



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI “ROMA TRE”**

**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA ELETTRONICA**

Corso di dottorato:

Dalle Nanostrutture ai Sistemi, XIX ciclo

**Rivelatori in diamante sintetico poli e  
monocristallino per radiazioni e particelle  
ionizzanti**

**Dott. Isabella Ciancaglioni**

Relatore e Coordinatore:

***Prof. Gennaro Conte***

Anno Accademico 2007-2008

*Questa tesi è dedicata alla memoria del prof. Fabrizio Galluzzi, il più grande e simpatico dei maestri, che ci ha affascinato con l'originalità delle sue idee e con la chiarezza e la semplicità delle sue spiegazioni e ci ha commosso con la serenità e il calore della sua presenza.*

## INDICE

	Pag.
INTRODUZIONE .....	5
<b>CAPITOLO 1: MODELLI DI GENERAZIONE E TRASPORTO DI CARICA</b>	
1.1 Sommario.....	8
1.2 Assorbimento della radiazione .....	8
1.3 Teoria classica del trasporto di Drude.....	12
1.4 Lunghezza di raccolta.....	13
1.5 Equazioni di continuità.....	16
1.6 I difetti nei modelli di trasporto.....	18
1.7 Modelli di generazione-ricombinazione.....	20
<b>CAPITOLO 2: IL DIAMANTE</b>	
2.1 Sommario.....	26
2.2 Proprietà del diamante.....	27
2.2.1 Resistenza agli ambienti ostili.....	29
2.2.2 Proprietà meccaniche.....	29
2.2.3 Proprietà elettroniche.....	30
2.2.4 Proprietà termiche.....	31
2.2.5 Proprietà ottiche.....	31
2.3 Crescita del diamante.....	31
2.3.1 Metodo ad alta pressione ed alta temperatura (HPHT).....	32
2.3.2 Metodi di crescita a bassa pressione.....	34
2.3.2.1 Metodo del filamento caldo.....	34
2.3.2.2 Combustion Flame Deposition.....	35
2.3.2.3 Plasma Jet Deposition.....	36
2.3.2.4 Deposizione assistita da plasma.....	36
<b>CAPITOLO 3: RIVELATORI DI RADIAZIONE UV E X IN DIAMANTE POLICRISTALLINO</b>	
3.1 Sommario.....	42
3.2 Misure di fotoconducibilità nel profondo UV.....	43
3.3 Misure di fotoconducibilità con raggi X molli.....	47
3.4 Misure UV e X su diamante sintetico CVD.....	47
3.5 Discussione.....	49
3.6 Problematiche aperte sul diamante sintetico policristallino.....	50
<b>CAPITOLO 4: DOSIMETRI A STATO SOLIDO PER RADIAZIONI E PARTICELLE IONIZZANTI</b>	
4.1 Sommario.....	52
4.2 Ipotesi di lavoro.....	52
4.3 Generalità sui dosimetri a stato solido.....	54
4.4 Camera a ionizzazione.....	55
4.5 Diodi e MOSFET a confronto con dispositivi in diamante.....	56
4.6 L'acceleratore per radioterapia Clinac DHX VARIAN.....	60
<b>CAPITOLO 5: DOSIMETRI IN DIAMANTE SINTETICO MONOCRISTALLINO PER FOTONI ED ELETTRONI RADIOTERAPICI</b>	
5.1 Sommario.....	63
5.2 Realizzazione dei rivelatori SCD per fasci radioterapici.....	64
5.3 Caratteristica corrente-tensione dei rivelatori SCD.....	66

5.4	Setup sperimentale.....	67
5.5	Preirraggiamento e stabilità dei dispositivi SCD.....	70
5.6	Tempi di risposta dei rivelatori SCD.....	71
5.7	Dipendenza dei rivelatori SCD dal rateo di dose.....	73
5.8	Linearità in funzione della dose dei rivelatori SCD.....	76
5.9	Curve di assorbimento in profondità dei rivelatori SCD.....	78
5.10	Dipendenza dal campo di irraggiamento.....	80
5.11	Misure con gli elettroni.....	81
5.12	Discussione.....	83
	CONCLUSIONI .....	86
	BIBLIOGRAFIA .....	90
	RINGRAZIAMENTI.....	97

## INTRODUZIONE

Da diversi decenni il silicio è il materiale più usato in elettronica ed in generale nella realizzazione di microsistemi, per le sue notevoli proprietà elettriche e meccaniche. Tuttavia, il suo utilizzo in dispositivi che operino in ambienti “ostili” come quelli costituiti da alti flussi di radiazione, alte temperature o agenti chimici, presenta molte limitazioni e per questo motivo si stanno ricercando nuovi materiali.

Tra i vari materiali proposti in alternativa per la realizzazione di dispositivi adatti alle condizioni più severe, il *diamante* sintetico ed in particolare quello *monocristallino* SCD (*Single Crystal Diamond*), cresciuto per epitassia con tecnica *CVD* (*Chemical Vapour Deposition*) è senz'altro uno dei più promettenti. Infatti grazie alle sue notevoli proprietà, come l'alto punto di fusione, la bassa reattività chimica e l'estrema robustezza, sembra essere il candidato ideale per essere utilizzato senza danneggiamenti negli ambienti più ostili; per l'ampia gap tra banda di valenza e di conduzione è particolarmente adatto ad operare anche ad alta temperatura e in presenza di intensa luce visibile.

Per la realizzazione di rivelatori a stato solido per radiazione e particelle ionizzanti, il diamante presenta quindi caratteristiche ottimali soprattutto per la sua resistenza al danno da radiazione. Possiede inoltre una elevata risoluzione dosimetrica, fondamentale in presenza di fasci incidenti di piccole dimensioni come, ad esempio, quelli della radioterapia ad intensità modulata (IMRT); i rivelatori attualmente disponibili, generalmente al silicio, sono spesso inadatti a rivelare campi di radiazione caratterizzati da elevati gradienti.

Da qualche anno sono in commercio *rivelatori a diamante monocristallino naturale* con ottime caratteristiche: piccole dimensioni, elevata sensibilità, alta resistenza al danno da radiazione, risposta equivalente a quella del tessuto umano, indipendenza dall'energia dei fotoni o delle particelle incidenti e linearità rispetto all'intensità della radiazione incidente. I rivelatori a diamante monocristallino naturale tuttavia, oltre ad essere molto costosi, necessitano di un trattamento di priming prima dell'uso e mostrano una non trascurabile dipendenza dal tasso di fotogenerazione. È poi usuale riscontrare un diverso comportamento tra vari rivelatori. Per superare questi limiti è in corso in vari istituti di ricerca il tentativo di sviluppare rivelatori per alte energie basati su diamante sintetico.

Il lavoro riportato nella tesi segue questa linea di attività. Esso riguarda sostanzialmente la caratterizzazione fotoelettrica di film di diamante CVD. Nella prima parte sono state studiate le caratteristiche di materiali policristallini. I campioni di diamante policristallino hanno però mostrato limiti di riproducibilità ed evidenti effetti memoria, apparentemente ineliminabili. Per questi motivi l'attenzione è stata successivamente rivolta al diamante sintetico monocristallo. La scelta di cambiare il materiale d'indagine è stata giustificata sulla base delle seguenti considerazioni. In questi ultimi anni sono stati sviluppati, presso l'università di Tor Vergata, dispositivi basati su film monocristallini SCD per la rivelazione di particelle pesanti e neutroni, sia termici che veloci; questi dispositivi hanno ottime prestazioni in termini di linearità, stabilità, affidabilità e mancanza di effetti di memoria. D'altra parte, già dagli anni novanta veniva dimostrata per il diamante la sostanziale indipendenza del meccanismo di trasporto di carica dal tipo di radiazioni e/o particelle incidenti e dal loro intervallo energetico. C'erano quindi buone possibilità che dispositivi simili a quelli per la rivelazione di particelle pesanti e neutroni potessero funzionare bene anche per elettroni e fotoni alle energie radioterapiche.

La seconda parte del lavoro è stata quindi svolta utilizzando otto prototipi di rivelatori in *diamante sintetico monocristallino* SCD. I dispositivi, realizzati presso i Laboratori del Dipartimento di Ingegneria Meccanica dell'Università di Roma *Tor Vergata*, sono costituiti da una innovativa struttura a film sottile: diamante drogato p/ diamante intrinseco/ metallo. La caratterizzazione dosimetrica è stata eseguita presso le strutture radioterapiche dell'ospedale *San Filippo Neri* di Roma. I dispositivi in SCD hanno mostrato prestazioni confrontabili e addirittura superiori a quelle di dosimetri commerciali in diamante naturale in termini di ripetibilità, stabilità, affidabilità e linearità della fotorisposta. I campioni di monocristallo, inoltre, non hanno evidenziato i fastidiosissimi effetti di memoria riscontrati nei materiali policristallini e sono risultati indipendenti dall'energia e dal tasso di fotogenerazione.

La tesi si articola in cinque capitoli.

Nel primo sono descritti i modelli teorici di generazione e trasporto di carica elettrica che sono alla base del meccanismo di rivelazione dei rivelatori in studio.

Nel secondo capitolo sono analizzate le proprietà del diamante, con particolare riferimento a quelle caratteristiche che ne fanno un candidato naturale per la realizzazione di rivelatori per radiazioni e particelle ionizzanti. Sempre nel secondo capitolo sono poi descritti i principali metodi di crescita del diamante sintetico, con particolare riguardo alla tecnica

CVD (Chemical Vapour Deposition), che è la tecnica che viene utilizzata presso i Laboratori di “Tor Vergata” per la crescita di diamante monocristallino di ottima qualità per la realizzazione di dispositivi optoelettronici.

Nel terzo capitolo viene descritto il lavoro di caratterizzazione su rivelatori in diamante policristallino con misure di fotoconducibilità in funzione dell'intensità di radiazione incidente, effettuate con una sorgente laser Argon-Fluoro ad eccimeri nell'ultravioletto profondo, a 193nm e confrontate con misure analoghe con una sorgente di raggi X molli a 8 KeV, per cercare di mettere in correlazione i difetti presenti nel materiale con le proprietà fotoconduttive. I modelli teorici utilizzati per l'interpretazione delle misure sono quelli già descritti nel primo capitolo, in particolare i modelli di generazione-ricombinazione di Shockley – Read – Hall, sviluppati tra gli anni cinquanta e sessanta. Le misure effettuate possono essere interpretate con questi modelli, ma è evidente la difficoltà di costruire rivelatori affidabili in diamante sintetico policristallino.

I capitoli quattro e cinque descrivono il lavoro di realizzazione e di caratterizzazione di nuovi rivelatori in diamante sintetico monocristallino per radioterapia effettuato tra Tor Vergata e il S. Filippo. In particolare nel quarto capitolo viene delineato il percorso sperimentale che ha portato ai risultati principali del presente lavoro di dottorato; viene poi descritta la sorgente di particelle e radiazioni ionizzanti costituita dall'acceleratore per radioterapia del San Filippo e i dosimetri a stato solido per alte energie di uso clinico, sottolineando le problematiche che spingono allo sviluppo di nuovi dispositivi.

Nel quinto capitolo vengono riportate e discusse le misure di caratterizzazione dei nuovi dosimetri in diamante sintetico monocristallino per elettroni e fotoni alle energie radioterapiche (6-18 MeV).

Vengono infine riassunte le conclusioni del presente lavoro con lo sguardo rivolto alle prospettive di sviluppo nell'ambito del progetto DIARAD della matrice di dosimetri in diamante sintetico monocristallino per imaging dosimetrico di fondamentale utilità ad esempio nelle tecniche di radioterapia ad intensità modulata IMRT.

# **CAPITOLO 1**

## **MODELLI DI GENERAZIONE E TRASPORTO DI CARICA**

### **1.1 Sommario**

In questo capitolo verranno descritti i modelli di generazione e trasporto di carica che sono alla base dei principi di rivelazione dei fotorivelatori a stato solido, in particolare in diamante, studiati in questo lavoro. Per costruire modelli che descrivano la fotogenerazione e il trasporto di carica elettrica è necessario esaminare l'assorbimento radiativo, mediante il quale i portatori sono creati, ed i meccanismi di trasporto e di cattura di tali portatori. Alcuni modelli di trasporto, che permettono di definire un parametro chiave del trasporto elettrico, la lunghezza di raccolta, e di schematizzare gli effetti dei difetti del materiale, risalgono agli anni trenta dello scorso secolo [Ramo32], [Hetch39]. Tali modelli, insieme alla teoria classica del trasporto di Drude ed alle leggi dell'assorbimento radiativo, costituiscono gli argomenti base per la descrizione dei fenomeni fotoconduttivi. Modelli più articolati, che trattano in grande dettaglio la casistica dei possibili tipi di difetti che possono intrappolare e far ricombinare i portatori fotogenerati e quindi denominati di "generazione-ricombinazione" sono stati poi sviluppati negli anni cinquanta, in particolare da Shockley- Read-Hall [Bube92].

Dopo la descrizione della legge di Lambert-Beer per l'assorbimento della radiazione, vengono trattate la teoria classica di Drude, la lunghezza di raccolta e l'equazione di continuità in relazione al trasporto di carica. Successivamente, viene trattato il ruolo di cattura dei difetti nei fenomeni di fotogenerazione e trasporto ed infine vengono descritti per grandi linee alcuni semplici modelli di generazione- ricombinazione.

### **1.2 Assorbimento della radiazione**

L'effetto fotoelettrico costituisce il fenomeno fisico alla base dei rivelatori per radiazioni ionizzanti. Dall'effetto fotoelettrico dipende la fotoconducibilità che consiste nell'aumento di conducibilità elettrica di un semiconduttore causato da una radiazione incidente su di esso. L'effetto della radiazione incidente è quello di aumentare il numero dei portatori mobili di carica nel materiale. Ogni fotone incidente con energia maggiore di un minimo

ha la possibilità di creare nel materiale una coppia elettrone–lacuna. L’elettrone inizialmente in banda di valenza assorbe l’energia del fotone e “salta” in una banda di conduzione, “lasciando” una lacuna nella banda di partenza. Entrambi i portatori contribuiscono alla conduzione. In questi ultimi anni, i semiconduttori tradizionali per la costruzione di rivelatori, come silicio o germanio, sono stati affiancati da quelli con un più ampio intervallo energetico tra banda di valenza e di conduzione, cosiddetti “a larga gap”, come il diamante (5,5 eV ) o il carburo di silicio (3 eV).

L’interazione tra un elettrone all’interno del semiconduttore ed un fotone incidente può essere trattata come un urto elastico per il quale valgono la conservazione dell’energia e della quantità di moto [Kittel86]. Possiamo quindi scrivere, tenendo anche conto delle possibili interazioni con il reticolo:

$$E_2 = E_1 + h\nu \pm E_p \quad (1.1)$$

$$k_2 = k_1 \pm k_p$$

Dove  $E_1, k_1$  ed  $E_2, k_2$  sono l’energia e la quantità di moto dell’elettrone prima e dopo l’interazione,  $h\nu$  è l’energia del fotone,  $E_p$  e  $k_p$  sono l’energia ed il momento di un fonone che può eventualmente intervenire nell’interazione per garantire la conservazione della quantità di moto. Il segno positivo si riferisce all’assorbimento di un fonone e quello negativo all’emissione. Nella seconda equazione può essere trascurato il momento del fotone circa tre ordini di grandezza inferiore a quello del fonone..

In relazione al ruolo dei fononi separiamo la trattazione in semiconduttori a gap diretta e indiretta. I primi hanno la caratteristica di avere il massimo della banda di valenza ed il minimo della banda di conduzione nello stesso punto dello spazio reciproco. Quindi un elettrone che si trova al massimo della banda di valenza ha lo stesso momento di uno che si trova al minimo della banda di conduzione. Per i semiconduttori a gap indiretta questa condizione non è verificata. Le due situazioni sono indicate schematicamente in figura 1.1.

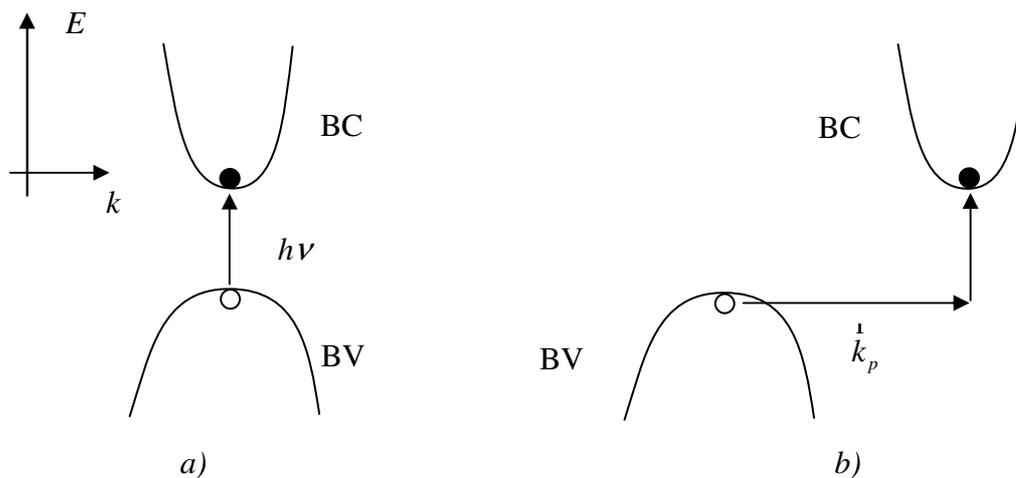


Fig 1.1 Diagramma delle bande per un semiconduttore a gap diretta (a) ed indiretta (b)

Per quanto riguarda i semiconduttori a gap diretta, se sul materiale incide un fotone con energia pari alla gap questo può portare un elettrone dal massimo della banda di valenza al minimo della banda di conduzione, ed avendo l'elettrone nei due stati lo stesso momento non è necessario l'intervento di un fonone. L'interazione è pertanto molto efficiente ed è probabile che un elettrone che si trovi in banda di conduzione possa ricombinare direttamente con una lacuna. Il tempo di vita medio del portatore, per questi materiali, è quindi piccolo anche in assenza di centri di ricombinazione.

Nei semiconduttori a gap indiretta la quantità di moto può essere conservata tramite l'intervento di un fonone nel processo. Il processo di assorbimento può essere così descritto come una interazione a tre particelle che è meno probabile rispetto ad una a due. Inoltre, l'energia della minima radiazione che può essere assorbita con una eccitazione banda-banda non coincide perfettamente con l'energia della gap ma è leggermente superiore ad essa, poiché è necessario considerare anche l'energia del fonone che partecipa all'interazione. Ad esempio, nel diamante l'energia di gap a temperatura ambiente è di 5.47 eV, ma la soglia di assorbimento è di 5.615 eV e la differenza tra queste due energie corrisponde all'energia di un fonone ottico trasverso, ovvero oscillante nella direzione perpendicolare al vettore d'onda di propagazione.

Nei semiconduttori a gap indiretta la probabilità che un elettrone ed un lacuna incontrandosi possano ricombinare direttamente è quindi molto bassa proprio perché si tratta di una interazione a tre particelle; in questo caso il tempo di vita medio dei portatori è legato alla presenza di stati permessi nella gap di energia corrispondenti a difetti che

funzionano da centri di ricombinazione e quindi il coefficiente di assorbimento dipenderà dalla qualità del materiale [Donati97].

Per definire quantitativamente l'assorbimento della radiazione nel materiale ci si riferisce generalmente ad una quantità assunta costante per le energie in gioco detta coefficiente di assorbimento  $\alpha(h\nu)$ , che esprime la frazione di radiazione assorbita per unità di lunghezza. Per ricavare l'andamento dell'intensità della radiazione con la posizione all'interno del mezzo consideriamo lo schema in figura 1.2.

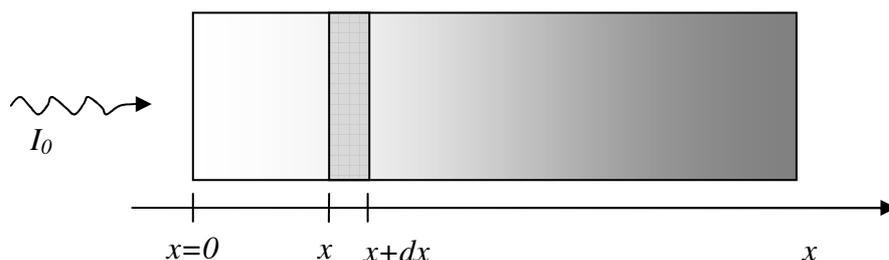


Fig.1.2 Schema per il calcolo della dipendenza dell'intensità dalla distanza della superficie incidente.

Rappresentiamo la situazione in cui la radiazione incide sul semiconduttore nel punto  $x=0$  e si propaga nella direzione della  $x$  crescenti.

Consideriamo un elemento infinitesimo di lunghezza  $dx$  del solido a distanza  $x$  dalla superficie. Se su di esso incide una radiazione con intensità pari a  $I(x)$ , in uscita da esso l'intensità è pari a  $(1-\alpha)I(x)$ . Quindi possiamo scrivere

$$dI = I(x+dx) - I(x) = -\alpha I \quad (1.2)$$

Integrando questa equazione avendo come condizione al contorno il valore dell'intensità in  $x=0$

$$I(0) = I_0$$

si ricava

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (1.3)$$

ovvero la legge di Lambert-Beer che stabilisce che, se la radiazione incidente ha intensità  $I_0$  e il materiale ha un coefficiente di assorbimento lineare  $\alpha$ , l'intensità assorbita alla distanza  $x$  dalla superficie di impatto decresce esponenzialmente con la distanza. La legge di Lambert-Beer costituisce la base teorica delle misure di assorbimento in profondità riportate nel capitolo cinque.

### 1.3 Teoria classica del trasporto di Drude

Per quanto riguarda i modelli base del trasporto di carica, la teoria classica del trasporto di Drude stabilisce sostanzialmente che un elettrone che si muove all'interno di un solido è soggetto ad una forza pari a

$$qF - \frac{m^*}{\tau_c} v \quad (1.4)$$

Il primo termine rappresenta il termine di trascinamento dell'elettrone di carica  $q$  dovuto alla driving force costituita dal campo elettrico  $F$ , il secondo è una forza di smorzamento derivante, in generale, dalle collisioni all'interno del materiale, dove  $m^*$  è la massa efficace dell'elettrone nel solido in questione (diversa da quella nel vuoto per tenere conto del fatto che questo si muove con velocità  $v$  in un potenziale periodico dovuto ai nuclei degli atomi) e  $\tau_c$  è il tempo medio tra due collisioni subite da un elettrone. Per il secondo principio della dinamica possiamo scrivere

$$m^* \frac{dv}{dt} = qF - \frac{m^*}{\tau_c} v \quad (1.5)$$

in condizioni stazionarie  $\frac{dv}{dt} = 0$  quindi

$$v = \frac{q\tau_c}{m^*} F = \mu F \quad \text{con} \quad \mu = \frac{q\tau_c}{m^*} \quad . \quad (1.6)$$

La densità di corrente, definita come  $J = qnv$  assume quindi l'espressione

$$J = qn\mu F = \sigma F, \quad (1.7)$$

dove  $q$  è il modulo della carica  $e$  dell'elettrone,  $\mu$  la mobilità del portatore,  $n$  la densità di portatori e  $\sigma$ , la conducibilità, è quindi uguale a

$$\sigma = \frac{ne^2\tau_c}{m} \quad . \quad (1.8)$$

Questa formula può intuitivamente essere letta considerando la conducibilità del materiale come data dal prodotto della carica totale trasportata  $ne$  per il fattore  $e/m$ , visto che l'accelerazione in un dato campo elettrico è proporzionale ad  $e$  ed inversamente ad  $m$  e per il tempo medio  $\tau_c$  in cui il campo agisce sul portatore [Kittel 86].

