



Progetto TECHEA - Technologies for Health

WorkPackage WP3 - Photonics for Health



Rapporto tecnico su studio, realizzazione, caratterizzazione per il prototipo di rivelatore a film sottile.

Attività A3.1: rivelatori di radiazione per dosimetria

DELIVERABLE D3.1.1

*Francesca Bonfigli, Sabina Botti, Stefano Libera, Rosa Maria Montereali, Enrico Nichelatti,
Valentina Nigro, Massimo Piccinini, Maria Aurora Vincenti*

Laboratorio FSN-TECFIS-MNF, ENEA

INDICE

OBIETTIVI	3
STATO DELL'ARTE	4
EVAPORAZIONE TERMICA DI FILM SOTTILI DI LIF SU SUBSTRATI RIFLETTENTI E CARATTERIZZAZIONE OTTICA.....	6
CARATTERIZZAZIONE DELLA RISPOSTA OTTICA AMPLIFICATA DI RIVELATORI A FILM SOTTILE DI LIF IRRAGGIATI CON PROTONI MEDIANTE MICROSCOPIA E SPETTROSCOPIA OTTICA.....	9
IRRAGGIAMENTO DI RIVELATORI DI LIF A DOSI CLINICHE E STUDIO DELLA RISPOSTA DI FOTOLUMINESCENZA	12
PRODOTTI DELLA RICERCA	14
PUBBLICAZIONI CON I.F.	14
APPENDICE A. MODELLISTICA DEL RIVELATORE A FILM SOTTILE	15
APPENDICE B. CARATTERIZZAZIONE DI FILM DI LIF E AL CRESCIUTI PER EVAPORAZIONE TERMICA	18
APPENDICE C. MICROSCOPIA OTTICA IN FLUORESCENZA E SEGNALE DI FONDO SU FILM DI LIF	20
APPENDICE D. AMPLIFICAZIONE IN FILM DI LIF DEPOSITATI SU VETRO E SILICIO IRRAGGIATI CON FASCI DI PROTONI DA 27 MEV	25
APPENDICE E. RISULTATI PRELIMINARI IN FILM DI LIF DEPOSITATI SU VETRO, SILICIO E AL IRRAGGIATI CON RAGGI-X MOLLI	28
APPENDICE F. RISULTATI PRELIMINARI IN FILM DI LIF DA POLVERE PURA E DA POLVERE CON DROGANTI IRRAGGIATI CON RAGGI X MOLLI	30
APPENDICE G. TRATTAMENTO TERMICO DEI CRISTALLI DI LIF ED IRRAGGIAMENTO GAMMA A DOSI CLINICHE.....	32
APPENDICE H. ALLESTIMENTO DELLA STRUMENTAZIONE DEL LABORATORIO FSN-TECFIS-MNF PER IMAGING E SPETTROSCOPIA OTTICA AVANZATA	35
H.1 ACQUISIZIONE ED ALLESTIMENTO SPETTROMETRO MICRO-RAMAN CONFOCALE CON MAPPATURA DI SUPERFICIE PRESSO IL LABORATORIO FSN-TECFIS-MNF.....	35
H.2 IMPLEMENTAZIONE DEL MICROSCOPIO OTTICO CONFOCALE A SCANSIONE LASER PRESSO IL LABORATORIO FSN-TECFIS-MNF.....	38
H.3 IMPLEMENTAZIONE DELLO SPETTROFLUORIMETRO FLUOROLOG-3 MODELLO FL3-11 PRESSO IL LABORATORIO FSN-TECFIS-MNF ..	42

Obiettivi

Nell'ambito del Progetto TECHEA, TEChnologies for HEAlth, il workpackage WP3, Photonics for Health, riguarda lo sviluppo di due classi di sensori a lettura completamente ottica per applicazioni bio-medicali:

- rivelatori di radiazione a lettura di fotoluminescenza basati su fluoruro di litio per dosimetria clinica ed imaging nei trattamenti di radioterapia (Linea A3.1);
- sensori di Bragg in fibra ottica (FBG) per misure fisiche distribuite sia per attività interventistica (termo ablazione di neoplasie, ecc.) sia per analisi biometriche e funzionali (respirazione, attività cardiaca, ecc.) (Linea A3.2).

Entrambi rispondono alla crescente richiesta di innovazione in ambito bio-medicale, in termini di sensoristica di ridotte dimensioni, versatile e potenzialmente integrabile in sistemi più complessi. In questo contesto la fotonica gioca un ruolo essenziale, in quanto componenti, sensori e sistemi a lettura completamente ottica sono immuni da disturbi elettromagnetici, consentendo il monitoraggio dei parametri di interesse, quali deformazione/temperatura/dose, anche nel corso di indagini e trattamenti svolti sotto guida di imaging NMR (Nuclear Magnetic Resonance), sempre più diffusi e richiesti in ambito ospedaliero.

L'obiettivo specifico della Linea A3.1 è lo sviluppo di rivelatori di radiazione innovativi per dosimetria clinica basati sulla lettura della fotoluminescenza del fluoruro di litio, con realizzazione di dosimetri a film sottile e di un prototipo di lettore ottico dedicato per la misura della dose immagazzinata nei rivelatori di LiF e della distribuzione spaziale 2D e 3D nei trattamenti di adroterapia.

Nel primo anno di TECHEA-WP3 Linea A3.1, le attività sono state svolte secondo quanto previsto e principalmente dedicate allo studio e **realizzazione di prototipi da laboratorio di rivelatori di radiazione a film sottile di LiF di sensibilità aumentata (fino al 250%)** depositati per evaporazione termica su substrati riflettenti opportunamente selezionati (Brevetto ENEA).

È stato studiato l'effetto delle caratteristiche dei film (spessore, indici di rifrazione) sulla risposta ottica amplificata dei rivelatori di radiazione a film sottile di LiF mediante modellistica ottica.

Sono stati cresciuti per evaporazione termica film sottili di LiF e di Al, e bi-strati LiF/Al/Si e LiF/Al/vetro ed avviata la loro caratterizzazione ottica, morfologica e strutturale.

È stato eseguito l'irraggiamento di rivelatori di LiF (cristalli, film, pasticche) con radiazioni ionizzanti. Cristalli e pasticche di LiF sono stati irraggiati con raggi gamma a dosi cliniche presso la sorgente calibrata dell'INMRI (ENEA C.R. Casaccia) per lo studio delle caratteristiche della risposta di fotoluminescenza sotto eccitazione laser. I rivelatori a film sottile sono stati irraggiati prevalentemente presso l'acceleratore TOP-IMPLART (FSN-TECFIS-APAM) ad energie pre-cliniche.

È stata eseguita la caratterizzazione della risposta ottica mediante microscopia e spettroscopia. I rivelatori di radiazione per dosimetria clinica (cristalli e pasticche di LiF irraggiati gamma) sono stati caratterizzati principalmente con uno spettrofotometro da banco sotto eccitazione laser, evidenziando la rilevanza di trattamenti termici e della purezza del materiale per aumentare la sensibilità della lettura, attualmente **in grado di assicurare l'applicabilità dei cristalli per dosi cliniche con un buon rapporto S/N**. Per questo motivo sono stati avviati contatti con la ditta italiana Mega Materials (Pisa), spin-off specializzata nella crescita di cristalli fluoruri. I rivelatori a film sottile di LiF per imaging e dosimetria sono stati caratterizzati prevalentemente mediante **microscopia ottica convenzionale** in fluorescenza, effettuando anche uno **studio sistematico sul rumore di fondo**, e spettrofotometria, per lo studio della risposta amplificata.

Sono stati allestiti e/o implementati microscopi ottici e spettrofotometri per imaging e spettroscopia ottica avanzata (micro Raman confocale, confocale laser).

Stato dell'arte

La radioterapia oncologica è basata sull'uso di radiazioni ionizzanti per colpire e distruggere le masse tumorali, risparmiando, per quanto possibile, i tessuti e gli organi sani adiacenti. I rivelatori di radiazione utilizzati per la misura della dose forniscono un segnale proporzionale alla dose assorbita dal rivelatore stesso, il quale deve essere opportunamente calibrato per fornire il valore di dose assorbita in acqua, equivalente ai tessuti molli che prevalentemente costituiscono il corpo umano. A fronte di un rapido sviluppo di materiali scintillatori e di tecnologie per rivelatori di radiazione attivi, che consentono misurazioni in tempo reale e necessitano di alimentazione elettrica, in dosimetria clinica sono comunemente utilizzati rivelatori passivi, che accumulano l'informazione per

la misura della dose integrata, non necessitano di alimentazione elettrica e vengono letti successivamente all'esposizione.

Sebbene siano numerosi i tipi di sensori di radiazione e gli approcci per la misura della dose assorbita, sono ancora aperti la ricerca di materiali e lo sviluppo di metodi e sistemi di lettura più efficienti e versatili, che siano in grado di migliorarne l'accuratezza e, soprattutto, di semplificare le procedure richieste al fisico medico per la loro calibrazione, lettura ed archiviazione, consentendo così una migliore sicurezza del trattamento radioterapico nonché la riproducibilità ed il confronto dei risultati clinici.

In particolare, non è ancora disponibile un rivelatore che consenta sia la misura assoluta di dose che la sua mappatura tridimensionale, una delle sfide tecnologiche più ambiziose soprattutto per lo sviluppo di tecniche di adroterapia mirate.

Molti dei rivelatori di radiazione utilizzati per misure dosimetriche in radioterapia sono a stato solido, la cui elevata densità di ionizzazione consente una riduzione del loro volume. In dosimetria clinica, numerosi sono quelli basati sulla risposta ottica di difetti elettronici puntiformi indotti da radiazioni in materiali isolanti, sia inorganici che organici, ed in particolare quelli basati sulla loro emissione di luce, o luminescenza.

Recentemente, presso FSN-TECFIS-MNF sono state avviate attività di R&S su rivelatori di radiazione innovativi basati sulla fotoluminescenza (PL, PhotoLuminescence) di centri di colore in cristalli di fluoruro di litio (LiF) per dosimetria clinica in radioterapia. L'elevatissima risoluzione spaziale intrinseca su un ampio campo di vista e la versatilità offerta dalla crescita mediante evaporazione termica di film sottili di LiF consentono applicazioni anche nella diagnostica avanzata di fasci di protoni, con mappatura bidimensionale della dose.

Tra i materiali isolanti, il LiF in forma pura e drogata è conosciuto da oltre 60 anni ed utilizzato con successo come dosimetro clinico basato sulla termoluminescenza (TL, ThermoLuminescence). Il processo di lettura della dose sfrutta la luminescenza indotta dal riscaldamento del dosimetro fino ad alcune centinaia di gradi centigradi e pastiglie di LiF drogate con specifiche impurezze (Mg, Cu, P) sono utilizzate anche per dosimetri personali. In questo caso il processo di lettura cancella l'informazione.

Anche la fotoluminescenza visibile di centri di colore indotti da radiazione in cristalli di LiF è stata proposta e studiata per questo scopo già negli anni '70. Tra le peculiarità del LiF, significativa per la

dosimetria clinica è la buona equivalenza con il tessuto umano (tissue equivalence) esplicitata dal numero atomico efficace, Z_{eff} , che caratterizza la risposta di un composto alle radiazioni ionizzanti. Lo Z_{eff} del LiF è pari a 8.3, molto vicino al valore ideale di 7.5 corrispondente all'acqua, della quale il corpo umano è composto per circa il 60%.

A tutt'oggi, l'uso del LiF in dosimetri commerciali basati sulla fotoluminescenza visibile dei suddetti centri è limitato a dosi superiori a 50 Gy, utilizzando film opachi spessi qualche millimetro, costituiti sostanzialmente da strati di polveri pressate e incapsulate in fogli di plastica, che non consentono imaging.

Recentemente, il Laboratorio FSN-TECFIS-MNF ha sperimentato con successo l'uso di rivelatori innovativi a film sottile di LiF basati sulla lettura della fotoluminescenza di difetti indotti da radiazione (RPL, RadioPhotoLuminescence) per la diagnostica avanzata di fasci di protoni ad energie precliniche, prodotti dall'acceleratore lineare TOP-IMPLART, in sviluppo presso il laboratorio FSN-TECFIS-APAM dell'ENEA C.R. Frascati per applicazioni di protonterapia, ma la sensibilità dei film è ancora insufficiente per le dosi caratteristiche nel trattamento dei tumori.

Abbiamo proposto (Brevetto ENEA n. 773, deposito nazionale N. RM2013A000123) un dispositivo semplice e compatto, costituito da un film di LiF di spessore opportuno depositato su un substrato riflettente, che sia in grado di amplificare sia la luce di pompa nel blu, necessaria ad eccitare la RPL, che l'emissione di luce verde e rossa dei centri di colore aggregati F_2 ed F_3^+ indotti dalla radiazione. Il modello teorico applicato per determinare gli spessori ottimali è descritto in Appendice A. Poiché le proprietà ottiche dei film dipendono sensibilmente da fattori quali l'omogeneità, la prismaticità e la morfologia, strettamente legati ai principali parametri di crescita (natura del substrato, temperatura del substrato, velocità di deposizione, spessore del film, etc.), abbiamo avviato la crescita di film di LiF su substrati riflettenti di differente natura e lo studio della riproducibilità delle loro proprietà, che consentono di controllare la risposta amplificata dei rivelatori a film sottile.

