



Progetto TECHEA - Technologies for Health WorkPackage WP3 – Photonics for Health



Rapporto Tecnico

Progetto TECHEA: Workpackage WP3

Attività A3.1: rivelatori di radiazione per dosimetria

DELIVERABLE D3.1.4

Francesca Bonfigli, Sabina Botti, Stefano Libera, Rosa Maria Montereali, Enrico Nichelatti, Valentina Nigro, Massimo Piccinini, Priscilla Reale, Antonino Santoni, Gaetano Terranova, Maria Aurora Vincenti

Laboratorio FSN-TECFIS-MNF, ENEA

Novembre 2022

INDICE

<u>1. PRESENTAZIONE SINTETICA DELLE ATTIVITÀ E DEI RISULTATI CONSEGUITI.....</u>	4
1.1 SINTESI DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E DEI RISULTATI CONSEGUITI.....	4
<u>2. IRRAGGIAMENTO CON PROTONI AD ENERGIE E DOSI CLINICHE PRESSO IL CENTRO NAZIONALE DI ADROTERAPIA ONCOLOGICA (CNAO), STUDIO DELLA RISPOSTA IN RADIOFOTOLUMINESCENZA DEI RIVELATORI BASATI SU LIF E CONFRONTO CON IRRAGGIAMENTO GAMMA (⁶⁰Co).....</u>	7
<u>3. INGEGNERIZZAZIONE DEL RIVELATORE DI RADIAZIONE A FILM SOTTILE DI LIF CON RISPOSTA AMPLIFICATA PER IMAGING 2D DELLA CURVA DI BRAGG DI PROTONI AD ENERGIE PRE-CLINICHE E MODELLISTICA.....</u>	8
<u>4. CARATTERIZZAZIONE MEDIANTE MICRO-SPETTROSCOPIA RAMAN/LUMINESCENZA A SCANSIONE DI SUPERFICIE DI FILM DI LIF IRRAGGIATI CON RAGGI X MOLLI</u>	11
<u>5. RISPOSTA IN FOTOLUMINESCENZA E RISOLUZIONE SPAZIALE DI RIVELATORI DI LIF IRRAGGIATI CON RAGGI X DURI E MONOCROMATICI PRESSO IL SINCROTRONE SOLEIL.....</u>	13
<u>6. IMPLEMENTAZIONE DI UN SISTEMA DI SPETTROSCOPIA DI FOTOEMISSIONE ELETTRONICA.....</u>	15
<u>7. PRODOTTI DI RICERCA.....</u>	18
<u>8. APPENDICI*.....</u>	20
APPENDICE 2.1 - IRRAGGIAMENTO CON PROTONI AD ENERGIE E DOSI CLINICHE PRESSO IL CENTRO NAZIONALE DI ADROTERAPIA ONCOLOGICA (CNAO), STUDIO DELLA RISPOSTA DI RADIOFOTOLUMINESCENZA DEI RIVELATORI BASATI SU LIF E CONFRONTO CON IRRAGGIAMENTO GAMMA (⁶⁰Co).....	20
APPENDICE 3.1 – RIVELATORE DI RADIAZIONE A FILM SOTTILE DI LIF CON RISPOSTA AMPLIFICATA PER IMAGING 2D DELLA CURVA DI BRAGG DI PROTONI AD ENERGIE PRE-CLINICHE: MODELLISTICA E CONFRONTO CON RISULTATI SPERIMENTALI.....	27
APPENDICE 4.1 - CARATTERIZZAZIONE MEDIANTE MICRO-SPETTROSCOPIA RAMAN/LUMINESCENZA A SCANSIONE DI SUPERFICIE DI FILM DI LIF IRRAGGIATI CON RAGGI X MOLLI	28

<i>APPENDICE 5.1 - RISPOSTA DI FOTOLUMINESCENZA DEI RIVELATORI BASATI SU FILM DI LIF IRRAGGIATI CON RAGGI X MONOCROMATICI.....</i>	<i>34</i>
<i>APPENDICE 5.2 - RISPOSTA DI FOTOLUMINESCENZA DEI CRISTALLI DI LIF IRRAGGIATI CON RAGGI X MONOCROMATICI E STIMA DELLA CONCENTRAZIONE DEI CENTRI DI COLORE F, F₂ ED F₃⁺ INDOTTI DALL'IRRAGGIAMENTO</i>	<i>41</i>
<i>APPENDICE 5.3 - ESPERIMENTI DI IMAGING X SU CRISTALLI E FILM DI LIF E COMPARAZIONE FRA MISURE SPERIMENTALI E SIMULAZIONI.....</i>	<i>46</i>

***Le appendici non sono riportate in questo documento in quanto contengono materiale suscettibile di pubblicazione**

1. Presentazione sintetica delle attività e dei risultati conseguiti

L'attività del **workpackage WP3, Photonics for Health**, riguarda lo sviluppo di sistemi di dosimetria clinica e di sensori indossabili per il controllo di irraggiamenti e dei pazienti durante gli stessi e le diagnostiche associate, basati su due classi di sensori a lettura completamente ottica per applicazioni bio-medicali. Il progetto prevede lo sviluppo di due tipologie di sotto-sistemi distinti:

- rivelatori di radiazione innovativi per dosimetria clinica basati sulla lettura ottica della fluorescenza 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 (**Linea A3.1**);
- sistemi di sensori basati su tecnologia in fibra ottica (FBG), opportunamente funzionalizzati con specifico riferimento alla realizzazione di dispositivi indossabili per esami funzionali anche durante gli interventi, degenza post-operatoria, e medicina sportiva (**Linea A3.2**).

Anche nella prima metà del quarto anno non è stato possibile effettuare parte delle attività di sviluppo tecnologico e sperimentazione previste per l'ingegnerizzazione, a seguito dell'accesso contingentato ai laboratori connesso al proseguire dell'emergenza COVID, accompagnata da un ritardo nell'erogazione del finanziamento relativo sia al terzo che al quarto anno, che ha limitato tutte le spese previste, sia per completare la dotazione strumentale che per l'acquisizione di componenti indispensabili per la realizzazione dei prototipi ingegnerizzati, per cui si è resa necessaria la proroga di un anno al fine di completarne sperimentazione e validazione. Tuttavia le attività di studio, ricerca, sviluppo e valorizzazione sono proseguite come dettagliato di seguito per la Linea A3.1.