In un semiconduttore, in cui sono presenti contemporaneamente portatori di entrambi i segni (elettroni e lacune), la densità di corrente diventa

$$J = q(n\mu_n + p\mu_p)F, \quad (1.11)$$

con  $n$  e  $\mu_n$  densità e mobilità degli elettroni e  $p$  e  $\mu_p$  densità e mobilità delle lacune.

La teoria sopra esposta conduce ad una espressione della corrente lineare con il campo elettrico. Si verifica sperimentalmente che questo andamento è valido solo per campi al di sotto di un valore dipendente dal semiconduttore e dell'ordine dei  $10^6 \div 10^7$  V/m. Oltre questo valore, la velocità tende ad un valore limite costante, detto di saturazione. Questo fenomeno è dovuto al fatto che a basse velocità gli elettroni interagiscono solo con i fononi acustici. Gli urti con questi sono di tipo elastico, quindi non si ha perdita di energia da parte del portatore, ma solo variazione della direzione del movimento. Ad energie maggiori gli elettroni acquistano la possibilità di interagire con i fononi ottici; a seguito di un urto con questi ultimi, essi cedono parte della loro energia cinetica. Per tenere conto di questo fenomeno si è soliti utilizzare la seguente formula empirica per la relazione velocità-campo  $F$ :

$$v_{n,p}(E) = \frac{\mu_{n,p} F}{1 + \frac{\mu_{n,p} F}{v_{sn,p}}} \quad (1.12)$$

dove  $v_s$  è la velocità di saturazione e i pedici  $n$  e  $p$  indicano le grandezze relative agli elettroni o alle lacune. Questa relazione è analiticamente semplice e descrive bene le curve sperimentali per i semiconduttori a gap indiretta come ad esempio diamante e silicio.

## 1.4 Lunghezza di raccolta

Un tipico rivelatore, ad esempio in diamante, è costituito essenzialmente da un film di diamante racchiuso fra due elettrodi metallici (oro, platino, argento, alluminio, cromo...), tra i quali è mantenuta una certa differenza di potenziale e quindi un corrispondente campo elettrico. Se consideriamo una radiazione o una particella ionizzante incidente, come ad esempio un elettrone, quando tale radiazione o particella penetra nel materiale, rilascia la propria energia, producendo un certo numero di coppie elettrone(e)-lacuna(h). Per avere la formazione di una coppia nel diamante sono necessari 13.2 eV, che corrispondono ad un valore pari a circa tre volte l'energia di gap.

Concentriamo ora la nostra attenzione su una singola coppia. Ciascuno dei due portatori, sotto l'azione del campo elettrico applicato, si muoverà verso il rispettivo elettrodo, come illustrato in Fig.1.3.

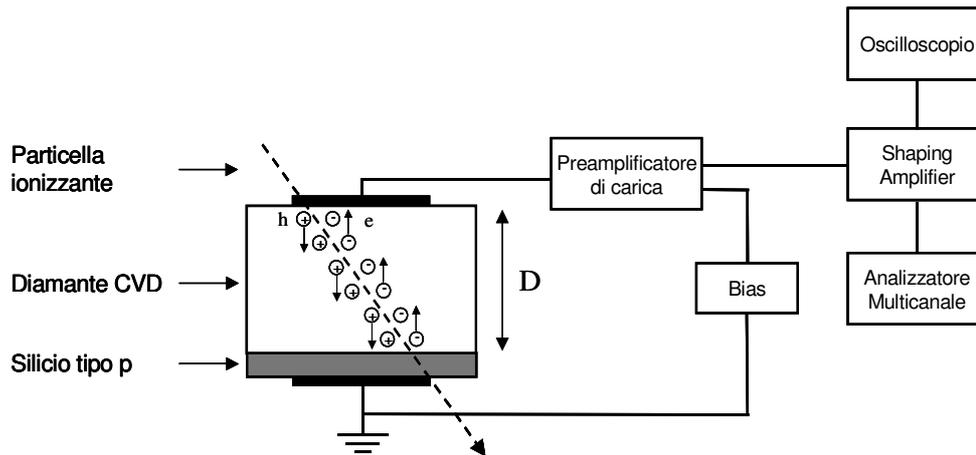


Fig 1.3. Schema di un tipico rivelatore al diamante, dove è raffigurato il moto dei portatori di carica (e,h) generati da una particella ionizzante incidente; è rappresentata anche una catena elettronica di acquisizione multicanale standard costituita da preamplificatore di carica, shaping amplifier, analizzatore multicanale e oscilloscopio.

Il moto dei portatori verso i rispettivi elettrodi “induce” una certa carica nel circuito di misura, per cui, per ogni coppia (e,h) il segnale in uscita dal rivelatore è uguale alla carica indotta dalla coppia. In particolare, per il teorema di Ramo [Ramo32], si dimostra che quando un portatore di carica  $q$  (in valore assoluto) percorre una distanza  $\Delta x$  all’interno di un rivelatore di spessore  $D$  per raggiungere il rispettivo elettrodo, esso genera nel circuito esterno una carica “indotta”  $q_i$  data da:

$$q_i = q \frac{\Delta x}{D} . \quad (1.13)$$

Se indichiamo allora con  $l_p$  e  $l_n$  le distanze percorse dalla lacuna e dall’elettrone rispettivamente, prima di essere fermati dall’elettrodo o da un difetto del materiale, la carica indotta dalla coppia risulta essere:

$$q_i = q \frac{l_p + l_n}{D} . \quad (1.14)$$

Per ogni particella ionizzante che incide sul rivelatore il segnale in uscita è la somma dei segnali dovuti a tutte le coppie generate dalla particella. In particolare, poiché non tutta la carica  $Q_0$  generata dalla particella ionizzante all’interno del rivelatore viene indotta nel circuito esterno, si definisce l’efficienza di rivelazione come il rapporto tra la carica totale indotta  $Q_i$  e la carica totale generata  $Q_0$ :

$$\eta = Q_i / Q_0 . \quad (1.15)$$

La (1.13) ci dice che la produzione del segnale dipende essenzialmente dal moto dei portatori di carica e in particolare la (1.14) ci dice che per ogni coppia (e,h) il segnale

misurato è proporzionale alla distanza di separazione dell'elettrone e della lacuna prima che essi vengano intrappolati dai difetti di vario tipo oppure giungano ai rispettivi elettrodi. In particolare, per un rivelatore omogeneo infinito si ricava che le distanze di deriva  $l_p$  e  $l_n$  dal punto di generazione dei portatori di carica non sono altro che i rispettivi cammini liberi medi  $\lambda_p = \mu_p \tau_p F$  e  $\lambda_n = \mu_n \tau_n F$ , dove  $\mu_p$  e  $\mu_n$  sono rispettivamente la mobilità di lacune ed elettroni,  $\tau_p$  e  $\tau_n$  sono le vite medie per i due portatori di carica prima che ricombinino ed  $F$  è il campo elettrico applicato. Pertanto in questo caso:

$$\eta = \frac{\lambda_p + \lambda_n}{D} \equiv \frac{\delta}{D} \quad (1.16)$$

dove nell'ultimo passaggio abbiamo introdotto una grandezza di fondamentale importanza per descrivere le proprietà di trasporto dei semiconduttori, la cosiddetta *lunghezza di raccolta* (*Charge Collection Distance, CCD*)  $\delta$ , che non è altro che la somma dei cammini liberi medi  $\lambda_p$  e  $\lambda_n$  dei portatori di carica:

$$\delta = \lambda_p + \lambda_n = (\mu_p \tau_p + \mu_n \tau_n) F . \quad (1.17)$$

Intuitivamente la lunghezza di raccolta è dunque il parametro che ci dice “al volo” la distanza alla quale mettere i contatti per ottimizzare la raccolta di cariche. Dalle relazioni (1.14) e (1.15) segue che se ciascuno dei due portatori di una coppia (e,h) giungesse al rispettivo elettrodo la carica indotta nel circuito esterno sarebbe uguale a quella generata all'interno del rivelatore e quindi avremmo un'efficienza del 100%. Il fatto che ciò non corrisponda a quanto si osserva sperimentalmente ci dice che parte dei portatori sono rimasti “intrappolati” prima di raggiungere gli elettrodi. Un modello di trasporto più realistico, che risale agli anni quaranta, è quello di Hetch. L'approccio è quello di cercare di ricostruire la distribuzione spaziale dei diversi centri di cattura dei portatori nei materiali in studio. Nel diamante policristallino, ad esempio, è ragionevole trattare i difetti all'interno dei grani diversamente da quelli nei bordi grano [Marinelli04]. In generale l'introduzione di disomogeneità nella distribuzione dei difetti porta ad una definizione “locale” delle distanze di deriva dei portatori, che ora dipendono dal punto di generazione della coppia elettrone-lacuna. Per cui anche l'efficienza di rivelazione dipende dalla distribuzione dei punti di generazione delle coppie dovute alla radiazione ionizzante. Il punto fondamentale del modello è dunque nel collegamento tra i parametri che compaiono nelle espressioni delle distribuzioni dei difetti e l'efficienza di rivelazione [Hetch39].

Per un'analisi di prima approssimazione, comunque, la formula per la lunghezza di raccolta, che può essere derivata semplicemente dalla teoria classica del trasporto di Drude, ed il

modello per l'assorbimento radiativo descritto nel paragrafo 1.1, costituiscono gli elementi di base, insieme alle equazioni di continuità, per schematizzare i processi di generazione e trasporto nei materiali semiconduttori.

## 1.5 Equazioni di continuità

Per descrivere il fenomeno globale del trasporto di carica in un semiconduttore, possiamo scrivere una equazione di continuità che fa un bilancio dei fenomeni di generazione, di ricombinazione, di diffusione e di trascinamento (“drift”) di carica, presenti nel materiale [Sze98]. Per una visualizzazione dell'equazione di continuità si può ipotizzare ad esempio una conduzione di tipo elettronico ed un modello monodimensionale, come illustrato in figura [1.4]

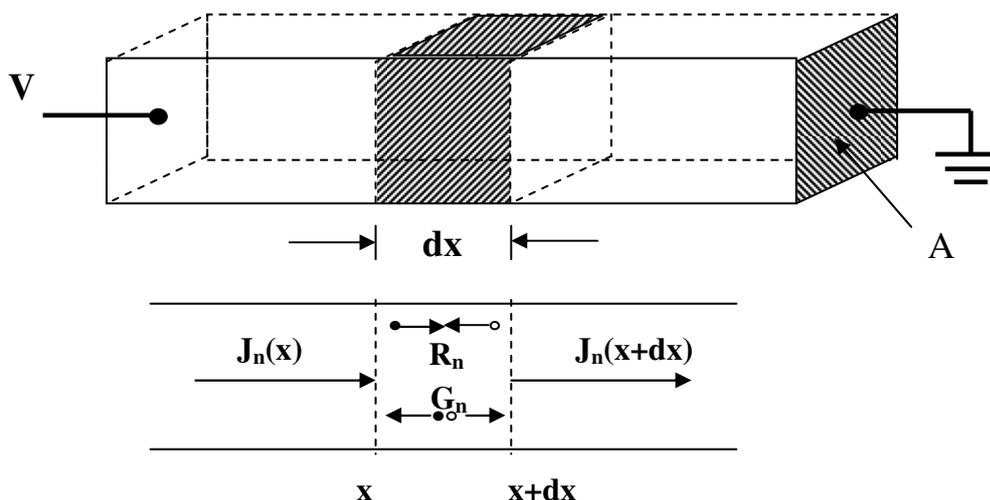


Fig.1.4 Flusso di corrente e processi di generazione e ricombinazione in una striscia infinitesima di spessore  $dx$  [Sze98]

L'aumento del numero di elettroni entro la striscia di larghezza  $dx$  dipende essenzialmente dal flusso netto di portatori entranti e dal fenomeno della generazione netta. Indicando rispettivamente con  $G_n$  e  $R_n$  le velocità di generazione e ricombinazione, la velocità netta di variazione degli elettroni entro la striscia è descritta dall'equazione

$$\frac{\partial n}{\partial t} A dx = \left[ \frac{A J_n(x)}{-q} - \frac{A J_n(x+dx)}{-q} \right] + (G_n - R_n) A dx \quad (1.18)$$

dove  $A$  è la sezione ortogonale alla direzione del trasporto (fig.1.4); sviluppando in serie di Taylor la densità di corrente  $J_n(x+dx)$ , la (1.18) diventa:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_n(x)}{\partial x} + (G_n - R_n) \quad (1.19)$$

La (1.19) costituisce l'equazione di continuità del trasporto totale di carica per gli elettroni; ipotizzando un trattamento simile per le lacune e tenendo conto del segno opposto della loro carica rispetto agli elettroni, si ottiene una equazione di continuità analoga alla (1.19) per le lacune:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \frac{\partial J_p(x)}{\partial x} + (G_p - R_p) \quad (1.20)$$

Tenendo conto della (1.11) e dei fenomeni di diffusione possiamo esprimere la corrente totale di elettroni e lacune nella seguente forma:

$$J_n(x) = q\mu_n nF + qD_n \frac{\partial n}{\partial x} \quad (1.21)$$

$$J_p(x) = q\mu_p pF - qD_p \frac{\partial p}{\partial x} \quad (1.22)$$

dove F è il campo elettrico applicato e  $D_n$  e  $D_p$  rappresentano i coefficienti di diffusione rispettivamente di elettroni e lacune, definiti in base alla relazione di Einstein:

$$D_n = \frac{kT}{q} \mu_n \quad \text{dove } k \text{ è la costante di Boltzmann} \quad (1.23)$$

$$D_p = \frac{kT}{q} \mu_p \quad (1.24)$$

Nelle equazioni precedenti si è ipotizzata che mobilità e coefficienti di diffusione non dipendano dalle coordinate, un'ipotesi naturalmente non sempre verificata, che agevola però la trattazione teorica. In un materiale semiconduttore, oltre alle equazioni di continuità deve anche essere soddisfatta l'equazione di Poisson che esprime sostanzialmente la neutralità locale della carica:

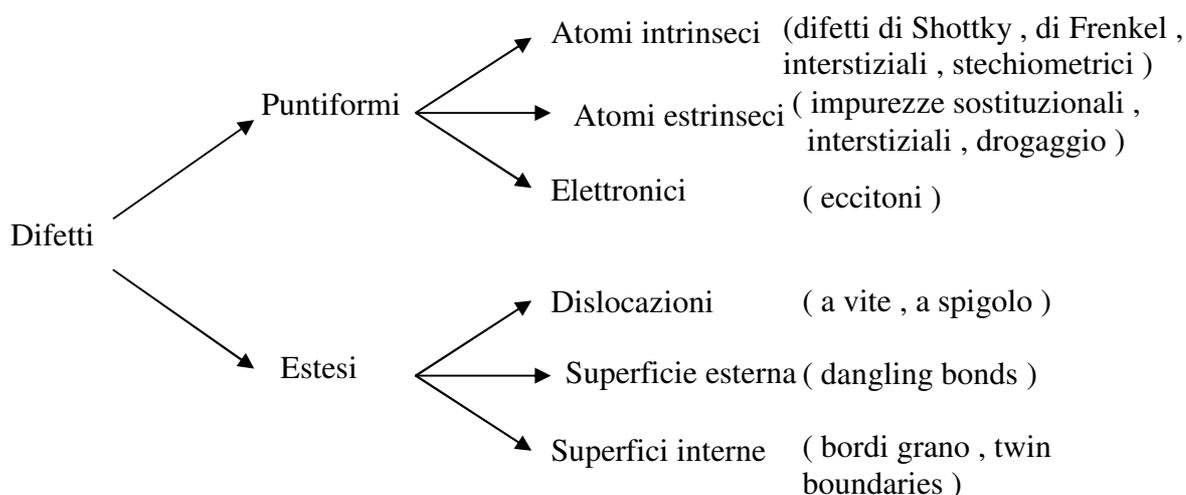
$$\frac{\partial F}{\partial x} = \frac{\rho_s}{\epsilon_s} \quad (1.25)$$

dove  $\epsilon_S$  è la permittività dielettrica del semiconduttore e  $\rho_S$  la densità di carica totale, definita come la somma algebrica delle concentrazioni dei portatori di carica, delle concentrazioni delle impurità ionizzate e, qualora vi fossero stati permessi nella gap, anche delle cariche intrappolate. Le equazioni di continuità sono dunque leggi generali a cui vanno associate le condizioni al contorno date dall'equazione di Poisson, per determinarne una soluzione chiusa.

Generalmente per ricavare modelli fruibili dei materiali in studio si ricorre ad approssimazioni di questa trattazione generale. Negli anni sessanta, soprattutto con Shockley- Read-Hall, è stata sviluppata un'ampia e dettagliata casistica di modelli di generazione-ricombinazione, basati sulle equazioni di continuità del trasporto di carica. In particolare alcuni dati sperimentali di questo lavoro di tesi sono stati interpretati alla luce di questi modelli; si tratta della fotocorrente o della carica totale fotogenerata in funzione dell'intensità del flusso incidente di radiazione; in generale l'andamento di questa funzione è quello di una potenza con esponente minore, uguale o maggiore di uno, a seconda della modellizzazione scelta per il meccanismo di cattura dei portatori [Bube92].

## 1.6 I difetti nei modelli di trasporto.

Veniamo ora ad una descrizione più dettagliata dei modelli dei meccanismi di cattura dei portatori da parte dei difetti del materiale. Per renderci conto della complessità di un materiale reale, prendiamo in esame uno schema delle possibili tipologie di difetti presenti. Possiamo classificare i difetti in due categorie, puntiformi ed estesi secondo il seguente schema.



Potremmo classificare i difetti puntiformi **intrinseci**, a cui vanno aggiunte le quasi particelle che descrivono le *vibrazioni reticolari o fononi*, secondo il seguente schema:

le *vacanze (difetti di Schottky)*, atomi che non sono più nella loro posizione reticolare ma sono migrati sulla superficie del cristallo;

gli *interstiziali*, atomi che occupano una posizione intermedia tra i siti reticolari;

le *coppie vacanza-interstiziale (difetti di Frenkel)*, atomi che dalla loro posizione reticolare sono andati a collocarsi in un interstizio;

i *difetti stechiometrici* in quanto nei composti si può non avere una non perfetta ripetizione stechiometrica in tutto il materiale.

Classifichiamo poi così i difetti **estrinseci** :

le *impurezze*, atomi estranei, che possono sostituire un atomo del materiale ospitante o interstiziali; i *difetti elettronici* che interessano più strettamente la configurazione della carica elettronica, ad esempio gli eccitoni, ovvero quasi-particelle corrispondenti ad eccitazioni localizzate o estese.

Potremmo quindi riassumere la situazione con un motto del tipo “ Il mondo è bello perché complesso” e considerare il modello di trasporto in un materiale reale come l’ennesima sfida costituita dalla trattazione di sistemi complessi. Cercando di ridurre drasticamente le variabili rilevanti in gioco, potremmo osservare che in generale i difetti estesi hanno un ruolo predominante sulle proprietà di trasporto, rispetto a quelli puntiformi. Tra i difetti estesi, rivestono poi un ruolo sostanziale, i bordi grano, che caratterizzano tutti i materiali policristallini, trattandosi delle superfici di separazione tra un grano cristallino e l’altro, dove tendono ad accumularsi difetti e stress meccanici. Ad esempio tra i molti modelli sviluppati per studiare le proprietà di trasporto del diamante policristallino possiamo citarne uno relativamente semplice ed efficace sviluppato da Nebel [Nebel03], che schematizza i difetti classificandoli in due categorie: buche corrispondenti fino ad un livello energetico di 2.4 eV sopra la banda di valenza localizzate all’interno dei grani cristallini e centri di ricombinazione a centro banda in relazione ai bordo grano.

In generale, i materiali policristallini hanno una complessità più elevata dei loro “cugini” monocristallini, che si traduce in una maggiore instabilità dei sensori realizzati a partire da essi.

## 1.7 Modelli di generazione-ricombinazione.

Un approccio possibile per costruire modelli semplici di trasporto in presenza di difetti è quello di considerare che dal punto di vista delle modalità di cattura dei portatori, ai difetti possono essere associate due funzioni: la ricombinazione e l'intrappolamento.

Il seguente schema [Bube92] riassume i principali fenomeni di assorbimento radiativo che possono avvenire in un semiconduttore:

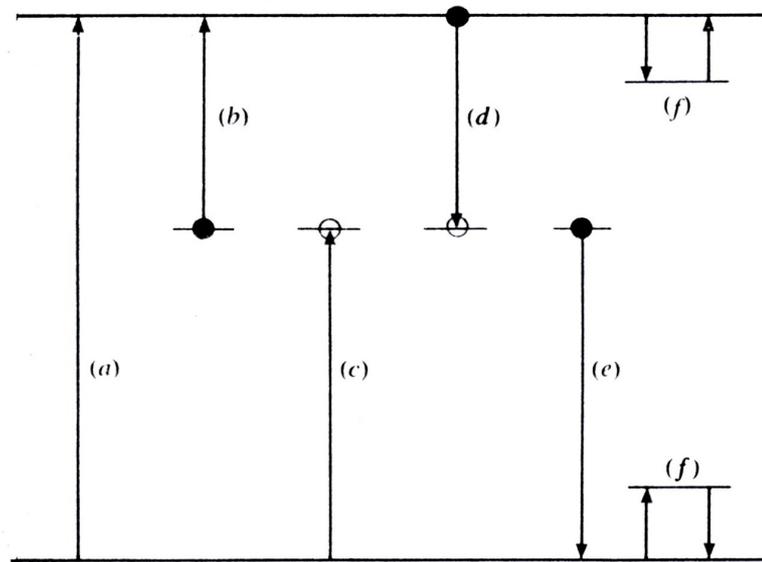


Fig 1.5 Principali transizioni da assorbimento di radiazione ionizzante, in un semiconduttore omogeneo [Bube92]

Nella transizione indicata con (a) un fotone (con energia  $h\nu \geq E_{\text{gap}}$ ) interagendo con un elettrone in banda di valenza, ha ceduto tutta la sua energia a quest'ultimo. L'elettrone sfrutta questo eccesso energetico saltando in banda di conduzione. Tale assorbimento radiativo è detto intrinseco perché non coinvolge difetti del materiale, che in generale vengono schematizzati mediante stati energetici all'interno della gap. In (b) è indicato un assorbimento ottico estrinseco, ovvero relativo a stati energetici di difetto, in cui l'elettrone che salta nella banda di conduzione, proviene da uno stato localizzato nella gap; caso analogo si ha in (c) dove stavolta il portatore di carica è nella banda di valenza e va ad occupare lo stato localizzato. Le transizioni (d) ed (e) rappresentano rispettivamente, la

cattura di un elettrone in banda di conduzione e di una lacuna in banda di valenza, ad opera di uno stato di difetto.

Gli stati a centro gap come quelli raffigurati nelle transizioni b,c,d,e possano funzionare da centri di ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna, vista la posizione simmetrica del salto energetico dalle rispettive bande di conduzione e valenza; tali centri fungono da pozzi per i portatori senza alterare in modo significativo i tempi di risposta del sistema.

Infine lo schema (f) mostra “l’intrappolamento e il de-trappolamento” (trapping-detrapping) dei portatori; tali livelli sono detti trappole per i portatori, perché avendo energie vicine a quelle delle bande di valenza e conduzione possono facilmente, ad esempio con piccoli contributi di energia termica o radiante, restituire alla conduzione i portatori intrappolati, con tempi di risposta anche molto lunghi rispetto a quelli tipici del trasporto. Anche le trappole dunque catturano i difetti ma li restituiscono al trasporto con tempi caratteristici, che possono modificare, anche in modo significativo, i tempi di risposta dei rivelatori.

Per quanto riguarda la cattura dei portatori liberi (casi d ed e in figura), il processo viene descritto mediante un coefficiente  $b$ , legato alla ricombinazione monomolecolare da parte di  $N$  difetti.