Evaporazione termica di film sottili di LiF su substrati riflettenti e caratterizzazione

ottica

Film sottili di fluoruro di litio (LiF) di spessore crescente (300, 600 e 900 nm) sono stati cresciuti per evaporazione termica su diversi substrati, amorfi e cristallini, semplici e composti, quali vetro, silice

(Suprasil®), silicio Si(100), film di alluminio (Al) evaporati su vetro e su Si (Appendice B), utilizzando l'impianto di deposizione (GP20 SISTEC-Angelantoni) presso il Laboratorio FSN-TECFIS-MNF del C.R. ENEA Frascati. Il materiale di partenza consiste in polvere di LiF in polvere (Merck Suprapur, pura al 99.99%) posta in un crogiolo di molibdeno, che viene riscaldata per effetto Joule ad una temperatura di circa 850 °C ed è posizionato ad una distanza di circa 22 cm dalla piastra portacampioni, sulla quale sono montati n. 30 diversi substrati. Durante la deposizione, effettuata in camera da vuoto ad una pressione inferiore ad 1 mPa, la temperatura dei substrati T_s è fissata a 300 °C e la velocità di deposizione, controllata da un oscillatore al quarzo INFICON, è mantenuta ad 1 nm/s. I film sono identificati come NLiFJ n°K, dove J è il numero cronologico dell'evaporazione e K, compreso fra 1 e 30, indica la posizione del substrato sulla piastra. Lo spessore dei film di LiF è stato misurato dopo la crescita con un profilometro a stilo (KLA-Tencor, modello P-1) presso i laboratori DTE-FSD-TEF del C.R. Casaccia. Le misure di spessore hanno messo in evidenza una buona uniformità dello spessore dei film cresciuti su substrati di natura diversa (Appendice B).

In Figura 1a) è mostrata una foto di un film di LiF, di spessore nominale 600 nm, depositato su Suprasil® e posto sopra la scritta ENEA per evidenziare l'ottima qualità ottica del film. In Figura 1b) è mostrato un array di film di LiF depositati su silicio.



Figura 1- a) Film di LiF di spessore nominale 600 nm su Suprasil diametro 25.4 mm; b) array di film di LiF, diametro 10mm, su Si(100), utilizzati come rivelatori di radiazione

Misure di riflettanza e trasmittanza su film di LiF di spessore crescente, depositati su substrati diversi, sono state effettuate con lo spettrofotometro Perkin Elmer Lambda950. La Figura 2 mostra gli spettri di riflettanza speculare e trasmittanza diretta, sperimentali e teorici, ottenuti mediante best-fit e l'utilizzo di un modello ad hoc, per il film NLiF72 n°1 di spessore 653 ± 18 nm, ottenuto mediante profilometria meccanica. Dal best-fit sono stati ricavati alcuni parametri del film, quali lo spessore pari a 625 ± 5 nm, la *non uniformità dello spessore nell'area di misura* (prismaticità) pari a

(1.9 ± 0.3 %), la *rugosità superficiale* pari a (16.3 ± 0.2) nm, il *gradiente dell'indice di rifrazione lungo l'asse di crescita* pari a (-1.5 ± 0.4) %. In Figura 3 sono rappresentate le dispersioni spettrali dell'indice di rifrazione e del coefficiente di estinzione del film dedotte dalla procedura di best-fit. In quest'ultima figura viene mostrata anche la dispersione spettrale dell'indice di rifrazione tabulata in letteratura per il LiF in forma monocristallina, che risulta maggiore di quella del film. Tale discordanza è giustificata dal fatto che si può considerare il film composto da un insieme di grani di materiale, separati da interstizi di aria (o vuoto). La percentuale di materiale presente nel composto viene detta densità d'impacchettamento (*packing density*) e, conoscendone il valore, si può valutare l'indice di rifrazione del film mediante la relazione di Maxwell Garnett per il mezzo effettivo. Nel caso del film NLiF72 n°1 la densità di impacchettamento è di circa il 93%, che corrisponde ad una densità del film di circa 2.45 g/cm^3 , considerando che la densità del LiF monocristallino è pari a 2.635 g/cm^3 .

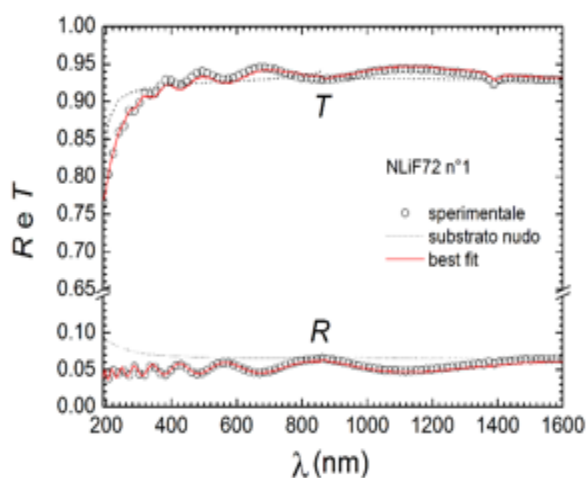


Figura 2 - Spettri di riflettanza e trasmittanza del film di LiF cresciuto su Suprasil®: misure e loro best fit. Per confronto si mostrano anche le corrispondenti quantità misurate per il substrato Suprasil non ricoperto.

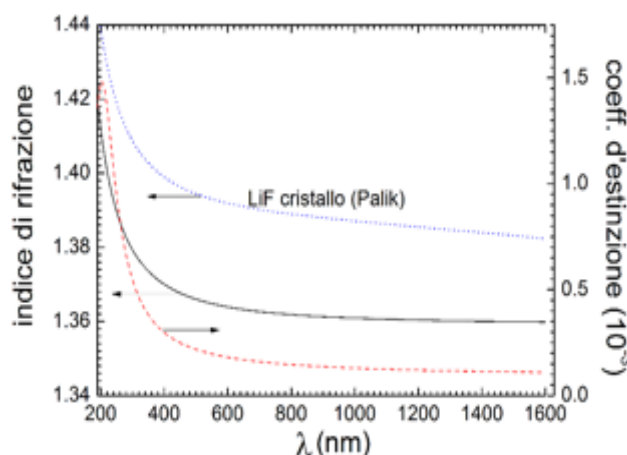


Figura 3 - Dispersioni spettrali dell'indice di rifrazione e del coefficiente di estinzione del film di LiF depositato su Suprasil®, ottenute dal best fit di Figura 2. Viene mostrata anche la dispersione spettrale di indice di rifrazione ricavato da dati di letteratura.

Caratterizzazione della risposta ottica amplificata di rivelatori a film sottile di LiF irradiati con protoni mediante microscopia e spettroscopia ottica

Rivelatori a film sottile di LiF di spessore t compreso fra 660 e 1450 nm (NLiF72, NLiF73, NLiF74), depositati per evaporazione termica su substrati di vetro, Suprasil® e silicio ($T_s = 300\text{ °C}$), sono stati irradiati in aria con fasci di protoni di energia nominale pari a 27 MeV a differenti dosi nell'intervallo fra 4.2×10^3 e 1.5×10^5 Gy. Gli irraggiamenti sono stati effettuati ponendo i rivelatori perpendicolarmente alla direzione del fascio di protoni in modo da immagazzinare nello strato sensibile di LiF una mappa a centri di colore che riproduca la distribuzione trasversale di fascio. La fotoluminescenza è stata letta mediante il microscopio ottico in fluorescenza Nikon Eclipse 80-i C1 (Appendice C) e lo spettrofluorimetro Fluorolog-3 Modello FL3-11 della Horiba Scientific.

La Figura 4 riporta la geometria di irraggiamento (sinistra) e l'immagine della distribuzione trasversale del fascio di protoni da 27 MeV (destra), immagazzinato in un rivelatore a film sottile di LiF depositato su substrato di silicio ($T_s = 300\text{ °C}$, $t = 1160\text{ nm}$) ed irraggiato ad una dose di 4.2×10^4 Gy, acquisita con un microscopio ottico in fluorescenza.

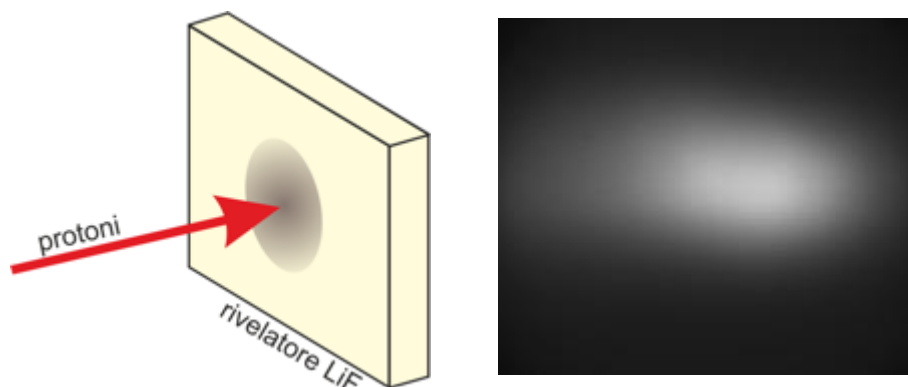


Figura 4 - Geometria di irraggiamento (sinistra) ed immagine della distribuzione trasversale di un fascio di protoni da 27 MeV immagazzinato in un rivelatore a film sottile di LiF acquisita con un microscopio ottico in fluorescenza, con un obiettivo con

La caratterizzazione spettroscopica dei film di LiF irradiati con protoni da 27 MeV è stata effettuata mediante lo spettrofluorimetro Fluorolog-3. Questo strumento, equipaggiato con una lampada allo Xenon da 450 W, consente di effettuare spettri di fotoluminescenza (PL) e di fotoeccitazione (PLE), necessari per studiare le caratteristiche spettrali dei centri F_2 ed F_3^+ che, nel caso di rivelatori a film di LiF, non possono essere ottenute mediante misure di assorbimento ottico. La Figura 5 riporta gli spettri di fotoluminescenza dei film di LiF di diverso spessore cresciuti su vetro e su silicio ed

irraggiati alla dose di 1.7×10^5 Gy, eccitati alla lunghezza d'onda di 445 nm. Ogni spettro è la sovrapposizione delle due ampie bande di emissione dovute ai centri di colore F_2 ed F_3^+ , le cui posizioni di picco sono nel rosso, a 678 nm, e nel verde, a 541 nm, rispettivamente. A parità di spessore, l'intensità di fotoluminescenza è maggiore per i film cresciuti su silicio rispetto quella dei film depositati su vetro e cresce all'aumentare dello spessore del film di LiF.

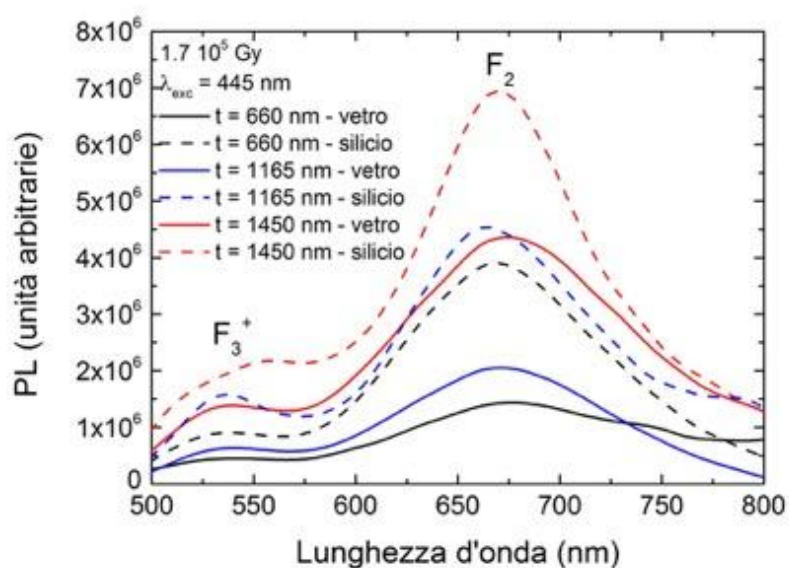


Figura 5 - Spettri di fotoluminescenza dei film di LiF di diverso spessore cresciuti su vetro e silicio ed irraggiati alla dose di 1.7×10^5 Gy, eccitati alla lunghezza d'onda di 445 nm.

La Figura 6 mostra gli spettri di fotoeccitazione degli stessi film di LiF acquisiti alle lunghezze d'onda di emissione di 541 e 678 nm. La linea verticale blu che compare in ciascuno dei due grafici indica la lunghezza d'onda di 445 nm utilizzata per eccitare la fotoluminescenza dei film in Figura 5.

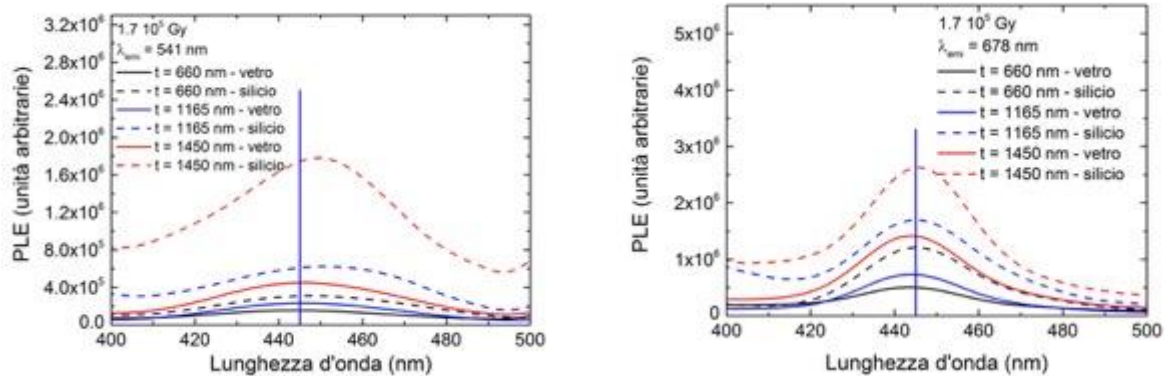


Figura 6 - Spettri di fotoeccitazione dei film di LiF di diverso spessore cresciuti su vetro e silicio ed irraggiati alla dose di $1.7 \cdot 10^5$ Gy, acquisiti alle lunghezze d'onda di emissione di 541 (sinistra) e 678 nm (destra). La linea verticale blu che com

Dall'elaborazione di tutte le immagini in fluorescenza delle aree irraggiate acquisite col microscopio ottico (come quella mostrata in Figura 4) si ottiene l'intensità di fotoluminescenza spettralmente integrata, che mostra un andamento lineare in funzione della dose di irraggiamento sia per i film di LiF cresciuti su vetro che per quelli depositati su silicio. L'osservata linearità della risposta per l'intervallo di dosi investigato, che è una caratteristica fondamentale di ogni dosimetro, è coerente con quanto ricavato da studi precedenti effettuati presso FSN-TECFIS-MNF su film di LiF irraggiati con fasci di protoni di energie minori in un più ampio intervallo di dose, da circa 10^3 a 10^7 Gy. Infine, in accordo con quanto ottenuto dalle misure effettuate con lo spettrofluorimetro, per ogni dose di irraggiamento, il segnale di fluorescenza integrato dei film di LiF cresciuti su silicio è maggiore di quello dei film di stesso spessore cresciuti su vetro. Il valore del rapporto fra le intensità di fluorescenza integrata dipende dalla dose di irraggiamento e dallo spessore dei film ed è compreso fra 1.24 e 1.48, negli intervalli di dose e spessore investigati. Questo corrisponde ad un incremento fino al 48% dell'intensità di fotoluminescenza dei rivelatori su substrato di silicio rispetto quelli su substrato di vetro, risultato compatibile con le simulazioni riportate in Appendice A. Il dettaglio dei risultati sperimentali di amplificazione ottenuti è mostrato in Appendice D.