1.1 Sintesi delle attività svolte e dei risultati conseguiti

- *Irraggiamento con protoni ad energie cliniche presso il Centro Nazionale di Adroterapia Oncologica (CNAO) e studio della risposta di radiofotoluminescenza dei rivelatori basati su LiF*

Presso il Centro Nazionale di Adroterapia Oncologica (CNAO) di Pavia, cristalli di LiF (Macrooptica Ltd.) sono stati irraggiati con fasci di protoni, collocandoli in un portacampioni di PMMA montato

all'interno di un fantoccio in acqua con una distribuzione della dose uniforme in tutto il volume. Ogni irraggiamento è stato effettuato ponendo contemporaneamente nel portacampioni 3 cristalli. A parità di condizioni, sono state irraggiate anche pasticche di LiF drogato con Mg e Ti (LiF:Mg,Ti), ovvero dosimetri commerciali già ampiamente utilizzati mediante lettura di termoluminescenza, noti come TLD-100, prodotte dalla Harshaw. L'irraggiamento è stato eseguito con protoni ad energie tra 70-200 MeV per 5 valori di dose da 2 a 20 Gy, che coprono tutto l'intervallo di energie e dosi maggiormente utilizzate in protonterapia, ed anche in corrispondenza di due differenti Spread Out Bragg Peak (SOBP). Gli spettri di radiofotoluminescenza (RFL) indotti da laser hanno evidenziato, sia nei cristalli che nelle pasticche, una risposta lineare della RFL in funzione della dose in corrispondenza del picco di emissione dei centri di colore F₂ (670 nm), indipendente dall'energia del fascio di protoni a parità di dose. I risultati sono in linea con quelli già ottenuti dall'irraggiamento con protoni ad energie pre-cliniche (3-55 MeV) presso TOP-IMPLART (ENEA C.R.Frascati) e con raggi gamma presso la sorgente primaria ⁶⁰Co presso INMRI (ENEA C.R. Casaccia) e promettenti per quanto riguarda l'utilizzo del LiF come dosimetro passivo basato sulla RFL. La presenza di droganti influenza le caratteristiche della risposta spettrale.

▪ *Ingegnerizzazione del rivelatore di radiazione a film sottile di LiF con risposta amplificata per imaging 2D della curva di Bragg di protoni ad energie pre-cliniche e modellistica*

Nella progettazione di rivelatori per la diagnostica di fasci di protoni ad energie cliniche mediante imaging 2D ed analisi della curva di Bragg, si deve tener presente che all'aumentare dell'energia cinetica di tali particelle aumenta superlinearmente (secondo la legge di Bragg-Kleeman) la lunghezza di penetrazione nei materiali, quindi diventa conveniente la deposizione di film sottili di LiF su substrati opportunamente dimensionati rispetto all'utilizzo di cristalli di dimensioni crescenti. Rivelatori a film sottile di LiF, di spessore nominale 1.7 μm, sono stati cresciuti per evaporazione termica, in condizioni controllate, su substrati di Si(100), in due distinte configurazioni/posizioni (centrata e decentrata) ed irraggiati con la superficie parallela al fascio di protoni di energia nominale 35 MeV prodotto dall'acceleratore TOP-IMPLART, insieme ad un cristallo, al fine di misurare e capire se la deposizione di energia dei protoni nei film di tali rivelatori fosse dovuta principalmente a protoni propagati nel substrato di Si e migrati nei film solo alla fine della loro corsa. Lo studio, mediante simulazioni Monte Carlo (software FLUKA, versione CERN) delle curve di deposizione di energia in funzione della profondità di penetrazione per film sottili di LiF su substrato di Si irraggiati con protoni accelerati di energia cinetica fino a 35 MeV, ha mostrato che anche lievi deviazioni angolari possono alterare in modo significativo la forma della curva di Bragg rispetto al

suo andamento classico in un solido, tuttavia non spostano in modo apprezzabile la posizione del picco di Bragg. E' stato trovato dalle simulazioni, nonché confermato sperimentalmente, che la sua posizione nel film di LiF è quella che si avrebbe se la propagazione dei protoni avvenisse tutta nel Si anziché nel LiF; il motivo di tale comportamento è stato attribuito allo scattering multiplo di Coulomb dei protoni nei due materiali unitamente alla grande differenza di spessore tra film (dell'ordine micron) e substrato (0.5 mm), condizioni per cui gran parte della propagazione dei protoni che contribuiscono a formare il picco avvenga effettivamente nel substrato.

▪ *Caratterizzazione mediante micro-spettroscopia Raman/luminescenza a scansione di superficie di film di LiF irraggiati con raggi-X molli*

Sono state effettuate misure di micro-spettroscopia Raman tramite lo spettrometro Horiba XploRA Plus su film di LiF cresciuti per evaporazione termica su silicio, dello spessore di circa 1 μm , precedentemente irraggiati con raggi X molli da laser plasma (Università Tor Vergata). I film di LiF colorati sono stati analizzati, inoltre, tramite mappature spettrali 2D ad alta risoluzione spaziale che combinano il segnale Raman a quello di luminescenza eccitando con laser a 532 nm, per studiare la possibilità di correlare i picchi Raman alle dimensioni dei grani del film policristallino.

▪ *Risposta in fotoluminescenza e risoluzione spaziale di rivelatori di LiF irraggiati con raggi X duri e monocromatici presso il sincrotrone SOLEIL*

Nell'ambito della collaborazione scientifica internazionale tra FSN-TECFIS-MNF (ENEA C.R. Frascati, I), Lab. LULI dell'École Polytechnique (F), Università di Osaka (J) e JIHT - Russian Academy (RU), è stata completata la caratterizzazione con microscopia a fluorescenza dei rivelatori a film sottile di LiF di spessore crescente depositati su vetro e Si(100) ed irraggiati con raggi X monocromatici di energia compresa tra 5 e 12 keV a diverse dosi. I risultati ottenuti mostrano che i rivelatori a film sottile cresciuti su Si(100), con spessore compreso tra 500 nm e 1800 nm, consentono di rivelare una dose dell'ordine di 3 Gy (12 keV) mediante lettura ottica con il microscopio a fluorescenza, confermando il loro possibile utilizzo in dosimetria clinica. È stata misurata un'amplificazione della risposta di fluorescenza fino ad un fattore 4 rispetto ai film cresciuti su substrato di vetro a parità di condizioni, che dipende dallo spessore del film e dall'energia dei raggi X, ed una risoluzione spaziale di circa 500 nm, comparabile con quella limite prevista per il microscopio ottico utilizzato. È stato anche implementato un sistema di spettroscopia di fotoemissione elettronica (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy), una potente tecnica di analisi superficiale, già applicata alla caratterizzazione dei film sottili di LiF cresciuti su substrati conduttori nel corso del terzo anno.