In questo modo il rate di cattura  $R$  delle cariche con densità  $n$  viene espresso da:

$$R = bnN \quad \text{con} \quad b = Sv_{th} \quad \text{e} \quad \tau = 1/bN \quad . \quad (1.26)$$

Il coefficiente di cattura  $b$  è dato dunque dal prodotto tra la sezione di cattura  $S$  e la velocità media di agitazione termica delle cariche libere  $v_{th}$ . L'entità di  $b$  dipende in dettaglio dal particolare processo di cattura, mentre con  $\tau$  indichiamo la vita media dei portatori liberi. Dalla prima e terza formula delle (1.26) segue che il rate di cattura è dato da

$$R = n/\tau \quad . \quad (1.27)$$

Allo stato stazionario il tasso di ricombinazione  $R$  è uguale a quello di generazione  $G$ , per cui dalla (1.27) si ricava la relazione di base tipica dei fenomeni di fotogenerazione:

$$n = G\tau \quad (1.28)$$

che stabilisce che il numero dei portatori fotogenerati per unità di volume è dato semplicemente dal prodotto del tasso di fotogenerazione per la vita media dei portatori.

L'altra modalità di cattura è quella bimolecolare; in questo caso possiamo semplicemente schematizzare il termine di pozzo mediante un coefficiente  $a$  proporzionale al prodotto  $n p$  delle rispettive densità di carica associate alle coppie di portatori fotogenerati .

Se i due meccanismi di ricombinazione monomolecolare e bimolecolare si presentano simultaneamente, le equazioni di continuità (1.19), (1.20) nel caso uniforme diventano rispettivamente

$$\frac{dn}{dt} = G - a_n n p - b_n n N \quad \text{per gli elettroni} \quad (1.29)$$

e

$$\frac{dp}{dt} = G - a_p n p - b_p p N \quad \text{per le lacune} \quad (1.30)$$

Simbolo	Grandezza fisica
$G$	Tasso di fotogenerazione
$R$	Tasso di ricombinazione
$n$	Densità di elettroni
$p$	Densità di lacune
$b$	Coefficiente di cattura monomolecolare
$a$	Coefficiente di cattura bimolecolare
$N$	Densità di difetti
Principali simboli utilizzati nei modelli di generazione-ricombinazione	

Nel caso semplificato in cui supponiamo, in prima approssimazione, che le densità di elettroni e di lacune fotogenerate siano le stesse e anche i coefficienti di cattura dei portatori di tipo  $n$  e  $p$  per entrambi i tipi di ricombinazione sia bimolecolare che monomolecolare, si ha rispettivamente  $n=p$ ,  $a_n = a_p = a$  e  $b_n = b_p = b$  e le equazioni di bilancio (1.29) e (1.30) si riducono alla

$$\frac{dn}{dt} = G - an^2 - bnN \quad (1.31)$$

Per quanto riguarda i tempi di risposta del dispositivo, dall'equazione (1.31) discende che una bassa densità di difetti corrisponde ad una risposta più lenta di quella ottenuta viceversa con un'alta densità; infatti trascurando nelle equazioni di bilancio, nel primo caso il termine di ricombinazione monomolecolare e nel secondo quella bimolecolare si ottengono rispettivamente un andamento temporale di tipo iperbolico ed uno di tipo esponenziale.

Allo stato stazionario  $\frac{dn}{dt} = 0$ , dalla (1.31) si deduce che la densità di carica fotogenerata  $n$  ha un andamento lineare o di tipo radice quadrata in funzione del tasso di fotogenerazione  $G$ , a seconda che predomini il termine di ricombinazione monomolecolare  $bnN$  per il quale la ricombinazione avviene mediante centri di difetto  $N$  o il termine bimolecolare  $an^2$  di ricombinazione elettrone-lacuna. Infatti allo stato stazionario la (1.31) ha come soluzione per la densità di portatori fotogenerati :

$$n = p = \frac{G/a}{(bN/2a) + [(bN/2a)^2 + G/a]^{1/2}} \quad (1.32)$$

L'equazione (1.32) si riduce al limite di pura ricombinazione bimolecolare per alto tasso di fotogenerazione o basse densità di difetti, ovvero quando  $G/a \gg (bN/2a)^2$ , per cui  $n=p \propto G^{1/2}$ ; quando invece  $G/a \ll (bN/2a)^2$  ovvero per bassa generazione o alta densità di difetti, si ha soltanto ricombinazione monomolecolare, ossia  $n=p \propto G$ . Generalizzando, allo stato stazionario, la dipendenza della densità di portatori fotogenerati rispetto al *rate* di generazione si può scrivere come:

$$n=p \propto G^\beta \text{ con } \beta \text{ pari a } 0.5 \text{ e } 1. \quad (1.33)$$

In sintesi la corrente generata per effetto fotoelettrico ha un andamento lineare o sublineare col tasso di fotogenerazione a seconda che prevalga il termine di ricombinazione monomolecolare o il termine di ricombinazione bimolecolare.

Negli schemi seguenti sono rappresentate le due situazioni corrispondenti alla ricombinazione bimolecolare *a*) e monomolecolare *b*) in un semiconduttore.

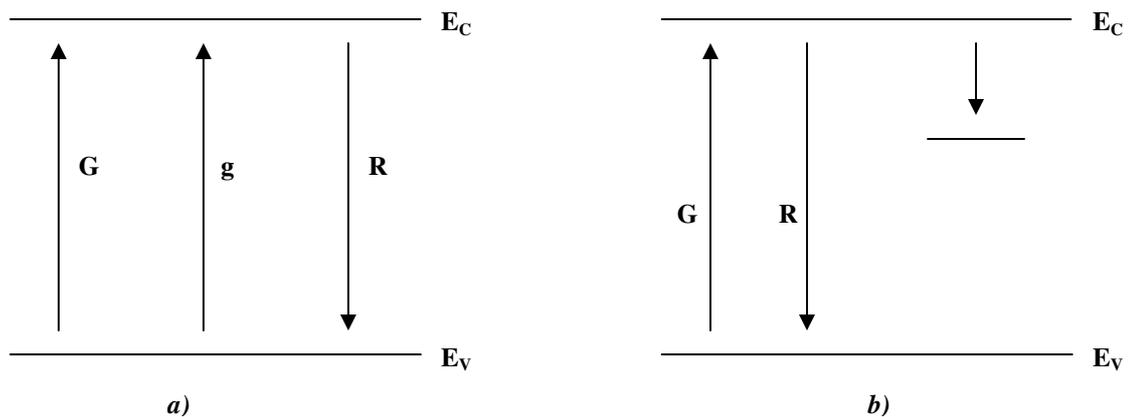


Fig. 1.6 Meccanismo di generazione-ricombinazione: a) per un semiconduttore intrinseco, b) con un livello di trappola.

Consideriamo il caso di una fotoeccitazione intrinseca in un semiconduttore intrinseco, in accordo con la figura (1.6a). Detto  $g$  il rate di generazione termica,  $G$  il tasso di fotogenerazione ed  $R$  il tasso di ricombinazione abbiamo che la fotogenerazione  $G$  e la generazione termica  $g$  sono bilanciate dalla ricombinazione bimolecolare diretta banda a banda di tasso  $R$ .

Nel caso di un semiconduttore ad ampia gap, come il Diamante, si può in genere porre  $g \ll G$  e trascurare la generazione di portatori per via termica rispetto a quella della radiazione.

In figura 1.6b) è raffigurato un livello di trappole che dà luogo a ricombinazione monomolecolare; il portatore fotogenerato può essere intrappolato attraverso stati di difetto prossimi alle banda di valenza o di conduzione e successivamente rimesso termicamente in tempi più o meno lunghi.

Questo semplice modello è sufficiente per fornire una possibile interpretazione al lavoro sperimentale di caratterizzazione dei rivelatori in diamante policristallino descritti nel terzo capitolo e, in parte, dei rivelatori in diamante monocristallino descritti nel capitolo cinque.

La casistica dei modelli di generazione-ricombinazione di Shockley- Read-Hall è in realtà molto ampia e soprattutto a partire dagli anni cinquanta sono stati studiati in dettaglio tutte le possibili varianti date dalla presenza o meno di stati di difetto nei meccanismi di cattura dei portatori fotogenerati.. Ad esempio per ottenere tutto il range di esponenti sperimentali osservati che assume sia valori intermedi tra 0.5 ed 1 che valori superiori ad uno, ci sono due generalizzazioni del modello base ad un centro di ricombinazione già descritto. La prima riguarda la possibilità di considerare per il volume del materiale un meccanismo di

tipo monomolecolare e per la superficie bimolecolare, riuscendo così ad ottenere le variazioni degli esponenti tra 0.5 e 1 osservate sperimentalmente. La seconda generalizzazione del modello base ad un centro ci permette di modellizzare andamenti della fotocorrente in funzione dell'intensità di radiazione incidente sopralineari, considerando modelli a due centri [Bube92].

Il modello a due centri potrebbe costituire una possibile cornice teorica per approfondire l'interpretazione dei risultati sperimentali ottenuti sul *diamante sintetico monocristallino* SCD. In tale materiale, tipicamente caratterizzato da un andamento lineare, è stato infatti talvolta osservato un andamento sovralineare della fotocorrente con l'intensità della radiazione incidente.

## CAPITOLO 2

### IL DIAMANTE

#### 2.1 Sommario

L'industria dei fotorivelatori è tuttora basata soprattutto sulla tecnologia planare del silicio, materiale ampiamente studiato per le ottime proprietà fisiche, elettriche e meccaniche, ma con una limitata resistenza al danno da radiazione. Viceversa, le caratteristiche peculiari del diamante quali l'elevato valore della gap (5.5eV), che implica basse correnti di buio e quindi basso rumore e possibilità di operare anche ad alta temperatura o in presenza di luce, l'elevato valore dell'energia di legame (7.37eV), che permette di minimizzazione il danno da radiazione e comporta un'alto punto di fusione (4100 °C) ed una estrema robustezza (9000 kg/mm<sup>2</sup>), e infine la bassa reattività chimica, lo indicano come il semiconduttore ideale per la realizzazione di rivelatori di radiazione per l'elettronica in ambienti ostili [Kania93], [Kania95], [Bergonzo03], [Murphy07]. Altre proprietà notevoli del diamante sono l'alta mobilità dei portatori (fino a 2800 e 2400 cm<sup>2</sup>/Vs per elettroni e lacune nel monocristallo [Nesladek07]) e l'alto campo di breakdown (10<sup>7</sup> V/m: 30 volte più grande del GaAs), che aprono la strada allo sviluppo di una elettronica estremamente veloce [Saito05].

Fortunatamente il diamante può essere sintetizzato con relativa facilità e tra le diverse tecniche di produzione del diamante sintetico, la tecnica *CVD* (*Chemical Vapour Deposition*) si distingue per l'elevata purezza dei film ottenuti ed è quindi particolarmente interessante per la produzione di rivelatori. Film di diamante CVD sia poli che monocristallini di elevata qualità per quanto riguarda le caratteristiche fisiche pertinenti alla fotorivelazione, sono stati realizzati presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Meccanica dell'Università di Roma "Tor Vergata". Verifiche funzionali sono state condotte nel campo della rivelazione di particelle e radiazioni ionizzanti come neutroni, sia veloci che termici, protoni, elettroni, raggi UV, X e gamma.

Molte applicazioni del diamante sintetico nella rivelazione di radiazione e particelle sono state realizzate per la rivelazione di adroni [Tuvé03] e radiazioni X e gamma negli esperimenti di fisica delle alte energie [Bruinsma06], [RD4299],[Tapper00], nel monitoraggio dei reattori a fusione per la rivelazione di neutroni sia termici che veloci

[Marinelli06] che dell'UV estremo per la spettroscopia del plasma [BalducciUV05]. Altre applicazioni del diamante sintetico comprendono la rivelazione della radiazione X molle [Garino06] e UV in astrofisica [Pace03], [DeSio03] ed il monitoraggio nella radiazione pulsata da sincrotrone [Bergonzo98]. Le proprietà fotoconduttive del diamante sono state impiegate in molteplici applicazioni elettroniche [Plano95], dai dispositivi sensibili alla posizione [Mazzeo04bis], [Mazzeo05], [Conte05], fino alle strutture a matrice per imaging ad elevata integrazione [RD42pixel99]. Una peculiarità del diamante è il comportamento “tessuto-equivalente”, determinato dal numero atomico ( $Z=6$ ) prossimo a quello medio del tessuto umano, che rende il materiale ottimale per la dosimetria dei fasci radioterapici. Una parte sostanziale dell'attività di caratterizzazione delle proprietà fotoelettriche del diamante CVD condotta per questa tesi [Almaviva07] ha fatto uso di fasci per radioterapia.

Nel capitolo sono prima analizzate in dettaglio le proprietà del diamante che ne fanno un candidato naturale per la realizzazione di rivelatori per radiazioni e particelle ionizzanti, sono poi descritti i principali metodi di crescita del diamante sintetico, con particolare riguardo alla tecnica CVD (Chemical Vapour Deposition). Infine si fa cenno allo schema di un rivelatore in diamante monocristallino CVD.

## 2.2 Proprietà del Diamante

Il diamante è costituito da atomi di carbonio disposti in un reticolo tetraedrico classificato in cristallografia come cubico a facce centrate. In particolare, a ciascun punto reticolare è associata una base primitiva di due atomi di carbonio disposti nelle posizioni  $(0,0,0)$  e  $(1/4,1/4,1/4)$ . Gli atomi di carbonio sono ibridizzati  $sp^3$ , per cui ognuno di essi forma quattro legami covalenti con i quattro atomi primi vicini, come illustrato in Fig. 2.1.

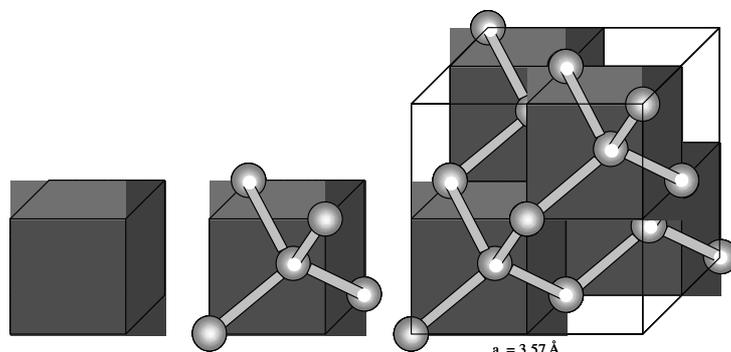


Fig. 2.1 a) La struttura cristallina del diamante è ottenuta per ripetizione di blocchi legati tetraedricamente, come nel silicio. I primi vicini definiscono quattro spigoli di un cubo; i cubi sono raggruppati in modo da formare un reticolo cubico. La costante reticolare  $a$  è pari a  $3.57 \text{ \AA}$ .

La distanza fra gli atomi primi vicini è di 1.54 Å, che è circa la metà di quella fra gli atomi di silicio. Il diamante presenta quindi, pur con una notevole leggerezza, una struttura estremamente compatta che gli conferisce una lunga lista di proprietà meccaniche, termiche e chimiche utilissime per molteplici applicazioni.

Proprietà	Diamante	Silicio	Germanio
Numero Atomico Z	6	14	32
Peso Atomico A	12.01	28.09	72.60
Densità (g cm <sup>-3</sup> )	3.52	2.33	5.33
Numero di atomi (x10 <sup>22</sup> cm <sup>-3</sup> )	17.7	4.96	4.41
Struttura cristallina	diamante	diamante	diamante
Costante reticolare (Å)	3.57	5.43	5.66
Distanza fra primi vicini (Å)	1.54	2.35	2.45
Energia di coesione U (eV/atomo)	7.37	4.63	3.85
Compressibilità (x10 <sup>11</sup> m <sup>2</sup> N <sup>-1</sup> )	0.226	1.012	1.29
Funzione lavoro φ (eV)	4.81	4.58	4.52
Punto di fusione T <sub>m</sub> (°C)	~ 4100 *	1420	936
Conducibilità termica σ <sub>T</sub> (W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	20	1.27	0.653
Coeff. Diff. per elettroni D <sub>e</sub> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	47	38	90
Coeff. Diff. per lacune D <sub>h</sub> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	31	13	45
Costante dielettrica ε	5.70	11.9	16
E <sub>gap</sub> (eV)	5.5	1.12	0.665
Energia per coppia elettrone-lacuna E <sub>pair</sub> (eV)	13	3.6	3.0
Densità portatori intrinseci n <sub>i</sub> (cm <sup>-3</sup> )	< 10 <sup>3</sup>	1.5 x 10 <sup>10</sup>	2.4 x 10 <sup>13</sup>
Resistività ρ <sub>e</sub> (Ω cm)	> 10 <sup>13</sup>	2.3 x 10 <sup>5</sup>	47
Mobilità elettroni μ <sub>e</sub> (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	1800	1350	3900
Mobilità lacune μ <sub>h</sub> (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	1200	480	1900
Tensione di rottura (V cm <sup>-1</sup> )	10 <sup>7</sup>	3 x 10 <sup>3</sup>	~10 <sup>3</sup>
Modulo di Young (GPa)	1134	131	103
Temperatura di fusione (°C)	3350	1410	937

Tabella 1 Proprietà fondamentali tipiche del diamante, silicio e germanio a 300 K

\* La grafitizzazione del carbonio avviene a circa 700 °C in presenza di Ossigeno.

Il diamante naturale è per lo più monocristallino e, a seconda del contenuto di azoto e di come esso viene introdotto nel cristallo, viene classificato secondo il seguente schema: tipo

IA, IIA, IB e IIB. Il tipo IA è il più abbondante in natura e contiene circa lo 0.1% di azoto in forma di piccoli aggregati; il tipo IB contiene azoto come impurezza interstiziale ed anche la maggior parte dei diamanti artificiali cresciuti ad alta temperatura e pressione sono dello stesso tipo. I tipi IIA e IIB sono molto rari in natura e sono caratterizzati da concentrazioni di azoto estremamente basse. In particolare, il diamante IIA presenta qualità ottiche e termiche superiori agli altri tipi, mentre il tipo IIB presenta ottime proprietà come semiconduttore ed è di colore blu. Le principali proprietà atomiche, cristallografiche, termiche ed elettriche del diamante sono riportate nella Tabella 1, dove sono anche confrontate con quelle del silicio e del germanio.[Zhao94]

### **2.2.1 Resistenza agli ambienti ostili**

Una caratteristica peculiare del diamante è la sua resistenza agli ambienti ostili. Per quanto riguarda ad esempio la resistenza agli agenti chimici, esso è inerte a qualsiasi attacco chimico fino alla temperatura di 900 °C, mentre a temperature superiori e fino alla temperatura di fusione (3350 °C alla pressione atmosferica [Stoneam90], reagisce praticamente solo con l'ossigeno. L'elevato punto di fusione rappresenta un'altra delle proprietà utili del diamante, potendone prevedere l'impiego in ambienti operanti ad elevata temperatura. Il diamante presenta anche una notevole resistenza alle radiazioni [Bauer95], con limiti di dose notevolmente superiori a quelli del silicio; questa proprietà lo rende particolarmente adatto ad operare in campi di radiazione ad elevata fluenza.

### **2.2.2 Proprietà meccaniche**

Il diamante viene utilizzato come abrasivo nelle lavorazioni meccaniche e per la costruzione di utensili da taglio, vista la sua proverbiale durezza. In particolare, il diamante monocristallino naturale è il materiale più duro esistente, potendo sopportare pressioni fino a 9000 Kg/mm<sup>2</sup>. Il diamante ha la più alta densità atomica ( $1.77 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ ) alla pressione atmosferica e una densità di massa di 3.52 g cm<sup>-3</sup>. Un altro suo record è l'aver il più elevato modulo di Young che si conosca (1134 GPa), che risulta inoltre praticamente indipendente sia dalla direzione lungo la quale viene misurato [Klein93], sia dalla temperatura fino a circa 800 °C [Werner98].

### 2.2.3 Proprietà elettroniche

L'ampia gap del diamante, pari a circa 5.5 eV, è una diretta conseguenza della sua struttura reticolare molto compatta. La sua *gap* è molto più larga di quella del silicio e permette di considerare di fatto il diamante puro un perfetto isolante a temperatura ambiente. In generale quindi microsistemi al diamante possono operare anche a temperature di molto superiori a quelle ambiente, fino a circa 600 °C, senza che vengano osservati effetti di saturazione, legati al passaggio di un grande numero di elettroni in banda di conduzione. Nel silicio invece, già temperature di poco superiori a quella ambiente sono sufficienti a produrre la saturazione che inficia di fatto le sue proprietà semiconduttive e quindi il suo utilizzo. L'elevato valore dell'energia di gap  $E_{\text{gap}}$  conferisce al diamante anche un'elevata resistività ( $\rho \sim 10^{15} \Omega\text{cm}$ , in assenza di luce). Questo alto valore di  $\rho$  rende possibile la progettazione di dispositivi a diamante intrinseco, mentre nel caso del silicio, come è noto, è necessario ricorrere alle giunzioni per ottenere risultati analoghi. Un elevato campo di rottura, pari a circa  $10^7 \text{ V/cm}$ , consegue al valore della  $E_{\text{gap}}$ . Questa proprietà, unita a quelle termiche di cui diremo nel seguito, consente di realizzare microsistemi capaci di assorbire grandi potenze rispetto alle proprie dimensioni. In presenza di opportuni elementi droganti il diamante manifesta anche proprietà di piezoresistività [Wang97] mediante le quali è possibile realizzare sensori elettromeccanici ad esempio di pressione o di accelerazione, anche operanti ad alta temperatura [Taher94].

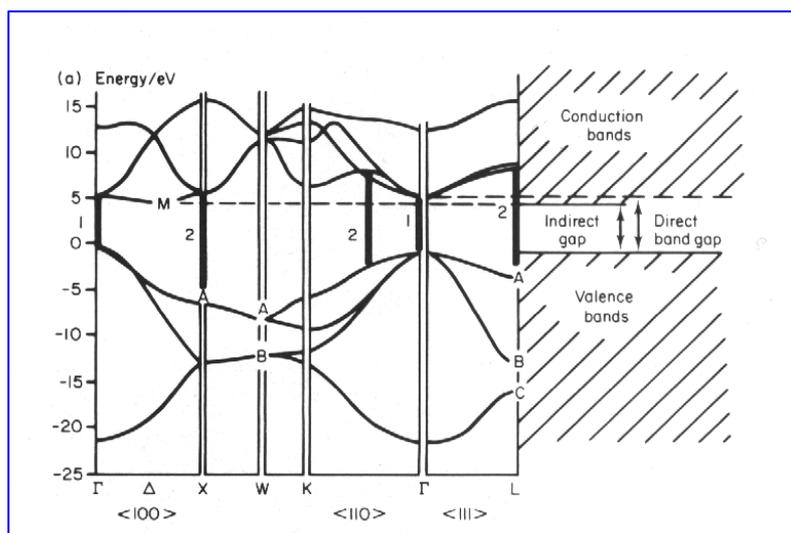


Fig 2.1 b). Schema della struttura a bande del diamante, la gap indiretta è di circa 5.5 eV.

### **2.2.4 Proprietà termiche**

La conducibilità termica del diamante è pari circa 20 W/cm K ed è quindi circa 5 volte superiore a quella del rame e confrontabile con quella di materiali quali il fluoruro di litio (LiF) e l'allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Questa buona conducibilità termica è molto importante per le lavorazioni meccaniche, dove è necessario poter asportare rapidamente il calore generato nella lavorazione. L'elevata conducibilità termica è compatibile con le ottime proprietà isolanti perchè la struttura estremamente compatta e la leggerezza degli atomi di carbonio che la formano, rendono estremamente facile il trasporto fononico del calore nel diamante che quindi dipende solo dai fononi e non dal contributo elettronico [Olson93]. La possibilità di dissipare il calore pur essendo un isolante, apre in prospettiva la possibilità di realizzare sistemi misti diamante/silicio (il diamante policristallino cresce su substrato di silicio) nei quali sul silicio si realizza l'elettronica o il microsystema, mentre il diamante funge da dissipatore di calore.