Irraggiamento di rivelatori di LiF a dosi cliniche e studio della risposta di fotoluminescenza

Sono stati eseguiti dei test d'irraggiamento gamma a dosi cliniche su rivelatori basati su LiF in forma sia di cristallo che di pasticche, costituite da polvere pressata, per studiare le caratteristiche della risposta di fotoluminescenza alle dosi tipiche utilizzate nei trattamenti di radioterapia.

L'analisi spettroscopica del segnale di fotoluminescenza dei centri F_2 ed F_3^+ indotti nel LiF da questo tipo di radiazioni ionizzanti è stata eseguita con uno spettrometro montato su banco ottico (Appendice G), registrando gli spettri di fotoluminescenza nell'intervallo di lunghezza d'onda da 500 a 900 nm sotto eccitazione laser a 445 nm.



Figura 7- Cristalli (trasparenti) e pasticche (opache) di LiF

Sono stati irraggiati cristalli nominalmente puri di LiF (ovvero non drogati intenzionalmente) con facce lucidate, di dimensione $5 \times 5 \text{ mm}^2$ e spessore 1 mm, provenienti da tre aziende produttrici:

- Macrooptica Ltd. (Russia),
- Mateck GmbH (Germania),
- MEGA Materials s.r.l. (Italia)

La ditta MEGA Materials è uno spin-off dell'Università di Pisa, costituita ad aprile 2019, specializzata nella crescita di cristalli di elevata purezza, appartenenti alla classe dei fluoruri, per applicazioni in laser a stato solido, cryo-coolers ottici, metrologia, energia e comunicazioni, con la quale sono stati avviati contatti e discussioni riguardanti la purezza del LiF in forma di cristallo.

Prima di eseguire gli irraggiamenti è stato misurato lo spettro di fotoluminescenza dei cristalli *as received*, per verificare la presenza di un eventuale segnale di fondo, dovuto alla presenza di

impurezze e difetti che, anche non intenzionalmente, possono essere inglobati nel LiF durante il processo di crescita dei cristalli. Questa analisi spettroscopica ha evidenziato la presenza di un segnale di fondo di diversa entità in tutti i cristalli che, sulla base di alcune indicazioni presenti in letteratura, sono stati sottoposti ad un processo di pre-annealing, per tempi fino a 2 ore a 500°C, con lo scopo di minimizzare il contributo di fondo “spurio”. Il processo di pre-annealing ha dato dei buoni risultati, portando alla netta diminuzione del segnale di fondo (Appendice G) e permettendo di massimizzare il rapporto tra l'intensità di fotoluminescenza dei centri di colore indotti dall'irraggiamento e quella di fondo intrinseca del cristallo, aumentando la sensibilità del rivelatore alle dosi più basse.

L'irraggiamento dei cristalli, sottoposti al trattamento di pre-annealing, è stato eseguito con la sorgente di calibrazione primaria di ^{60}Co installata all'Istituto di Metrologia delle Radiazioni Ionizzanti (INMRI) presso il C.R. ENEA Casaccia (Appendice G).

Tre cristalli sono stati irraggiati simultaneamente alle seguenti dosi equivalenti in acqua: 1, 2, 5, 10, 20 Gy, sia per un set di cristalli forniti dalla Mateck che dalla Macrooptica. La misura degli spettri di fotoluminescenza al banco ottico ha confermato la formazione nei cristalli dei centri F_2 ed F_3^+ . Considerando l'intensità della luminescenza sul picco di emissione dei centri F_2 , per entrambi i set di cristalli la risposta in fotoluminescenza presenta un andamento lineare in funzione della dose, ma l'intensità del segnale è risultata di un fattore pari a 2.3 più alta nei cristalli Macrooptica. È stato possibile irraggiare soltanto un cristallo della ditta MEGA Materials alla dose di 5 Gy, la cui intensità di fotoluminescenza si è attestata ad un livello intermedio rispetto a quelli delle altre due ditte.

Definendo come rumore il segnale di fotoluminescenza di fondo del cristallo non irraggiato (vedi sopra), i cristalli che hanno dato il miglior rapporto segnale/rumore sono stati quelli forniti dalla Macrooptica; in particolare, alla dose di 1 Gy, esso è risultato massimo alla lunghezza d'onda di 670 nm e pari a 11.8, mentre per i cristalli forniti dalla Mateck è risultato pari a 4.3.

Sono stati eseguiti anche test di irraggiamento preliminari su rivelatori commerciali di LiF in forma di pasticca, forniti dalla ditta Radcard s.c. (Polonia). Si tratta di pasticche MTS-N circolari, di diametro 4.5 mm e spessore 0.9 mm, costituite da polvere di LiF drogato con Mg e Ti, per testare preliminarmente la risposta in fotoluminescenza del LiF in presenza di droganti. Dall'analisi spettroscopica delle pasticche *as received* è risultata presente una banda di fotoluminescenza di

fondo piccata nel verde, ma con un trattamento di pre-annealing di 25 minuti a 500°C, essa è stata ridotta di un fattore pari a 6. Tuttavia la luminescenza di fondo residua si è attestata su un valore mediamente 6 volte più alto rispetto ai cristalli. Il tentativo di ridurla ulteriormente aumentando il tempo di pre-annealing ha però portato al parziale annerimento delle pasticche, rendendole inutilizzabili per la lettura in fotoluminescenza. Questo comportamento evidenzia la presenza di additivi diversi dal LiF in questi dosimetri commerciali.

L'irraggiamento gamma è stato eseguito nelle stesse condizioni dei cristalli, erogando dosi equivalenti in acqua di 1, 2, 5, 8.51 Gy ed è stata irraggiata una sola pasticca per ciascuna dose. Anche per le pasticche l'analisi in fotoluminescenza ha confermato la formazione dei centri F_2 ed F_3^+ ed è stata misurata una risposta lineare dell'intensità di picco dei centri F_2 in funzione della dose. Il rapporto segnale/rumore alla lunghezza d'onda di 670 nm alla dose di 1 Gy è risultato pari a 1.8, ovvero 6.5 volte inferiore rispetto ai cristalli forniti dalla Macrooptica.

Prodotti della ricerca

Pubblicazioni con I.F.

M. Leoncini, M.A. Vincenti, F. Bonfigli, S. Libera, E. Nichelatti, M. Piccinini, A. Ampollini, L. Picardi, C. Ronsivalle, A. Mancini, A. Rufoloni, R.M. Montereali, *Optical investigation of radiation-induced color centers in lithium fluoride thin films for low-energy proton-beam detectors,* *Optical Materials* 88 (2019) 580-585, I.F. 2.687

Partecipazioni a Conferenze

M.A. Vincenti, M. Leoncini, F. Bonfigli, S. Libera, E. Nichelatti, M. Piccinini, A. Ampollini, L. Picardi, C. Ronsivalle, A. Mancini, A. Rufoloni, R.M. Montereali, *Growth and optical characterisation of lithium fluoride films for proton beam detectors,* EUROMAT 2019, European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes, 1-5 September, 2019, Stockholm, Sweden (orale).

M. Piccinini, M. Pimpinella, V. De Coste, F. Bonfigli, M.A. Vincenti, R.M. Montereali, *Studio di rivelatori basati su centri di colore fotoluminescenti in cristalli di fluoruro di litio irraggiati gamma per dosimetria clinica,* 105° Congresso Nazionale della Società Italiana di Fisica, SIF, L'Aquila, 23-27 settembre 2019, p.115, ISBN: 978-88-7438-119-7 (orale).

Appendice A. Modellistica del rivelatore a film sottile

Il modello teorico sviluppato permette di stimare l'intensità di fotoluminescenza emessa da centri di colore in rivelatori a film sottile. Nello specifico, sono stati considerati rivelatori costituiti da un film di LiF posizionato su diversi tipi di substrati semplici (vetro, silicio) e composti (film di alluminio su vetro o silicio). Le simulazioni hanno permesso di stimare l'intensità di fotoluminescenza, emessa da ognuno dei rivelatori, al variare dello spessore del film di LiF, supponendo una distribuzione omogenea di centri di colore in tutto il volume del film. La raccolta della fotoluminescenza è stata supposta avvenire lungo la direzione normale (lato film di LiF). L'applicazione del modello per rivelatori di radiazione basati sull'emissione di luce di centri di colore nel LiF è stata oggetto del brevetto ENEA n. 773.

I fenomeni di amplificazione previsti dal modello sono dovuti alla riflessione dai mezzi che circondano il film di LiF e all'interferenza delle onde elettromagnetiche di pompa nel blu e di radiazione emessa nel rosso e nel verde, rispettivamente da centri di colore di tipo F_2 ed F_3^+ . In particolare, l'interferenza costruttiva, ove presente, provoca nel blu una maggior efficienza di pompaggio ottico dovuta a una maggior densità di fotoni di pompa, mentre nel rosso e nel verde causa una maggior densità di fotoni del campo di vuoto che stimolano l'emissione spontanea, rispettivamente, da parte dei centri F_2 ed F_3^+ . Nel modello, il pompaggio ottico è assunto, per semplicità, consistere in un'onda piana monocromatica (lunghezza d'onda $\lambda = 445$ nm) incidente perpendicolarmente sul film di LiF. La fotoluminescenza è supposta essere raccolta con un'apertura numerica $NA = 0.13$ e in presenza di filtraggio spettrale passa-banda nel rosso ($562 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1000 \text{ nm}$) e nel verde ($499 \text{ nm} \leq \lambda \leq 529 \text{ nm}$) per la misura distinta dei due contributi. Le precedenti condizioni sono quelle che, compatibilmente con i limiti del modello, meglio rispecchiano le caratteristiche del setup di misura al microscopio a fluorescenza confocale laser equipaggiato con obiettivo 4x. Per quanto riguarda i film di LiF, è stata scelta, come valore rappresentativo di esempio, una densità d'impacchettamento del materiale pari al 94% del bulk. L'esecuzione di tutti i calcoli necessari al modello è stata implementata in Matlab con codici appositamente sviluppati.

Le figure A1-A3 mostrano i risultati delle simulazioni effettuate. In tutti i casi, lo spessore del film di LiF è stato fatto variare tra 200 nm e 2 μm . Nelle figure, i valori di intensità di fotoluminescenza sono normalizzati all'intensità che sarebbe emessa da uno strato di spessore uguale nel LiF bulk, quindi

in assenza di fenomeni interferenziali e di riflessione da mezzi esterni alla distribuzione di centri di colore. Per questo motivo, si può parlare di effettivo aumento delle prestazioni del dispositivo (amplificazione del segnale) quando l'intensità di fotoluminescenza normalizzata è superiore a 1. Più è alto tale valore rispetto a 1, maggiore sarà l'amplificazione del segnale ottenibile grazie ai sopra citati effetti interferenziali e di riflessione.

La Figura A1 mostra la simulazione riguardante l'uso di un substrato di vetro. La relativa debolezza dell'amplificazione ottenibile è dovuta allo scarso contrasto esistente tra l'indice di rifrazione del LiF film (circa 1.37 nel visibile) e quelli del mezzo esterno (pari a 1 per l'aria) e del substrato di vetro (circa 1.5), causa di riflessioni piuttosto deboli internamente al film.

Riflessioni più intense col substrato si ottengono col silicio e con l'alluminio (come film spesso 50 nm, sia su vetro che su silicio). Le figure A1 e A3 mostrano le simulazioni effettuate in questi due casi, per i quali si nota la maggior amplificazione ottenibile a determinati spessori. Non si riporta la simulazione per il substrato composto da film di alluminio su silicio, perché praticamente identica a quella del film di alluminio su vetro, a causa dello spessore dell'alluminio entro il quale viene assorbita tutta la luce incidente, rendendo così ininfluente l'indice di rifrazione del materiale posto sotto di esso.

