

PERO2: Development of medical dosimetric systems based on PEROvskite materials

INFN Firenze

| | | |
|--------------------|----------|----------------------|
| • Mara Bruzzi | 70% | Responsabile Loc/Naz |
| • Cinzia Talamonti | 30% | |
| • Anna Vinattieri | 40% | |
| • Carlo Civinini | 20% | |
| • Matteo Intravaia | 100% | |
| • TOTALE | 2.60 FTE | |

MOTIVAZIONI

- Le perovskiti: interesse sempre crescente della comunità scientifica internazionale a causa delle eccellenti proprietà optoelettroniche e facilità di processo **come large-area and flexible optoelectronic device systems** [Adv. Energy Mater. 6 (2016). Nat. Commun. 6 (2015), Adv. Mater. 27 (2015) 41–46].
- CsPbBr₃ un materiale di elevata sensibilità dosimetrica, maggiore di quella del silicio
- Possibilità di ottenere film sottili con metodi di deposizione semplici e a basso costo
 - Università di Firenze già produce film policristallino e campioni singolo cristallo di questo materiale
- Facilità di integrazione in elementi anche non planari e flessibili
 - **Printable large area flexible X-ray detectors in medical imaging applications** (Nature 2017 550(7674): 87-91; Physics in Medicine, Vol. 5, 2018 20-23.).

CsPbBr₃ : materiale di elevata sensibilità dosimetrica, maggiore di quella del silicio

In un dosimetro coppie elettrone-lacuna (e-h) vengono generate al passaggio della radiazione e quindi raccolte dal campo elettrico applicato. La sensibilità per unità di volume dipende dalla densità del materiale e dall'energia media per creare una coppia e-h:

$$S = \frac{Q}{D \text{ Volume}} = \frac{qG}{R}$$

$$G = \frac{R\rho}{E_i} \rightarrow S = \frac{q\rho}{E_i}$$

G = rateo di generazione delle coppie e – h ;

R = rateo di dose assorbita ; q = carica elettronica.

ρ = densità ; E_i = energia media per creare la coppia e – h.

| | IC(AIR) | SILICON | DIAMOND | CsPbBr ₃ |
|---------------------------|-----------------------|---------|---------|---------------------|
| ρ [g/cm ³] | 1.29x10 ⁻³ | 2.33 | 3.52 | 4.55 |
| E _i [eV] | 34.00 | 3.60 | 16.20 | 5.30 |
| S [nC/Gymm ³] | 0.038 | 647.22 | 217.28 | 860 ← |

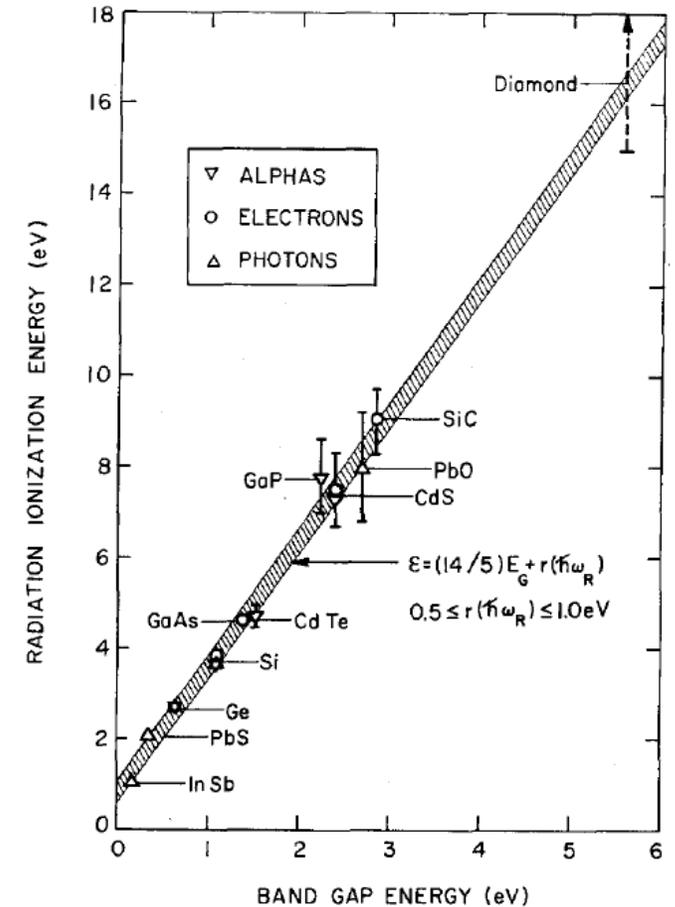


FIG. 3. Radiation-ionization energy, or average amount ϵ of incident radiation energy (γ rays, fast electrons, or α particles) consumed per generated electron-hole pair, as a function of the bandgap width E_G . References to relevant ϵ data are given in Sec. IV of the text; the bandgaps are as indicated in R. A. Smith's *Semiconductors* (Cambridge University Press, London, 1959), but for PbO (yellow lead oxide), which was taken as reported by V. A. Izvozhikov in *Sov. Phys.—Solid State* **3**, 1498 (1962). Within experimental uncertainty the data fit to a semiempirical law reflecting a certain degree of constancy in the phonon-loss term $r(\hbar\omega_R)$.

NOTA

Progetto presentato l'anno scorso. La commissione ha deciso di non finanziarlo, con motivazione : **potenzialmente interessante, ma ancora non maturo.**



Suggerendo prima di studiare per bene il materiale e il suo comportamento e poi ripresentarsi il prossimo anno con la proposta dei dosimetri.

Il lavoro è proseguito nonostante il parere negativo della commissione, a cui erano stati comunque già mostrati i risultati molto promettenti ottenuti dai nostri primi dispositivi.

Una prima proof-of-principle sul funzionamento dei dosimetri a perovskite è stata pubblicata dal nostro gruppo su APL Materials nell'aprile di quest'anno.