### **2.2.5 Proprietà ottiche**

Anche le proprietà ottiche del diamante sono eccezionali. Il diamante è praticamente trasparente alla radiazione dal lontano infrarosso fino all'ultravioletto dove abbiamo, a 225 nm che corrisponde ai 5.5 eV, il valore della gap. Negli intervalli  $1332 \div 2664 \text{ cm}^{-1}$  e  $2665 \div 3994 \text{ cm}^{-1}$  si osservano deboli transizioni rispettivamente a due e tre fononi. Queste rappresentano le uniche zone di assorbimento intrinseco. Altri tipi di assorbimento eventualmente presenti sono infatti da associare ad impurezze [Pankove94]. Le caratteristiche di trasparenza, insieme a quelle già descritte di resistenza, rendono il diamante un materiale adatto alla realizzazione di finestre ottiche per laser di potenza o per l'accoppiamento ottico in ambienti ostili [Werner98].

## **2.3 Crescita del Diamante**

Il diamante naturale, in genere monocristallino, oltre ad essere estremamente raro e costoso (ad esempio il tipo IIB), presenta proprietà, forme e dimensioni difficilmente utilizzabili per la realizzazione di dispositivi. Nasce da qui la necessità di effettuare faticose selezioni sui cristalli naturali per trovare quelli adatti all'applicazione cercata. La possibilità di produrre diamanti artificialmente ha aperto in questi anni importanti prospettive per la realizzazione di numerosi microsystemi, con l'enorme vantaggio di

ottenere materiali con le proprietà desiderate, semplicemente variando i parametri di processo. Presentiamo dunque le tecniche più diffuse per la produzione dei diamanti sia monocristallini, che policristallini. I diamanti sono prodotti sia con metodi basati sull'impiego di alte pressioni ed alte temperature, che con metodi a bassa pressione come i policristallini. Nel caso dei metodi ad alta pressione e temperatura, la crescita avviene nella regione del diagramma di fase del carbonio in cui il diamante è stabile, viceversa nei metodi a bassa pressione avviene nella regione in cui è stabile la grafite e il diamante è metastabile. In effetti una delle difficoltà nella sintesi del diamante è proprio il fatto che in condizioni standard è la grafite, e non il diamante, la forma stabile del carbonio. Dal punto di vista termodinamico quindi il diamante, posto a temperatura e pressione ambiente, dovrebbe molto lentamente trasformarsi in grafite. Abbiamo il diamante naturale perché la barriera di potenziale da superare per effettuare questa trasformazione è molto elevata. Quindi possiamo definire il diamante una forma del carbonio cineticamente stabile ma termodinamicamente instabile [Angus97].

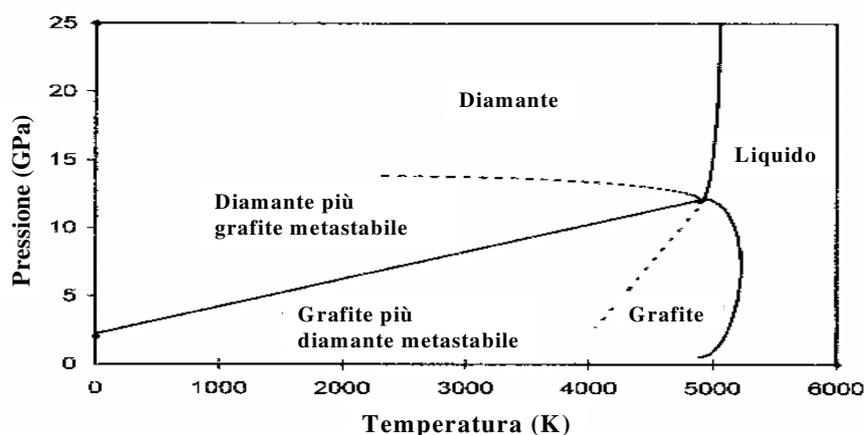


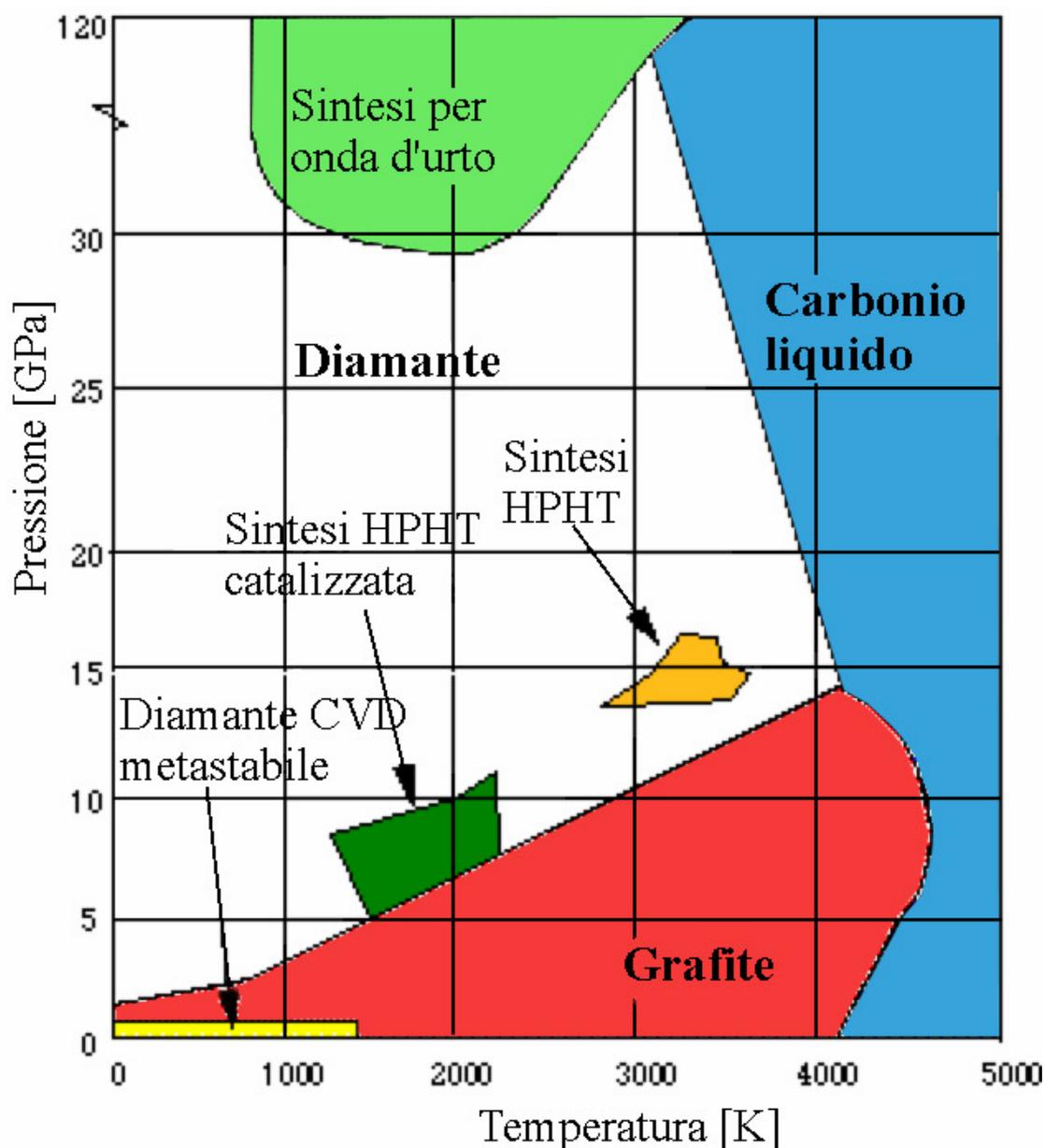
Fig. 2.2 Diagramma di fase del carbonio. Le regioni di metastabilità di diamante e grafite sono delimitate da linee tratteggiate, che sono le estensioni delle linee che separano diamante e grafite stabili dalla fase liquida.

### 2.3.1 Metodo ad alta pressione ed alta temperatura (HPHT).

Per la sintesi del diamante è necessario operare a temperature elevate (migliaia di Kelvin) e ad altissime pressioni (dell'ordine dei  $10^{10}$  Pa) che sono le condizioni tipiche raggiunte negli strati più profondi della crosta terrestre, dove è avvenuta la formazione di diamanti naturali.

Intorno agli anni '50 è stata sviluppata la tecnica HPHT, High Pressure High Temperature, in cui il diamante viene cristallizzato a partire da carbonio alla pressione di  $50 \div 100$  kPa e alla temperatura di  $1800 \div 2300$  K. L'elemento di partenza per la sintesi è la grafite. Con

questa tecnica sono stati realizzati diamanti puri monocristallini del peso fino ad un carato (0.2 grammi) e dalle dimensioni di qualche millimetro cubo [Weldake90], ma con costi così elevati da rendere preferibili i diamanti naturali. I diamanti HPHT industriali sono soprattutto utilizzati per applicazioni meccaniche (polvere di diamante da utilizzare in utensili da taglio, per polveri abrasive, ecc.) in quanto i diamanti così prodotti hanno un notevole livello di impurezze che non li rende adatti alla realizzazione di microsistemi.



a)

Fig. 2.3 Diagramma delle fasi del carbonio con le diverse tecniche di produzione del diamante

## 2.3.2 Metodi di crescita a bassa pressione

L'introduzione dei metodi a bassa pressione ha portato ad ottimi risultati nella sintesi del diamante artificiale [Derianguin68], [Derianguin73], [Jiang93]; al punto che ormai il diamante artificiale prodotto con tali metodi presenta proprietà confrontabili con quelle del diamante naturale. Nei metodi di crescita a bassa pressione il diamante viene depositato con la tecnica detta di *deposizione chimica dalla fase vapore* (*Chemical Vapour Deposition* o *CVD*). In particolare, il carbonio si forma a partire da composti precursori ( $\text{CH}_4$ ) in fase gassosa o di vapore. Fornendo energia il carbonio viene liberato mediante la scissione delle molecole che lo contengono. L'energia può essere fornita per riscaldamento o con radiofrequenza, e l'uso di una tecnica piuttosto che di un'altra, così come la scelta delle miscele e delle fasi gassosa o vapore, differenzia le varie tecnologie oggi in uso per la crescita del diamante CVD.

### 2.3.2.1 Metodo del filamento caldo

Nel *metodo del filamento caldo* (*Hot Filament Chemical Vapour Deposition* o *HFCVD*), il cui schema generale è riportato in Fig. 2.3 l'energia necessaria alla deposizione del diamante è fornita da un filamento di metallo caldo (generalmente di tungsteno) posto a qualche millimetro dal substrato (di silicio o molibdeno) dove avrà luogo la deposizione del diamante [Matsumoto82]. In particolare, il filamento viene riscaldato elettricamente fino a circa  $2000\text{ }^\circ\text{C}$ , mentre la camera dove avviene la deposizione è tenuta a circa  $700 \div 1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Il gas che fluisce all'interno della camera è composto da una miscela di metano (circa 1% in volume) e idrogeno, diluita in azoto. La pressione della camera è mantenuta nell'intervallo  $1 \div 10\text{ kPa}$ .

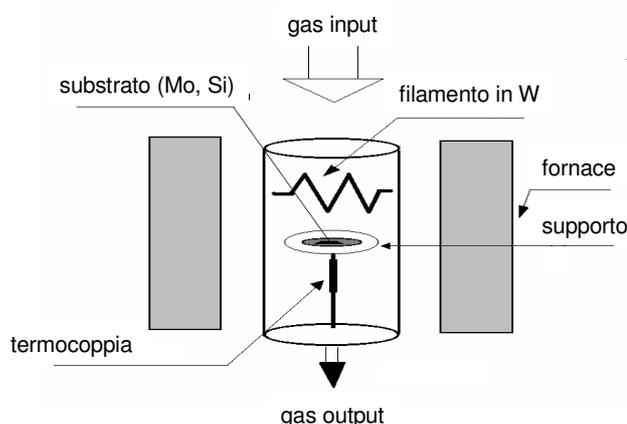


Fig. 2.3 Schema di un apparato di deposizione a filamento caldo.

Il metodo HFCVD è molto semplice ed economico ed è uno dei più diffusi. Questa tecnica permette una elevata flessibilità nelle forme e dimensioni dei film che si possono depositare. Il rate di deposizione è confrontabile con quello di altre tecniche CVD, essendo dell'ordine di  $0.1 \div 1 \mu\text{m/h}$ . I maggiori problemi di questo metodo sono l'elevata concentrazione di impurezze del materiale prodotto e la bassa stabilità del processo di deposizione.

### 2.3.2.2 Combustion Flame Deposition

La *Combustion Flame Deposition (CFD)* deve il suo nome al fatto che l'energia necessaria per la crescita del diamante è fornita da una fiamma generata dalla combustione di un idrocarburo (tipicamente acetilene) [Wolsen88]. Il substrato di crescita, montato su un apposito portacampioni, viene esposto direttamente alla fiamma e raffreddato ad acqua, come illustrato in Fig. 2.4.

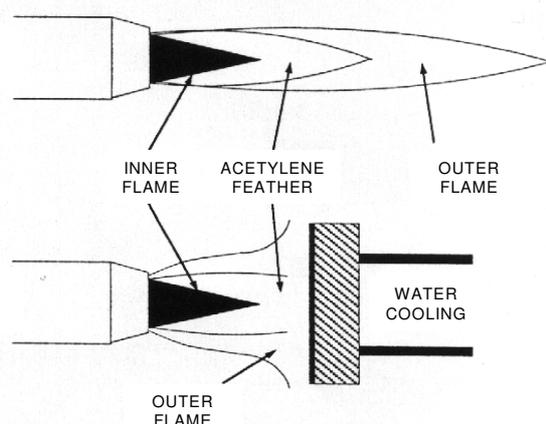


Fig 2.4 Schema di un apparato per la *combustion flame deposition*.

Questo metodo è piuttosto semplice e permette di raggiungere elevate velocità di crescita (fino a  $50 \mu\text{m/h}$ ); tuttavia, la qualità del diamante ottenuto è inferiore a quella che si raggiunge col metodo del filamento caldo in termini di purezza e imparagonabile a quella ottenuta con la deposizione assistita da plasma, che vedremo tra poco. Tuttavia, anche i diamanti ottenuti con tale metodo presentano buone proprietà meccaniche e termiche, che li rendono adatti, ad esempio, per il rivestimento di strumenti per lavorazioni meccaniche.

### 2.3.2.3 Plasma Jet Deposition

La *Plasma Jet Deposition (PJD)* è una tecnica che utilizza un plasma per fornire l'energia necessaria alla crescita del diamante [[Cappelli88]. In tale tecnica il substrato viene posto all'uscita di una sorgente di plasma, in un ambiente sotto vuoto (circa 10 kPa). I gas utilizzati sono tipicamente idrocarburi con l'aggiunta di idrogeno. L'utilizzo di ossigeno può migliorare la qualità dei film prodotti. Lo schema generale di alcuni sistemi per la deposizione di diamante per PJD è riportato in Fig. 2.5.

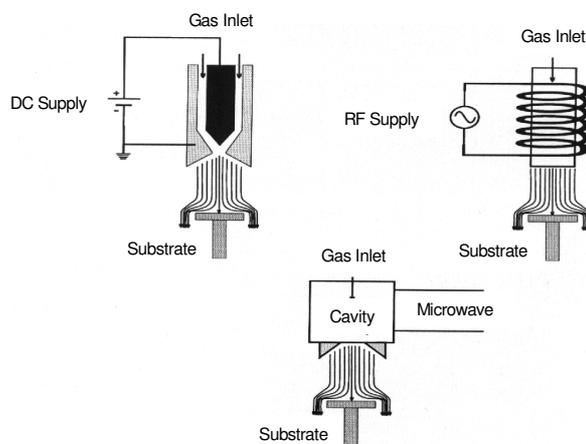


Fig. 2.5 Schema di alcuni sistemi per la deposizione di diamante per Plasma Jet Deposition.

La PJD presenta un elevato rate di crescita (fino a 100  $\mu\text{m}/\text{h}$ ) e la qualità dei film è superiore a quella dei film ottenuti per combustion flame deposition, soprattutto per quanto riguarda le proprietà ottiche; è difficile però ottenere superfici omogenee per aree superiori ad 1  $\text{cm}^2$ .

### 2.3.2.4 Deposizione assistita da plasma

La *deposizione di diamante assistita da plasma (Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition o MPECVD* [Balestrino93], [Bachmann97] permette di ottenere film di elevata purezza ed è quindi particolarmente interessante per la produzione di microsistemi, anche se non è adatta alla produzione di superfici estese ( $> 100 \text{ cm}^2$ ) e non piane. Il principio di funzionamento si basa sull'utilizzo di un plasma per fornire l'energia richiesta all'attivazione della deposizione chimica dalla fase vapore e in genere si utilizzano plasmi attivati con microonde a 915 MHz o 2.45 GHz. Un tipico reattore per la crescita di diamante CVD assistita da plasma sia per diamante mono che policristalino è riportato in

Fig. 2.6 e corrisponde all'apparato utilizzato presso i Laboratori del Dipartimento di Ingegneria Meccanica dell'Università di Roma "Tor Vergata" [Balestrino92] [Verona99].

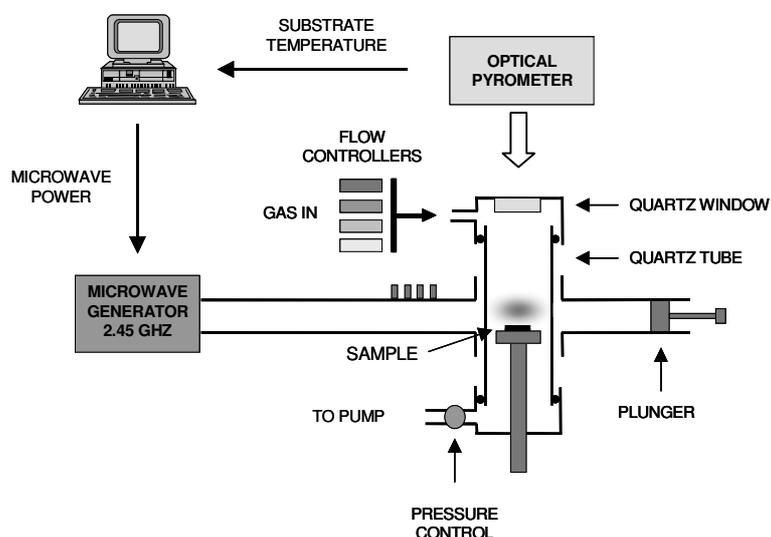


Fig. 2.6 Schema dell'apparato utilizzato a Tor Vergata per la deposizione di film di diamante CVD.



Fig.2.7 Apparato di deposizione del diamante monocristallino di Tor Vergata

Il sistema è costituito da una camera da vuoto dotata di ingresso controllato dei gas. All'interno è presente un portacampioni sul quale viene appoggiato il substrato di silicio o di diamante (di scarsa qualità elettronica come il tipo HPHT) sul quale crescerà rispettivamente diamante policristallino o monocristallino. Microonde vengono immesse nella camera, che quindi assolve anche alla funzione di cavità risonante, per mezzo di una guida d'onda. Le microonde cedono energia agli elettroni del plasma che, a loro volta, la cedono, mediante collisioni, al gas precursore riscaldandolo [Hyman94]. Le reazioni

chimiche che vengono innescate dal riscaldamento portano alla formazione, fra gli altri composti, di carbonio, che viene così depositato sul substrato di silicio o diamante, dando luogo alla crescita del film di diamante.



Fig. 2.8 Sezione di un film di diamante policristallino visto al SEM.

Nel policristallo i grani cristallini crescono fino a formare un film continuo. Al procedere della crescita, alcuni cristalli vengono sommersi da altri, cosiddetti dominanti ed i grani crescono sempre più grandi. Il risultato, mostrato in Fig. 2.8, è una struttura colonnare evidenziabile al microscopio elettronico a scansione (SEM).

La crescita del diamante è mostrata in più dettaglio in Fig. 2.9. La deposizione del semiconduttore comincia con una prima fase detta di nucleazione in cui il materiale si forma in grani cristallini separati (fase a) con 3 gradi di libertà per la crescita, lungo X e Y nel piano del substrato e lungo Z, l'asse normale al substrato; successivamente i grani tendono a crescere ricoprendo una sempre più vasta area del substrato (fase b).

Nel momento in cui un nucleo entra in contatto con un altro, i gradi di libertà disponibili si riducono ad uno solo (crescita solo lungo Z, fase c) ed entriamo nella fase detta di coalescenza nella quale la superficie del substrato viene ricoperta uniformemente e si ha la formazione di un film continuo di materiale (fase d). Al procedere della crescita dello spessore depositato il film presenta grani di dimensioni via via maggiori e si forma la tipica struttura colonnare di fig 2.8. All'aumentare delle dimensioni dei grani diminuiscono i bordi grano e questo in genere comporta migliori proprietà elettriche e ottiche dei dispositivi realizzati.

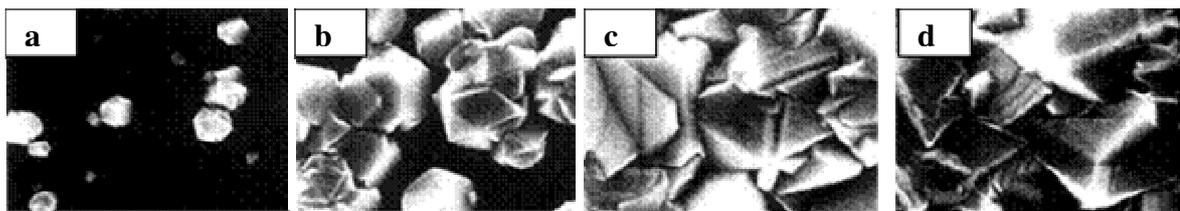


Fig. 2.9 Evoluzione temporale di un processo di crescita di un film di diamante policristallino, i tempi trascorsi tra una fase e l'altra dipendono dalla velocità di deposizione e sono tipicamente di alcune ore.

Come abbiamo visto nei metodi a bassa pressione, la crescita avviene nella regione del diagramma di fase del carbonio in cui la grafite è la forma stabile, mentre il diamante è metastabile. Pertanto, per permettere la crescita del diamante è necessario creare una barriera alla formazione della grafite ed è questo il ruolo dell'idrogeno nel processo di crescita del diamante. Un altro aspetto fondamentale per ottenere diamante di buona qualità è quello della purezza dei gas utilizzati. Infatti la presenza di impurezze nella miscela porta alla formazione di difetti, anche se in generale la tecnica CVD lavorando a bassa temperatura ha una diffusione di inquinanti dentro il cristallo inferiore rispetto alle altre tecniche di produzione del diamante.

La crescita del diamante policristallino ha però luogo solo se sulla superficie del substrato viene effettuato un pre-trattamento costituito dalla formazione di microlesioni superficiali che fungono da centri di nucleazione e naturalmente scegliendo in modo opportuno i parametri di crescita come la composizione del gas, la pressione e la temperatura del plasma, la densità di potenza del campo a microonde.

Il reattore CVD a microonde è di tipo tubolare con all'interno una camera costituita da un tubo di quarzo del diametro di 60 mm tenuto in vuoto. Le microonde sono generate da un magnetron commerciale a 2.45 GHz da 2 kW di potenza. Il substrato è collocato su un portacampioni in acciaio, a diretto contatto con il plasma, raffreddato con acqua. La temperatura del substrato viene misurata in continua per mezzo di un pirometro ottico ad infrarossi e controllata automaticamente tramite un opportuno sistema che, via software, regola in modo retroattivo la potenza del magnetron in modo da mantenere costante la temperatura del substrato stesso.

Il flusso del gas è controllato tramite quattro regolatori di flusso. Uno studio sistematico della qualità dei film prodotti al variare della concentrazione di metano [Angelone02] aveva indicato la miscela  $\text{CH}_4\text{-H}_2$  all'1% di metano come la preferibile.