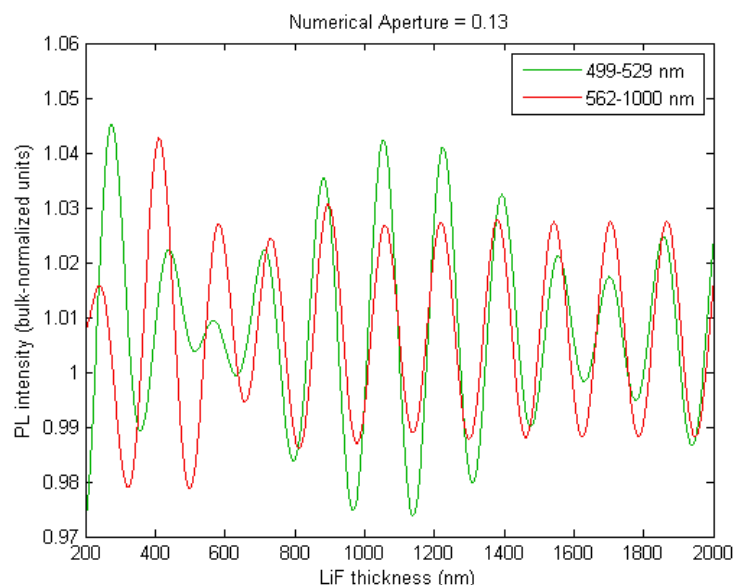


Figura A1 - Film di LiF uniformemente colorato su substrato di vetro: intensità di fotoluminescenza da centri di colore F_2 (499-529 nm) ed F_3^+ (562-1000 nm), normalizzata all'intensità che si otterrebbe in assenza di interferenza (quindi da LiF bulk), al variare dello spessore del film di LiF

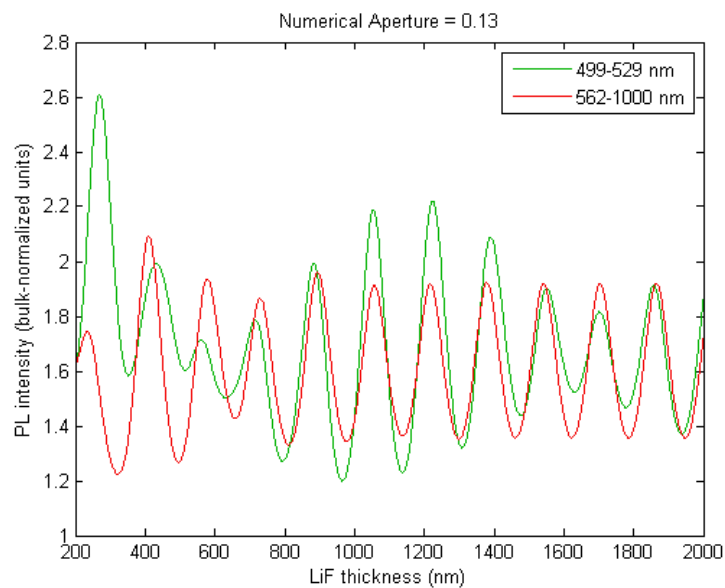


Figura A2 - Film di LiF uniformemente colorato su substrato di silicio: intensità di fotoluminescenza da centri di colore F_2 (499-529 nm) ed F_3^+ (562-1000 nm), normalizzata all'intensità che si otterrebbe in assenza di interferenza (quindi da LiF bulk),

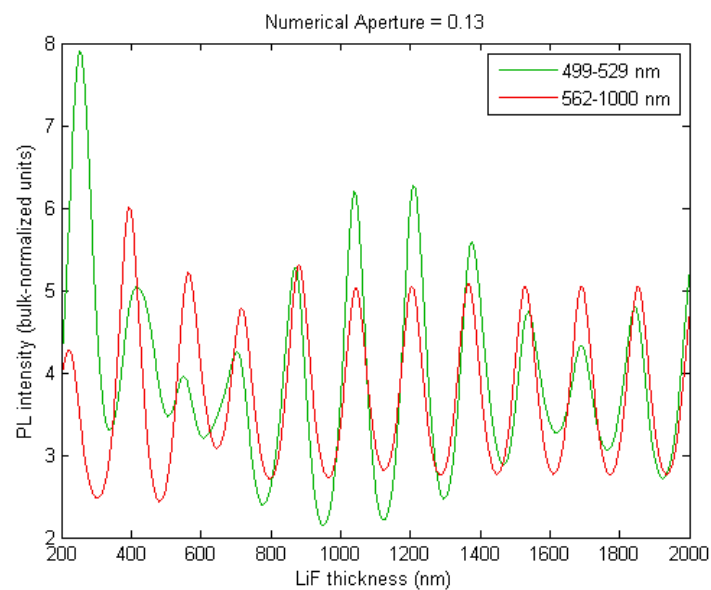


Figura A3 - Film di LiF uniformemente colorato su substrato composto da film di alluminio (50 nm) su vetro: intensità di fotoluminescenza da centri di colore F_2 (499-529 nm) ed F_3^+ (562-1000 nm), normalizzata all'intensità che si otterrebbe in assenza di interferenza (quindi da LiF bulk), al variare dello spessore del film di LiF.

Appendice B. Caratterizzazione di film di LiF e Al cresciuti per evaporazione termica

Lo spessore dei film di LiF depositati su diversi substrati è stato misurato attraverso un profilometro a stilo (KLA-Tencor, modello P-1) presso i laboratori DTE-FSD-TEF in Casaccia. Sono stati caratterizzati film di LiF depositati su substrato di Suprasil, vetro, Si, vetro/Al e Si/Al di spessore nominale crescente (300 nm, 600 nm e 900 nm). In Tabella B1 sono riportati i risultati per film di LiF cresciuti su Suprasil, vetro e Si, come esempio.

Campione	Valore nominale (nm)	Misura al profilometro (nm)
NLiF84 n° 1 (Suprasil+LiF)	300	305 ± 7
NLiF84 n° 11 (Glass+LiF)	300	311 ± 8
NLiF84 n° 12 (Si+LiF)	300	319 ± 10
NLiF85 n° 1 (Suprasil+LiF)	600	542 ± 6
NLiF85 n° 11 (Glass+LiF)	600	551 ± 3
NLiF85 n° 12 (Si+LiF)	600	545 ± 9
NLiF86 n° 1 (Suprasil+LiF)	900	737 ± 10
NLiF86 n° 11 (Glass+LiF)	900	771 ± 6
NLiF86 n° 12 (Si+LiF)	900	756 ± 11

Tabella B1. Misure di spessore di film di LiF cresciuti su Suprasil, vetro e silicio.

La caratterizzazione morfologica dei film di LiF è stata effettuata attraverso un microscopio a forza atomica PARK System AFM model XE-150 presso il Laboratorio Superconduttività di FSN all' ENEA C.R. Frascati, che consente di caratterizzarne la rugosità e l'uniformità superficiale. La Figura B1 riporta l'immagine tridimensionale AFM di un film di LiF depositato su vetro NLiF85 n°11 ($t_{nom} = 600$ nm) a cui corrisponde una rugosità RMS (Root Mean Square) del film di 9.3 nm.

Film di Al di spessore nominale di 200 nm sono stati cresciuti per evaporazione termica su substrati di vetro e Si per realizzare sistemi bistrati Al/LiF ed ottenere rivelatori di radiazioni ionizzanti di sensibilità aumentata. Le deposizioni sono effettuate mantenendo la temperatura dei substrati a circa 30 °C, in condizioni di vuoto con pressione inferiore ad 1 mPa. In Figura B2 sono riportati gli spettri di riflettanza per due film di Al di spessore nominale 200 nm cresciuti su vetro e Si, confrontati con lo spettro dell'Al bulk, ricavato da dati di letteratura.

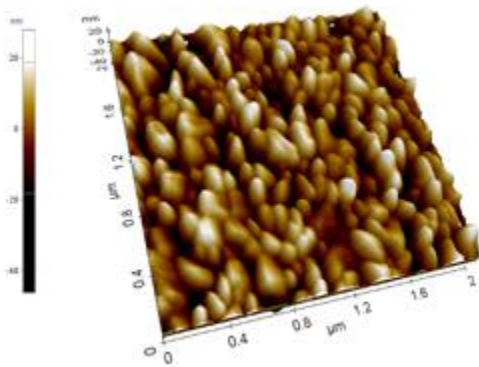


Figura B1 - Immagine AFM 3D di un film di LiF di spessore nominale $t_{nom} = 600$ nm cresciuto su vetro.

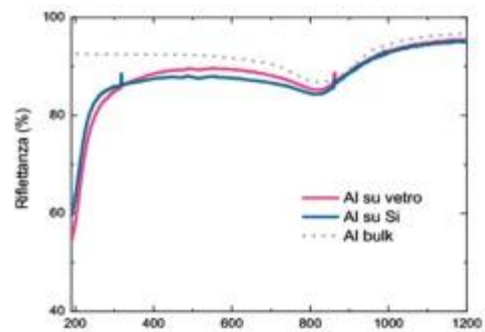


Figura B2 - Spettri di riflettanza di film di Al di spessore nominale 200 nm cresciuti su vetro e Si. Per confronto si riporta anche la riflettanza dell'Al, come ricavato da dati di letteratura.

Si notano alcune differenze sia rispetto al bulk che tra i due film di Al, che possono influenzare la risposta ottica del rivelatore, come mostrato in dettaglio in Appendice C, nel caso di lettura del rivelatore con un microscopio ottico a fluorescenza.

Appendice C. Microscopia ottica in fluorescenza e segnale di fondo su film di LiF

La rivelazione su una immagine bidimensionale del segnale di fotoluminescenza dei centri di colore F_2 ed F_3^+ può essere effettuata mediante un microscopio ottico in fluorescenza. Il microscopio in fluorescenza utilizzato per questa caratterizzazione (Nikon Eclipse 80i-C1) è stato usato nella sua modalità convenzionale. In questa modalità si utilizza come sorgente una lampada a vapori di mercurio OSRAM HBO 103W/2 con potenza di circa 100 W e 300 h di durata. La luce proveniente da questa lampada viene selezionata da un blocchetto di filtri, denominato B-2A. Il filtro di eccitazione è caratterizzato da una banda passante compresa tra 450 e 500 nm. Il filtro di lettura, un passa-alto con lunghezza d'onda di taglio di circa 520 nm, permette invece la lettura della fluorescenza dei centri F_3^+ e F_2 del LiF colorato, centrata rispettivamente a circa 535 e 670 nm, come mostrato dalla figura C1.

La modalità di osservazione è in epifluorescenza, ossia la luce di eccitazione proviene da sopra il campione attraversando l'obiettivo. La fluorescenza emessa dal campione attraversa lo stesso obiettivo per essere acquisita poi da un rivelatore. Quest'ultimo è costituito da una camera Andor Neo sCMOS, Front Illuminated, Raffreddata -40°C , Digitalizzazione 11/16 bit, 100 f/sec, 5.5 Megapixels, Risoluzione 2560x2160, dimensione del pixel $6.5\ \mu\text{m}$. In questa modalità di lettura si è studiato, come "segnale di fondo" associato alla misura di fotoluminescenza di rivelatori a film sottile irraggiati, il segnale da questi rivelatori non irraggiati (cosiddetti "bianchi").

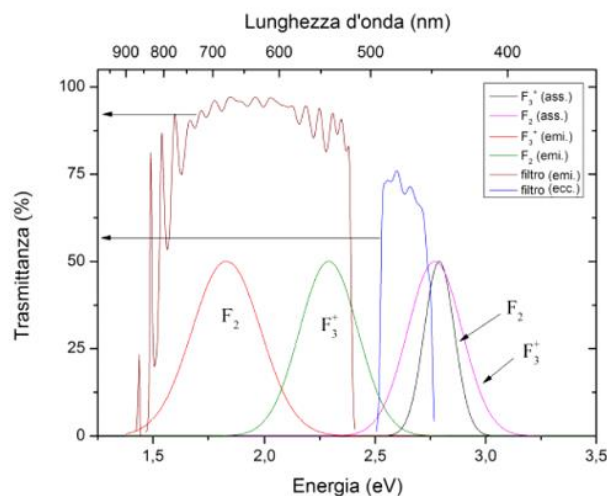


Figura C1 - Spettri di trasmittanza dei filtri (di eccitazione e di emissione) del blocchetto di fluorescenza utilizzato nel microscopio ottico. Sono riportate anche le bande di assorbimento e di emissione dei centri di colore F_3^+ e F_2 del LiF colorato

In particolare, è stato acquisito il segnale di fondo da film depositati mediante evaporazione termica di vari spessori (nominalmente 100 nm e 1 μm) e su vari tipi di substrato, sia semplice (vetro e silicio) che composito (film sottile di alluminio, nominalmente spesso circa 200 nm, su vetro o silicio). Il segnale raccolto dal microscopio a fluorescenza, in questo caso, non è segnale di fotoluminescenza (essendo i rivelatori non irraggiati e quindi non contenenti centri di colore) ma proviene da luce “di fondo” acquisita dal sistema di rivelazione dello strumento in queste particolari condizioni di misura. Vi è inoltre presenza del rumore elettronico della sCMOS con la quale il microscopio a fluorescenza è equipaggiato. I parametri di funzionamento del microscopio per questa caratterizzazione sono: obiettivo 4x (N.A. 0.13), blocchetto B-2A, dinamica di acquisizione camera sCMOS pari a 16 bit, tempi di acquisizione della camera sCMOS per ogni rivelatore di LiF a film sottili da 10 μs a 20 s. Inoltre le immagini sono acquisite con luce ambiente minima possibile e montando una schermatura nera appoggiata sul tavolino del microscopio oscurando ulteriormente campione ed obiettivo. La Tabella C1 riporta i rivelatori film sottile osservati per questa caratterizzazione.

Sigla film di LiF	Substrato	Spessore nominale
NLiF79 n16	Vetro	1 μm
NLiF81 n9	Vetro	100 nm
NLiF72 n16	Silicio	1 μm
NLiF55 n11	Silicio	100 nm
NLiF79 n13	Film di alluminio su vetro	1 μm
NLiF81 n13	Film di alluminio su vetro	100 nm
NLiF81 n18	Film di alluminio su silicio	100 nm

Tabella C1 - Film di LiF cresciuti per evaporazione termica ($T_s = 300\text{ }^\circ\text{C}$) non irraggiati utilizzati nelle misure di valutazione del segnale di fondo acquisito dal microscopio ottico in modalità fluorescenza convenzionale.

Il segnale di fondo è stato stimato elaborando immagini di ognuno dei campioni, catturate con numerosi tempi di esposizione tra 10 μs e 20 s. Di ognuna di esse è stato calcolato il valor medio dell'intensità pixel; per evitare errori sistematici dovuti alla vignettatura introdotta dal sistema ottico, è stata elaborata la sola zona centrale di ogni immagine, avente originariamente dimensione 2560 \times 2160 pixel², ottenuta escludendo su tutti e quattro i lati un margine di larghezza pari a 800 pixel, giudicata sufficiente ad eliminare le distorsioni visibili dovute a vignettatura. Il calcolo del valor medio è quindi avvenuto su un'area effettiva di 960 \times 560 pixel², per una statistica di 537600 pixel totali.