Prima proof-of-Principle dei dosimetri a perovskite da noi pubblicata su APL Materials 2019

First proof-of-principle of inorganic perovskites clinical radiotherapy dosimeters

Cite as: APL Mater. 7, 051101 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5083810>

Submitted: 30 November 2018 . Accepted: 02 April 2019 . Published Online: 03 May 2019

Mara Bruzzi , Cinzia Talamonti , Nicola Calisi , Stefano Caporali , and Anna Vinattieri 



View Online



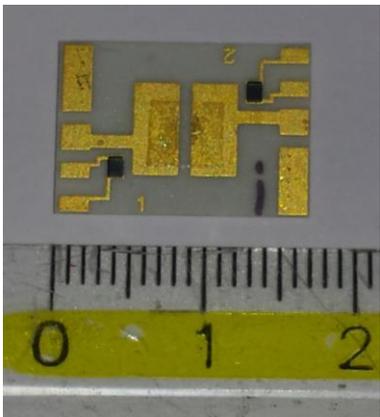
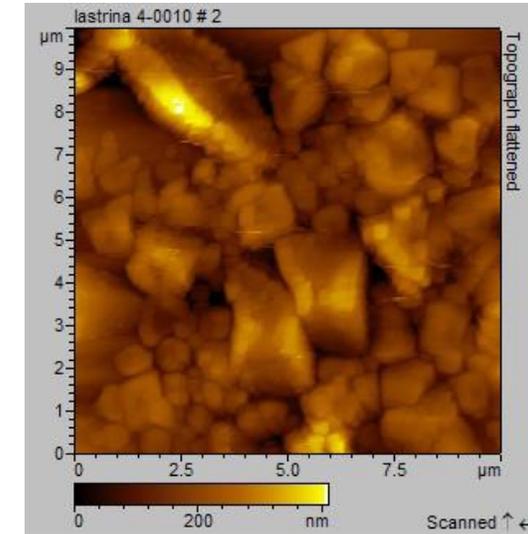
Export Citation



CrossMark

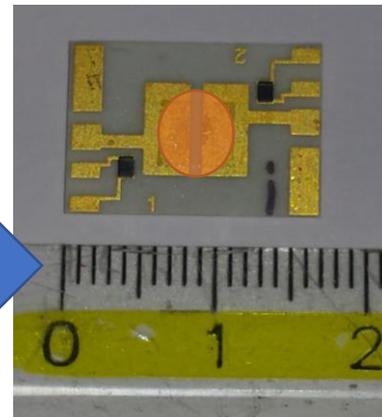
Preparazione del dispositivo presso UniFi - INFN sezione di Firenze

Il nostro gruppo di ricerca produce da sè i dispositivi a CsPbBr_3 sia microcristallini che a cristallo singolo, partendo una soluzione satura di CsBr e PbBr_2 in DMSO (1:1)*, per drop-cast, spin coater o per magnetron sputtering. Il materiale viene coperto da uno strato di PMMA perchè non si degradi a contatto con l'atmosfera. I film vengono depositati su circuiti integrati a film spesso di alumina da noi stessi progettati e realizzati.



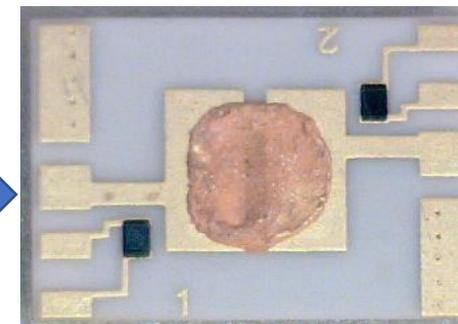
Our custom PCB

CsPbBr_3
sat. in DMSO



Deposition of the saturated solution
of CsBr and PbBr_2 in DMSO (1:1)

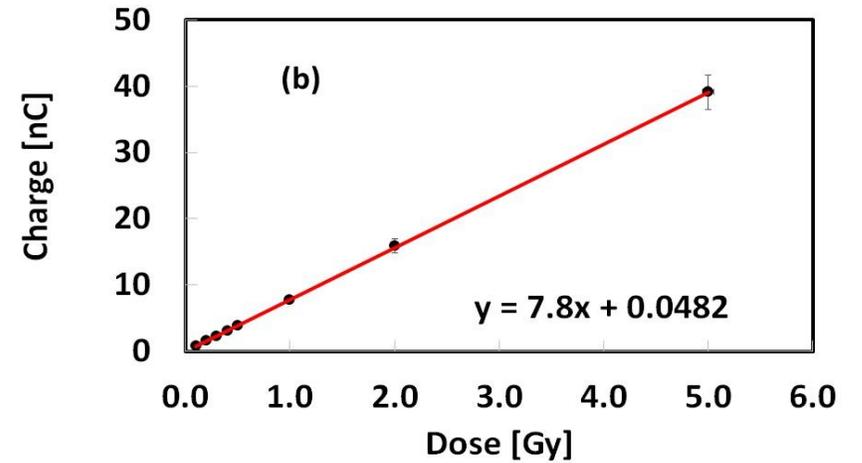
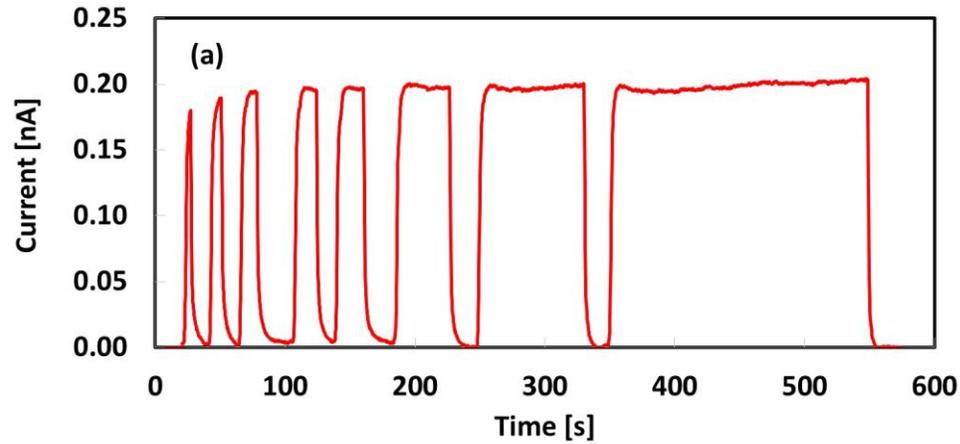
Heating treat.
150 °C