2. Irraggiamento con protoni ad energie e dosi cliniche presso il Centro Nazionale di Adroterapia Oncologica (CNAO), studio della risposta in radiofotoluminescenza dei rivelatori basati su LiF e confronto con irraggiamento gamma (^{60}Co)

Sono stati eseguiti irraggiamenti in condizioni controllate ad energie e dosi cliniche con protoni, sia di rivelatori di radiazione basati su cristalli di LiF nominalmente puro, sia di pastiglie di LiF drogato con Mg e Ti (LiF:Mg,Ti), ovvero dosimetri commerciali già ampiamente utilizzati mediante lettura di termoluminescenza, noti come TLD-100. L'irraggiamento è stato eseguito con protoni nell'intervallo 70-200 MeV prodotti dal sincrotrone del Centro Nazionale di Adroterapia Oncologica (CNAO) di Pavia, nell'intervallo di dose da 2 a 20 Gy. Successivamente, sono stati misurati gli spettri di radiofotoluminescenza (RFL) indotta da laser mediante spettrometro su banco ottico allestito nel Lab. FSN-TECFIS-MNF (vedi appendice 7.2 report 2° anno). La risposta in RFL dei centri F_2 è risultata lineare in funzione della dose ed indipendente dall'energia del fascio, a parità di dose.

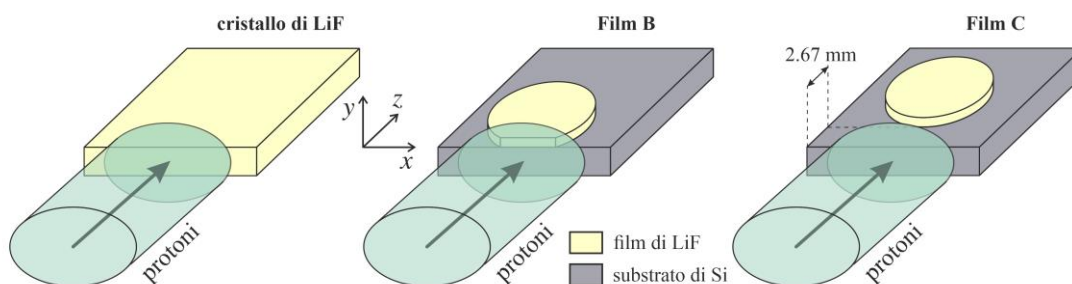
Durante il terzo anno del progetto era stato eseguito l'irraggiamento, in condizioni controllate di dose, tramite raggi gamma con la sorgente calibrata di ^{60}Co presso INMRI (ENEA C.R. Casaccia) nell'intervallo di dose da 1 a 20 Gy, sia di cristalli di LiF nominalmente puri, sia di pastiglie di LiF:Mg,Ti. Gli spettri di RFL indotti da laser sono stati analizzati con la stessa procedura utilizzata per gli spettri dei rivelatori irraggiati con protoni presso il CNAO, permettendo di mettere a confronto diretto la risposta in RFL dei cristalli e delle pastiglie. Tutti i dettagli e i risultati sperimentali sono riportati nell'Appendice 2.1.

Riassumendo alcuni dei risultati ottenuti dalla caratterizzazione della risposta spettrale in RFL del LiF, sia nominalmente puro che drogato, ottenuti fino ad ora nell'ambito del progetto TECHEA, si può affermare che il materiale mostra caratteristiche che lo rendono adatto al suo utilizzo come dosimetro passivo per radioterapia clinica, sfruttando il segnale di RFL dei centri di colore creati dalle radiazioni ionizzanti. In particolare la risposta in RFL, misurabile su un ampio intervallo di dose e l'indipendenza dal rateo di dose, rendono il LiF un materiale promettente per il suo uso in dosimetria di fasci di radiazioni in modalità "flash-therapy", dove vengono erogate dosi > 10 Gy con un rateo di dose > 40 Gy/s.

3. Ingegnerizzazione del rivelatore di radiazione a film sottile di LiF con risposta amplificata per imaging 2D della curva di Bragg di protoni ad energie pre-cliniche e modellistica

Nella progettazione di rivelatori per la diagnostica di fasci di protoni mediante analisi della curva di Bragg, si deve tener presente che all'aumentare dell'energia cinetica di tali particelle aumenta superlinearmente (secondo la legge di Bragg-Kleeman) la lunghezza di penetrazione nei materiali, quindi diventa conveniente, nel caso del LiF, la deposizione di film sottili su substrati opportunamente dimensionati rispetto all'utilizzo di cristalli di tale materiale. Pertanto, per uno studio dedicato alla prima tipologia di sensori previsti dalla Linea A3.1 del progetto, rivelatori di radiazione a film sottile di LiF, di spessore nominale $1.7 \mu\text{m}$, sono stati cresciuti per evaporazione termica, in condizioni controllate, su substrati di Si(100), in due differenti configurazioni. In una (Film C), il film di LiF, di forma circolare e diametro di 10 mm, è in posizione centrata rispetto al substrato, ad una distanza fissata dal bordo, mentre nell'altra (Film B) ricopre uno dei bordi del substrato. Entrambi sono stati irraggiati ortogonalmente al bordo laterale e con la superficie parallela al fascio di protoni di energia nominale 35 MeV prodotto dall'acceleratore TOP-IMPLART, insieme ad un cristallo di LiF, come mostrato in Fig.3.1. Lo scopo principale della crescita di questi due film in posizioni distinte (centrata e decentrata) sul substrato è stato quello di verificare, mediante un esperimento discusso più avanti, se la deposizione di energia dei protoni nei film di tali rivelatori sia dovuta principalmente a protoni propagati nel substrato di Si e migrati nei film solo alla fine della loro corsa, come un nostro studio della profondità di picco di Bragg in funzione dell'energia, riportato in Appendice 3.1 induceva a farci sospettare.

Figura 3.1 – Schema (non in scala) delle geometrie dei due rivelatori di protoni a film sottile di LiF, realizzati nel Lab. FSN-TECFIS-MNF all'ENEA C.R. Frascati, e dell'irraggiamento con protoni di energia nominale 35 MeV, eseguito con l'acceleratore lineare di protoni TOP-IMPLART presso FSN-TECFIS-APAM, insieme a un cristallo di LiF.