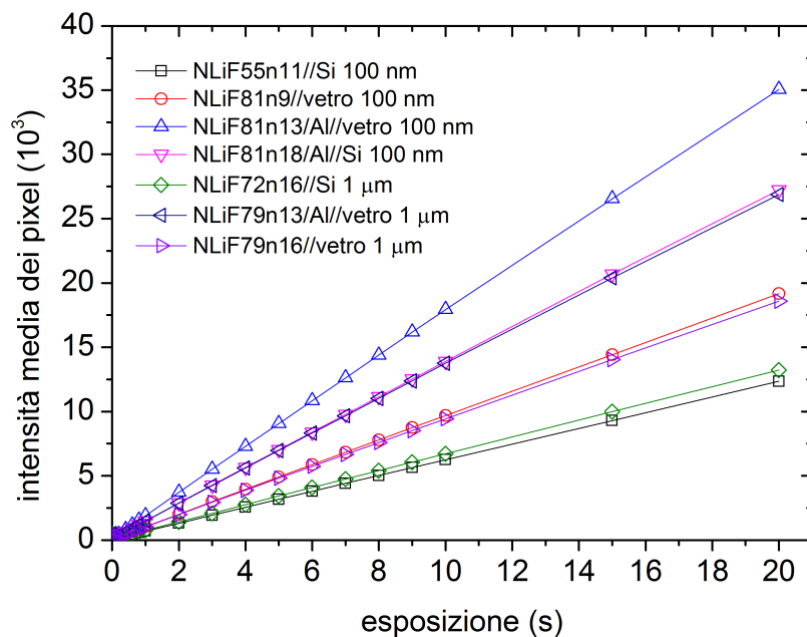


Figura C2 - Valori medi dei pixel relativi a immagini di diversi campioni per tempi di esposizione compresi tra 10 μ s e 20 s.

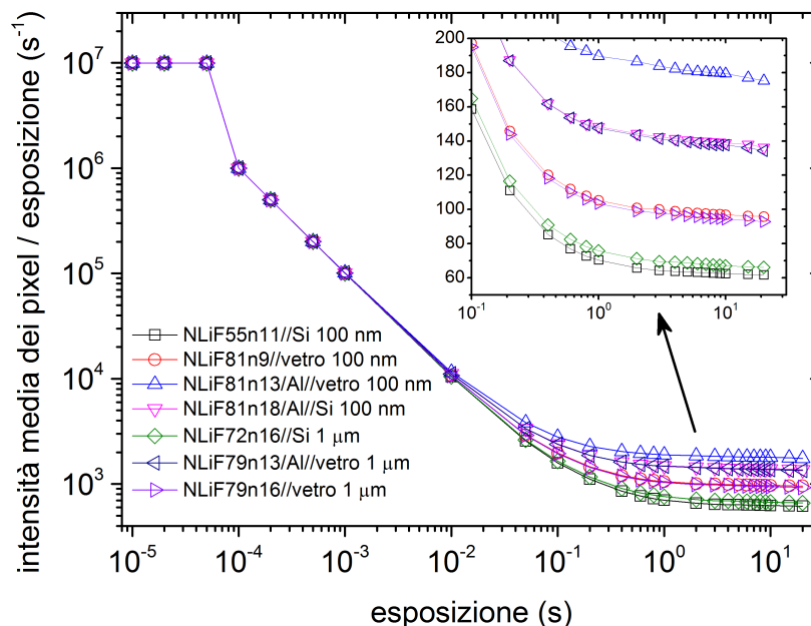


Figura C3 - Valori medi dei pixel relativi a immagini di diversi campioni per tempi di esposizione compresi tra 10 μ s e 20 s. I valori sono normalizzati al tempo di esposizione

La Figura C2 mostra i valori medi di cui sopra in funzione dei tempi di esposizione per ognuno dei campioni considerati. Si noti come i campioni che danno luogo a meno rumore sono quelli depositati direttamente su silicio. Seguono, per rumore crescente, quelli depositati direttamente su vetro, infine quelli che presentano il film di alluminio tra film di LiF e substrato.

La Figura C3 mostra gli stessi dati di Figura C2 da un'altra "prospettiva": in essa le intensità medie sono divise per il tempo di esposizione. Il motivo di questa nuova figura è che essa permette di capire, oltre a quali siano i campioni meno rumorosi (come già mostrato in Figura C2), anche quali siano i tempi di esposizione necessari ad ottenere un rumore di fondo (mediato nel tempo) minimo, e quindi un eventuale rapporto segnale/rumore ottimale nelle zone a più bassa intensità di segnale. Dalla figura si nota che, per tutti i campioni, un tempo di esposizione di circa 1 s o poco superiore è sufficiente a ottenere tale risultato e che tempi di esposizione più lunghi non fanno ulteriormente diminuire il valore del rumore. Il motivo di tale transizione a circa 1 s è probabilmente il seguente: per tempi più corti è prevalente il rumore elettronico della sCMOS sul fondo dovuto al rientro di luce nell'obiettivo; tale rumore elettronico, grazie all'integrazione su tempi di esposizione lunghi almeno 1 s, viene quindi superato da quello del rientro luminoso nel sistema di acquisizione.

Grazie alla scala logaritmica, la Figura C3 permette anche di distinguere, rispetto a Figura C2, i numerosi dati relativi ai tempi di esposizione inferiori a 1 s. Tra questi ultimi, si può notare uno scarto dall'andamento generale ai tempi minori o uguali a 50 μ s, corrispondente per tutti i campioni ad un'intensità media per unità di tempo avente valore costante circa uguale a 10^7 s^{-1} . Tale caratteristica potrebbe essere attribuita a rumore di bias ("fixed pattern noise") della sCMOS.

La Figura C4 riporta le misure degli spettri di riflettanza dei film di LiF di spessore nominale di 100 nm cresciuti su substrati compositi di alluminio su vetro e di alluminio su silicio (NLiF81 n13, NLiF81 n18) rispettivamente. Inoltre il grafico riporta la riflettanza dell'alluminio in forma di bulk. Si può osservare dalla Figura C4 che il film NLiF81 n13 presenta, nella regione spettrale del visibile, che comprende le lunghezze d'onda della luce di eccitazione del microscopio a fluorescenza utilizzato per la valutazione delle misure di fondo (Figura C1), una riflettanza leggermente superiore a quella del film NLiF81 n18. Questo potrebbe giustificare il maggiore segnale di fondo misurato per il film NLiF81 n13, come riportato in Figura C3.

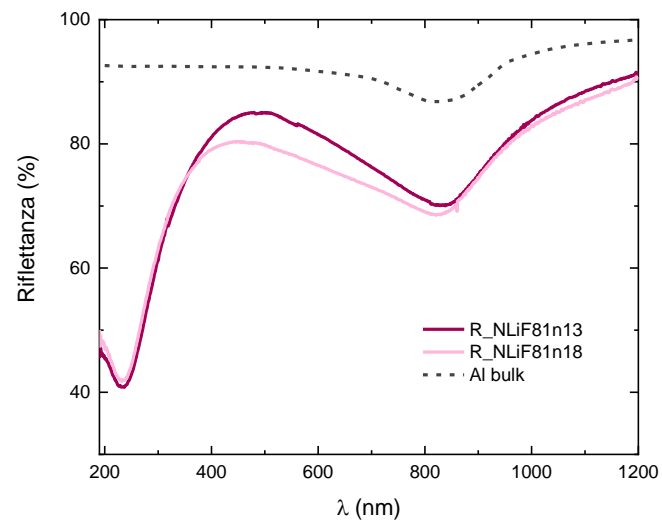


Figura C4 - Spettri di riflettanza misurati dei film di LiF di spessore nominale di 100 nm cresciuti su substrato di alluminio su vetro e di alluminio su silicio (NLiF81 n13, NLiF81 n18) rispettivamente. È riportata anche la riflettanza dell'alluminio in forma di bu

Appendice D. Amplificazione in film di LiF depositati su vetro e silicio irraggiati con fasci di protoni da 27 MeV

La Tabella D1 riporta l'elenco dei film di LiF di spessore compreso fra 660 e 1450 nm depositati per evaporazione termica su vetro e su silicio (temperatura del substrato mantenuta a 300 °C durante l'evaporazione) ed irraggiati con protoni di energia nominale di 27 MeV a differenti dosi nell'intervallo fra 4.2×10^3 e 1.5×10^5 Gy con l'acceleratore lineare TOP-IMPLART presso FSN-TECFIS-APAM (ENEA C.R. Frascati). Lo spessore dei film, riportato nella tabella, è stato misurato col profilometro meccanico Tencor P-10 del laboratorio DTE-PCU-IPSE (ENEA C.R. Casaccia).

Film	Substrato	Spessore (nm)	t _{irraggiamento}	Dose (Gy)
NLiF72 n15	vetro	601±19	12'	1.7×10^5
NLiF72 n11	vetro	660±4	6'	8.5×10^4
NLiF72 n9	vetro	660±4	3'	4.2×10^4
NLiF72 n7	vetro	660±4	36"	8.5×10^3
NLiF72 n17	vetro	660±4	18"	4.2×10^3
NLiF72 n18	Si(100)	636±6	12'	1.7×10^5
NLiF72 n14	Si(100)	660±4	3'	4.2×10^4
NLiF73 n17	vetro	1165±5	12'	1.7×10^5
NLiF73 n11	vetro	1095±9	3'	4.2×10^4
NLiF73 n7	vetro	1165±5	18"	4.2×10^3
NLiF73 n18	Si(100)	1105±14	12'	1.7×10^5
NLiF73 n14	Si(100)	1165±5	3'	4.2×10^4
NLiF73 n12	Si(100)	1165±5	18"	4.2×10^3
NLiF74 n17	vetro	1450±26	12'	1.7×10^5
NLiF74 n11	vetro	1386±28	3'	4.2×10^4
NLiF74 n7	vetro	1450±26	18"	4.2×10^3
NLiF74 n18	Si(100)	1386±22	12'	1.7×10^5
NLiF74 n14	Si(100)	1450±26	3'	4.2×10^4

Tabella D1 - Elenco dei film di LiF depositati per evaporazione termica su vetro e su silicio ed irraggiati con protoni di energia nominale di 27 MeV. Le righe della tabella evidenziate in celeste riportano film il cui spessore è stato misurato direttamente. Lo spessore indicato per gli altri film è il valore misurato dello spessore di film nominalmente gemelli cresciuti su silicio.

La caratterizzazione morfologica e strutturale dei film di LiF prima dell'irraggiamento è stata effettuata mediante un microscopio a forza atomica (AFM) PARK XE-150 ed un diffrattometro a raggi X Rigaku Geigerflex presso il Laboratorio Superconduttività di FSN all' ENEA C.R. Frascati. Dopo l'irraggiamento con fasci di protoni da 27 MeV, sono state acquisite le immagini in fluorescenza dello spot irraggiato su ogni film mediante il microscopio ottico confocale Nikon Eclipse 80-i C1. La Figura D1 mostra le immagini in fluorescenza della distribuzione trasversale di fascio immagazzinata con l'irraggiamento alla dose di $1.7 \cdot 10^5$ Gy nei film di LiF NLiF72 nn°17 e 18 cresciuti su vetro su silicio, rispettivamente (ingrandimento dell'obiettivo 4x e tempo di esposizione 2s). È evidente la maggiore luminosità dell'immagine immagazzinata nel film di LiF cresciuto su Si.

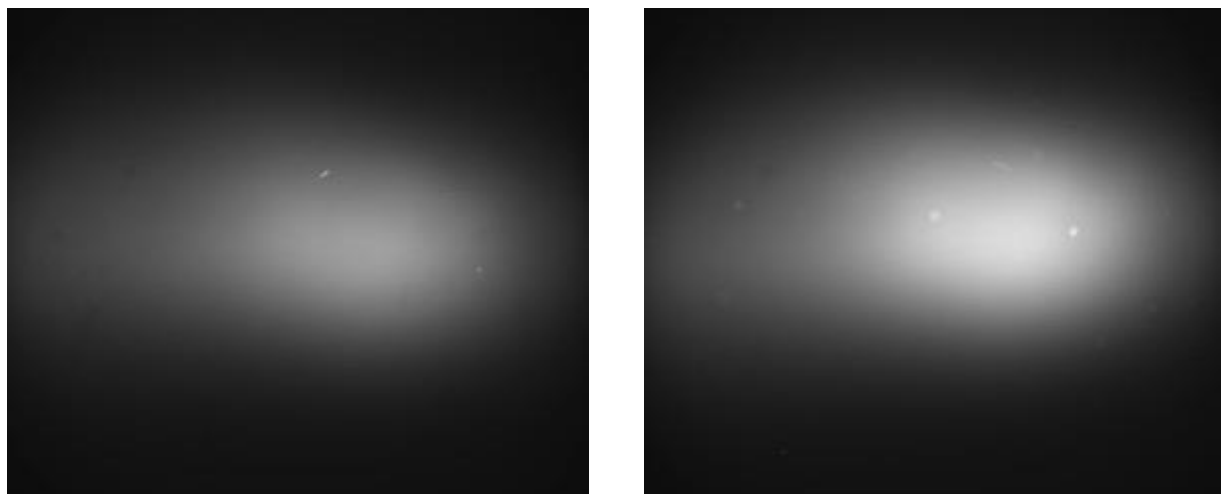


Figura D1 - Immagini in fluorescenza della distribuzione trasversale del fascio di protoni immagazzinata alla dose di $1.7 \cdot 10^5$ Gy nei film di LiF NLiF72 nn°17 e 18 cresciuti su vetro su silicio, rispettivamente. L'acquisizione è effettuata con obiettivo di ingrandimento 4x e tempo di esposizione 2s; le immagini hanno dimensioni 4.2×3.5 mm².