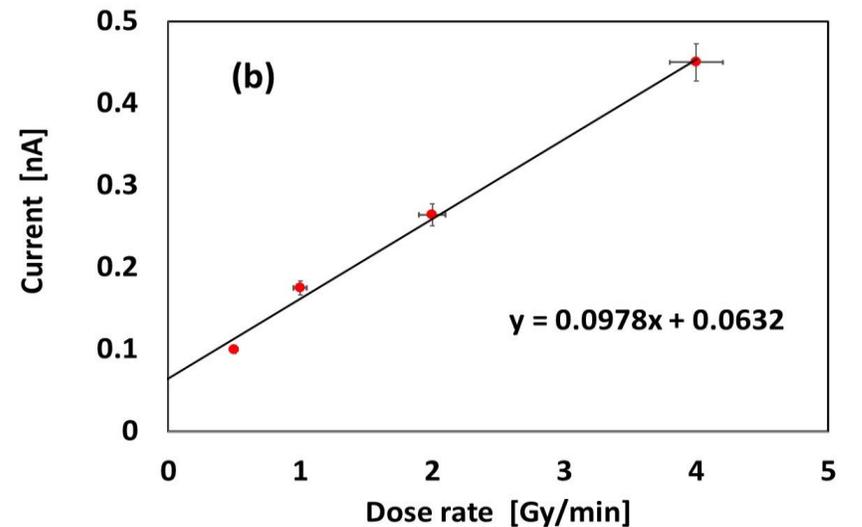
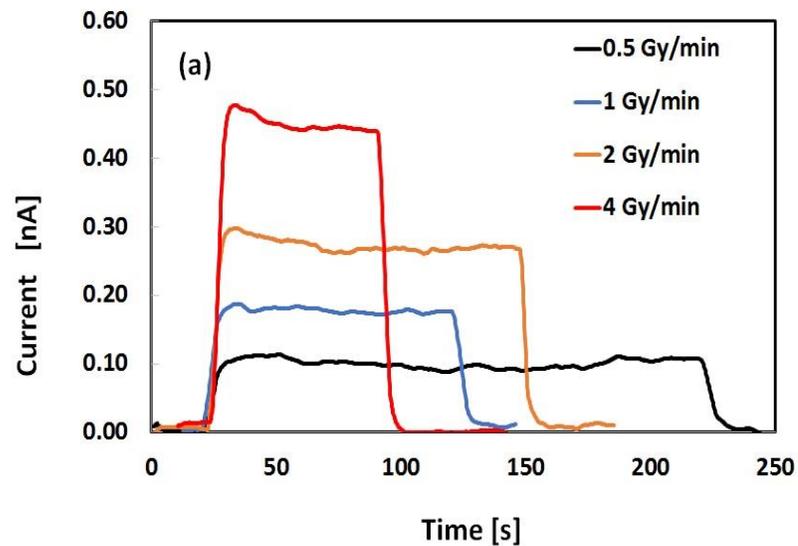
Evaporation of the solvent
and formation of perovskite

* Stefano Caporali, Nicola Calisi, Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università di Firenze

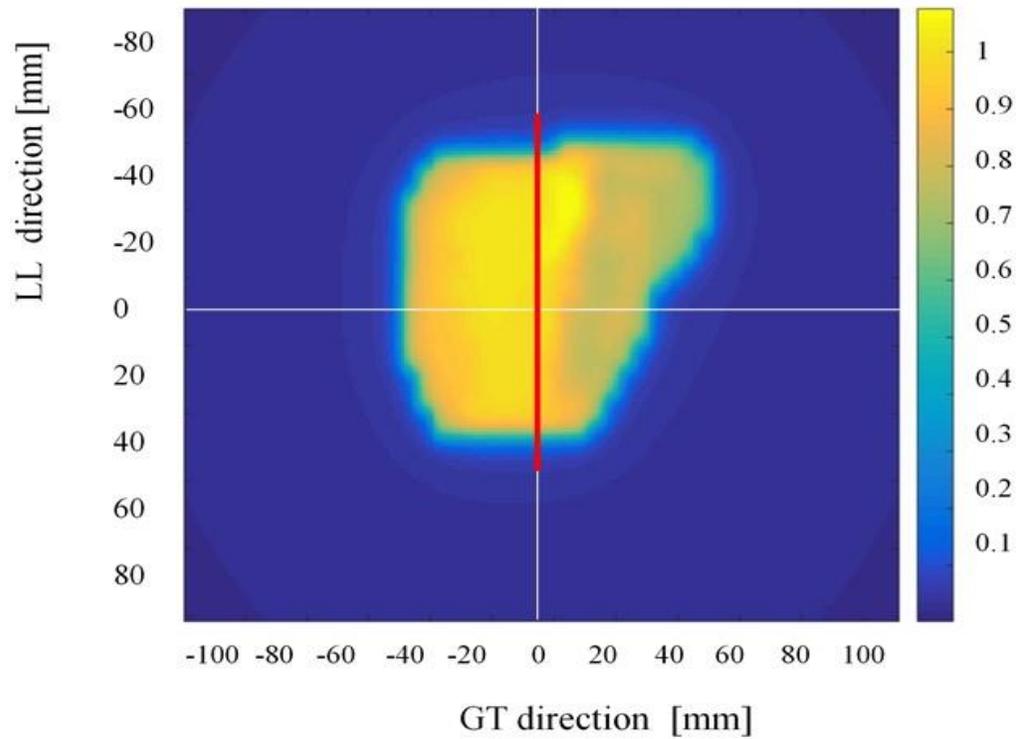
CsPbBr₃ : buona dipendenza lineare della carica raccolta con la dose e della corrente con il rateo di dose