La natura policristallina dei diamanti CVD e la relativa alta concentrazione dei difetti strutturali rappresenta un limite alle possibili applicazioni del materiale soprattutto per

quanto riguarda i rivelatori di radiazione. Nel 2004 a Tor Vergata è stata messa a punto una tecnica di deposizione del monocristallo per epitassia a partire da substrati HPHT di bassa qualità elettronica del tipo 1b (100) [Balducci05].



Fig. 2.10 Diamante monocristallino al microscopio ottico; non si osservano i difetti estesi costituiti dai bordi grano, ma solo impurezze puntiformi.

La tecnica è derivata da quella per il policristallo, con parametri di processo che variano per la temperatura tra 650 e 950 °C, per la potenza a microonde tra 600 e 1200 W, per la pressione tra 100 e 150 mbar e per il flusso di gas tra 40 e 200 sccm. Per la realizzazione di dispositivi per la rivelazione di neutroni, vengono depositati in successione, per epitassia, uno strato di tipo p di diamante drogato con Boro e diamante intrinseco, entrambi dello spessore di decine di micron; questi due strati insieme ai contatti metallici inferiore e superiore al diamante costituiscono la parte attiva del dispositivo [Marinelli06].

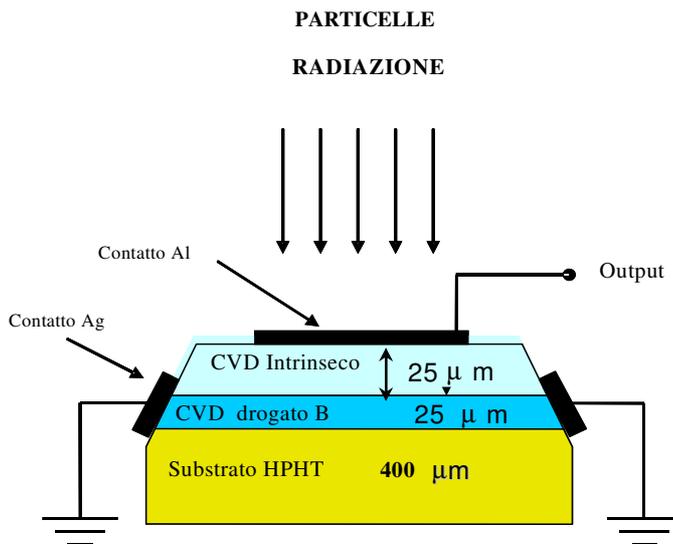


Fig. 2.11 Schema del dispositivo per la rivelazione di particelle o radiazione ionizzanti.

Il substrato del rivelatore è una lastrina a base quadrata di diamante HPHT di 4 mm di lato e qualche centinaia di micron di spessore. Il contatto inferiore viene realizzato in pasta d'argento opportunamente messa in contatto con lo strato di diamante p che ha anche la funzione di creare il collegamento elettrico per la raccolta delle cariche fotogenerate nel dispositivo. Il contatto superiore è costituito da un dot di metallo depositato per evaporazione termica. Viene utilizzato un metallo, ad esempio alluminio, che forma un contatto rettificante con il diamante.

Il materiale prodotto viene caratterizzato mediante diverse tecniche standard. In particolare, con le tecniche cristallografiche di diffrazione a raggi X viene osservata la formazione del monocristallo, con la spettroscopia Raman e la fotoluminescenza la purezza del materiale. I dispositivi realizzati vengono poi testati con particelle alfa, che essendo poco penetranti danno indicazioni sulle proprietà di trasporto degli strati superficiali della zona attiva del dispositivo.

Le centinaia di monocristalli di diamante CVD cresciuti dal gruppo di lavoro di Tor Vergata in questi ultimi tre anni hanno qualità uniche per quanto riguarda le caratteristiche fisiche, risultate ottimali per la realizzazione di rivelatori per particelle e radiazioni ionizzanti come neutroni [Marinelli06], protoni [Tuvé03], raggi X ed elettroni [Garino06],[Almaviva07] e UV [BalducciUV05].

## **CAPITOLO 3**

# **RIVELATORI DI RADIAZIONE UV E X IN DIAMANTE POLICRISTALLINO**

### **3.1 Sommario**

In questo capitolo viene descritta la caratterizzazione di due campioni in diamante policristallino con misure di fotoconducibilità in funzione dell'intensità di radiazione incidente. Le misure sono state effettuate con una sorgente laser Argon-Fluoro ad eccimeri nel deep UV a 193nm e sono state messe a confronto con misure analoghe ottenute con una sorgente di raggi X soft a 8,06 KeV. Lo studio della fotoconducibilità del diamante negli UV, [Salvatori98] [Mainwood 00], ha notevoli potenzialità di applicazione ad esempio nel campo dei rivelatori "solar blind" [Jackman95]. Nella caratterizzazione si è cercato di correlare i difetti presenti nel materiale alle proprietà fotoconduttive. I modelli teorici di riferimento per l'interpretazione delle misure sono descritti nel primo capitolo, in particolare ci si è riferiti ai modelli di generazione-ricombinazione di Shockley e Read, sviluppati tra gli anni cinquanta e sessanta. Si è verificato che il modello cinetico, descritto nel primo capitolo relativo ad un isolante con un livello di trappola, fornisce una interpretazione soddisfacente dei dati sperimentali. Questa parte del lavoro è stato effettuato nel primo periodo della tesi di dottorato. La sperimentazione è stato condotta presso il laboratorio dedicato al prof. Fabrizio Galluzzi e diretto dal prof. Conte del dipartimento di Ingegneria Elettronica di Roma Tre; i rivelatori per le prove di caratterizzazione sono stati realizzati con diamante policristallino CVD cresciuto presso l'Accademia delle Scienze di Mosca.

Nel capitolo, dopo una breve descrizione degli apparati di misura, vengono riportate e discusse le misure effettuate. Vengono infine affrontate le problematiche relative all'utilizzo di diamante policristallino sintetico per la realizzazione di rivelatori di radiazione e particelle ionizzanti.

### 3.2 Misure di fotoconducibilità nel profondo UV

Lo schema dell'apparato sperimentale per le misure di fotoconducibilità del diamante policristallino CVD nell'ultravioletto profondo è rappresentato nella figura seguente. La strumentazione è stata predisposta per studiare l'andamento del segnale fotogenerato per effetto fotoelettrico in funzione dell'intensità di radiazione incidente. A questo scopo, l'impulso di un laser ad eccimeri ArF reso fortemente divergente tramite una lente, viene prima inviato attraverso un beam splitter, per ottenere delle repliche attenuate e poi centrato sulla zona attiva del dispositivo in esame. Il dispositivo può essere traslato lungo un banco ottico associato ad un sistema di riferimento. La fotorisposta del dispositivo viene inviata, attraverso un bias tee, ad un oscilloscopio digitale per la lettura. L'impulso laser viene rivelato sul retro dell'apparecchiatura con un diodo al silicio, la risposta del diodo è usata come segnale di trigger dell'oscilloscopio.

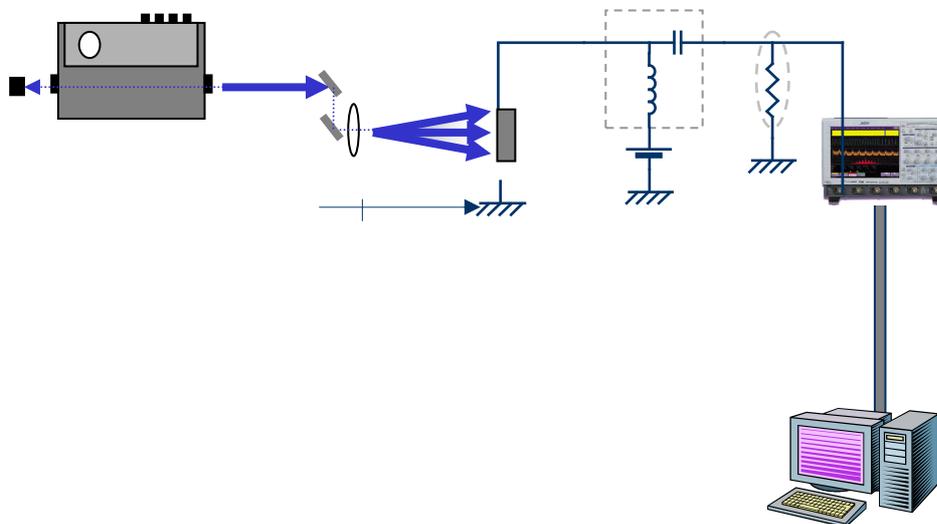


Fig.3.1 Schema dell'apparato sperimentale per le misure UV

Analizziamo più in dettaglio le varie parti del sistema seguendo il cammino dell'impulso laser che generato dalla sorgente ad eccimeri Neweks PSX 100 con lunghezza d'onda  $\lambda=193\text{nm}$ , attraversa il sistema ottico composto da lente e beam splitter, incide sul campione fissato al banco ottico e genera una fotorisposta che attraverso il bias tee LC Picosecond 5575A giunge all'oscilloscopio digitale LeCroy Wave pro 960; per

completare la strumentazione abbiamo poi il segnale di trigger del diodo al silicio, un misuratore dell'intensità di radiazione Molecron J3-05-080 e un fotomoltiplicatore ad alta sensibilità Hamamatsu H8496-11 per registrare la forma dell'impulso generato dalla sorgente laser [Mazzeo04], [Fortunato05].

Per disporre di sorgenti ad alta intensità e bassa lunghezza d'onda si utilizzano laser ad eccimeri. La caratteristica principale di questi sistemi molecolari è la loro configurazione stabile in uno stato eccitato, mentre lo stato fondamentale corrisponde alla dissociazione della molecola considerata. Le lunghezze d'onda delle emissioni laser dei diversi eccimeri, tra cui ad esempio ArF, F<sub>2</sub>, KrCl, sono comprese negli intervalli spettrali dell'ultravioletto da vuoto ( $\lambda_{UV}=[10\div 200\text{nm}]$ ) e dell'ultravioletto profondo ( $\lambda_{DUV}=[190\div 350\text{nm}]$ ). Per il diamante, con la gap di 5.5eV, è necessario utilizzare lunghezze d'onda non superiori ai 225nm. Le caratteristiche del laser ArF utilizzato sono: una durata tipica degli impulsi emessi di alcuni ns ed un'energia per singolo impulso dell'ordine dei mJ. Il *rate* di ripetizione degli impulsi può essere variato tra 10 e 100 al secondo. La notevole differenza tra la durata dei singoli impulsi, dell'ordine della decina di nanosecondi ( $10^{-8}\text{s}$ ), ed i tempi con cui questi possono essere ripetuti, variabili tra  $10^{-1}$  e  $10^{-2}\text{s}$ , è tale da garantire l'indipendenza delle prestazioni del laser dalla frequenza di ripetizione. Lo spot luminoso del fascio, in uscita da laser, è di forma quadrata con un lato di 3mm.

Il principale inconveniente dell'uso del laser ArF è l'impossibilità di usare ottiche in vetro che sotto i 350 nm assorbe la radiazione; è necessario usare il quarzo. L'elevata potenza del fascio tende inoltre a deteriorare sia le ottiche che i contatti metallici evaporati sui campioni. Infine, la miscela gassosa è nociva e pericolosa; per questo motivo il laser è dotato di un'apposita precamera verso l'esterno, in genere caricata ad una pressione minore rispetto alla camera interna. Nel caso specifico, la precamera viene portata a 2 bar, contro gli 8 bar utilizzati nella camera.

La lente convergente in quarzo, con distanza focale di 10 cm, posta all'uscita del fascio ha la funzione di generare un'onda sferica e quindi una dipendenza dell'intensità di radiazione con l'inverso del quadrato della distanza dal fuoco della lente. In questo modo, allontanando il campione dalla sorgente, sono state ottenute intensità di radiazione incidente sull'area attiva del dispositivo via via decrescenti. Sono stati così misurati gli andamenti della fotoconducibilità in funzione dell'intensità di radiazione nella cornice teorica dei modelli di generazione-ricombinazione descritti nel primo capitolo.

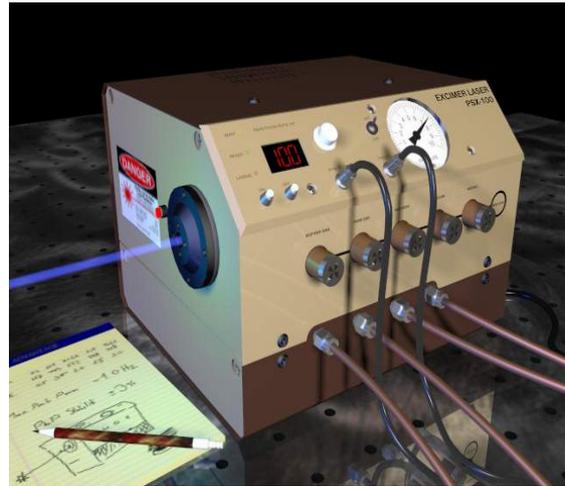


Fig.3.2 Il laser a eccimeri ArF\*Neweks PSX 100 con la lente posizionata all'uscita del fascio.

Il campione di diamante policristallino da caratterizzare è montato su un banco ottico lungo circa un metro sul quale può essere spostato nella direzione del fascio e con microregolazioni nelle altre due direzioni per rendere massimo il segnale rivelato.

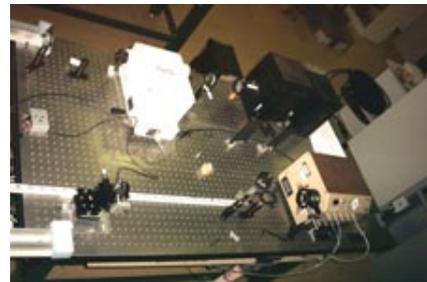


Fig.3.3 Foto del banco di misura

Per aumentare l'intervallo di variabilità dell'intensità di radiazione incidente senza allungare a dismisura il banco ottico si può utilizzare un *beam splitter*, che, attraverso una serie di trasmissioni e riflessioni multiple, consente di ottenere più repliche attenuate del fascio primario. Un modo per realizzarlo è una lamina di quarzo inclinata di  $45^\circ$  rispetto al fascio con parallelo uno specchio.

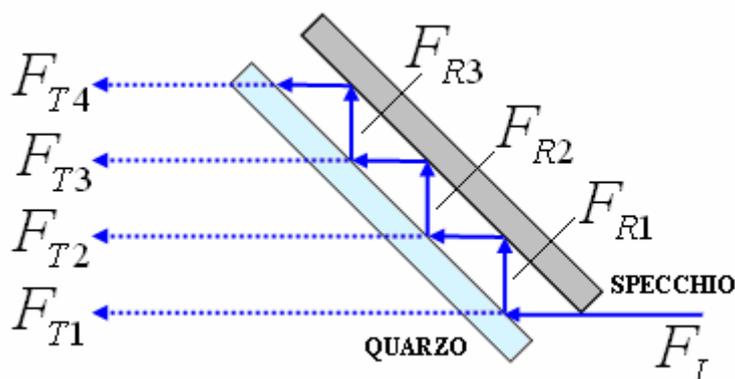


Figura 3.4. Schema di funzionamento del beam splitter

Il coefficiente di trasmissione del quarzo è pari a circa 0.9, e dunque la radiazione riflessa verso lo specchio sarà circa pari a 0.1. A questo punto, il fascio riflesso dal quarzo viene nuovamente riflesso dallo specchio: di questo il 90% circa va a formare un secondo fascio trasmesso dal quarzo, e il 10% viene nuovamente riflesso, e così via. Si osservi che l'utilizzo del *beam splitter* attenua in effetti anche il fascio principale, di un fattore pari nominalmente al 10%. Nell'immagine seguente sono riportate le tracce di tre fasci in uscita dal *beam splitter*, visibili ad occhio nudo sfruttando la fluorescenza della carta.

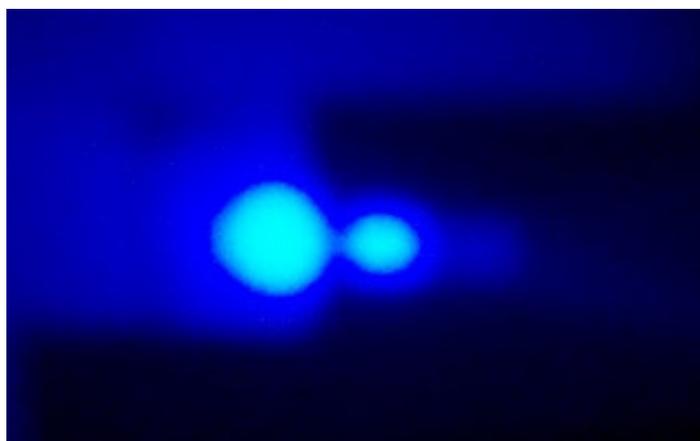


Figura 3.5 Fluorescenza generata dai fasci di uscita del beam splitter su un foglio di carta

Utilizzando un comune diaframma è così possibile selezionare ogni singolo fascio trasmesso dal *beam splitter*; si può pertanto irraggiare il campione, dopo averlo allineato correttamente, con un intervallo di intensità di energia molto maggiore di quelle ottenibili con il solo fascio primario [Gori95].

### **3.3 Misure di fotoconducibilità con raggi X molli**

Per studiare l'andamento del segnale fotogenerato dal diamante policristallino in funzione dell'intensità di radiazione X incidente, è stato utilizzato un sistema costituito essenzialmente da una sorgente monocromatica di raggi X ad 8.06 KeV e da un attenuatore della radiazione X, costituito da uno spessore variabile di Alluminio [Ascarelli03], [Pacelli05].

La sorgente di radiazione X utilizzata è stata un generatore Isodebyeflex 2001 commerciale con un target di rame e filtro di Nichel, alimentato a 40 keV. La produzione di raggi X viene causata dal bombardamento elettronico sul target di rame, che provoca l'emissione di linee spettrali caratteristiche del materiale; a questa si aggiunge l'emissione di uno spettro continuo dovuto al frenamento delle particelle ad alta velocità (Bremsstrahlung). Il filtro di Nickel consente di abbattere quasi totalmente tutte le componenti dello spettro, eccezion fatta per la riga  $K_{\alpha}$  corrispondente ad 8.06 keV; la radiazione monocromatica prodotta viene trasportata attraverso un collimatore di 1 mm di diametro. Oltre che mediante l'interposizione di fogli di alluminio tra il collimatore e il dispositivo, il flusso di radiazione può essere variato anche cambiando la corrente di eccitazione fino a 30 mA.

### **3.4 Misure UV e X su diamante sintetico CVD.**

Due campioni di diamante policristallino CVD di dimensioni circa 1x1 cm., cresciuti presso l'Accademia delle Scienze di Mosca, sono stati utilizzati per realizzare due dispositivi fotoconduttori di tipo metallo/diamante/metallo, mediante evaporazione termica di due contatti, in configurazione planare per le misure UV e sandwich per quelle X, d'argento o di cromo. Lo spessore dei campioni era di 73  $\mu\text{m}$  e 200 $\mu\text{m}$ . I dispositivi di tipo resistivo sono stati irraggiati sia con la radiazione ultravioletta a 193  $\mu\text{m}$  che con quella X a 8,06 KeV .

Le misure UV sono riportate in fig.3.6 [CiancaglioniUV05]. Le misure sono relative ai due diversi campioni CVD di 73  $\mu\text{m}$  e 200 $\mu\text{m}$ ; il primo è stato misurato su entrambe le superfici, quella di crescita e quella opposta di nucleazione. Quest'ultima è più ricca di difetti della prima perché con dimensioni medie dei grani più piccole e quindi con una più elevata concentrazione di bordi grano. Il campione di 200  $\mu\text{m}$  è stato cresciuto nelle stesse condizioni di quello di 73 $\mu\text{m}$  e quindi, vista la crescita colonnare del diamante

policristallino, ha dimensioni medie dei grani ancora maggiori e quindi una minore difettosità.

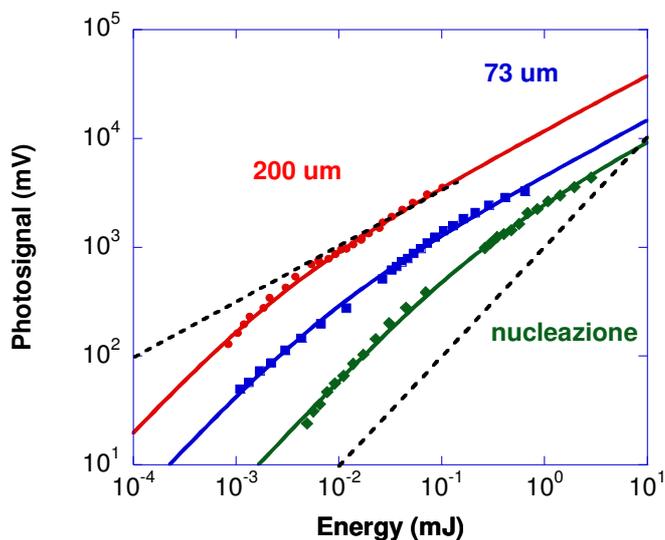


Fig.3.6 Misure di fotoconducibilità in funzione dell'intensità energetica incidente, le linee tratteggiate indicano i valori dell'indice di linearità in corrispondenza di 0.5 e 1.

Guardando la forma delle curve si nota per tutte un andamento che devia dalla linearità all'aumentare dell'intensità di radiazione incidente. La deviazione avviene a partire da intensità più basse per i materiali dai quali ci aspettiamo una difettosità minore.

Le misure di fotoconducibilità in funzione dell'intensità del fascio incidente effettuate con la sorgente X a 8,06 KeV hanno un andamento simile a quelle con gli UV [Ciancaglioni04], [CiancaglioniXUV05].

Le misure mostrate nella fig.3.7 sono relative al campione con alta densità di difetti e infatti la non linearità della curva di fotocorrente in funzione dell'energia irraggiata viene osservata a partire da una alta intensità incidente. Le analogie tra gli andamenti della fotorisposta in funzione dell'energia incidente per i raggi UV e gli X mostrano che la raccolta delle cariche fotogenerate è indipendente dalla lunghezza d'onda della radiazione che le genera [Kania90]. Nel caso dei Raggi X, gli elettroni vengono fotogenerati da un'energia di 8,06keV, successivamente si avvia il processo di termalizzazione al limite di banda che si trova a 5,5eV e la differenza di energia è dissipata in termini di vibrazioni reticolari.

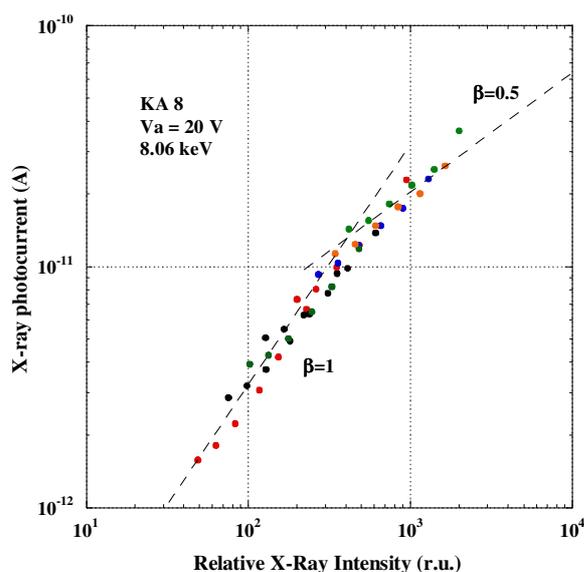


Fig. 3.7 Misure di fotoconducibilità in funzione dell'intensità energetica X incidente in un campione ricco di difetti, le linee tratteggiate indicano i valori dell'indice di linearità in corrispondenza di 0.5 e 1.