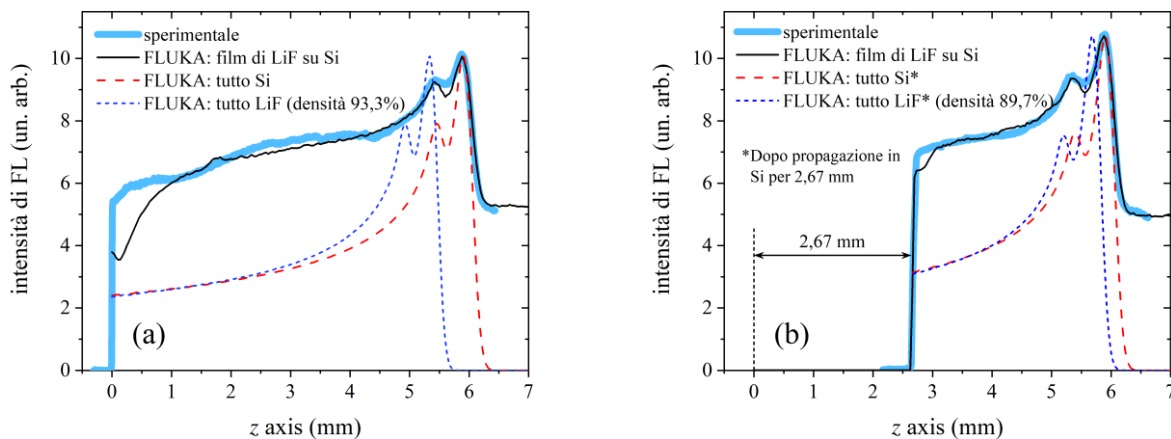
A tale scopo, sono state studiate, mediante simulazioni Monte Carlo, le curve di deposizione di energia (curve di Bragg) lungo la profondità di penetrazione in film sottili di LiF depositati su substrati di Si e irraggiati con protoni accelerati di energia cinetica fino a 35 MeV. Le simulazioni sono state effettuate col software FLUKA (con interfaccia grafica Flair), distribuito su richiesta (previa approvazione) gratuitamente dal CERN di Ginevra. Come si sospettava, le simulazioni hanno stabilito che la posizione del picco di Bragg che si forma nel film di LiF è uguale a quella che si avrebbe nel Si invece che nel LiF. L'origine di questo fenomeno è stata da noi attribuita agli effetti dello scattering multiplo di Coulomb in concomitanza con la grande differenza di spessore esistente tra il film di LiF e il substrato di Si (0,5 mm). Infatti, lo scattering di Coulomb provoca sia la fuoriuscita dal film della piccola percentuale di protoni inizialmente entrati in quest'ultimo, sia la progressiva migrazione nel film stesso di protoni che erano originariamente entrati in larga maggioranza nel substrato. Per questo motivo, i protoni che contribuiscono a formare il picco di Bragg nel film di LiF sono quelli che hanno viaggiato, per gran parte del loro percorso, nel substrato di Si, subendo così per quasi tutta la loro propagazione l'effetto frenante di tale materiale e solo in minima parte quello del LiF.

L'esperimento ideato per confermare tale tesi, da noi recentemente pubblicato sul Journal of Applied Physics, coinvolge i campioni schematicamente mostrati in Figura 3.1 sottoposti a irraggiamento con il suddetto fascio di protoni di energia nominale 35 MeV. Mentre la curva di Bragg formatasi nel cristallo ha mostrato un picco posizionato dove ci si attendeva per il LiF, la posizione di tale picco di Bragg nel film del campione Film B è stata rilevata a una profondità z maggiore, corrispondente per l'appunto a quella del picco nel Si sottostante il film (la densità del Si è più bassa di quella del LiF, di conseguenza i protoni formano il picco di Bragg nel Si a una profondità maggiore di quella nel LiF).

La Figura 3.2(a) mostra il confronto tra il profilo di fotoluminescenza misurato (linea azzurra) sul campione Film B e tre simulazioni Monte Carlo ottenute a parità di spettro energetico (una componente principale a circa 35 MeV e una minore secondaria a energia lievemente inferiore): la simulazione del campione completo (film su substrato, linea continua nera), quella del fascio in un campione tutto Si (linea tratteggiata rossa), quella del fascio in un campione tutto LiF con densità d'impacchettamento del 93,3% (corrispondente a quella dedotta da misure spettrofotometriche, linea a puntini blu). Si può notare come il picco principale nel campione Film B coincida esattamente con quello nel Si, mentre quello nel LiF è posizionato a una profondità z significativamente minore

nonostante la densità d'impacchettamento inferiore al 100% lo abbia reso più profondo di circa il 7% rispetto al picco che si avrebbe in un cristallo di LiF.

Figura 3.2 – Profilo di fotoluminescenza misurato sul film di LiF del campione (a) Film B e (b) Film C, confrontato con simulazioni Monte Carlo eseguite con FLUKA. Si veda il testo per maggiori dettagli.



A supporto della nostra interpretazione, la Figura 3.2(b) mostra il profilo di fotoluminescenza misurato (linea azzurra) sul campione Film C e tre simulazioni Monte Carlo, eseguite con gli stessi materiali di quelle di Figura 3.2(a) (tuttavia, con densità d'impacchettamento del LiF uguale a 89,7% per essere coerenti con la misura spettrofotometrica di Film C), anch'esse valutate a parità di spettro energetico. In questo caso, rispetto alla Figura 3.2(a), lo spettro energetico utilizzato è quello che si è ottenuto dopo una propagazione ideale nel Si lungo una distanza di 2,67 mm, pari cioè alla distanza del film di LiF dal bordo del substrato di Si, come mostrato in Figura 3.1. Il risultato di questa propagazione ha fornito uno spettro con componente principale a circa 24 MeV e una minore secondaria a energia leggermente inferiore. Poiché la Figura 3.2(b) mostra che il picco di Bragg principale del profilo di fotoluminescenza misurato si forma alla profondità prevista per i 24 MeV di questo spettro propagato e non a una profondità corrispondente ai 35 MeV originali, si deduce che i protoni che hanno contribuito alla formazione del picco in questione sono principalmente quelli che inizialmente (in $z = 0$) sono entrati nel substrato di Si e non quelli che si sono propagati in aria prima di raggiungere il film di LiF in $z = 2,67$ mm. Questo fatto conferma la nostra interpretazione sulla formazione del picco di Bragg nel film del campione Film B.