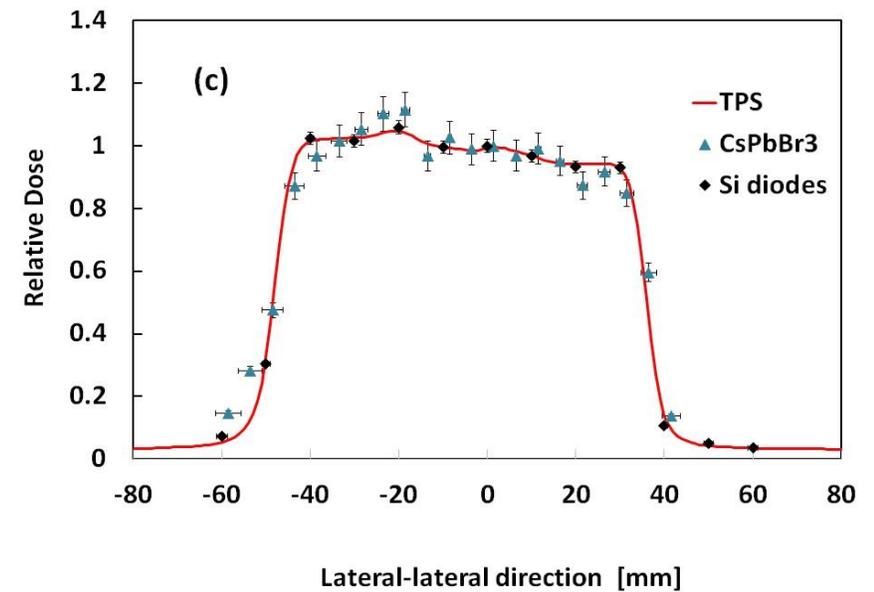
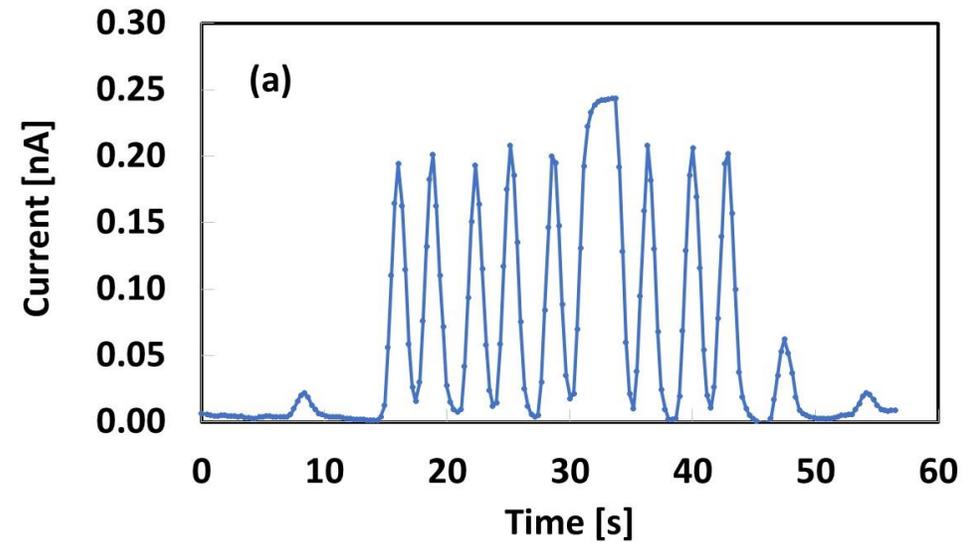
$s = 69.8 \frac{nC}{Gy \cdot mm^3}$ Ampi margini di miglioramento rispetto al valore ideale



CsPbBr₃ : ottima risposta con fasci IMRT se confrontato con i dispositivi commerciali



APL Mater. 7, 051101 (2019);



IL PROGRAMMA IN BREVE

SVILUPPO DI DOSIMETRI A PEROVSKITE INORGANICA PER RADIOTERAPIA CLINICA AVANZATA

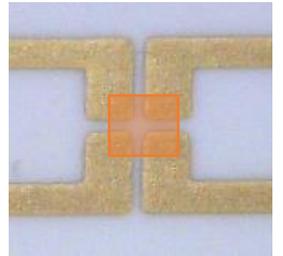
- **Proof-of-principle DOSIMETRO A PEROVSKITE singolo dot, array planare e non**
- **Studio radiation hardness del materiale**
- **Ottimizzazione del materiale per incrementare la sensibilità**
- **Design, realizzazione e test di primi prototipi di dosimetri ad array su supporti planari e non per radioterapia avanzata (VMAT, TSET..)**

-

Programma di lavoro I

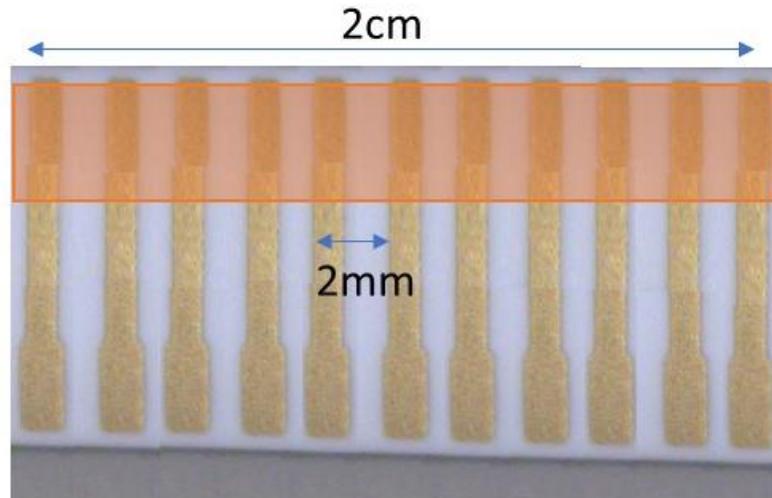
- **2020**

- Studio del materiale con la finalità di aumentare l'omogeneità del deposito ed ottimizzare la sensibilità del dispositivo → spin coater, magnetron sputtering..
- Primi studi di radiation hardness (attualmente non esistono dati) irraggiamenti X alta energia, elettroni.
- Realizzazione di primi dispositivi a singolo punto verifica di dose in fascio IMRT/VMAT con movimentazione x-y per ottenere una mappa.
- Test con fasci X con fasci laser beams per investigare la possibile applicazione come fast monitoring;
- Studi dei difetti nativi con tecniche TSC e PL e possibile correlazione con la sensibilità dosimetrica;
- Primi test in vivo con dosimetri a singolo punto con fasci di elettroni.