Gli elettroni eccitati dal laser UV ricevono un'energia di poco superiore a quella di *gap*, ovvero 6,42eV; in entrambi i casi i portatori fotogenerati, dopo aver termalizzato al minimo energetico di banda, si muovono per effetto del campo elettrico applicato, generando la fotorisposta. Secondo questo meccanismo, la densità di portatori fotogenerati in funzione del *rate* di generazione viene a dipendere, più che dall'energia della radiazione incidente, dalle caratteristiche intrinseche del materiale, ovvero dalla sua morfologia e dalle sue proprietà elettroniche che determinano le modalità di trasporto di carica [Conte03], [Conte04].

### 3.5 Discussione

Per interpretare le misure effettuate con la sorgente UV a 193 um e con la sorgente X a 8,06 KeV, riprendiamo i modelli di generazione-ricombinazione descritti nel paragrafo 1.7 del primo capitolo.

Abbiamo visto che quando la radiazione incide sulla superficie del fotoconduttore, avviene la generazione di portatori, sia attraverso transizioni (intrinseche) banda a banda, che attraverso transizioni (estrinseche) che coinvolgono livelli energetici all'interno della banda proibita corrispondenti a difetti del materiale, con il risultato, in entrambi i casi, di un aumento della conducibilità del materiale. Le coppie elettrone-lacuna fotogenerate possono ricombinare direttamente tra loro (ricombinazione bimolecolare) oppure il singolo portatore

può essere intrappolato attraverso stati di difetto prossimi alle banda di valenza o di conduzione e successivamente riemesso termicamente in tempi più o meno lunghi: in questo secondo caso si parla di ricombinazione monomolecolare. I due meccanismi di ricombinazione si presentano in genere simultaneamente; riscriviamo allora l' equazione di bilancio nel caso semplificato con  $n=p$ ,  $a_n = a_p = a$  e  $b_n = b_p = b$  quando le equazioni di bilancio (1.29) e (1.30) per elettroni e lacune si riducono alla

$$\frac{dn}{dt} = G - an^2 - bnN \quad (3.1)$$

Con soluzioni stazionarie date dalle:

$$n = p = \frac{G/a}{(bN/2a) + [(bN/2a)^2 + G/a]^{1/2}} \quad (3.2)$$

L' equazione (3.2) si riduce al limite di pura ricombinazione bimolecolare per alto tasso di fotogenerazione o basse densità di difetti, ovvero quando  $G/a \gg (bN/2a)^2$ , per cui  $n=p \propto G^{1/2}$ ; quando invece  $G/a \ll (bN/2a)^2$  ovvero per bassa generazione o alta densità di difetti, si ha soltanto ricombinazione monomolecolare, e si ha  $n=p \propto G$ . Quindi la corrente generata per effetto fotoelettrico ha un andamento lineare o sub-lineare col tasso di fotogenerazione a seconda che prevalga il termine di ricombinazione monomolecolare o il termine di ricombinazione bimolecolare. Gli andamenti sperimentali della fotorisposta in funzione della intensità di energia riportati nelle figura 3.6 per gli UV e nella 3.7 per i raggi X sono in accordo con il semplice modello di generazione-ricombinazione descritto. I campioni con alta densità di difetti, hanno una bassa sensibilità e mostrano un comportamento lineare anche con una alta densità di energia incidente. Viceversa, quelli con una più bassa densità di difetti presentano una maggiore sensibilità e mostrano un comportamento non lineare già a basse intensità di energia.

### 3.6 Problematiche aperte sul diamante policristallino

Le principali problematiche lasciate aperte dai dispositivi in diamante policristallino cresciuto per CVD sono soprattutto legate agli effetti di memoria, particolarmente importanti nelle misure con sorgenti continue. Come ampiamente riportato in letteratura, i campioni tendono a polarizzarsi introducendo variazioni nella fotorisposta [Balducci05]. Una metodologia per cercare di limitare questi effetti è quella di effettuare “pesanti” pre-

irraggiamenti prima di effettuare le misure di fotoconducibilità, che possono durare anche intere giornate, nel tentativo di “saturare” con le cariche fotogenerate i difetti presenti nel materiale. I preirraggiamenti possono essere effettuati sia con radiazione che con particelle ionizzanti [Bruzzi 02]; in alternativa tra i “rimedi” proposti c’è quello brevettato da P. Bergonzo, che suggerisce la realizzazione di un opportuno portacampioni per il riscaldamento del dispositivo. In realtà, l’introduzione di queste procedure non solo complica notevolmente l’utilizzo di questi rivelatori, ma introduce anche il notevole inconveniente di portare il sistema in uno stato altamente metastabile, con conseguenti problemi di riproducibilità e di affidabilità.

Rivelatori in diamante policristallino CVD sono stati testati in questi anni sotto i fasci radioterapici per cercare di realizzare dosimetri “robusti” e affidabili [Whitehead01], [Ramkumar01], [Fidanzio04]. In particolare i progetti INFN CANDIDO e CONRAD si sono chiusi lasciando insoluti diversi problemi che vanno dalla presenza di effetti di memoria alla non linearità e dipendenza dal tasso di fotogenerazione dei rivelatori in diamante CVD; è poi usuale riscontrare tra diversi dispositivi prestazioni differenti, anche a causa della grande variabilità del materiale policristallino [Bucciolini05]. Il progetto MAESTRO, iniziato nel 2004, ha tra i suoi principali obiettivi la realizzazione di dosimetri in diamante sintetico per radioterapia, ma non sono ancora noti risultati di rilievo; un recente lavoro che orbita su questo progetto [DeAngelis07], relativo all’applicazione del diamante sintetico policristallino nelle tecniche radioterapiche ad intensità modulata (IMRT), riporta risultati piuttosto deludenti.

## **CAPITOLO 4**

# **DOSIMETRI A STATO SOLIDO PER RADIAZIONI E PARTICELLE IONIZZANTI**

### **4.1 Sommario**

I capitoli 4 e 5 descrivono il lavoro di caratterizzazione dosimetrica di nuovi rivelatori in diamante sintetico monocristallino (SCD) per radioterapia. Nel capitolo 4 si delinea il percorso sperimentale che ha portato ai risultati principali del presente lavoro di dottorato. In particolare si discute la scelta di utilizzare diamante sintetico monocristallino per i rivelatori in studio, in sostituzione del materiale policristallino adottato in origine e vengono descritte le motivazioni che hanno indotto ad applicarsi alla costruzione e caratterizzazione di un nuovo dosimetro per radioterapia.

Per completezza, nel capitolo si fa cenno in generale ai dispositivi a stato solido utilizzati per particelle e radiazioni ionizzanti, confrontando le caratteristiche dei dosimetri in diamante con quelle dei principali dosimetri a stato solido impiegati in ambito clinico, come diodi e MOSFET.

Si descrive infine l'acceleratore dell'ospedale S. Filippo Neri utilizzato per le misure di caratterizzazione dosimetrica dei nuovi rivelatori in diamante sintetico monocristallino.

### **4.2 Ipotesi di lavoro**

Il lavoro di caratterizzazione dosimetrica di nuovi rivelatori in diamante sintetico monocristallino, che viene descritto nel presente capitolo e nel successivo, trae origine dalle ipotesi esposte dalla candidata nella proposta di attività presentata nel settembre 2006 al collegio docenti del dottorato "Dalle nanostrutture ai sistemi". La proposta era finalizzata ad ottenere la proroga di un anno al conseguimento del dottorato e richiedeva in sostanza di proseguire la sperimentazione sulla base dell'ipotesi che dispositivi realizzati in diamante monocristallo CVD, in particolare all'università di Tor Vergata, avrebbero potuto funzionare bene nella rivelazione di fasci di fotoni ed elettroni alle elevate energie tipiche delle applicazioni in radioterapia. L'ipotesi all'inizio fu accolta con scetticismo perché in controtendenza rispetto ad una parte delle convinzioni presenti nella letteratura del settore che "non indicavano nel diamante epitassiale la via per il superamento degli aspetti di più

ampia linearità, stabilità e affidabilità della risposta dei dosimetri in diamante, che viene generalmente imposta a quelli per uso clinico”. Il lavoro svolto durante quest’ultimo anno ha invece dimostrato che l’ipotesi era corretta e numerosi prototipi di dosimetri SCD, con prestazioni superiori a quelle dei dosimetri commerciali in diamante naturale monocristallino, sono già in fase di realizzazione. Alcuni dei risultati ottenuti hanno inoltre dato origine ad un nuovo progetto di ricerca denominato “DIARAD” su “Dosimetri in diamante sintetico monocristallino per applicazioni radioterapiche a singolo pixel e a matrice”, presentato al programma 2008-2011 I.N.F.N. e approvato nel settembre 2007.

La proposta era stata formulata soprattutto sulla base delle seguenti considerazioni.

Dispositivi basati su film monocristallini SCD per la rivelazione di particelle pesanti e neutroni, sia termici che veloci, sono stati sviluppati presso l’università di Tor Vergata in questi ultimi tre anni, con notevole successo in termini di linearità, stabilità, affidabilità e mancanza di effetti di memoria [Marinelli06]. D’altra parte, già dagli anni novanta, [Kania90] era stata dimostrata per il diamante la sostanziale indipendenza del meccanismo di fotogenerazione e trasporto dal tipo di radiazioni e/o particelle incidenti e dal loro intervallo energetico. C’era quindi una possibilità non remota che dispositivi simili a quelli per la rivelazione di adroni avrebbero potuto funzionare bene anche per elettroni e fotoni alle energie utili in radioterapia.

La figura 4.1 mostra la risposta di un monocristallo CVD irraggiato con una sorgente di raggi X molli a 8.06 KeV;

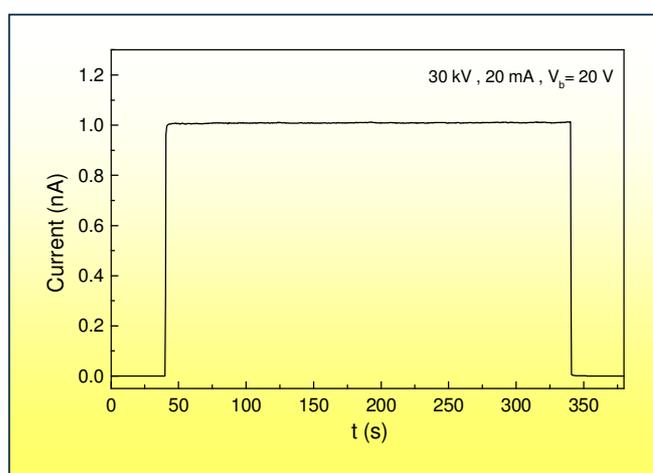


Fig 4.1 Misure di fotoconducibilità effettuate sul diamante sintetico monocristallino SCD a Tor Vergata con una sorgente di raggi X a 8.06 KeV

l’irraggiamento costante viene avviato e interrotto tramite l’apertura e la chiusura di uno shutter interposto tra la sorgente e il campione. Come si vede in figura, il rivelatore registra

perfettamente il segnale, senza introdurre tempi caratteristici in corrispondenza delle sue salite e discese.

Altre misure di fotoconducibilità sul monocristallo CVD con sorgenti X tra i 40 e i 120 KeV avevano dato degli ottimi risultati in termini di riproducibilità e di assenza di effetti di memoria [Garino06]. Risultati di questo tipo hanno dunque confortato sperimentalmente l'ipotesi di indagare la risposta del diamante monocristallo CVD alle elevate energie utilizzate in campo radioterapico. In letteratura si trovano poi anche pareri di estremo ottimismo sulle notevoli potenzialità applicative del diamante monocristallino [KaganSCD05].

Un altro aspetto dell'ipotesi di lavoro che ha ulteriormente motivato la proposta di attività sul diamante monocristallo, è relativo alla possibilità, importante anche da un punto di vista commerciale, di poter applicare il diamante CVD a misure in vivo. Tale applicazione è stata suggerita dalla bassissima tensione di polarizzazione e dalle piccole dimensioni dei dispositivi realizzabili, che consentono una elevata risoluzione dosimetrica, oltre che da tutte le altre caratteristiche già individuate in generale per i dosimetri in diamante: la resistenza al danno di radiazione, l'equivalenza al tessuto umano, la mancanza di tossicità e l'indipendenza dalla temperatura. Le possibilità dell'uso in vivo erano state già discusse nel confronto, condotto da chi scrive in collaborazione con la dott.ssa Rita Consorti dell'ospedale S. Filippo Neri, tra i dosimetri in diamante e in silicio [CiancaglioniConsorti04] utilizzati nei controlli delle alte dosi di radiazione somministrate nella radioterapia intra-operatoria (IORT) [Consorti05]. Nel confronto avevamo concluso che, per le applicazioni radioterapiche in vivo, la possibilità di affiancare agli attuali dispositivi MOSFET al silicio che sono dosimetri quasi "usa e getta" utilizzati in vivo, con un dispositivo in diamante che essendo effettivamente "per sempre" [Kagan05] costituirebbe uno strumento su cui fare affidamento nel tempo, avrebbe rappresentato un importantissimo avanzamento in un campo nel quale le capacità di misurare con estrema precisione e affidabilità le elevate dosi erogate fa la differenza tra la salute e la malattia delle persone sottoposte ai trattamenti.

### **4.3 Generalità sui dosimetri a stato solido**

I dosimetri a stato solido per radiazioni e particelle ionizzanti sono stati sviluppati a partire dagli anni 60, soprattutto in silicio. Moltissimi i lavori di rassegna e i libri che li descrivono e li classificano [Barthe 01], [Attix85]. Le applicazioni più frequenti sono in genere quelle relative alla salute: la radioprotezione che va dalle basse dosi del fondo

naturale alle alte relative ad incidenti, la radioterapia e la radiodiagnostica. Ci sono poi molte altre applicazioni industriali che vanno dalle sterilizzazioni alle applicazioni ai beni culturali. Nel presente contesto ci occuperemo soprattutto di introdurre alcuni degli argomenti alla base della dosimetria nel campo radioterapico.

Partiamo per chiarezza da alcune definizioni. Le radiazioni o particelle incidenti su un dispositivo si dicono ionizzanti quando hanno la capacità di provocare la separazione degli elettroni dai nuclei atomici dei materiali attraversati. Visto che l'energia minima richiesta ad esempio per la ionizzazione dell'atomo di idrogeno è 13.6 eV, di fatto si considerano ionizzanti le radiazioni con energia dell'ordine delle decine di eV.

Definiamo dose assorbita  $D$  la quantità di energia  $dE$ , ceduta dalle particelle o radiazioni ionizzanti alla materia in un dato elemento volumetrico, divisa per la massa di materia  $dm$  contenuta in tale elemento volumetrico,  $D=dE/dm$ . La dose assorbita si misura in Gy, dove  $1\text{Gy}=1\text{J/Kg}$ . Un'altra grandezza fisica molto usata in dosimetria è il rateo di dose (dose rate) che è proporzionale al tasso di fotogenerazione  $G$ , già incontrato come parametro nei modelli di generazione-ricombinazione descritti nel primo capitolo. Il rateo di dose viene misurato in Gy/min.

#### **4.4 Camera a ionizzazione**

Attualmente il dosimetro principe della radioterapia è la camera a ionizzazione. Una camera ad ionizzazione consiste sostanzialmente in una scatola riempita di un gas o un liquido, ma ne esistono anche a stato solido, in cui si producono cariche stabili quando attraversata da radiazione. Un sistema di elettrodi, tra i quali viene applicato un voltaggio, genera un campo elettrico che separa e raccoglie le cariche fotogenerate. La versatilità delle camere a ionizzazione si basa sul fatto che l'efficienza di assorbimento, ad esempio di fotoni X incidenti, cresce con il numero atomico del materiale assorbente. Nel caso del riempimento a gas, aumentandone la pressione aumenta la probabilità di interazione. Un parametro importante delle camere a ionizzazione è la tensione applicata tra il catodo metallico, in genere cilindrico, ed il filamento anodico. Se la tensione è abbastanza elevata, dell'ordine dei 100 V, le cariche generate da un evento ionizzante non hanno il tempo di ricombinarsi, sono accelerate verso i rispettivi elettrodi e producono una corrente proporzionale al numero di fotoni incidenti.

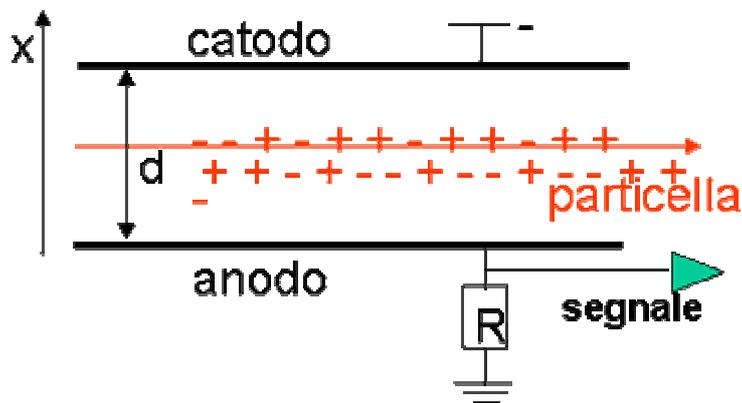


Fig.4.2 Camera a ionizzazione “piatta” in uso all’ospedale S.Filippo Neri con sotto lo schema di funzionamento.

#### 4.5 Diodi e MOSFET a confronto con dispositivi in diamante

Veniamo ora a descrivere sommariamente le proprietà dei dosimetri al silicio per uso clinico a confronto con i rivelatori a diamante. Per una descrizione dettagliata dei dosimetri al silicio si rimanda all’ampia letteratura sui diodi [ESTRO94], [ESTRO01], [McKerracher06] ed i MOSFET [Soubra94], [Ramani97], [Consorti02]. Questi dosimetri sono usati nella clinica soprattutto per la dosimetria in vivo (IVD). Il principio di rivelazione dei fotodiodi e dei rivelatori in diamante si basa sull’effetto fotoelettrico già descritto nel primo capitolo: una radiazione o una particella ionizzante attraversando il materiale genera un numero di coppie elettrone-lacuna proporzionale alla perdita di energia subita nel materiale. Il campo elettrico applicato separa le cariche prima che ricombinino. Nei diodi, la maggior parte delle cariche sono fotogenerate nell’area di svuotamento e poi raccolte agli elettrodi dove si genera una corrente elettrica il cui integrale è proporzionale alla carica totale e che costituisce quindi una misura dell’energia assorbita dal materiale. I diodi vengono polarizzati in modo inverso per rendere minima la corrente di buio. Per

motivi analoghi anche nei dispositivi a diamante naturale viene realizzata una giunzione rettificante che introduce un'asimmetria nella polarizzazione del dispositivo. I dispositivi a diamante CVD sono costituiti da una semplice struttura fotoconduttiva del tipo metallo/diamante/metallo; il policristallo, come già visto nel capitolo 2, ha una struttura colonnare che conferisce al materiale una elevata concentrazione di difetti e quindi una notevole complessità.

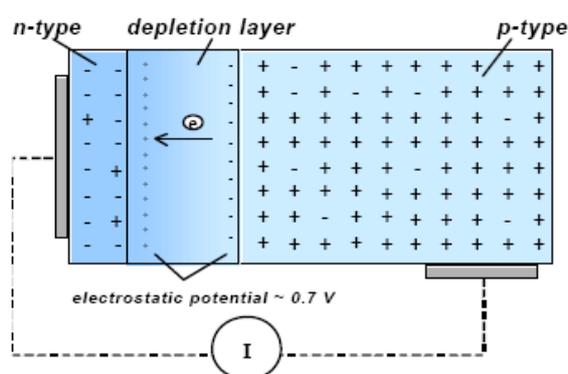


Fig 4.3 Schema di un fotodiiodo; le coppie elettrone -lacuna sono fotogenerate soprattutto in corrispondenza dello strato di svuotamento.

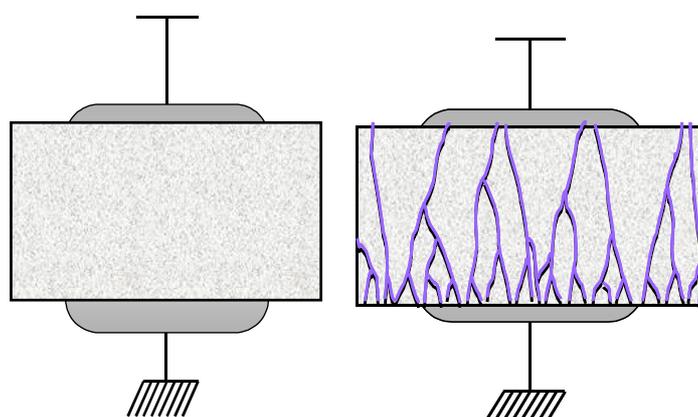


Fig.4.4 Schema di un rivelatore con struttura a fotoconduttore metallo/diamante/metallo al diamante mono e policristallino. Nella foto di destra è stato disegnato uno schema della struttura colonnare del policristallo

Il meccanismo di rivelazione dei MOSFET è invece basato su un effetto permanente prodotto sull'ossido di gate, causato dalla radiazione. Le coppie elettrone-lacuna sono generate dalle particelle o dalla radiazione incidente all'interno dello strato di biossido di silicio del dispositivo. Gli elettroni, che hanno una mobilità a temperatura ambiente circa quattro volte maggiore di quella delle buche, si muovono rapidamente fuori dell'elettrodo

di gate, mentre le buche arrivano all'interfaccia Si/SiO<sub>2</sub> dove vengono intrappolate in siti a lungo termine, generando così uno shift negativo misurabile sulla tensione di soglia del gate, che può persistere per anni. Questo processo viene indotto dalla radiazione fino al raggiungimento di un livello di saturazione. Comprensibilmente, il dosimetro che si basa su questo effetto ha una vita breve; come ordine di grandezza un dosimetro MOSFET mantiene le sue caratteristiche fino ad un massimo assorbito totale di circa due centinaia di Gy. Per riferimento, nei trattamenti radioterapici si utilizzano dosi che possono raggiungere l'ordine delle decine di Gy .

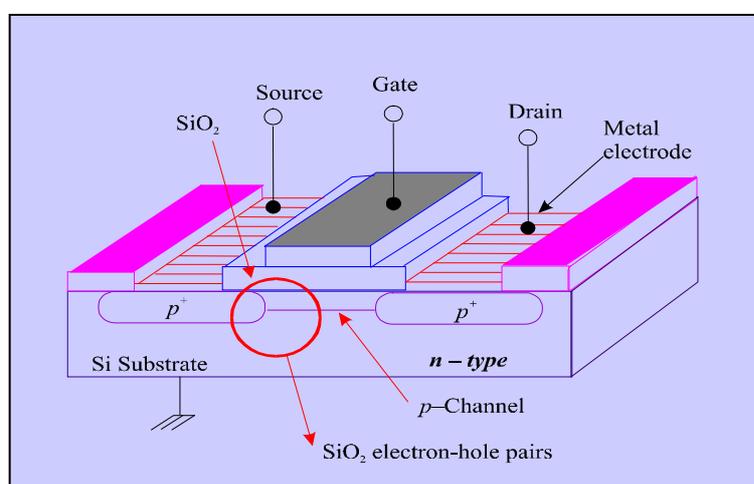


Fig.4.5 Schema di un MOSFET a canale p, le coppie elettrone-lacuna sono fotogenerate soprattutto in corrispondenza dell'ossido di gate.

Le tre tabelle riportate di seguito riassumono il confronto tra le proprietà dei dosimetri appena descritti confrontati con quelli in diamante naturale e policristallino già descritti nel secondo capitolo. Le caratteristiche positive per un buon dosimetro per radioterapia sono riportate in rosso e quelle negative in nero grassetto.

I MOSFET costituiscono un compromesso soddisfacente tra costo e prestazioni anche se hanno una breve durata e una bassa equivalenza al tessuto umano. I diodi sono a basso costo, ma hanno diversi inconvenienti tra cui quello di introdurre perturbazioni nel sistema di misura e una risposta dipendente dal rateo di dose.