L'elaborazione delle immagini, effettuata mediante il software ImageJ, consente di ottenere il valore dell'intensità di fotoluminescenza spettralmente integrata per ciascuno spot irraggiato. La Figura D2 riporta il grafico di tale intensità in funzione della dose di irraggiamento per film di LiF depositati su vetro (sinistra) e su silicio (destra), che risulta essere crescente con lo spessore, con un andamento lineare nel caso del substrato di vetro.

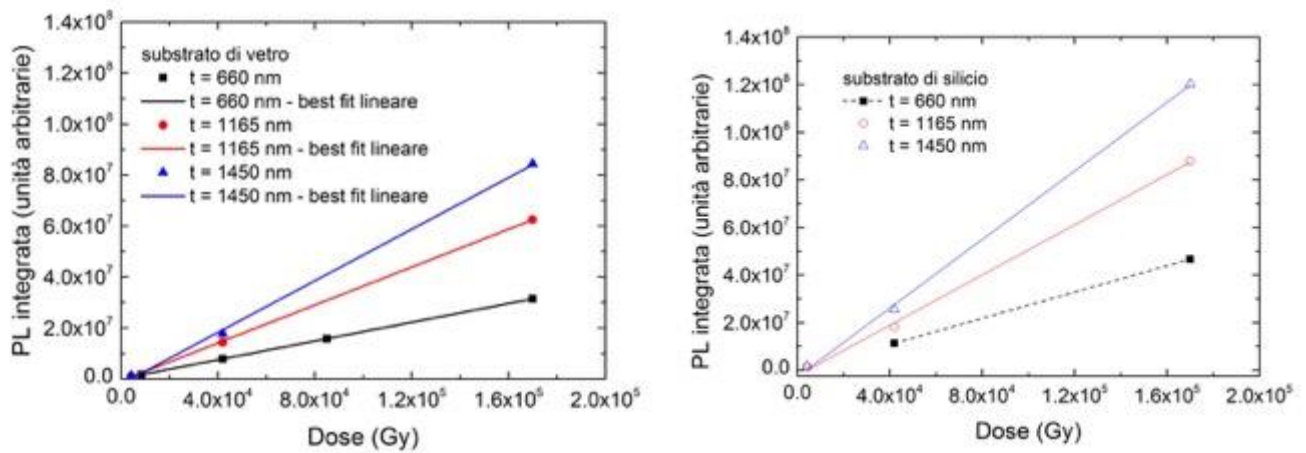


Figura D2 - Intensità di fotoluminescenza spettralmente integrata in funzione della dose di irraggiamento per film di LiF depositati su vetro (sinistra) e su silicio (destra).

Il valore di questo rapporto dipende dalla dose di irraggiamento e dallo spessore dei film ed è compreso fra 1.24 e 1.48 negli intervalli di dose e spessore investigati. Questo corrisponde ad una amplificazione fino al 48% dell'intensità di fotoluminescenza dei rivelatori a substrato di silicio rispetto quelli a substrato di vetro, in buon accordo con quanto ottenuto dalle simulazioni numeriche riportate in Appendice A.

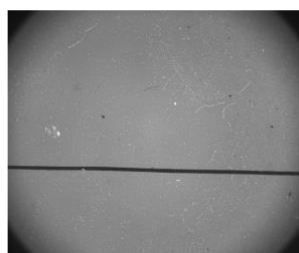
Appendice E. Risultati preliminari in film di LiF depositati su vetro, silicio e Al irraggiati con raggi-X molli

Allo scopo di misurare l'amplificazione del segnale di fotoluminescenza, i film di LiF riportati in tabella E1 ed irraggiati nelle stesse condizioni con raggi X molli ($20 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) generati da una sorgente laser plasma presso l'Università di Roma Tor Vergata (Dip. Ingegneria Industriale) sono stati osservati al microscopio ottico in fluorescenza (Appendice C).

Sigla film di LiF	Substrato	Spessore nominale
Film di LiF NLiF79 n18	Vetro	1 μm
Film di LiF NLiF79 n15	Silicio	1 μm
Film di LiF NLiF79 n12	Alluminio su vetro	1 μm
Film di LiF NLiF79 n10	Alluminio su silicio	1 μm

Tabella E1 - Film di LiF cresciuti per evaporazione termica ($T_s = 300 \text{ }^\circ\text{C}$) irraggiati con raggi X molli.

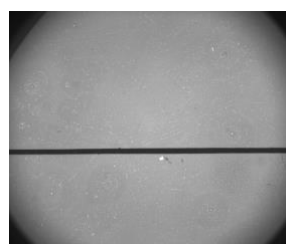
Sulla base di irraggiamenti preliminari per lo studio dell'uniformità spaziale della sorgente sono direttamente confrontabili le coppie: NLiF79 n15-NLiF79 n10 e NLiF79 n18-NLiF79 n12. La Figura E1 riporta le immagini acquisite con il microscopio in fluorescenza in modalità convenzionale (obiettivo 4x, 11 bit dinamica sCMOS) dei campioni irraggiati.



NLiF79 n12 (substrato alluminio su vetro)



NLiF79 n18 (substrato vetro)



NLiF79 n10 (substrato alluminio su silicio)



NLiF79 n15 (substrato silicio)

Figura E1 - Immagini acquisite al microscopio in fluorescenza di film di LiF irraggiati con raggi X molli.

La riga orizzontale più scura in entrambe le immagini è l'ombra di un capello posto a diretto contatto con i film durante l'irraggiamento ed utilizzato come oggetto di contrasto di assorbimento di riferimento. La parte restante dei film è direttamente esposta alla radiazione X. Dal segnale di fluorescenza registrato nelle immagini, si può stimare un rapporto tra il segnale del campione n12 e quello del campione n18 pari a circa 2.7. Nello stesso modo, si può valutare un rapporto tra il segnale del campione n10 e n15 pari a circa 2.8. Valori simili si ottengono per un'altra coppia di campioni sempre irraggiati con raggi X molli ($12 \mu\text{J}/\text{cm}^2$). Entrambi i valori sono compatibili con le simulazioni, ma studi sistematici sono necessari per assicurarne la riproducibilità.

Appendice F. Risultati preliminari in film di LiF da polvere pura e da polvere con droganti irraggiati con raggi X molli

Film da polvere pura di LiF (Merck Suprapur, 99.99%) e da polvere drogata LiF:Mg,Cu,P (Radcard s.c., Polonia) contenente impurezze 0.2÷0.4 M% Mg²⁺, 0.002 M% Cu²⁺, 3÷5 M% P sono stati cresciuti per evaporazione termica su substrati di vetro presso l'Università Roma Tre (Dip. Scienze). Dosimetri commerciali basati su LiF:Mg,Cu,P sono comunemente utilizzati in lettura di termoluminescenza. Questi film sono stati irraggiati con raggi X molli generate da una sorgente laser plasma presso l'Università di Roma Tor Vergata (Dip. Ingegneria Industriale).

La Figura F1 riporta immagini in fluorescenza dei film di LiF irraggiati da polvere pura a) e da polvere con droganti b), acquisite al microscopio ottico in modalità fluorescente convenzionale. La riga verticale più scura in entrambe le immagini è l'ombra di un capello posto a diretto contatto con i film durante l'irraggiamento ed utilizzato come oggetto di contrasto di assorbimento di riferimento. La parte restante dei film è direttamente esposta alla radiazione X. Poiché le condizioni di illuminazione e di rivelazione del microscopio ottico sono le stesse, le immagini in fluorescenza di Figura F1 mostrano che il segnale di intensità di fotoluminescenza dei film da polvere di LiF con droganti è evidentemente minore di quelli da polvere di LiF pura, nonostante lo spessore di quest'ultimi (circa 850 nm) sia minore dei primi (circa 1100 nm).

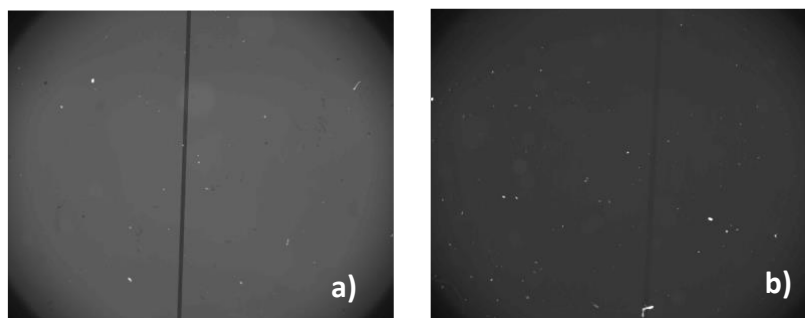


Figura F1 - Immagini in fluorescenza di film di LiF da polvere pura a) e da polvere con droganti b) irraggiati con raggi X molli nelle stesse condizioni.

La Figura F2 mostra gli spettri di fotoluminescenza dei film irraggiati ottenuti eccitando con un laser (lunghezza d'onda di emissione 445 nm e potenza nominale di uscita 10 mW) con un sistema monocromatore-CCD (Appendice H). Sotto pompaggio con luce blu, che cade nella banda di assorbimento dei centri di colore F₂ ed F₃⁺, che sono stabili a temperatura ambiente, questi centri

emettono fotoluminescenza nell'intervallo spettrale che va dal verde al rosso. Gli spettri misurati mostrano differenze di intensità e di distribuzione spettrale tra film da polvere di LiF pura e quelli da polvere di LiF con droganti, evidenziando un ruolo di quest'ultimi nella formazione dei centri di colore aggregati e nelle loro caratteristiche di emissione. Nonostante misure di spettroscopia elettronica (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy) effettuate presso FSN-TECFIS-MNF non riescano ad individuare la presenza di droganti nei film cresciuti da polvere drogata, probabilmente perché la loro concentrazione nei film evaporati è inferiore ai limiti di sensibilità di questa tecnica, gli spettri di fotoluminescenza mostrano invece delle caratteristiche diverse tra film puri e drogati irraggiati nelle stesse condizioni. Oltre al fatto che l'intensità del segnale di fotoluminescenza dei film drogati è minore di quelli puri, il rapporto tra i picchi delle bande dei centri di colore F_2 and F_3^+ è diverso, associato anche ad un lieve spostamento in lunghezza d'onda del picco della banda del centro F_2 .

La presenza, anche minima, di droganti influenza le proprietà di fotoluminescenza dei centri aggregati indotti da radiazione nel LiF, ma quelli utilizzati per massimizzare il segnale di termoluminescenza sembrano non adatti a favorire l'efficienza di fotoluminescenza dei centri aggregati F_2 and F_3^+ perturbati da impurezze, almeno nei film cresciuti nelle condizioni descritte.

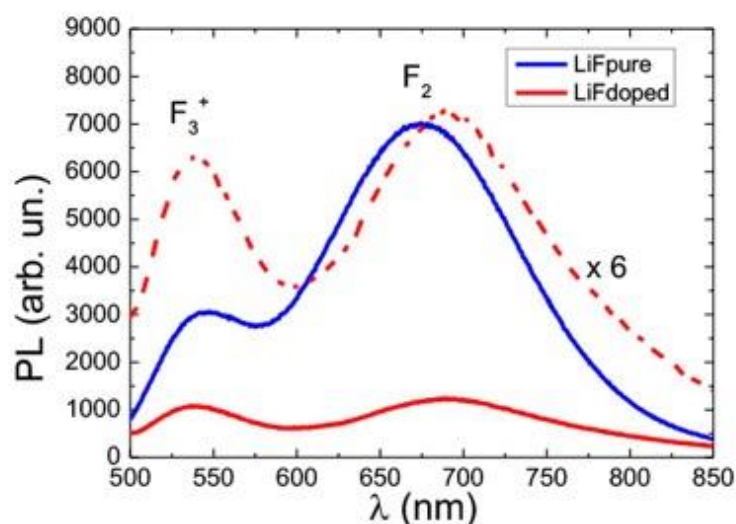


Figura F2 - Spettri di fotoluminescenza di film cresciuti per evaporazione termica da polvere di LiF puro e da film da polvere di LiF:Mg,Cu,P irraggiati con raggi X molli nelle stesse condizioni.

APPENDICE G. Trattamento termico dei cristalli di LiF ed irraggiamento gamma a dosi cliniche

L'analisi spettroscopica del segnale di fotoluminescenza è stata eseguita utilizzando un apparato sperimentale montato su banco ottico presso il laboratorio FSN-TECFIS-MNF, il cui schema è riportato in Figura G1. Esso è costituito da un laser a stato solido Cobolt MLD 0445-06-01-0080-100 ad emissione continua alla lunghezza d'onda di 445 nm, che permette di eccitare con la massima efficienza la fotoluminescenza dei centri F_2 ed F_3^+ ; la potenza nominale del laser è stata impostata in modo di ottenere sul campione una potenza di 6 mW con un diametro dello spot del laser di 1.7 mm. La fotoluminescenza emessa dal LiF viene raccolta da una lente convergente di focale 200 mm sulla fenditura di larghezza 1 mm di un monocromatore Acton Research Spectra Pro 300i equipaggiato con un reticolo da 150 righe/mm e $\lambda_{blaze} = 500$ nm, a cui è stato anteposto un filtro Semrock BLP01-458R, che trasmette le lunghezze d'onda a partire da 458 nm (figura G2), per evitare l'ingresso della luce laser. Lo spettro di fotoluminescenza è stato acquisito in uscita dal monocromatore da una CCD Andor iDus 401 raffreddata a -55°C , che permette di misurare, con una singola acquisizione di durata 1 s, spettri nell'intervallo di lunghezza d'onda da 500 a 900 nm. Infine il segnale è stato elaborato con il software Andor Solis, che gestisce anche l'intero sistema di acquisizione.