Le condizioni di irraggiamento simulate hanno inizialmente previsto l'incidenza del fascio di protoni parallelamente alla superficie del film, ammettendo in seguito deviazioni di qualche frazione di grado dal perfetto parallelismo. Tale studio ha mostrato che anche lievi scostamenti angolari

possono alterare in modo significativo la forma della curva di Bragg. Un esempio emblematico di tale effetto, riguardante un rivelatore a film di LiF su substrato di Si irraggiato con protoni di energia nominale 18 MeV, è riportato in Appendice 3.1.

4. Caratterizzazione mediante micro-spettroscopia Raman/luminescenza a scansione di superficie di film di LiF irraggiati con raggi X molli

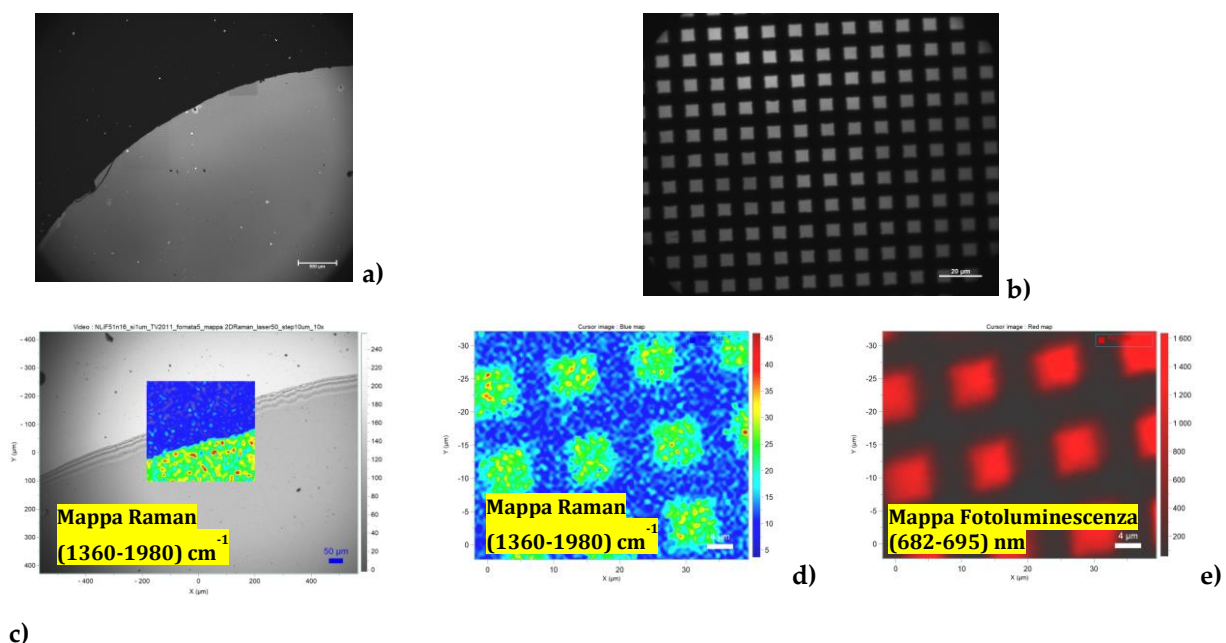
Il campione caratterizzato è un film di LiF di spessore nominale di 1 μm cresciuto su substrato di silicio mediante evaporazione termica presso il Laboratorio FSN-TECFIS-MNF (nomenclatura NLiF51n16).

Il film è stato irraggiato con un singolo impulso di raggi X molli (fluenza circa 200 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$) prodotti da una sorgente laser plasma (Laser Nd:YAG/glass, 1064 nm, impulsi di 15 ns) con target di rame presso l'Università degli Studi di Roma Tor Vergata (Dip. Ingegneria Industriale). Parte del film durante l'irraggiamento è stata schermata con una griglia di nichel (passo 5 μm) e la restante parte è stata uniformemente irraggiata. Le figure 5.1 a) e b) mostrano rispettivamente le immagini in fluorescenza acquisite al microscopio ottico (Nikon Eclipse 80i-C1) presso il Laboratorio FSN-TECFIS-MNF di una parte del film irraggiata uniformemente dove sono stati generati i centri di colore F_2 ed F_3^+ , ed una parte del film schermata dalla griglia durante l'irraggiamento. Quest'ultima rappresenta quindi l'imaging della griglia, ottenuto per contatto col film di LiF mediante l'irraggiamento con i raggi X molli.

Mediante il micro-spettrometro confocale Raman Horiba XploRA Plus presso il Laboratorio FSN-TECFIS-MNF sono state acquisite mappe Raman 2D di zone del film di LiF irraggiato. La Figura 5.1 c) riporta la mappa Raman 2D ($XY = 350 \times 380 \mu\text{m}^2$) che visualizza l'intervallo spettrale (1360-1980 cm^{-1}). Nel codice di colori adottato, al crescere dell'intensità del segnale Raman il colore passa dal blu al rosso. In ogni punto della mappa XY si misura uno spettro Raman illuminando con un laser con lunghezza d'onda 532 nm. Data l'alta simmetria della struttura del LiF, tutti i modi sono Raman inattivi al primo ordine, ma sono permesse le combinazioni ed ordini superiori dei modi. L'introduzione di un difetto come il centro di colore, distrugge la simmetria traslazionale del

reticolo, permettendo l'osservazione dello spettro Raman anche al primo ordine. Pertanto la spettroscopia Raman è una sorgente di informazioni sull'interazione del centro di colore con le vibrazioni reticolari. La Figura 5.1 d) riporta la mappa Raman 2D ($XY = 34.5 \times 41.5 \mu\text{m}^2$) ottenuta, sulla zona del film di LiF che contiene l'immagine della griglia, contrastando lo stesso intervallo spettrale della mappa Raman di Figura 5.1 c). La Figura 5.2 e) riporta la mappa di fotoluminescenza ($XY = 34.5 \times 41.5 \mu\text{m}^2$) visualizzata nell'intervallo spettrale (682-695) nm, ottenuta con laser di eccitazione a 532 nm e sulla stessa zona su cui è stata effettuata la mappa Raman riportata in 5.1 d). La mappa in fotoluminescenza in Figura 5.1 e) evidenzia zone in cui i raggi X molli hanno prodotto centri di colore (quadrati rossi) in corrispondenza del foro della griglia (in analogia all'immagine riportata in Figura 5.1 b) acquisita al microscopio ottico in fluorescenza convenzionale.