<b>Material Characteristics</b>	<b>Polycrystalline diamond</b>	<b>Natural diamond</b>	<b>Mosfet</b>	<b>Diode</b>
Z equivalence to human tissue (Z=7.42)	<b>6</b>	<b>6</b>	<b>14</b>	<b>14</b>
Radiation damage	<b>Negligible</b>	<b>Negligible</b>	<b>180 Gy</b>	<b>2-7% at kGy</b>
Toxicity	<b>Non toxic</b>	<b>Non toxic</b>	<b>Non toxic</b>	<b>Non toxic</b>
Temperature dependence	<b>Negligible</b>	<b>Negligible</b>	<b>&lt; 2 %</b>	<b>0.4%°C</b>
<b>Dosimeters Geometric Characteristics</b>	<b>Polycrystalline diamond</b>	<b>Natural diamond</b>	<b>Mosfet</b>	<b>Diode</b>
Active volume	<b>0.1 mm<sup>3</sup></b>	1-15 mm <sup>3</sup>	<b>0.08 μm<sup>3</sup></b>	0.3 mm <sup>3</sup>
Field perturbation	<b>Negligible</b>	<b>Negligible</b>	<b>Negligible</b>	<b>&gt;7%</b>
Angular dependence	<b>Negligible</b>	<b>Negligible</b>	<b>2 % at all angles</b>	<b>5% at 60° 2% at 30°</b>
<b>Dosimeters Metering Characteristics</b>	<b>Polycrystalline diamond</b>	<b>Natural diamond</b>	<b>Mosfet</b>	<b>Diode</b>
Sensitivity	<b>20 nC/Gy mm<sup>3</sup></b>	50-135 nC/Gy mm <sup>3</sup>	1-3 mV/cGy	<b>200 nC/Gy mm<sup>3</sup></b>
Signal reproducibility	<b>&lt; 1%</b>	<b>&lt; 0.5%</b>	<b>&lt; 3%</b>	<b>&lt; 0.5%</b>
Energy dependence	<b>Negligible</b>	<b>Negligible</b>	<b>&lt; 3%</b>	<b>Strongly dependent</b>
Dose linearity range	0-10 Gy	0-13 Gy	<b>0-25 Gy</b>	0-10 Gy
Dose rate dependence	<b>6%</b>	<b>1-4%</b>	<b>&lt; 3%</b>	<b>Strongly dependent</b>

Tabella 4.1 Caratteristiche fisiche, geometriche e dosimetriche dei dispositivi in diamante monocristallino naturale e policristallino sintetico a confronto con diodi e MOSFET al silicio.

Come si vede in tabella, il diamante presenta caratteristiche ottimali per la realizzazione di rivelatori per radiazione e particelle ionizzanti, a causa della sua notevole resistenza al danno da radiazione, nettamente superiore a quella del silicio. Un'altra caratteristica importante è l'elevata risoluzione dosimetrica, fondamentale soprattutto in presenza di fasci incidenti di piccole dimensioni e con elevati gradienti di dose come, ad esempio, quelli della radioterapia ad intensità modulata (IMRT).

Se si confrontano le caratteristiche dei diversi dispositivi in diamante, si vede che il diamante policristallino CVD non regge il confronto con quelli naturali monocristallini;

presenta infatti una più elevata dipendenza dal dose rate, una minore riproducibilità e l'altro importantissimo limite, non riportato in tabella, sono gli effetti memoria.

A parte il costo, quindi, i rivelatori in diamante naturale possiedono le migliori caratteristiche tra i dispositivi commerciali: piccole dimensioni, elevata sensibilità, alta resistenza al danno da radiazione, una composizione equivalente al tessuto umano, indipendenza dall'energia dei fotoni o delle particelle incidenti e linearità rispetto all'intensità della radiazione incidente. Tuttavia, i rivelatori in diamante naturale hanno anch'essi dei limiti. È infatti usuale riscontrare un diverso comportamento tra vari rivelatori che inoltre necessitano di un trattamento di priming prima dell'uso; inoltre sono generalmente affetti da una non trascurabile dipendenza dal rateo di dose ed hanno un indice di linearità inferiore ad 1 [Hoban 94] .

In questo contesto è evidente che esiste uno spazio di sviluppo per nuovi dosimetri in diamante CVD monocristallino che possono coniugare le prestazioni del diamante naturale con l'enorme vantaggio di poter essere cresciuti in laboratorio con le caratteristiche richieste, piuttosto che faticosamente ricercati e selezionati come nel caso dei diamanti naturali, riducendo così costi e tempi di consegna.

#### **4.6 L'Acceleratore per radioterapia Clinac DHX VARIAN**

Questa breve introduzione all'acceleratore lineare per radioterapia utilizzato presso l'ospedale S.Filippo Neri è finalizzata a descrivere gli elementi base del set up sperimentale delle misure riportate nel capitolo cinque. L'energia dei fasci di elettroni e fotoni radioterapici dell'acceleratore può variare tra i 6 e i 18 MeV. L'acceleratore può fornire elettroni e radiazione con un dose rate variabile tra i 100 e i 600 cGy/min; questo ha permesso di studiare la fotorisposta dei nuovi rivelatori in diamante sintetico monocristallino in funzione dell'intensità incidente in modo concettualmente analogo al sistema ottico dell'apparato di misura UV del laser ad eccimeri e al sistema di attenuazione con i fogli di alluminio dell'apparato di misura a raggi X molli descritti in precedenza per le misure sul diamante policristallino. Anche in questo caso il principio di rivelazione è l'effetto fotoelettrico, ma bisogna precisare che ad energie così elevate sono presenti anche altri fenomeni relativi all'interazione radiazione-materia come il Compton e la produzione di coppie. I modelli di interazione radiazione-materia a queste energie sono molto complessi proprio per la presenza di un elevato numero di effetti simultaneamente presenti ed interagenti. In letteratura sono state sviluppate diverse tecniche, tra cui molto usate sono

quelle Monte Carlo, per simulare tutto il sistema di misura, dalla testata dell'acceleratore fino alla struttura dei dosimetri [Gorka06].

L'acceleratore ha lo schema classico descritto dalla figura 4.4; è costituito principalmente da una sorgente di elettroni, da un generatore a microonde, da una cavità acceleratrice a guida d'onda stazionaria, da un bending magnet, da un foglio diffusore e da un target.

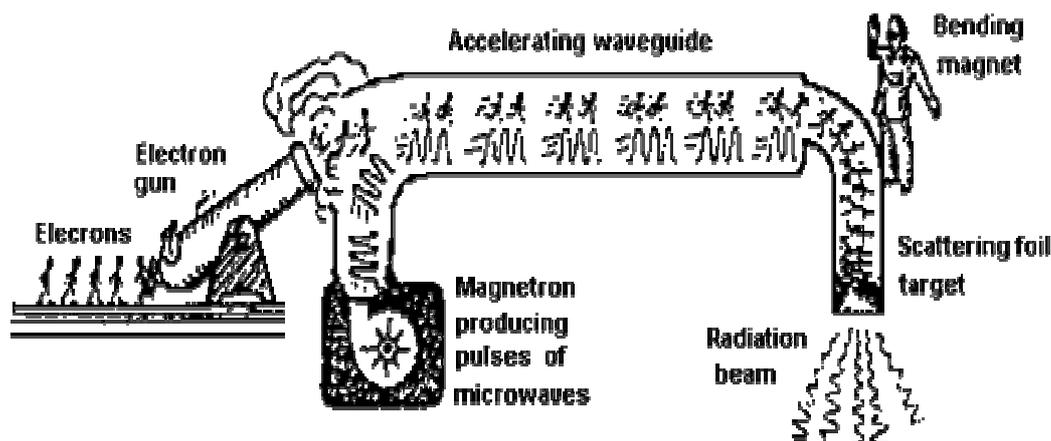


Fig.4.6 Rappresentazione schematica del funzionamento di un acceleratore lineare.

La sorgente di elettroni viene azionata dal modulatore che è sostanzialmente una struttura che mette in sincronia la frequenza del generatore a microonde con l'emissione di elettroni da un catodo, per cui gli elettroni fuoriescono solo quando sta per arrivare l'onda in fase. La guida d'onda porta il segnale a microonde del generatore lungo la cavità accelerante. Una volta che il fascio di elettroni emesso è stato accelerato mediante le microonde raggiungendo l'energia voluta, viene deflesso dal magnete. A questo punto gli elettroni vengono inviati al foglio diffusore e resi disponibili in uscita. In alternativa gli elettroni possono essere focalizzati, sempre mediante il magnete, in un punto del target per la produzione di fotoni di Bremsstrahlung; in questo modo dalla testa di trattamento è disponibile un fascio utile di elettroni o fotoni.



Fig.4.7 Acceleratore Clinac DHX Varian, la testa di trattamento può essere ruotata di 90°.

La quantità di dose erogata da un acceleratore è comunemente espressa in unità monitor (MU) che sono quindi direttamente collegate al tempo necessario al rilascio di una particolare dose nel tessuto. In base ad una procedura di calibrazione si possono calcolare le unità che l'acceleratore deve erogare affinché un certo valore di dose in cGy (centigray) sia rilasciato, ad una certa profondità, da un campo di dimensioni assegnate; in questo modo abbiamo la corrispondenza  $1 \text{ MU} = 1 \text{ cGy}$ .

# **CAPITOLO 5**

## **DOSIMETRI IN DIAMANTE SINTETICO**

### **MONOCRISTALLINO PER FOTONI ED ELETTRONI**

#### **RADIOTERAPICI**

#### **5.1 Sommario**

Otto prototipi di rivelatore in *diamante sintetico monocristallino* SCD (single crystal diamond), costituiti da una nuova struttura a film sottile del tipo diamante drogato p/diamante intrinseco/ metallo, sono stati realizzati presso i Laboratori del Dipartimento di Ingegneria Meccanica dell'Università di Roma *Tor Vergata* e caratterizzati dosimetricamente nel reparto di radioterapia dell'ospedale San Filippo Neri [Ciancaglioni07], [Consorti07]. I dispositivi in SCD hanno mostrato di avere prestazioni confrontabili e addirittura superiori a quelle di dosimetri commerciali in diamante naturale in termini di ripetibilità, stabilità, affidabilità e linearità della fotorisposta e non presentano i fastidiosissimi effetti di memoria tipici dei policristallini, cresciuti per CVD. Il risultato più importante ottenuto con il diamante monocristallino consiste nell'aver riscontrato, in un'ampio range di condizioni, che la fotorisposta è indipendente dall'energia e dal tasso di fotogenerazione. Rispetto ai diamanti naturali, che per l'uso in dosimetria vanno faticosamente selezionati, il materiale base presenta l'enorme vantaggio di poter essere cresciuto in laboratorio in modo riproducibile e con le caratteristiche desiderate [Almaviva07], [Almaviva08].

Sulla base delle ottime caratteristiche dei dispositivi SCD, si sta predisponendo la loro commercializzazione. I nuovi dosimetri appaiono competitivi anche per i costi, contenuti rispetto ai dispositivi attualmente sul mercato in monocristallo naturale e per i rapidi tempi di realizzazione e consegna, essenziali, vista l'aumentata richiesta di dispositivi per applicazioni in vivo, sia su pazienti che su personale esposto a radiazioni e/o particelle ionizzanti. Contemporaneamente si stanno avviando nuove linee e progetti di ricerca per studiare in dettaglio i nuovi dispositivi e le opportunità di nuove applicazioni.

In questo capitolo viene prima descritto il processo di realizzazione dei dosimetri SCD, riportando le informazioni non collegate con il brevetto industriale in corso di deposito. Vengono poi descritte in dettaglio le misure di caratterizzazione dosimetrica con elettroni e fotoni radioterapici che costituiscono l'attività sperimentale condotta nell'ultimo anno del

programma di dottorato; dopo la caratterizzazione standard del dispositivo, effettuata tramite le curve corrente-tensione di buio e sotto irraggiamento, vengono riportate le misure con i fotoni, relative alla stabilità, ai tempi di risposta, alla dipendenza dal rateo di dose, alla linearità con la dose e alla dipendenza dal campo di irraggiamento dei dispositivi SCD; vengono inoltre descritte le curve di assorbimento della dose in profondità per fotoni da 6 e 10 MeV e la loro riproducibilità con diversi campioni e in differenti giornate di misura; vengono infine riportate le curve di assorbimento in profondità per elettroni tra 6 e 18 MeV e la sensibilità dei dispositivi, misurata per tutti i fasci di fotoni ed elettroni utilizzati.

## **5.2 Realizzazione dei rivelatori SCD per fasci radioterapici**

I rivelatori per fotoni ed elettroni radioterapici SCD hanno una struttura, che richiama quella per rivelatori di neutroni descritta alla fine del paragrafo 2.4.4. In particolare si tratta di una struttura a film sottile ottenuta depositando per epitassia strati di diamante intrinseco e drogato boro, su un substrato di  $4 \times 4 \text{ mm}^2$  di diamante monocristallino sintetico commerciale di bassa qualità ad esempio HPHT di tipo 1b (100). Il contatto superiore è realizzato evaporando termicamente alluminio o un altro metallo che crei un contatto rettificante con il semiconduttore sottostante. Il volume attivo del dispositivo è pari a circa  $0.08 \text{ mm}^3$ . Il contatto inferiore è realizzato in pasta d'argento opportunamente applicata sullo strato epitassiale drogato boro. Il circuito si chiude mediante opportuni cavi schermati sull'elettrometro di misura della corrente fotogenerata.

Tutti i dispositivi realizzati sono testati con sorgenti di particelle alfa prodotte da una sorgente di Americio,  $^{241}\text{Am } \alpha$ , per avere una misura dell'efficienza di raccolta delle cariche fotogenerate che è prossima al 100%.

Nelle figure seguenti sono mostrati i primi dispositivi realizzati con un rivestimento in paraffina e poi quelli incapsulati con altri rivestimenti impermeabili. Il materiale usato per la capsula di protezione è stato selezionato tra: polistirene, PMMA, resina epossidica e paraffina. Il rivestimento che ingloba il dispositivo, oltre a proteggere il rivelatore, consente di effettuare le misure di dose assorbita in acqua, come è previsto dai protocolli delle misure dosimetriche in radioterapia [IAEA2000].

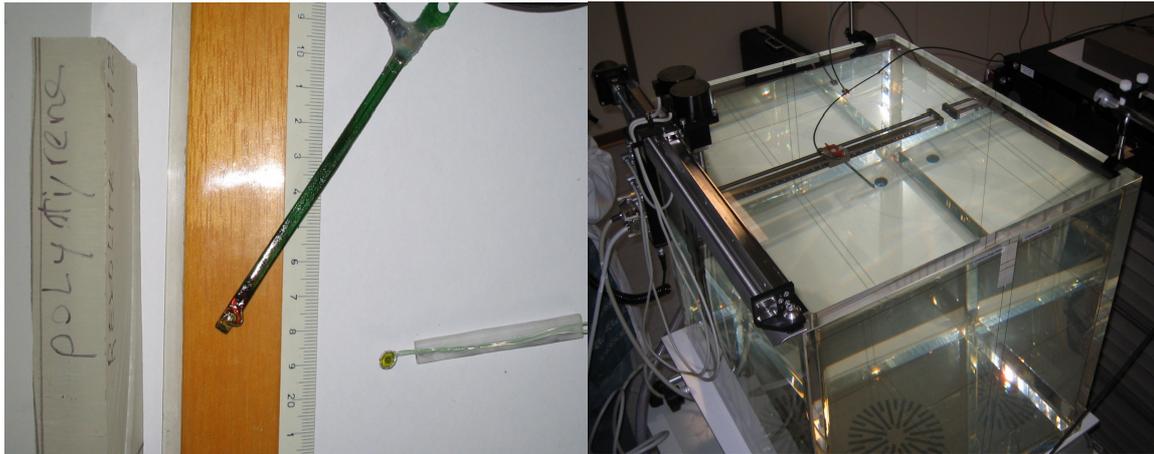


Fig 5.1 a) I primi prototipi di dosimetri SCD inglobati con paraffina e posti nel fantoccio ad acqua.

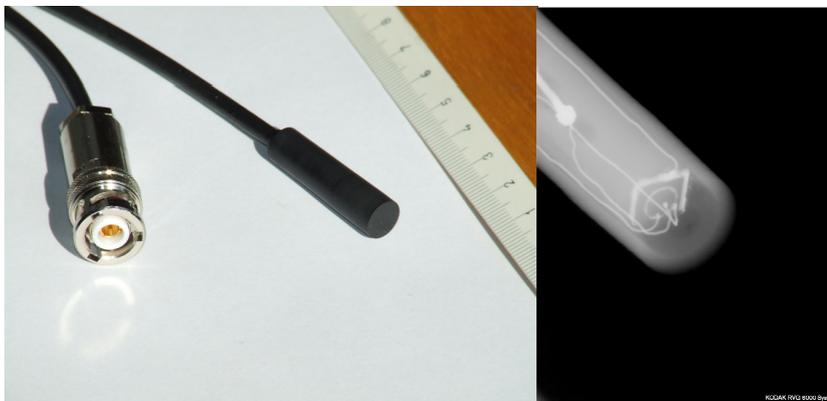


Fig 5.1b ) I dosimetri SCD con il nuovo rivestimento impermeabile con a fianco una radiografia che mostra i contatti metallici all'interno.

### 5.3 Caratteristica corrente-tensione dei rivelatori SCD

Sui dispositivi realizzati, sono state effettuate misure standard di conducibilità elettrica di buio. La caratteristica corrente-tensione di buio del dispositivo, di seguito riportata, corrisponde, come previsto, a quella di una giunzione rettificante.

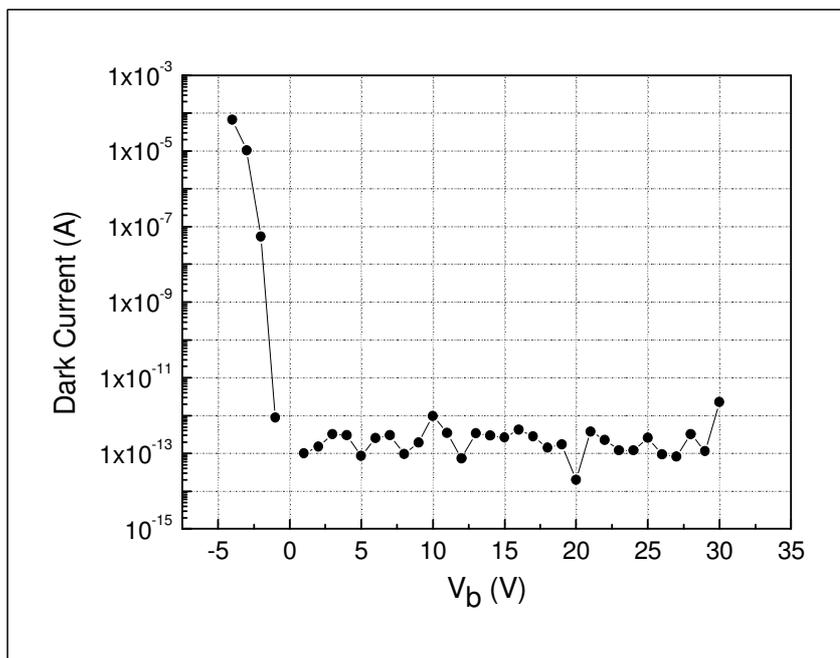


Fig.5.2 Caratteristica I-V di buio del SCD, che corrisponde all'andamento tipico di una giunzione rettificante.

La particolare struttura a film sottile, diamante p/intrinseco/metallo, che è stata progettata per questi rivelatori genera un potenziale di built-in, misurato in circa un volt e mezzo.

Nelle misure con fotoni da 6 e 10 MeV, è risultato che i rivelatori SCD presentano un ottimo funzionamento anche a tensione di polarizzazione nulla; quindi il potenziale di built-in sembra essere sufficiente per la raccolta delle cariche fotogenerate. Questo risultato appare particolarmente importante per le possibili applicazioni in vivo e in generale per la realizzazione di dispositivi portatili. Lo stesso potenziale di built-in viene evidenziato anche nelle curve corrente-tensione misurate, in aria, sotto irraggiamento. In fig.5.3 si vede che la curva relativa alla corrente fotogenerata si annulla per un valore negativo di tensione, che dalle misure effettuate risulta di circa 1.5 V. La caratteristica I-V mostra che fino ad una tensione di bias di circa cinquanta volt non è stata ancora raggiunta la saturazione del meccanismo di raccolta delle cariche; i rivelatori hanno comunque una buona sensibilità e quindi un buon rapporto segnale rumore già a pochi Volt e addirittura senza polarizzazione.

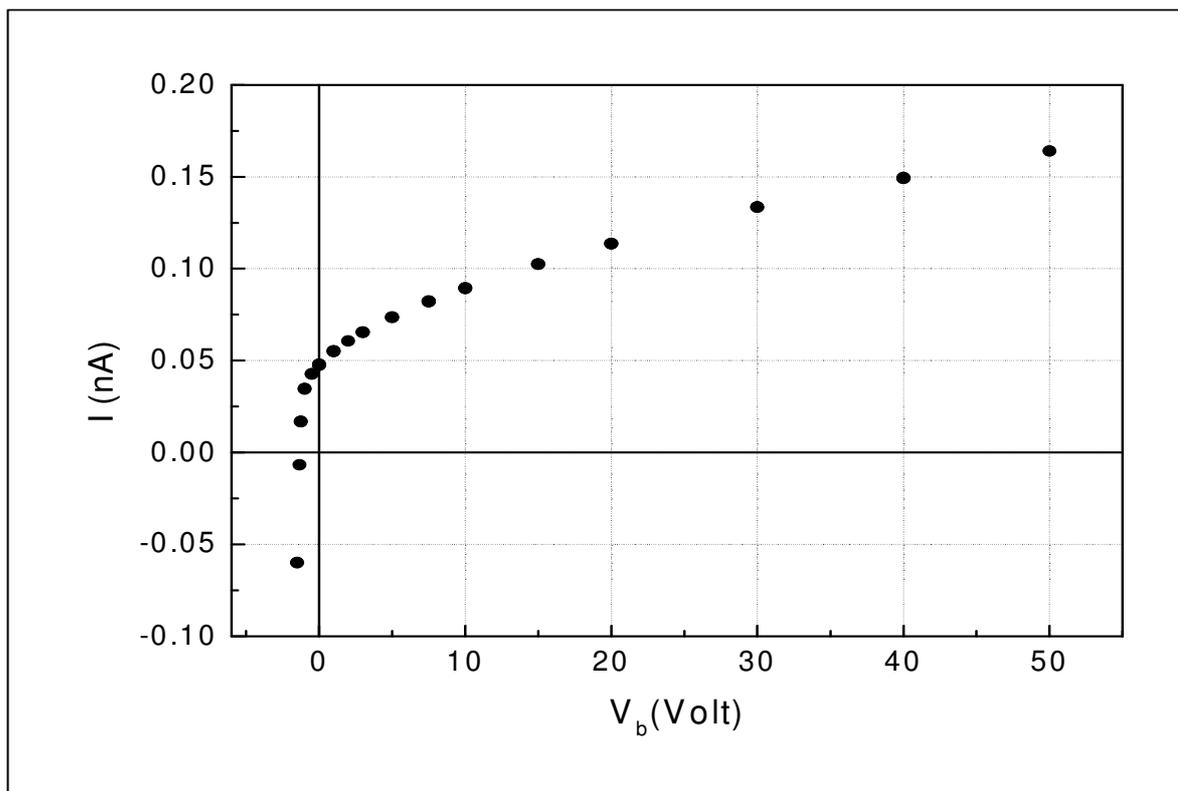


Fig.5.3 Caratteristica I-V di buio del SCD sotto irraggiamento con fotoni da 10 MeV.

