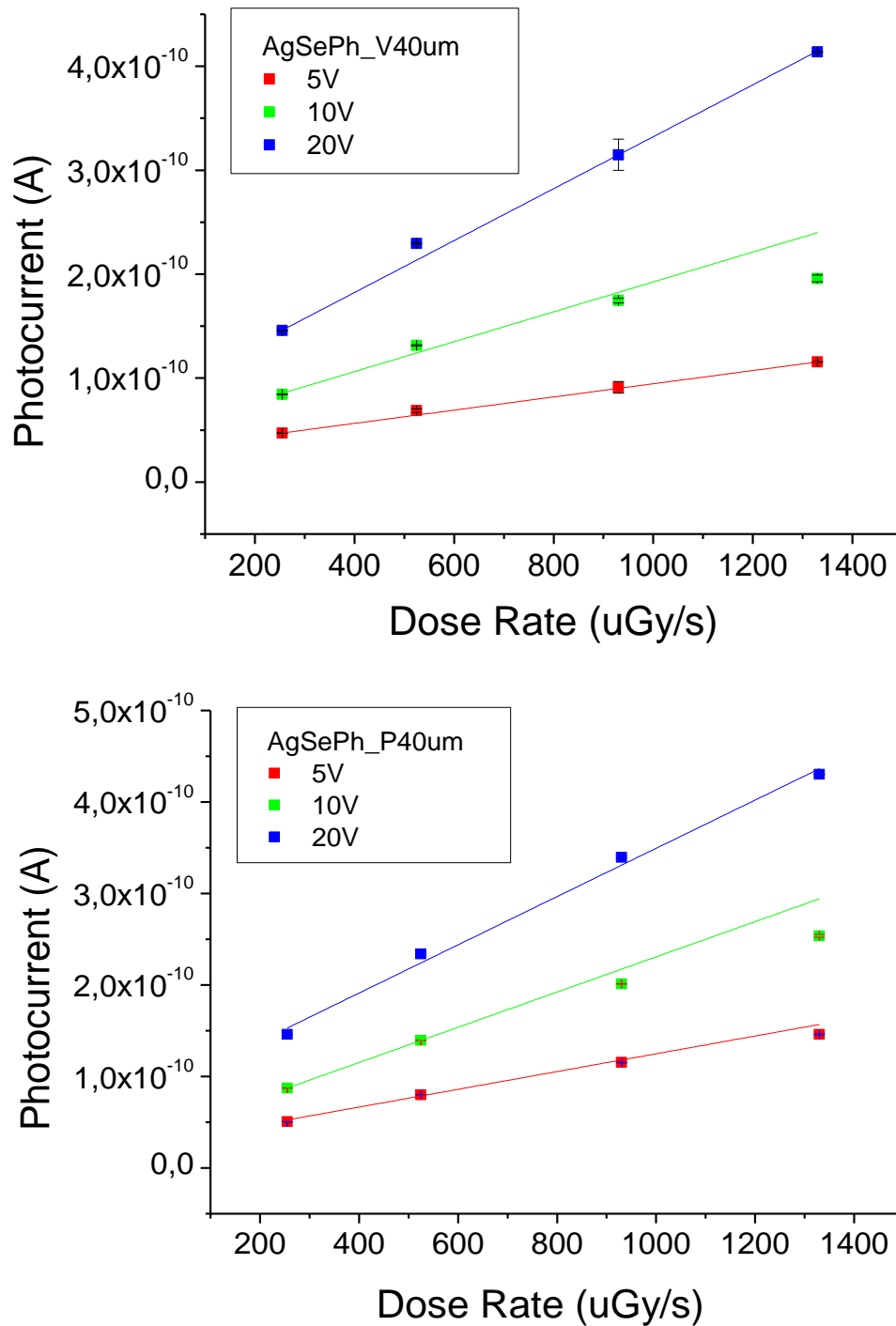


Fig. B.1: Andamento della fotocorrente in funzione del dose rate assorbito dal materiale per diverse polarizzazioni per i campioni AgSePh_V40 μ m e AgSePh_P40 μ m.

Bibliografia

1. Spahn, M. X-ray detectors in medical imaging. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 731, 57–63 (2013).
2. Knoll, G. F. *Radiation Detection and Measurement*(1).
3. Basiricò, L. et al. Direct X-ray photoconversion in flexible organic thin film devices operated below 1 eV. *Nature Communications* 7, (2016).
4. Basiricò, L., Ciavatti, A. & Fraboni, B. Solution-Grown Organic and Perovskite X-Ray Detectors: A New Paradigm for the Direct Detection of Ionizing Radiation. *Advanced Materials Technologies* vol. 6 (2021).
5. Bao, C. et al. Low-Noise and Large-Linear-Dynamic-Range Photodetectors Based on Hybrid-Perovskite Thin-Single-Crystals. *Advanced Materials* 29, (2017).
6. Wei, H. & Huang, J. Halide lead perovskites for ionizing radiation detection. *Nature Communications* vol. 10 (2019).
7. Griffith, M. J., Cottam, S., Stamenkovic, J., Posar, J. A. & Petasecca, M. Printable Organic Semiconductors for Radiation Detection: From Fundamentals to Fabrication and Functionality. *Frontiers in Physics* vol. 8 (2020).
8. Basiricò, L. et al. Medical Applications of Tissue-Equivalent, Organic-Based Flexible Direct X-Ray Detectors. *Frontiers in Physics* 8, (2020).
9. Ciavatti, A. et al. Boosting Direct X-Ray Detection in Organic Thin Films by Small Molecules Tailoring. *Advanced Functional Materials* 29, (2019).
10. Baeg, K. J., Binda, M., Natali, D., Caironi, M. & Noh, Y. Y. Organic light detectors: Photodiodes and phototransistors. *Advanced Materials* vol. 25 4267–4295 (2013).
11. Temiño, I. et al. Morphology and mobility as tools to control and unprecedentedly enhance X-ray sensitivity in organic thin-films. *Nature Communications* 11, (2020).
12. Lai, S. et al. A Highly Sensitive, Direct X-Ray Detector Based on a Low-Voltage Organic Field-Effect Transistor. *Advanced Electronic Materials* 3, (2017).
13. Wang, K. et al. Amorphous-selenium-based three-terminal X-ray detector with a gate. *IEEE Electron Device Letters* 32, 782–784 (2011).
14. Thompson, M., Ellison, S. L. R. & Wood, R. Resulting from the Symposium on Harmonization of Quality Assurance Systems for Analytical Laboratories. *Pure Appl. Chem* vol. 74 (2002).
15. Fraboni, B., Ciavatti, A., Basiricò, L. & Fraleoni-Morgera, A. Organic semiconducting single crystals as solid-state sensors for ionizing radiation. *Faraday Discussions* 174, 219–234 (2014).
16. Maserati, L. et al. Anisotropic 2D excitons unveiled in organic-inorganic quantum wells. *Materials Horizons* 8, 197–208 (2021).
17. Maserati, L., Pecorario, S., Prato, M. & Caironi, M. Understanding the Synthetic Pathway to Large-Area, High-Quality [AgSePh] ∞ Nanocrystal Films. *Journal of Physical Chemistry C* 124, 22845–22852 (2020).
18. Maserati, L. et al. Photo-electrical properties of 2D quantum confined metal-organic chalcogenide nanocrystal films. *Nanoscale* 13, 233–241 (2021).
19. Chiriguayo, M. B2900A Series Precision Source/Measure Unit. www.keysight.com.