Programma di lavoro II

- 2021
 - Continua lo studio di ottimizzazione del materiale con la finalità di ottimizzare l'omogeneità e la sensibilità del dispositivo
 - Radiation hardness con protoni
 - Primi prototipi ad array planare e non: e.g. pluralità di strips metalliche su Al_2O_3 passo 2mm, CsPbBr_3 depositato tra le strips, si misura la resistenza tra ciascuna coppia di strips.
 - **Elettronica di readout già sviluppata per dosimetria a diamante**



LINAC X Dipartimento di Scienze Biomediche Sperimentali e Cliniche “Mario Serio” Università di Firenze



Dosimetric systems can be tested at radiotherapy unit with X-rays and electron beams :

- Uniform dose distribution for calibration
- Intensity Modulated RadioTherapy (IMRT-VMAT)
- Total Skin Electron Therapy (TSET)

Total Skin **Electron** Therapy (TSET)

- Surface dosimetry is widely used in radiotherapy
- TSET consist in the administration of a uniform radiation field across the body
- Ensuring effective treatment delivery requires measurement and verification of surface dose

Perovskite Detector belt

It is not easy to place a single point detector on the patient while wearing a detector belt would help the patient assess the dose. Adding up the dose measured in the 4 positions of the patient should be equal to the daily dose of prescription.

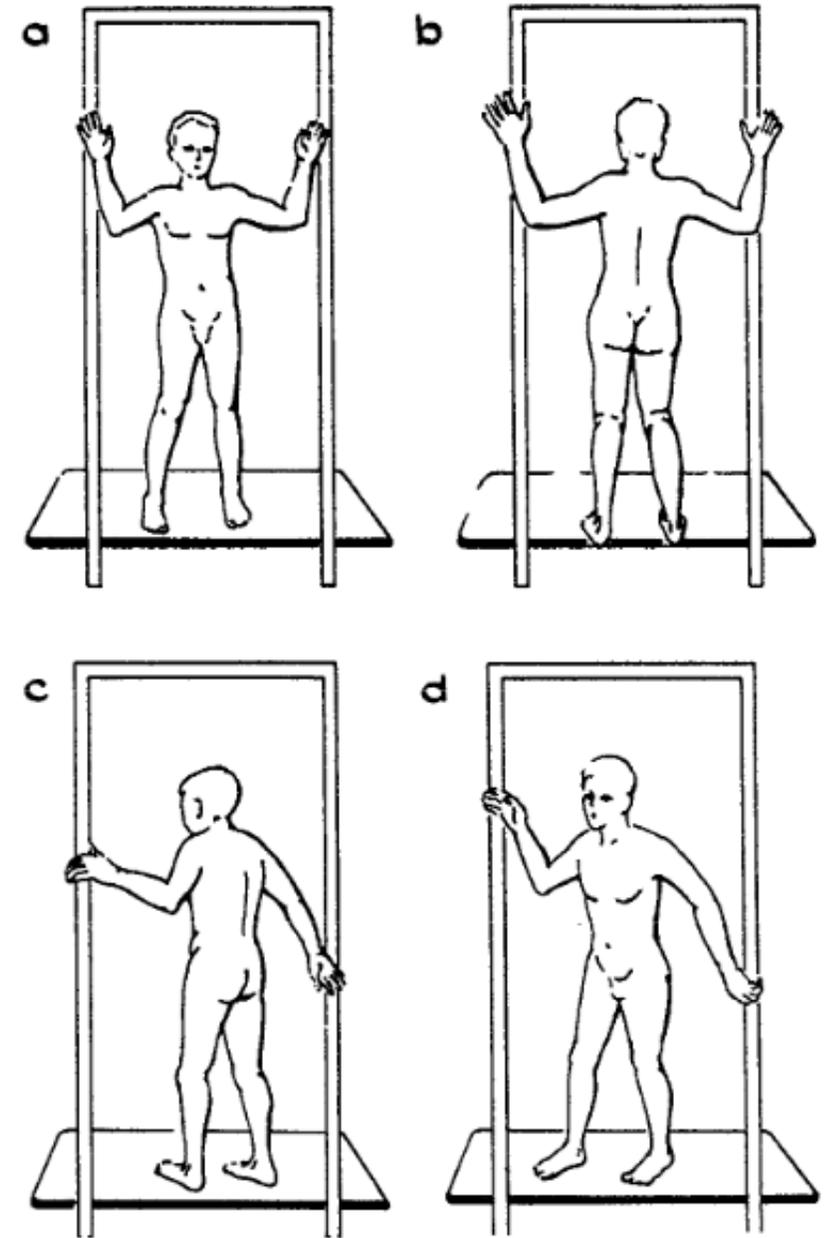
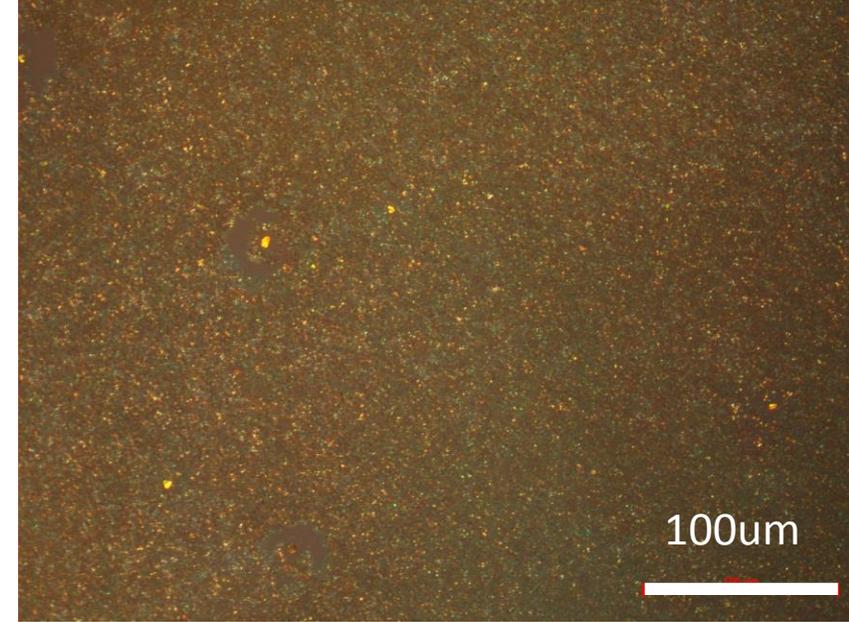
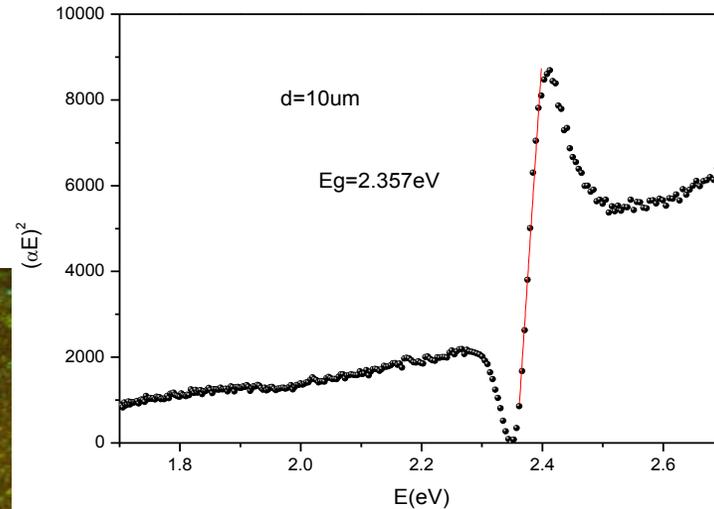
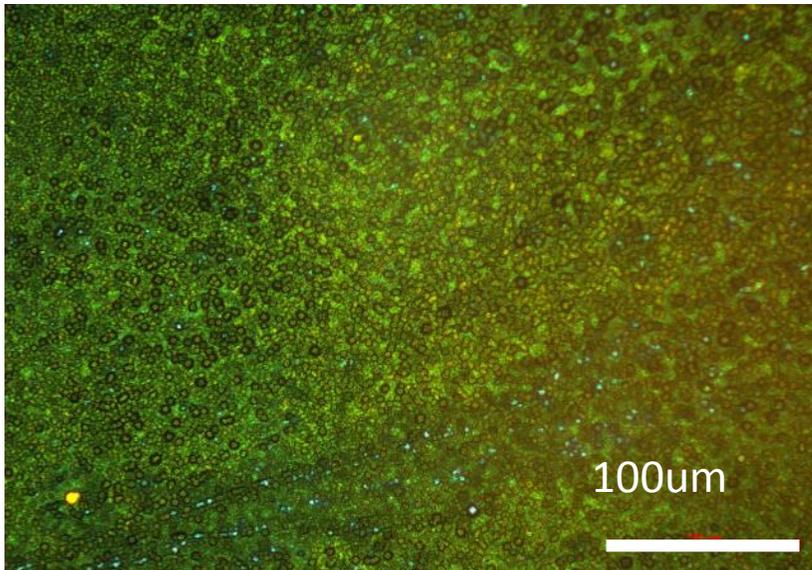