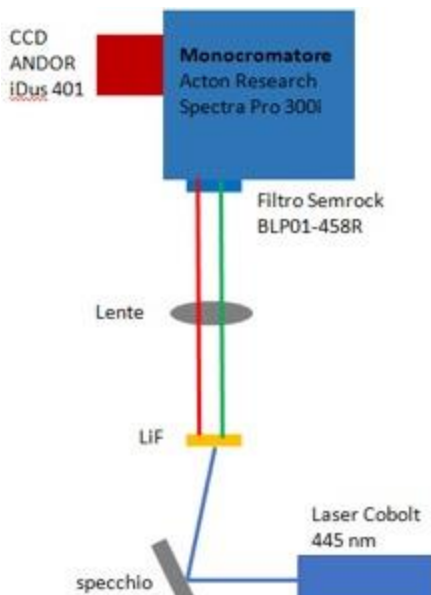


Figura G1 - Schema dell'apparato sperimentale utilizzato per la misura degli spettri di fotoluminescenza dei campioni di LiF.

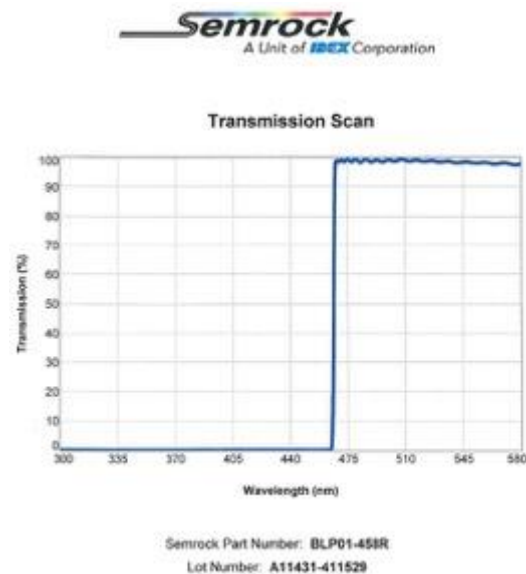


Figura G2 - Spettro di trasmissione del filtro Semrock posto in ingresso al monocromatore.

Il trattamento di pre-annealing dei cristalli di LiF ha dato dei buoni risultati portando alla netta diminuzione del segnale di fondo, come mostrato dal confronto della Figura G3 (cristalli *as received*) con la Figura G4 (cristalli sottoposti a pre-annealing di 2 ore a 500°C).

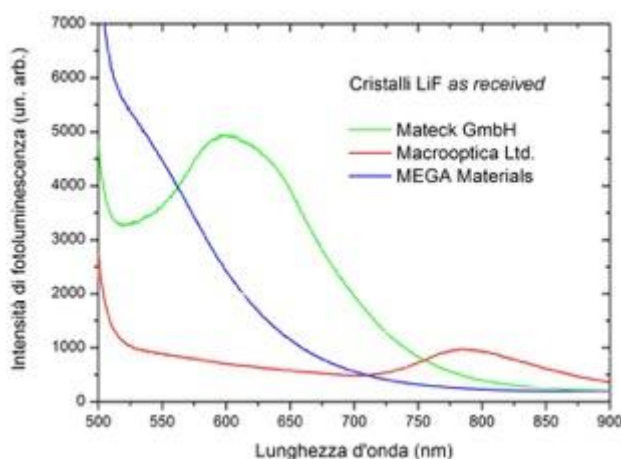


Figura G3 Spettri del segnale di fondo dei cristalli di LiF as received.

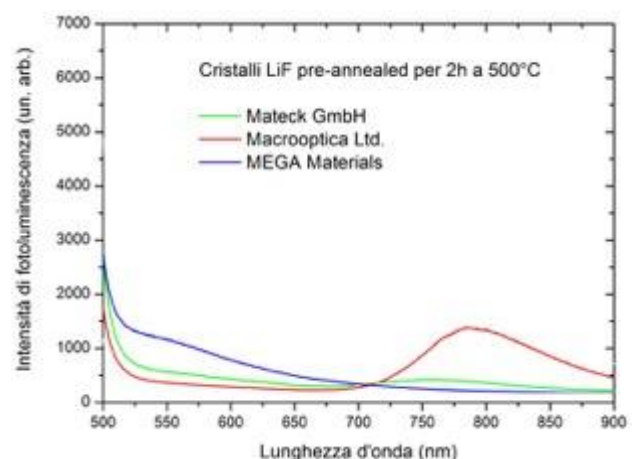


Figura G4 Spettri del segnale di fondo dei cristalli di LiF sottoposti a trattamento di pre-annealing.

Il successivo irraggiamento dei cristalli è stato eseguito con la sorgente di calibrazione primaria di ^{60}Co installata presso INMRI al C.R. ENEA Casaccia. I cristalli sono stati montati all'interno di un fantoccio di PVC posto ad una distanza di 1 m dalla sorgente, mostrata in figura G5, in modo da

avere una zona con un'uniformità di dose migliore di $\pm 1\%$ in un'area di $10 \times 10 \text{ cm}^2$ e con un dose-rate di 0.23 Gy/min .

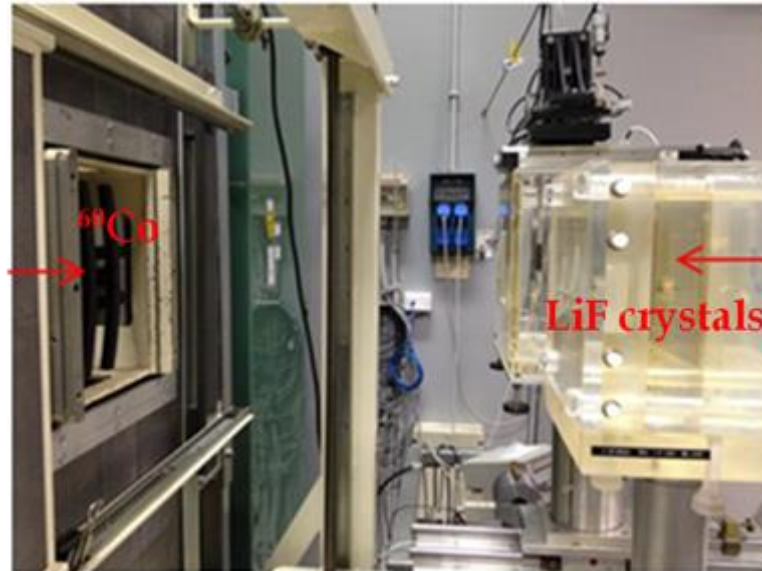


Figura G5 - Sistema di irraggiamento presso la sorgente di calibrazione primaria ^{60}Co .

APPENDICE H. Allestimento della strumentazione del laboratorio FSN-TECFIS-MNF per imaging e spettroscopia ottica avanzata

H.1 Acquisizione ed allestimento spettrometro micro-Raman confocale con mappatura di superficie presso il laboratorio FSN-TECFIS-MNF

Nell'ambito del progetto TECHEA, è stato acquisito ed installato uno spettrometro micro-Raman confocale con mappatura di superficie.

La spettroscopia Raman è una tecnica non distruttiva che permette una completa caratterizzazione del materiale in esame sfruttando l'interazione della luce laser con le sue vibrazioni reticolari. Lo strumento raccoglie ed analizza la radiazione diffusa dal campione in esame; dalle caratteristiche dello spettro Raman misurato si possono dedurre informazioni sulla struttura del materiale, secondo le correlazioni indicate nella Figura H1.

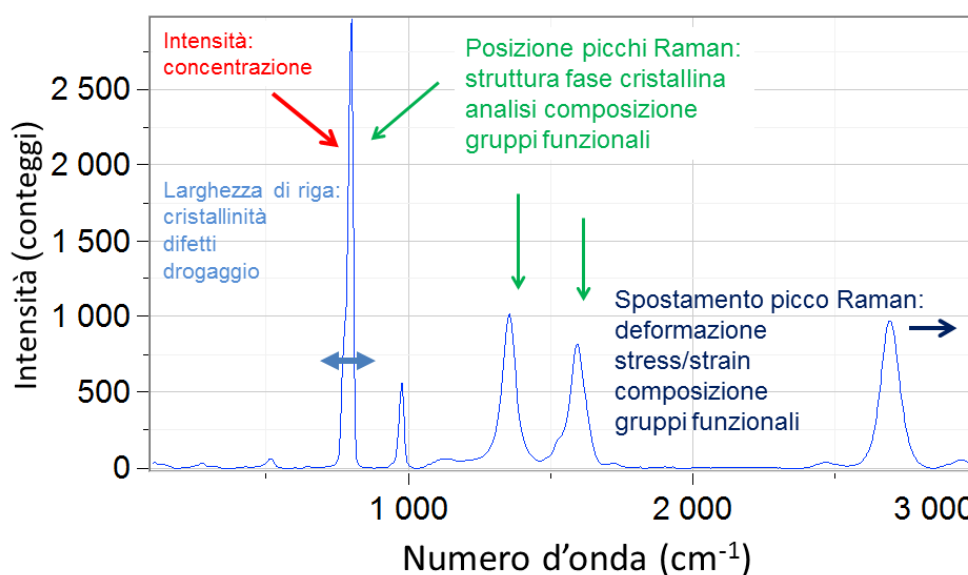


Figura H1- Schema della correlazione esistente tra le caratteristiche dello spettro Raman e le informazioni ottenibili sulla struttura del materiale.

Lo spettrometro Raman installato nel laboratorio FSN-TECFIS-MNF, è accoppiato con un microscopio, come mostrato nella fotografia della Figura H2.

Questa configurazione ci permette di acquisire dati da diversi punti del campione e a diverse profondità con alta risoluzione spaziale in x, y, z. La mappatura a due e tre dimensioni viene

effettuata con focalizzazione automatica, permettendo così di lavorare con campioni rugosi in modo efficace e rapido.

Lo spettrometro Raman può lavorare con due sorgenti laser, entrambe a stato solido, con lunghezza d'onda di emissione di 532 e 785 nm. La prima dà luogo ad una emissione di fotoni Raman molto efficiente in quasi tutti i sistemi, compreso il fluoruro di litio (LiF) con centri di colore, materiale oggetto del progetto TECHEA. La seconda sorgente permette di effettuare la spettroscopia Raman con amplificazione di superficie.

Le sorgenti laser vengono selezionate e regolate in potenza mediante il software Labspec6. Mediante software è inoltre possibile selezionare/calibrare i reticoli e allineare tutte le componenti del sistema ottico, raggiungendo così un'elevata efficienza di raccolta del segnale che permette di acquisire spettri Raman con un rapporto segnale/rumore ottimale. Il software Labspec6 permette di analizzare i dati raccolti in modo completo rispetto alle linee guida delle pubblicazioni più recenti. L'analisi spettrale comprende la sottrazione del fondo, l'analisi dei parametri di mappatura (intensità e area dei picchi dello spettro, larghezza di banda...) e l'analisi multivariata di un insieme di curve spettrali.

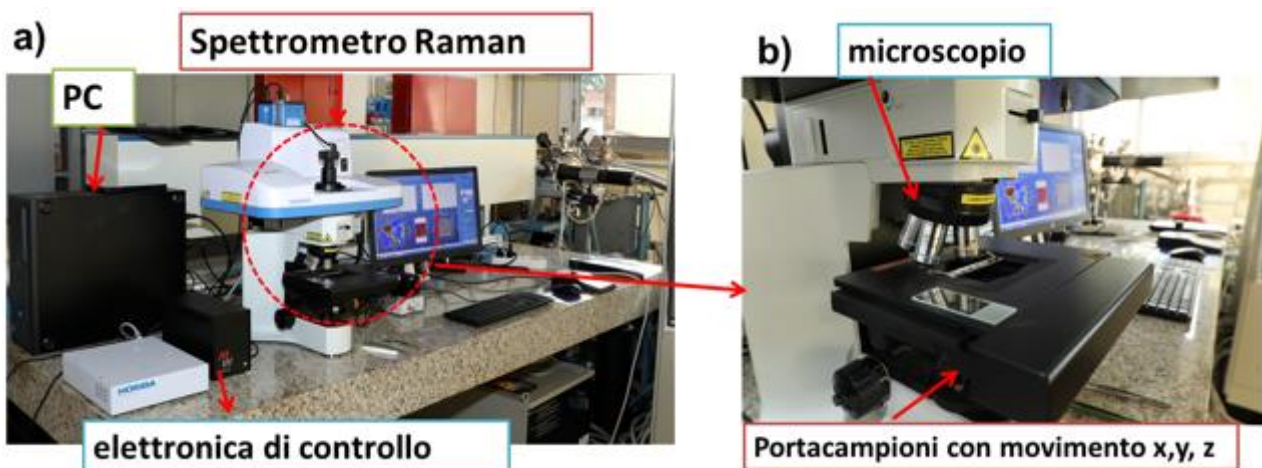


Figura H2 - a) Spettrometro micro-Raman confocale, b) ingrandimento del microscopio da cui esce la luce del laser di eccitazione dello spettro Raman e dello stage portacampioni motorizzato con movimentazione xyz che permette di effettuare una scansione della superficie del campione a diverse profondità.

Nella Tabella H1, sono riportate le caratteristiche tecniche dello spettrometro Raman, nella configurazione che abbiamo allestito.

In Figura H3 è riportata la mappatura Raman di un target di piste micrometriche di Si depositate su metallo. In Figura H3a è riportata l'immagine del campione ottenuta al microscopio.

Gli spettri Raman vengono acquisiti in diversi punti, seguendo la griglia verde mostrata in Figura H3a. A partire dagli spettri acquisiti, vengono generate le mappe di intensità del segnale Raman in differenti intervalli di numeri d'onda. In questo caso, abbiamo scelto di riportare punto per punto i valori delle intensità nella zona centrata intorno al picco del Si.

Il risultato è mostrato in Figura H3c, dove il colore dal rosso al blu indica intensità decrescenti. La mappa Raman è sovrapponibile all'immagine della pista, come mostrato in Figura H3d: la confocalità riduce la raccolta del segnale al di fuori del punto di fuoco permettendo di ottenere una mappatura Raman (e quindi chimica) del campione nitida e ad alta risoluzione. Questo tipo di spettrometro permetterà di caratterizzare i diversi materiali innovativi di interesse per il progetto TECHEA adeguandosi agli standard internazionali.