Figura 5.1 – Immagini ottiche e mappe spettroscopiche di un film di LiF (spessore nominale $1 \mu\text{m}$, substrato silicio) irraggiato con raggi X molli. a), b) Immagini in fluorescenza acquisite con un microscopio ottico convenzionale (Nikon Eclipse 80i-C1): a) parte del film di LiF uniformemente irraggiata (scale bar $500 \mu\text{m}$); b) parte del film di LiF schermata durante l'irraggiamento da una griglia di nichel di passo $5 \mu\text{m}$ (scale bar $100 \mu\text{m}$). c) d) e) Mappe spettroscopiche acquisite con il micro-spettrometro Raman (Horiba XploRA Plus): c) Mappa Raman 2D ($XY = 350 \times 380 \mu\text{m}^2$, laser 532 nm , obiettivo $10\times$, scansione con passo $10 \mu\text{m}$) di una parte del film di LiF irraggiato uniformemente, la mappa Raman è sovrapposta all'immagine ottica in luce bianca; d) Mappa Raman 2D ($XY = 34.5 \times 41.5 \mu\text{m}^2$, laser a 532 nm , obiettivo $100\times$, scansione con passo $0.5 \mu\text{m}$) di una parte del film di LiF schermata da una griglia di nichel di passo $5 \mu\text{m}$; e) mappa 2D di fotoluminescenza ($XY = 34.5 \times 41.5 \mu\text{m}^2$, laser a 532 nm , obiettivo $100\times$, scansione con passo $0.5 \mu\text{m}$) ottenuta sulla stessa zona su cui è stata ottenuta la mappa Raman d).



5. Risposta in fotoluminescenza e risoluzione spaziale di rivelatori di LiF irraggiati con raggi X duri monocromatici presso il sincrotrone SOLEIL

Nell'ambito della collaborazione scientifica internazionale tra il Laboratorio FSN-TECFIS-MNF di ENEA C.R. Frascati, il Laboratorio LULI dell'École Polytechnique (F), l'Università di Osaka (J) e il JIHT - Russian Academy (RU), è stato realizzato presso la linea METROLOGY Hard X-Ray del sincrotrone SOLEIL (Parigi, F) l'esperimento "Measurement of photoluminescence response and spatial resolution of LiF film imaging detectors in the hard X-ray spectral range of 5-12 keV" (proposta n°20201104). L'esperimento consiste nella misura e nel confronto della risposta in fotoluminescenza e della risoluzione spaziale di rivelatori basati su cristalli e film di LiF irraggiati a differenti dosi con raggi X collimati e monocromatici di energie comprese fra 5 e 12 keV (dimensione trasversale del fascio di raggi X = 2×2 mm²). Nell'esperimento di imaging, progettato per la misura della risoluzione spaziale, una mesh d'oro è stata interposta tra il fascio di raggi X ed i rivelatori.

Per la realizzazione dell'esperimento, sono stati utilizzati rivelatori basati su film di LiF di tre differenti spessori nominali, 0.5, 1.1 e 1.8 μ m, cresciuti per evaporazione termica su substrati di vetro e Si(100), presso il laboratorio Stato Solido: evaporazione di film per fotonica di FSN-TECFIS-MNF in ENEA C.R. Frascati. Sono inoltre stati utilizzati cristalli commerciali di LiF di diametro 20 mm e spessore 2 mm.

Successivamente alla realizzazione dell'esperimento, elaborando i dati sperimentali di fluensa acquisiti durante gli irraggiamenti, sono stati ricavati i valori di dose impartita ai rivelatori di LiF, che sono risultati essere significativamente più bassi (con l'eccezione della serie di irraggiamenti a 5 keV) di quelli stabiliti nella fase di pianificazione dell'esperimento.

La risposta in fotoluminescenza dei film di LiF irraggiati con fasci X monocromatici di energia 5, 7, 9 e 12 keV è stata ottenuta a partire dalla elaborazione delle immagini in fluorescenza degli spot irraggiati, acquisite con un microscopio ottico convenzionale in fluorescenza Nikon Eclipse 80-i. I risultati ottenuti mostrano che la risposta in fotoluminescenza dei rivelatori a film di LiF è lineare con la dose, dipende dall'energia dei raggi X, dallo spessore dei film e dalla natura del substrato. È stata inoltre osservata un'amplificazione dell'intensità di fotoluminescenza dei film di LiF su silicio rispetto a quelli su vetro, cresciuti nello stesso run di deposizione, fino al 400%, dovuta alla riflettività del silicio nell'intervallo spettrale del visibile (Appendice 5.1).

Nell'intervallo di dose investigato, è stata ricavata la dose minima rivelabile, che è risultata essere di 3 e 10 Gy per film di LiF depositati su Si e su vetro, rispettivamente, irraggiati con raggi X di energia 12 keV. Negli irraggiamenti effettuati a 7 keV, sono stati ricavati i valori di dose minima rivelabile di 10 e 30 Gy per film di LiF cresciuti su Si e vetro, rispettivamente. Questo risultato rende promettenti i rivelatori a film sottile di LiF per applicazioni anche in dosimetria clinica, nonostante il loro limitato spessore (Appendice 5.1).

La risposta in fotoluminescenza dei cristalli di LiF è stata valutata dall'elaborazione delle immagini in fluorescenza degli spot irraggiati con fasci di raggi X monocromatici di energia 5, 7, 9 e 12 keV, anch'esse acquisite col microscopio ottico convenzionale in fluorescenza Nikon Eclipse 80-i (Appendice 5.3). Dalla elaborazione degli spettri di trasmittanza diretta degli spot irraggiati, acquisiti mediante lo spettrofotometro Perkin Elmer Lambda 1050+, è stato stimato l'andamento della concentrazione dei centri di colore primari F ed aggregati F₂ ed F₃⁺ indotti dall'irraggiamento in funzione della dose, per le quattro energie del fascio di raggi X (Appendice 5.2).

Negli esperimenti di imaging sono stati effettuati irraggiamenti con raggi X monocromatici di energia 7 e 12 keV ad una dose di circa 3.5×10^3 Gy ponendo una mesh di oro ad una distanza di 15 mm dai rivelatori di LiF. Dall'elaborazione delle immagini in fluorescenza della mesh immagazzinata nei rivelatori, acquisite col microscopio ottico Nikon Eclipse 80-i, sono stati ricavati i profili di fotoluminescenza lungo gli spot luminosi della mesh ed è stata stimata una risoluzione spaziale di circa 0.5 μm ottenibile con i rivelatori a film di LiF, confrontabile con quella minima prevista teoricamente per la lettura ottica mediante il microscopio utilizzato. Il profilo d'intensità di fotoluminescenza sperimentale è stato riprodotto in modo soddisfacente con una simulazione ottenuta calcolando la diffrazione da un reticolo. È stata inoltre avviato lo studio, mediante microscopia ottica confocale in fluorescenza, della risposta in fotoluminescenza dei campioni irraggiati (Appendice 5.3).