Fig. 1c. Patient position stances for the anterior, posterior, and two of the angled dual-field exposures.

Spin Coater – acquistato dalla sezione INFN Firenze nel 2019

Metodo utilizzato per ottenere film omogenei
circa 100nm su vari tipi di substrato (vetro Al_2O_3 , Si...)
Primi risultati incoraggianti

Acceleration from 250 to 2000 rpm^2
Speed 600-6000 rpm
Temperature 130-200 °C



vetro

INFN
Mara Bruzzi
Carlo Civinini
Anna Vinattieri
Matteo Intravaia (PhD)

UNIFI

Francesco Biccari, Stefano Caporali (RTD)
Nicola Calisi, Naomi Falsini (post-doc)
Dario Balestri, Khoulood Abiedh (PhD)

Si

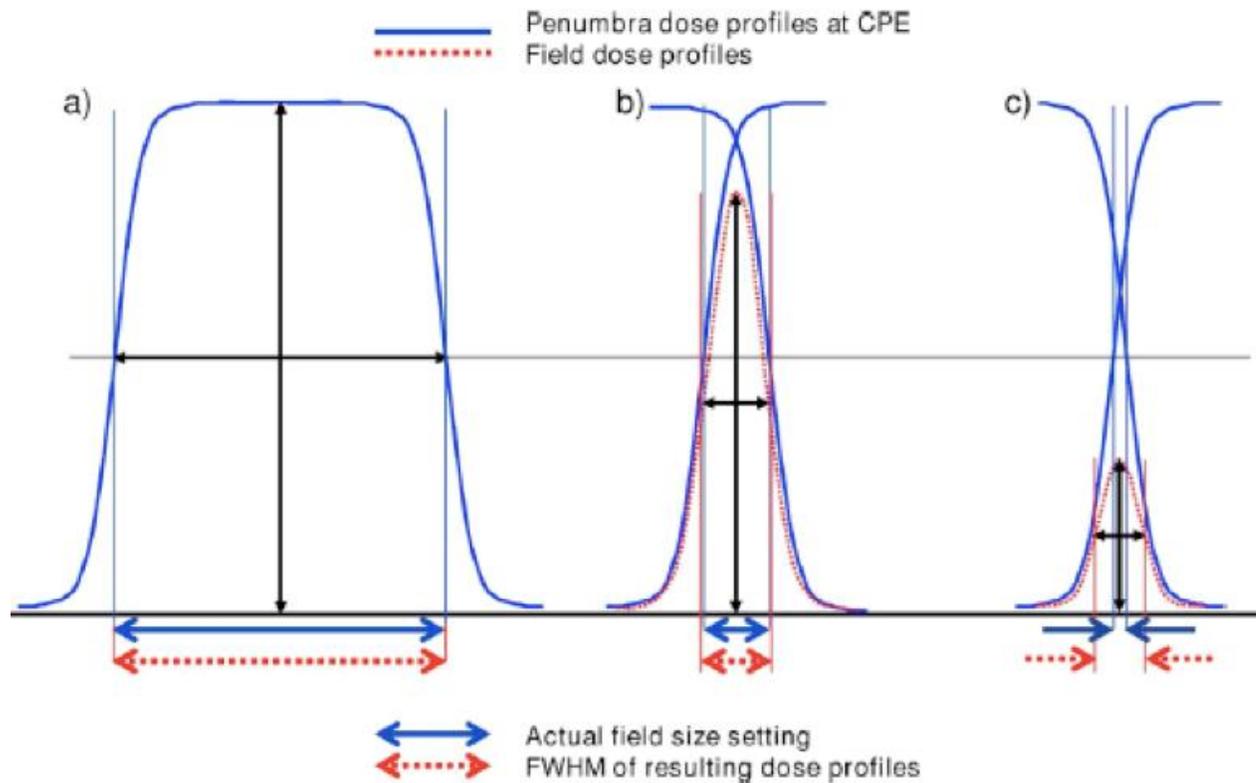
Financial Request

| Consumable (certified materials for phantoms, chemical materials for devices, development of custom PCBs, irradiation tests) | 10 kEur |
|--|---------|
| International and national conferences – workshop Missioni per irraggiamento fuori sede | 2kEur |
| Instruments | |
| Electronic read-out development | 3kEur |

Trasparenze di Appoggio

Volumetric Modulation Arc Therapy with XRAY beam