Obiettivi microscopio	5 X, 10X, 50 X, 100 X
Potenza laser 532 nm	100 mW
Potenza laser 785 nm	100mW
Reticoli	600 righe/mm, 1200 righe/mm, 1800 righe/mm, 2400 righe/mm,
CCD	matrice 1024x256 pixel efficienza superiore al 50% nel range 200-1100 nm, raffreddata mediante Peltier T <-60 °C
Stage xyz	Motorizzato, risoluzione 100 nm

Tabella H1 - Specifiche tecniche spettrometro micro-Raman confocale con mappatura di superficie.

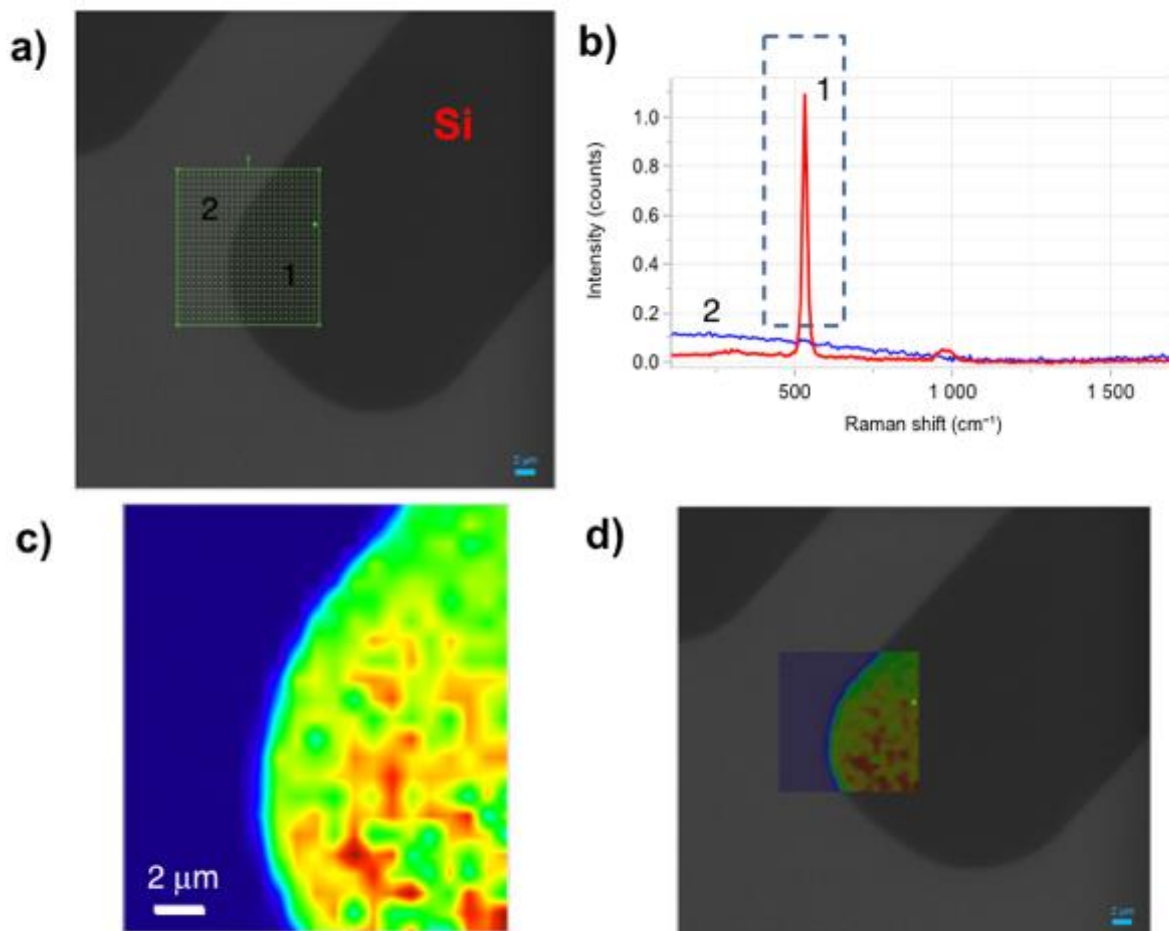


Figura H3 - a) Immagine al microscopio delle piste di Si su metallo, b) spettri acquisiti nelle diverse zone c) mappa a falsi colori delle intensità del picco Raman del Si cristallino, d) sovrapposizione della mappa Raman con l'immagine al microscopio.

H.2 Implementazione del microscopio ottico confocale a scansione laser presso il laboratorio FSN-TECFIS-MNF

Nel laboratorio FSN-TECFIS-MNF è presente un microscopio ottico a fluorescenza confocale a scansione laser (Nikon Eclipse 80-i C1, Figura H4), che funziona anche in modalità di fluorescenza convenzionale. Questo strumento viene utilizzato come lettore di immagini 2D e 3D immagazzinate nei rivelatori basati sulla fotoluminescenza di centri di colore nel LiF.

Nella testa del microscopio ottico confocale un sistema di lenti e specchi dicroici foceggia la luce laser e consente la scansione della regione di interesse del campione sotto osservazione. La luce emessa o riflessa dal campione viene foceggiata dall'obiettivo del microscopio e raccolta da un sistema di due fotomoltiplicatori. Lungo il cammino ottico di questo fascio luminoso è interposta una piccola apertura circolare (pinhole) che scherma parte della radiazione proveniente dal campione, principalmente la luce proveniente dai piani fuori fuoco. La luce proveniente dal piano a

fuoco non viene schermata e viene raccolta dal sistema di fotomoltiplicatori, contribuendo in massima parte a formare l'immagine finale osservata. Il risultato è che l'immagine finale è prodotta principalmente dalla luce proveniente da una sezione ristretta del campione, ovvero da quella prossima al piano a fuoco, e solo in minima percentuale da quella proveniente dai piani fuori fuoco. Ne consegue che l'immagine finale rappresenta più nitidamente una sezione del campione sotto osservazione e che, variando il piano a fuoco, è possibile ottenere immagini di altre sezioni del campione stesso.

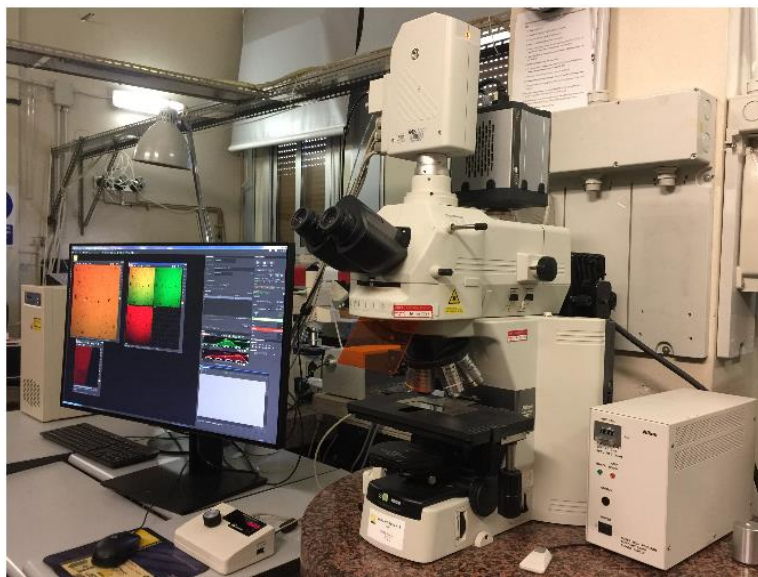


Figura H4 - Microscopio ottico confocale laser Nikon Eclipse 80-i C1.

L'insieme di tutte le sezioni consente di ottenere ricostruzioni tridimensionali del campione. Il microscopio Eclipse 80-i può essere utilizzato anche come un microscopio ottico convenzionale che lavora in modalità fluorescente e in luce bianca, essendo dotato di due ulteriori sorgenti luminose costituite da una lampada ad arco fotovoltaiico a vapori di mercurio e da una lampada alogena per la luce bianca. In questo caso il sistema di rivelazione è costituito da una camera sCMOS.

Nella modalità confocale, una fibra a singolo modo trasporta nella testa confocale la luce laser di eccitazione, e, tramite, gli specchi galvanometrici della scansione x-y e la lente di scansione, incide sul campione. Qui viene parzialmente riflessa per rientrare, assieme alla radiazione fluorescente, all'interno della testa ed inviata, attraverso un sistema di lenti, al pinhole micrometrico ed alla fibra ottica di uscita collegata al sistema di acquisizione costituito da due fotomoltiplicatori che indipendentemente acquisiscono due regioni spettrali distinte della luce fluorescente emessa dal campione. Il software di acquisizione confocale consente di gestire molte periferiche hardware del

microscopio, tra cui la testa confocale, in particolar modo la scansione del piano a fuoco ed il pinhole micrometrico (diametro 30 μm , 60 μm , 100 μm , 150 μm), la movimentazione assiale dello stage portacampioni ed il box fotomoltiplicatori. Il box fotomoltiplicatori raccoglie la radiazione proveniente dal campione su due differenti canali. Ciascun canale consente di acquisire una specifica banda di emissione in quanto la radiazione proveniente dal campione viene preventivamente selezionata da un sistema di filtri prima di raggiungere i fotomoltiplicatori. Dalla fibra di ingresso multimodo, il segnale luminoso, che è la sovrapposizione del segnale di eccitazione laser e dei segnali di fluorescenza dovuti ai centri di colore F_3^+ ed F_2 centrati rispettivamente a 535 nm ed a 670 nm, viene inviato al blocchetto di filtri costituito dal beamsplitter e da opportuni filtri. La Figura H5 riporta gli spettri di trasmittanza del sistema di filtri.

Nell'ambito del progetto TECHEA è stata sostituita la testa confocale del microscopio Nikon Eclipse 80-i C1, per consentire una maggiore uniformità dell'illuminazione laser sul campione osservato, il relativo sistema di controllo con il software di gestione (in questo modo lo stesso software permette di gestire il microscopio operante sia nella modalità confocale che convenzionale) ed il box fotomoltiplicatori.

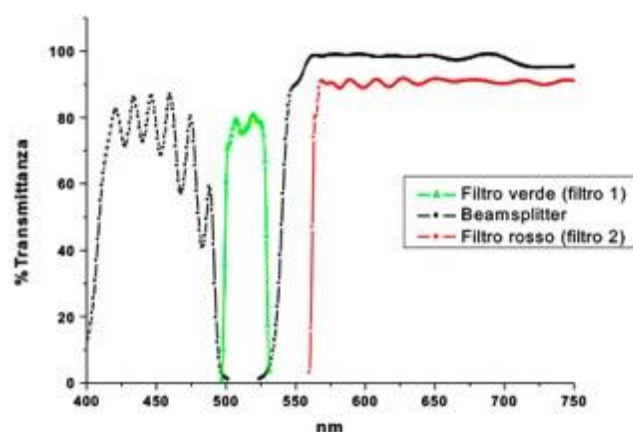


Figura H5 - Spettri di trasmittanza dei filtri del blocchetto nel box fotomoltiplicatori.

Inoltre è stato acquisito un laser compatto a stato solido e relativo sistema di accoppiamento in fibra (monomodale) tra l'uscita laser e la testa confocale del microscopio ottico. Il laser diode module MOD. VLD-XT 445100 A (vedi Figura H6) ha lunghezza d'onda di emissione di 445 nm, che cade nelle

bande di assorbimento praticamente sovrapposte dei centri di colore F_3^+ ed F_2 , in particolare sul picco della banda di assorbimento dei centri F_2 . Nella tabella H2 sono riportate le relative specifiche.



Figura H6 - Laser diode module MOD. VLD-XT 445100 A accoppiato con fibra monomodale di uscita

Lunghezza d'onda	445 ± 5 nm
Diametro del fascio	0.8 mm ± 0.3 mm
Larghezza spettrale	< 3nm
Potenza d'uscita	80 mW
Stabilità potenza d'uscita entro 8 h	≤ ± 2.0 %
Rumore 30 Hz ... 10 MHz	≤ 0.5 5 rms
Tempo di riscaldamento	< 10 min
Qualità del fascio M^2	≤ 1.3
Stabilità puntamento	< 6μrad K ⁻¹
Rapporto di polarizzazione	≥ 100 : 1
Voltaggio di funzionamento	12 V ± 1 V
Accessori	Switchbox SSL 1000, 12 V
Tipo di uscita	Fascio libero o accoppiatore in fibra

TabellaH2 - Specifiche tecniche del laser diode module MOD. VLD-XT 445100 A.

H.3 Implementazione dello spettrofluorimetro Fluorolog-3 Modello FL3-11 presso il laboratorio FSN-TECFIS-MNF

Le attività di caratterizzazione ottica di rivelatori di radiazioni ionizzanti basati su cristallo e film di LiF, svolte nell'ambito del Progetto TECHEA, richiedono l'utilizzo dello spettrofluorimetro Fluorolog-3 Modello FL3-11 della Horiba Scientific. Si tratta di uno strumento modulare, che consta di una sorgente luminosa di eccitazione costituita da una lampada allo xenon da 450 W, di due spettrometri a reticolo singolo (1200 righe/mm), uno in eccitazione ed uno in emissione, un vano porta campioni per l'alloggiamento del campione da caratterizzare ed un fotomoltiplicatore per l'acquisizione del segnale di misura. I componenti dello spettrofluorimetro sono connessi ad un controller, lo SpectrAcq guidato da floppy disk, che trasferisce informazioni verso e dal computer di gestione. Al fine di aggiornare lo strumento di misura, eliminando in particolare la gestione mediante floppy disk, si è proceduto ad effettuare un upgrade che ha previsto:

- aggiornamento elettronica di gestione dello SpectrAcq;
- aggiornamento del pc di gestione;
- aggiornamento del software di gestione FluorEssence;
- calibrazione ed allineamento ottico dello strumento.

La Figura H7 mostra una foto dello spettrofluorimetro Fluorolog-3 Modello FL3-11 acquisita dopo l'implementazione.



Figura H7 - Fotografia dello spettrofluorimetro Fluorolog-3 Modello FL3-11 acquisita dopo l'implementazione.