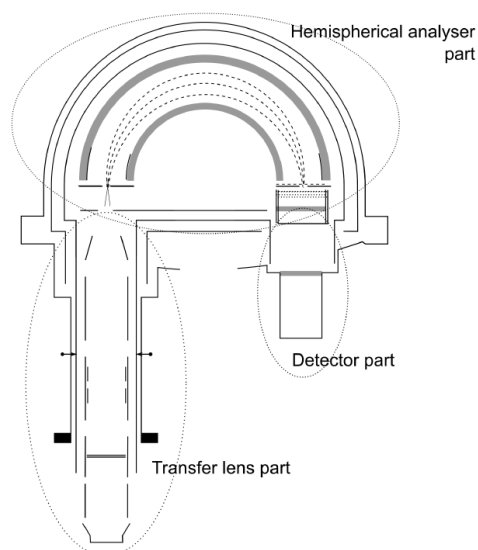
6. Implementazione di un sistema di spettroscopia di fotoemissione elettronica

È stato implementato un sistema di spettroscopia di fotoemissione elettronica (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy), una potente tecnica di analisi superficiale, già applicata alla caratterizzazione di film sottili di LiF cresciuti su substrati conduttori nel corso del terzo anno.

A tale scopo si è resa necessaria la sostituzione dell'analizzatore che misura l'energia cinetica dei fotoelettroni emessi dalla superficie di un campione in conseguenza all'irradiazione tramite raggi X molli. Il vecchio analizzatore era un VG CLAM2 in attività da circa 30 anni e la sua elettronica non garantiva più la necessaria risoluzione ed accuratezza. È stato acquistato l'analizzatore emisferico EA15 della PREVAC, insieme con la sua elettronica di controllo, installato nel mese di luglio 2022 insieme ad una camera da ultra-alto vuoto progettata presso FSN-TECFIS-MNF.

Nella tecnica XPS, gli analizzatori emisferici sono spesso scelti per via della buona risoluzione in energia che offrono. L'analizzatore EA15, di cui uno schema è visibile in Figura 6.1, ha un raggio medio di 150mm e ha una schermatura interna per impedire che la traiettoria dei fotoelettroni che transitano tra le due emisfere risulti perturbata da campi magnetici esterni.

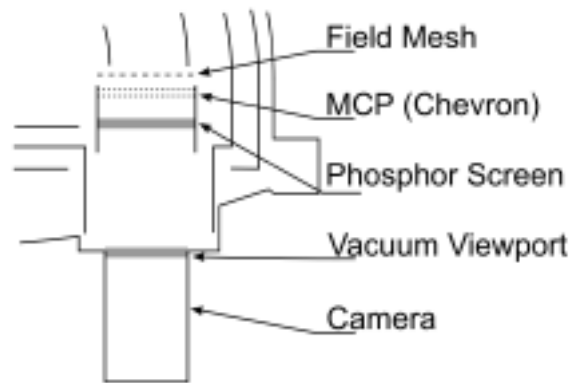
Figura 6.1 – Schema dell'analizzatore.



Il detector (Figura 6.2), situato all'uscita dell'analizzatore, conta i fotoelettroni selezionati dall'analizzatore. Poiché il numero di particelle che raggiunge la slit di uscita è troppo piccolo per

essere rilevato, il segnale viene amplificato grazie a due *microchannelplates* (MCP) posti in configurazione chevron.

Figura 6.2 – Schema del detector.



Il detector consiste in una camera a CCD situata al di fuori del sistema di vuoto: la particella primaria è moltiplicata dai MCP, e la valanga di elettroni che si genera viene accelerata verso lo schermo al fosforo, dove si originerà uno spot luminoso rilevabile dalla camera. Questo sistema ha il vantaggio principale di permettere la rilevazione del punto di impatto della particella primaria e fornire una risoluzione spaziale e angolare del segnale emerso dalla superficie.

Davanti l'MCP si trova una griglia di omogeneizzazione che garantisce un campo elettrostatico uniforme all'estremità dell'analizzatore emisferico. Inoltre, con l'aiuto di un potenziale di polarizzazione negativo, riduce il segnale di fondo respingendo gli elettroni secondari a bassa energia. Complessivamente, questo rivelatore 2D consente di misurare contemporaneamente oltre 650 canali energetici e oltre 490 canali spaziali/angolari con un intervallo dinamico effettivo della telecamera di 7 bit.

Parte fondamentale dell'analizzatore è il sistema elettro-ottico di ingresso. Le lenti trasferenti raccolgono i fotoelettroni in uscita da un'area del campione, ne creano un'immagine sul piano della *slit* d'ingresso dell'analizzatore, massimizzando l'intensità del segnale, e ne riducono l'energia cinetica ad un valore predefinito denominato *pass energy*. La scelta della *pass energy* determina la risoluzione e nel caso dell'analizzatore EA15 è consentito scegliere tra 5 valori compresi tra 200eV e 10eV. Il detector può osservare simultaneamente un intervallo di energia corrispondente a ≈ 12.5 % della *pass energy* scelta.

L'analizzatore EA15 è provvisto di 11 *slits* con differenti dimensioni e geometrie (lineari, curve e circolari). La scelta della *slit* influisce sulla velocità di conteggio, la risoluzione e l'area di campione analizzata.

Il nuovo analizzatore (Figura 6.3) consente dunque misure con risoluzione superiore al precedente e con tempi di acquisizione ridotti.

Figura 6.3 - Analizzatore EA15 nella configurazione finale collegato alla camera di analisi ad ultra-alto vuoto.