- Small photon fields are increasingly used in modern radiotherapy delivery techniques such as Intensity Modulated Radiation Therapy (IMRT), Volumetric-Modulated Arc Therapy (VMAT), Stereotactic Body Radiation Therapy (SBRT) and Stereotactic Radio Surgery (SRS), to allow the dose to be placed very precisely in the target volume and at the same time to spare the healthy tissue which may be in close vicinity.



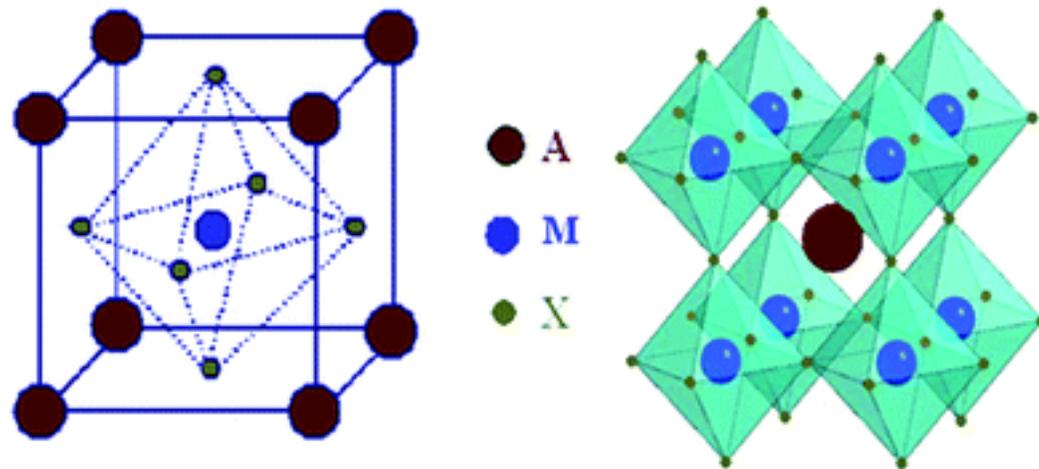
It is difficult to characterize small beams since :

- There is a loss of lateral charged particle equilibrium
- There is partial occlusion of the primary photon source by collimating devices
- The size of the detector usually is large compared to the beam dimension

An array of Perovskites detector could help in reducing time for relative dosimetry of small beams

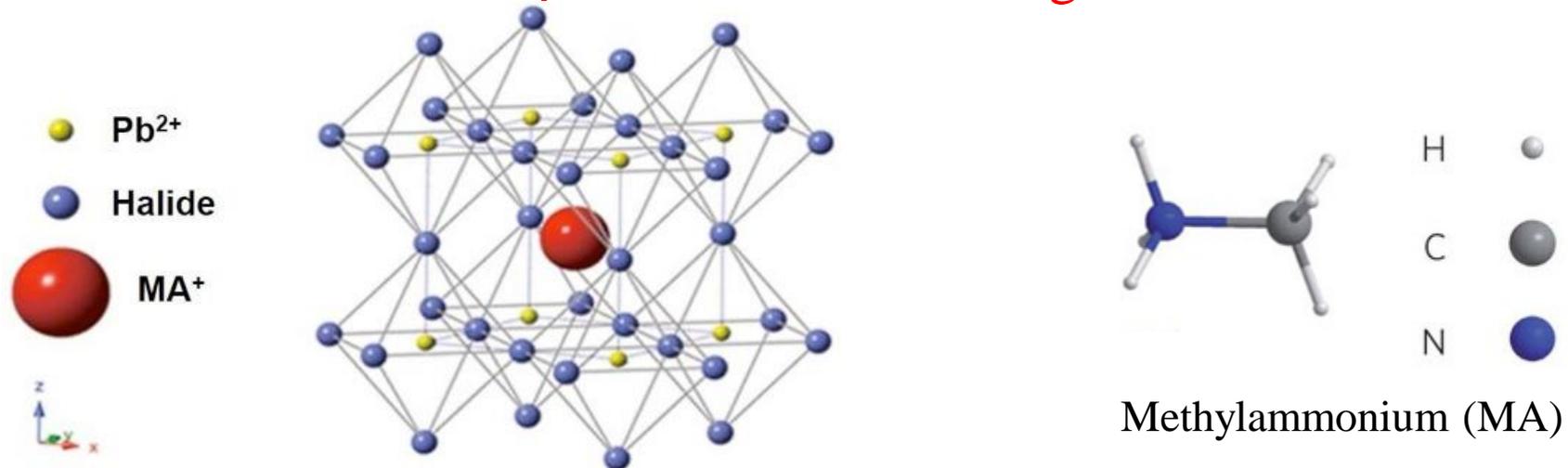
Perovskite Crystal Structure

- Usually have stoichiometry of AMX_3
- X is an oxide or halide anion such as Cl, Br and I.
- M refers to a metal cation with a coordination number of 6.
- The MX_6 octahedra share corners and A is usually a large cation that fills the cuboctahedral holes with coordination number of 12.
- A can be Ca, K, Na, Pb, Sr, other rare metals.



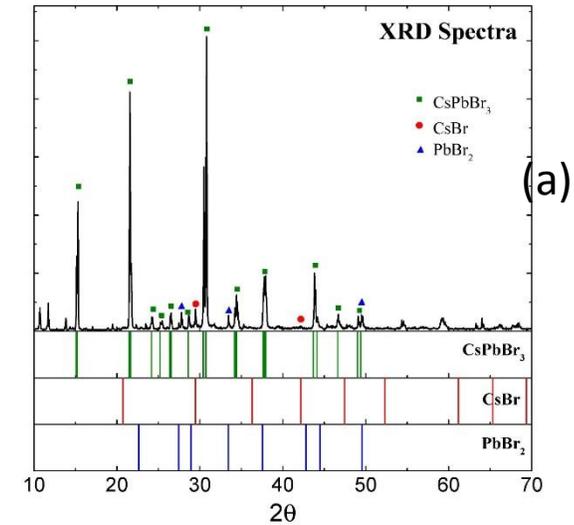
Organic–inorganic Hybrid Perovskites

- First three-dimensional organic–inorganic hybrid perovskite, discovered by replacing caesium in CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ or I) with methylammonium cations ($\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$) by Dieter Weber, in 1978.
- $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ is most common used materials for making high efficiency perovskite solar cells.
- $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ is a semiconducting pigment with a direct bandgap of 1.55 eV with absorption coefficient as high as $10^4\text{--}10^5 \text{ cm}^{-1}$

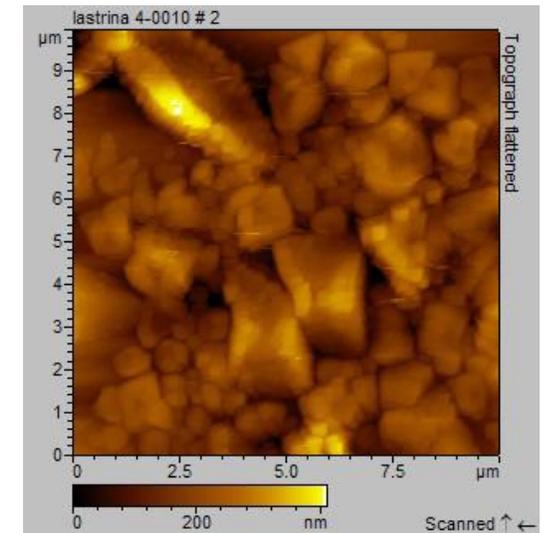
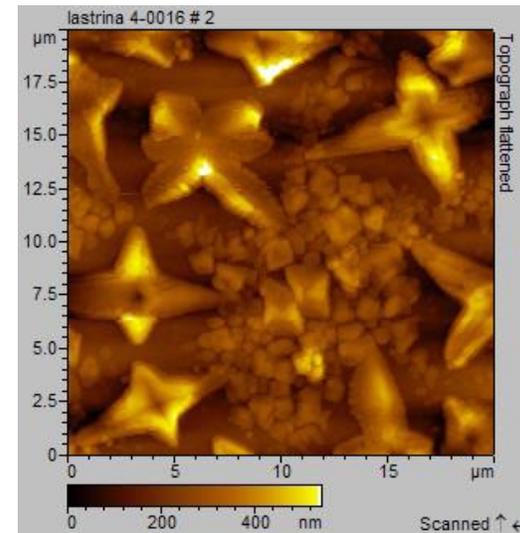
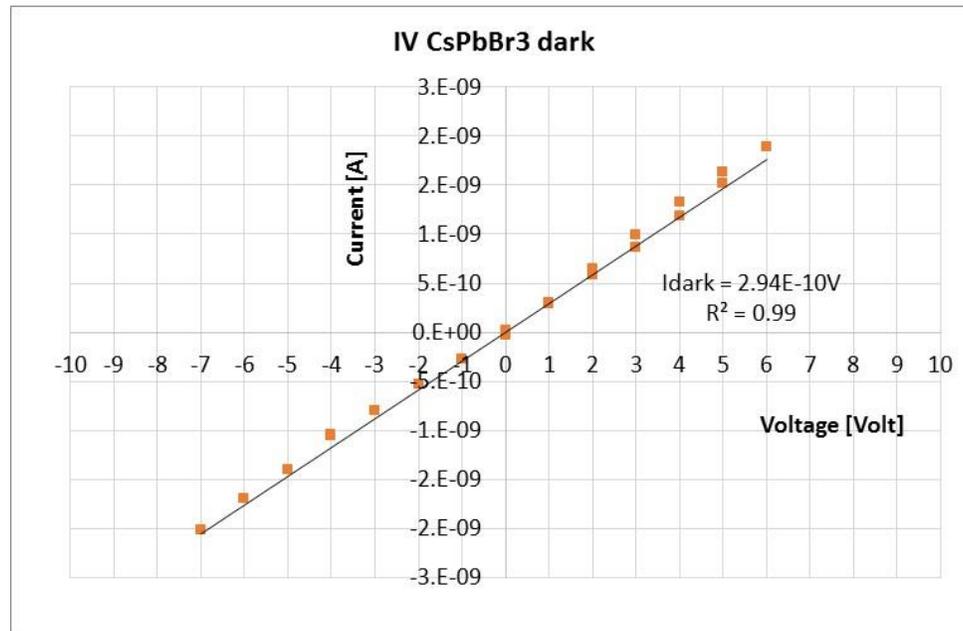


Florence Samples Characterization

- (a) XRD spectra of the deposited material show no residuals and contaminants after deposition.
- (b) AFM images of the perovskite film showing the microcrystalline morphology of the film.
- (c) Ohmic behavior of the film on PCB



(b)



(c)