7. Prodotti di Ricerca

Publicazioni su rivista con referee

E. Nichelatti, M. Piccinini, M. Pimpinella, V. De Coste, R.M. Montereali, *Spectral analysis of visible photoluminescence from F_2 and F_3^+ color centers in low-dose gamma-irradiated lithium fluoride crystals at increasing excitation power*, J. Lumin. 241 (2022) 118483. DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118483

M. Piccinini, E. Nichelatti, M. Pimpinella, V. De Coste, R.M. Montereali, *Dose response of visible color center radiophotoluminescence in lithium fluoride crystals irradiated with a reference ^{60}Co gamma beam in the 1–20 Gy dose range*, Radiat. Meas. 151 (2022) 106705, DOI: 10.1016/j.radmeas.2022.106705

R.M. Montereali, F. Bonfigli, E. Nichelatti, V. Nigro, M. Piccinini, M.A. Vincenti, *Visible photoluminescence of colour centres in lithium fluoride: from lasers to versatile radiation sensors*, J. Phys.: Conf. Ser. 2298 (2022) 012001 doi:10.1088/1742-6596/2298/1/012001

E. Nichelatti, V. Nigro, M. Piccinini, M.A. Vincenti, A. Ampollini, L. Picardi, C. Ronsivalle, and R.M. Montereali, *Photoluminescent Bragg curves in lithium fluoride thin films on silicon substrates irradiated with a 35 MeV proton beam*, J. Appl. Phys. 132 (2022) 014501, DOI: 10.1063/5.0098769

R.M. Montereali, E. Nichelatti, V. Nigro, L. Picardi, M. Piccinini, A. Ampollini, S. Libera, C. Ronsivalle, M.A. Vincenti, *Proton Bragg peak imaging in lithium fluoride thin-film-on-silicon radiation detectors by colour-centre radiophotoluminescence*, J. Mat. Science: Materials in Electronics, sottomesso

F. Pollastrone, M. Piccinini, R. Pizzoferrato, A. Palucci, R.M. Montereali, *Fully-Digital Low-Frequency Lock-in Amplifier for photoluminescence measurements*, Analog Integrated Circuits and Signal Processing, sottomesso

Partecipazioni a Conferenze

M.A. Vincenti, M. Leoncini, E. Nichelatti, V. Nigro, M. Piccinini, A. Ampollini, L. Picardi, C. Ronsivalle, A. Rufoloni, R.M. Montereali, *Visible radiophotoluminescence of color centers in lithium fluoride detectors for proton beam characterization at preclinical energies*, Luce, Imaging, Microscopia, Spettri di applicazione, IDL2022 Workshop, ENEA C.R. Frascati (RM), 19-20 maggio 2022, LIMS 2022 Book of Abstracts, p.24 (relazione su invito)

F. Bonfigli, S. Botti, R.M. Montereali, E. Nichelatti, V. Nigro, M. Piccinini, M.A. Vincenti, A. Cecilia, *3D reconstructions of color center volumetric distributions in a X-ray irradiated LiF crystal by confocal fluorescence microscopy and Raman micro-spectroscopy*, Convegno Luce, Imaging, Microscopia, Spettri di applicazione, IDL2022 Workshop, ENEA C.R. Frascati (RM), 19-20 maggio 2022, LIMS 2022 Book of Abstracts, p.52 (poster)

M. Piccinini, E. Nichelatti, M. Pimpinella, V. De Coste, R.M. Montereali, *Radiophotoluminescence response of color centers in lithium fluoride crystals irradiated with a reference ^{60}Co beam for clinical dosimetry*, Convegno Luce, Imaging, Microscopia, Spettri di applicazione, IDL2022 Workshop, ENEA C.R. Frascati (RM), 19-20 maggio 2022, LIMS 2022 Book of Abstracts, p.64 (poster)

F. Bonfigli, S. Botti, R.M. Montereali, E. Nichelatti, V. Nigro, M. Piccinini, M.A. Vincenti, A. Cecilia, *Volumetric reconstruction of color center distributions in X-ray irradiated LiF crystals obtained by confocal spectro-microscopy techniques*, **Workshop AARP - XlabF: Compact Solutions for Future Advanced X-ray Studies**, INFN-LNF, Frascati (RM), 22 giugno 2022

R.M. Montereali, E. Nichelatti, V. Nigro, L. Picardi, M. Piccinini, A. Ampollini, S. Libera, C. Ronsivalle, M.A. Vincenti, *Proton Bragg peak imaging in lithium fluoride thin-film radiation detectors by color-center radiophotoluminescence*, ICOOPMA-EURODIM 2022, 14th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials, 03-08 luglio 2022, Ghent, Belgium (poster)

M. Piccinini, E. Nichelatti, M.A. Vincenti, V. Nigro, C. Ronsivalle, A. Ampollini, P. Nenzi, G. Bazzano, L. Picardi, R.M. Montereali, *Perspectives of color centers photoluminescence in lithium fluoride for proton beam diagnostics and radiotherapy*, ICOOPMA-EURODIM 2022, 14th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials, Ghent, Belgio, 03-08 luglio 2022 (relazione su invito)

E. Nichelatti, M. Piccinini, M.A. Vincenti, V. Nigro, C. Ronsivalle, A. Ampollini, L. Picardi, R.M. Montereali, *Radiophotoluminescence of lithium fluoride detectors for beam diagnostics in a proton therapy linear accelerator*, ICARST-2021, Second International Conference on Applications of Radiation Science and Technology, IAEA Vienna (Austria) 22-26 August 2022 (poster)

R.M. Montereali, E. Nichelatti, V. Nigro, M. Piccinini, L. Picardi, C. Ronsivalle, M.A. Vincenti, *Rivelatori di protoni basati su radiofotoluminescenza nel fluoruro di litio per applicazioni bio-medicali*, 108° Congresso Nazionale della Società Italiana di Fisica, 12-16 settembre 2022, Milano. Sezione 6: Fisica Applicata, Acceleratori e Beni Culturali Atti del Congresso, ISBN: 978-88-7438-130-2, pag. 127 (relazione su invito).

F. Bonfigli, S. Botti, R.M. Montereali, E. Nichelatti, V. Nigro, M. Piccinini, M.A. Vincenti, A. Cecilia, *Combination of LiF crystals with optical confocal micro-spectroscopy for advanced 2D-3D X-ray detection*, Nanoinnovation 2022, Roma 19-23 settembre 2022 (poster)

R.M. Montereali, E. Nichelatti, V. Nigro, L. Picardi, M. Piccinini, C. Ronsivalle, M.A. Vincenti, *Color Centers Photoluminescence in Lithium Fluoride Thin-Film-on-Silicon Detectors for Proton Bragg Curves Imaging*, 242nd ECS Meeting, Atlanta (USA), October 9-13, 2022, digital (relazione su invito).

M.A. Vincenti, R.M. Montereali, E. Nichelatti, V. Nigro, M. Piccinini, M. Koenig, P. Mabey, G. Rigon, B. Albertazzi, Y. Benkadoum, T. Pikuz, N. Ozaki, S. Makarov, S. Pikuz, *Optical characterization of lithium fluoride thin-film imaging detectors for monochromatic hard X-rays*, 6th International Conference Frontiers in Diagnostic Technologies, ENEA C.R. Frascati, October 19-21, 2022 (poster)