## 5.4 Set-up sperimentale

Gli esperimenti di irraggiamento dei prototipi SCD con fasci di fotoni ed elettroni radioterapici sono stati effettuati presso l'Azienda Complesso Ospedaliero (ACO) San Filippo Neri, a Roma, dove è installato un acceleratore lineare per radioterapia Clinac DHX di ultima generazione, prodotto dalla Varian (Palo Alto, Ca). L'acceleratore produce elettroni con energie comprese tra 6 e 18 MeV e, per Bremsstrahlung, fotoni, a partire da elettroni accelerati mediante potenziali di 6 e 10 MV, con valori di energia nominale di 6 e 10 MeV. Questi valori di energia sono nominali in quanto la sorgente emessa non è monocromatica e corrispondono al valore massimo dello spettro energetico caratteristico della Bremsstrahlung. Per brevità parleremo in modo equivalente di fotoni da 6 e 10 MeV o MV. La radiazione prodotta cadrebbe nell'intervallo di lunghezze d'onda dei raggi  $\gamma$ , ma viene denominata X in quanto, per convenzione, in dosimetria la distinzione tra raggi X e  $\gamma$ , non risiede tanto nel valore di lunghezza d'onda della radiazione, ma nella sua genesi; infatti si definiscono raggi X le radiazioni elettromagnetiche generate da fenomeni

esterni ai nuclei atomici come ad esempio la Bremsstrahlung, mentre i  $\gamma$  sono di origine nucleare.

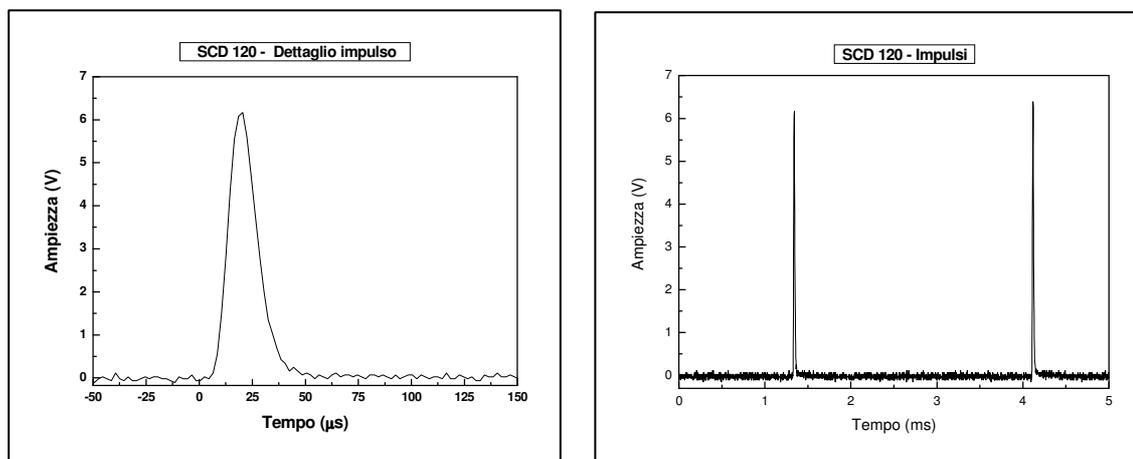


Fig.5.4 Singolo impulso e treno di impulsi dell'acceleratore rivelati per la prima volta nell'ottobre 2006, presso la radioterapia del S. Filippo Neri, con il rivelatore SCD (Single Crystal Diamond) di Tor Vergata.

Gli impulsi dell'acceleratore hanno una durata dell'ordine delle decine di microsecondi e un intervallo tra l'uno e l'altro dell'ordine del millisecondo.

Tutte le misure sono state effettuate in un fantoccio ad acqua motorizzato MP3- PTW seguendo il protocollo della International Atomic Energy Agency [IAEA2000]. L'obiettivo della misura, infatti, è conoscere la dose rilasciata alle diverse profondità sul paziente. Poiché i tessuti corporei sono a base di acqua, le misure della dose erogata da un generatore per radioterapia vengono effettuate nelle condizioni più simili a quelle reali, nei cosiddetti "fantocci ad acqua" o in materiali simil-acqua, come il polistirene. A questo proposito una particolare cura è stata posta nella progettazione, nella realizzazione e nel posizionamento dei porta-campioni, per evitare in prossimità del rivelatore "bolle d'aria" capaci di introdurre perturbazioni nella misura.

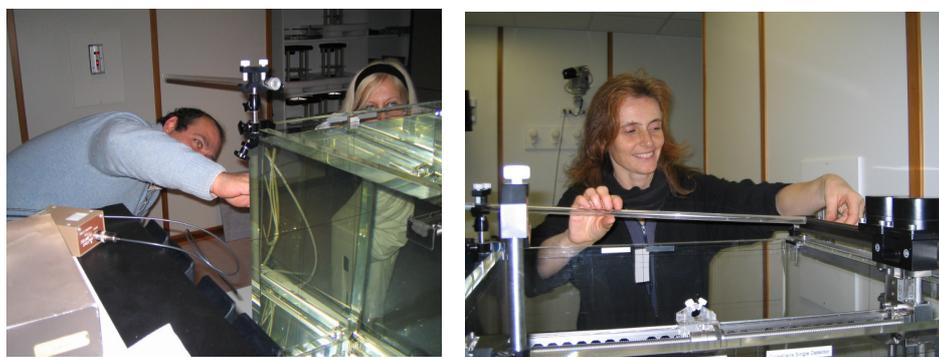


Fig.5.5 a ) Set up sperimentale degli SCD nel fantoccio ad acqua nella stanza dell'acceleratore lineare.



Fig.5.5 b) Pannelli di controllo delle misure nella sala consolle della radioterapia del S.Filippo Neri.

Durante le misure i dosimetri SCD sono stati collegati attraverso un cavo triassiale lungo circa 15m ad un elettrometro standard, modello Keithley 6517A o in alternativa ad un elettrometro Unidos, il sistema di acquisizione delle camere a ionizzazione, fornito da una delle industrie leader nel settore, la PTW [PTW]. Un cavo della lunghezza di circa 15m collega i dosimetri situati nella camera di irraggiamento dell'acceleratore alla sala consolle, schermata da radiazioni e particelle ionizzanti, dove sono gli elettrometri, il controllo a distanza dell'acceleratore e il personale tecnico operante.

Gli elettrometri sono stati utilizzati nella modalità di misura sia della corrente che della carica elettrica. I dosimetri SCD hanno dimostrato un'ottima efficienza di raccolta anche a tensioni molto basse, dell'ordine dei Volt. Questo risultato era atteso in base alla caratterizzazione preliminare del dispositivo effettuata con particelle alfa. In effetti, come già visto nel paragrafo precedente, la presenza di un potenziale di built-in dovuto alla particolare struttura del dispositivo, rende possibile un buon funzionamento del dispositivo anche a tensione nulla. In tutte le misure di seguito riportate, quindi, la polarizzazione utilizzata sarà quindi compresa tra zero e qualche volt.

Le misure sugli SCD sono state confrontate con quelle effettuate nelle stesse condizioni con le camere a ionizzazione (IC) commerciali della PTW usate di routine nel reparto di radioterapia. Oltre che per il confronto, le IC sono state utilizzate simultaneamente ai dosimetri SCD, anche per la calibrazione del sistema di misura.

Nel seguito vengono riportate le misure effettuate sui rivelatori SCD con i fotoni da 10 MV e da 6 MV e con elettroni tra 6 e 18 MeV. A meno che non sia espressamente indicata una diversa modalità, le misure sono effettuate in condizioni standard, ovvero con un campo di irraggiamento delle dimensioni di un quadrato 10x10cm, ad una distanza sorgente-superficie dell'acqua del fantoccio di 100cm e nelle condizioni di massima dose assorbita che si verifica alla cosiddetta "distanza di build up", corrispondente ad esempio per i fotoni

ad uno spessore di acqua sovrastante il campione di 2.4cm per la sorgente a 10MV e di 1.5 cm per la sorgente a 6 MV.

## 5.5 Preirraggiamento e stabilità dei dispositivi SCD

Prove preliminari hanno mostrato la necessità di preirraggiare il campione con una dose compresa tra circa 5 e 10Gy per raggiungere una stabilità nella fotorisposta dell'ordine dello 0.5 %. La figura 5.6 mostra la fotorisposta durante la fase di preirraggiamento.

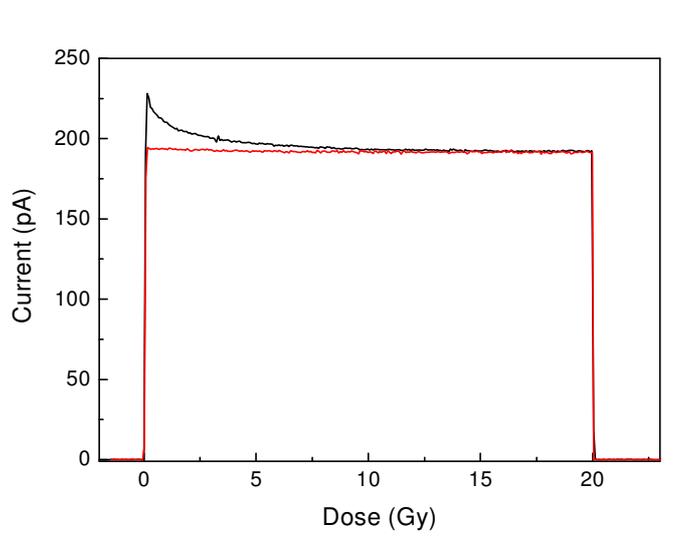


Fig.5.6 La risposta dell'SCD rimane stabile per tutta la seduta di misure dopo un preirraggiamento compreso tra i 5 e i 10 Gy con fotoni da 6 MeV.

Una procedura di questo tipo è usuale per i dosimetri clinici come ad esempio le camere a ionizzazione [IAEA2000]. Durante questa fase di pre-irraggiamento la fotorisposta del rivelatore SCD diminuisce fino ad un valore che rimane molto stabile, tipicamente per tutta la giornata di misure. La figura 5.7 mostra la stabilità raggiunta dopo il preirraggiamento che rimane in un intervallo dello 0.5% intorno al valore medio. Questa percentuale è dell'ordine di grandezza delle fluttuazioni presenti nella radiazione erogata dall'acceleratore

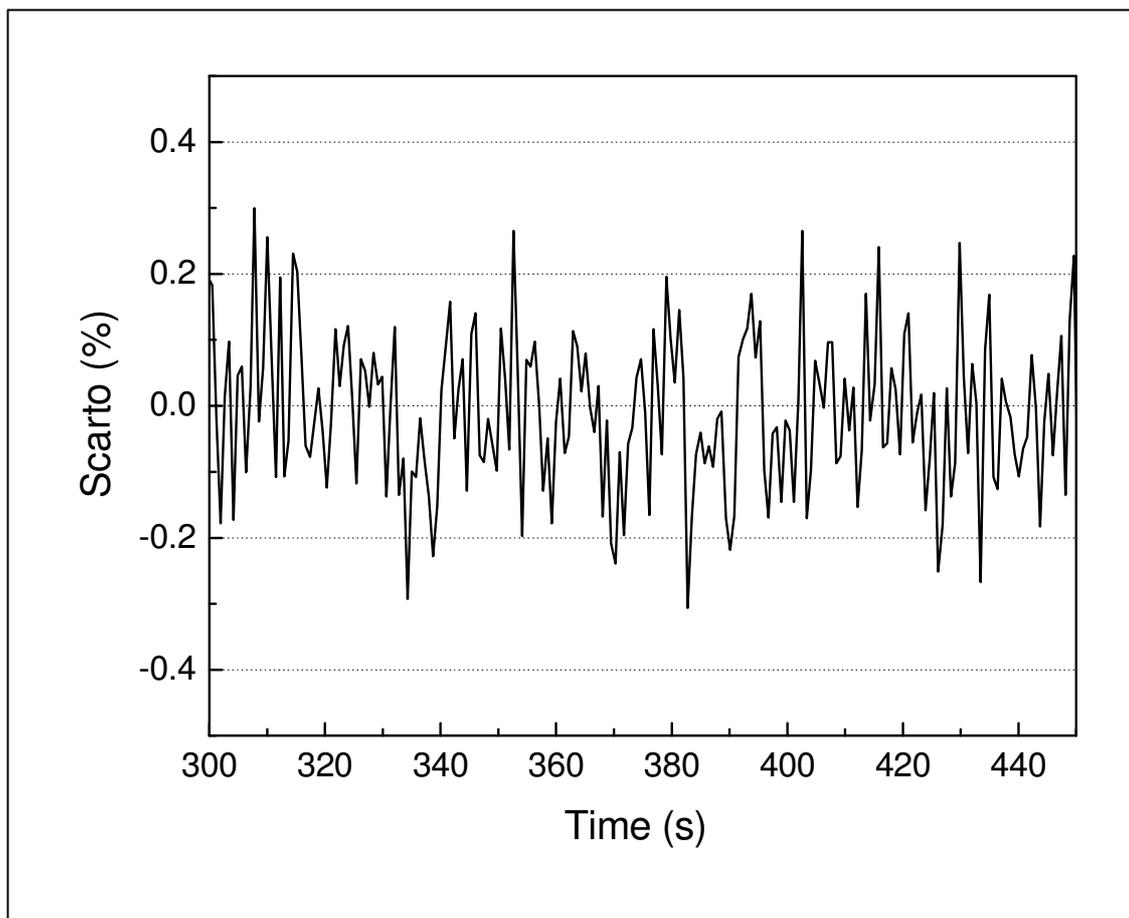


Fig.5.7 La stabilità della fotorisposta è dell'ordine dello  $\pm 0.05\%$  dopo un preirraggiamento tra i 5 e 10 Gy con fotoni da 6 MeV.

## 5.6 Tempi di risposta dei rivelatori SCD

Nella figura 5.8 a) è riportato in un grafico semilogaritmico, l'andamento temporale della fotocorrente generata con fotoni da 10 MeV. L'irraggiamento del dispositivo, posizionato al build up, è stato effettuato con un procedimento a più passi, ovvero con dosi crescenti da 1Gy a 6 Gy somministrate con ratei di dose proporzionalmente più elevati, in modo di avere una stessa durata temporale per ogni irraggiamento. La figura 5.8 a) mostra una pronta risposta del dispositivo a tutte le variazioni dell'energia irraggiata e l'assenza totale di effetti di memoria relativi a correnti persistenti. L'ottima stabilità della fotorisposta del rivelatore è documentata anche dalla figura 5.8 b) dove viene riportato il segnale ottenuto con circa dieci minuti di irraggiamento con un dose rate costante di 5 Gy/min.

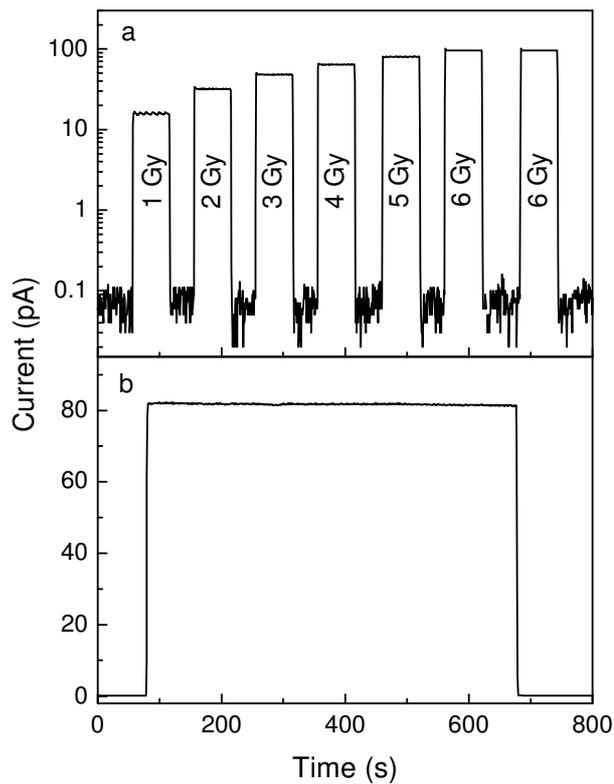


Fig.5.8 a )Risposta temporale del rivelatore SCD in un processo di irraggiamento multistep .  
 b) Risposta del rivelatore in dieci minuti di irraggiamento costante (Fotoni accelerati da 10 MV ).

Per confronto, in fig.5.9) viene riportata la fotocorrente generata in un dispositivo simile ma costruito con diamante policristallino. Il dispositivo, realizzato nei laboratori di Tor Vergata, è stato irraggiato con una sorgente continua UV [Balducci 05]. La diversità di comportamento è sorprendente. In figura sono evidenti i lenti tempi caratteristici di salita e discesa della fotorisposta causati probabilmente dai meccanismi di “trapping-detrapping” dei portatori nel materiale. Curve con andamenti del tipo mostrato in figura 5.9, che mostrano evidenti effetti di memoria, sono poi riportate nei lavori conclusivi dei progetti I.N.F.N. CANDIDO e CONRAD sulla caratterizzazione dosimetrica con fasci radioterapici di campioni in diamante policristallino sintetico [Bucciolini05].

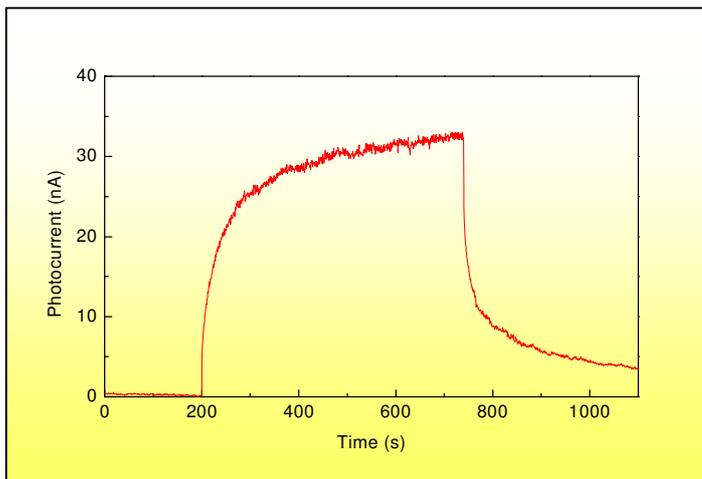


Fig.5.9) Risposta temporale tipica di un rivelatore in diamante policristallino.

### 5.7 Dipendenza dei rivelatori SCD dal rateo di dose

La carica totale misurata dal dosimetro SCD durante l'irraggiamento con fotoni da 10MV è stata studiata in funzione del rateo di dose.

Una dose fissata pari ad 1 Gy è stata fornita al dispositivo posizionato sia al di sotto di uno spessore d'acqua di 2.4 cm che di 10 cm, utilizzando tutti i ratei disponibili con l'acceleratore Varian, da 1 Gy/min fino a 6 Gy/min.

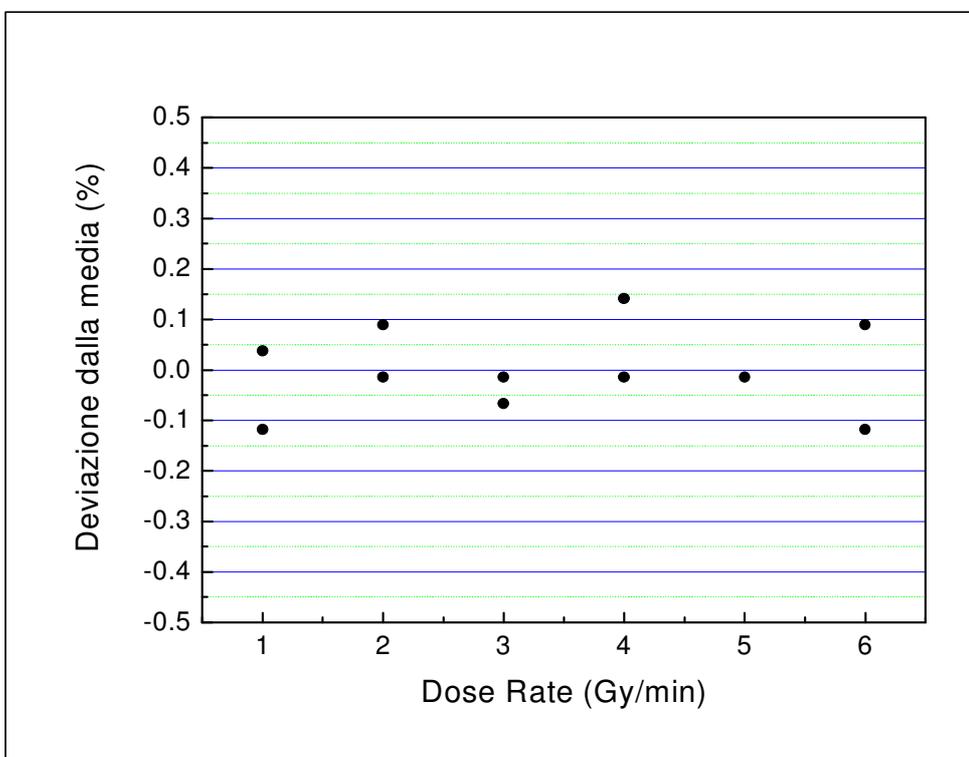


Fig.5.10. Deviazione relativa della carica misurata dal suo valor medio, misurata a 2.4 cm e a 10.0 cm di profondità, in funzione del dose rate nominale dell'acceleratore.(Fotoni da 10 MV).

Nella figura 5.10 viene riportata la variazione percentuale della carica misurata rispetto al valor medio per entrambe le profondità. Non si osserva alcuna dipendenza dal rateo di dose e le fluttuazioni dell'ordine dello 0.5 % sono attribuibili alle modalità di erogazione dell'acceleratore. L'esperimento è stato ripetuto per tre volte ottenendo risultati analoghi a quelli di figura 5.10. Questa indipendenza dal rateo di dose permetterebbe di effettuare misure dirette di dose senza dover apportare correzioni. Le correzioni sono invece richieste ad esempio dai dosimetri commerciali in silicio e anche in diamante naturale di tipo IIa.

La indipendenza dal rateo di dose dei dispositivi SCD è uno dei risultati più importanti ottenuti in questa sperimentazione. I progetti I.N.F.N. CANDIDO e CONRAD [Bucciolini05], si sono conclusi senza risolvere i problemi inerenti alla dipendenza dal rateo di dose, tipicamente compresa tra il 5 e il 10%. Questi limiti, insieme a quelli altrettanto gravi costituiti dagli effetti di memoria, contribuiscono a rendere troppo poco affidabili i rivelatori CVD policristallini e sono probabilmente la causa della grande variabilità di prestazioni tra un dosimetro e l'altro. Dal punto di vista applicativo l'indipendenza dal rateo di dose è una caratteristica fortemente auspicabile per un dosimetro per radioterapia perché lo rende adatto all'impiego in tutta la gamma di irraggiamenti, da quelli a basso rateo, come ad esempio la brachiterapia, alle tecniche ad alto rateo come la radioterapia intraoperatoria (IORT).

Vista l'importanza del risultato, la dipendenza dal dose rate è stata studiata in grande dettaglio su otto rivelatori SCD, variando il dose rate in diversi modi. Nel grafico di fig.5.11 il rateo di dose è stato variato, sia aumentando la frequenza di ripetizione degli impulsi (PRF) dell'acceleratore che cambiando la distanza sorgente-campione (SSD). Le misure sono state ripetute su tutti i campioni in studio ed alcune di esse sono qui riportate. Il grafico rappresenta l'andamento della fotocorrente in funzione del rateo di dose, che è proporzionale al tasso di fotogenerazione. L'esponente a cui compare il tasso di fotogenerazione descritto nel paragrafo 1.7 o indice di linearità  $\Delta$  [Fowler66] è nel caso della PRF proprio uguale ad uno, come è stato ricavato dalle curve di best fit dei dati sperimentali. Questo andamento verrà discusso alla fine del capitolo alla luce dei modelli di generazione-ricombinazione.

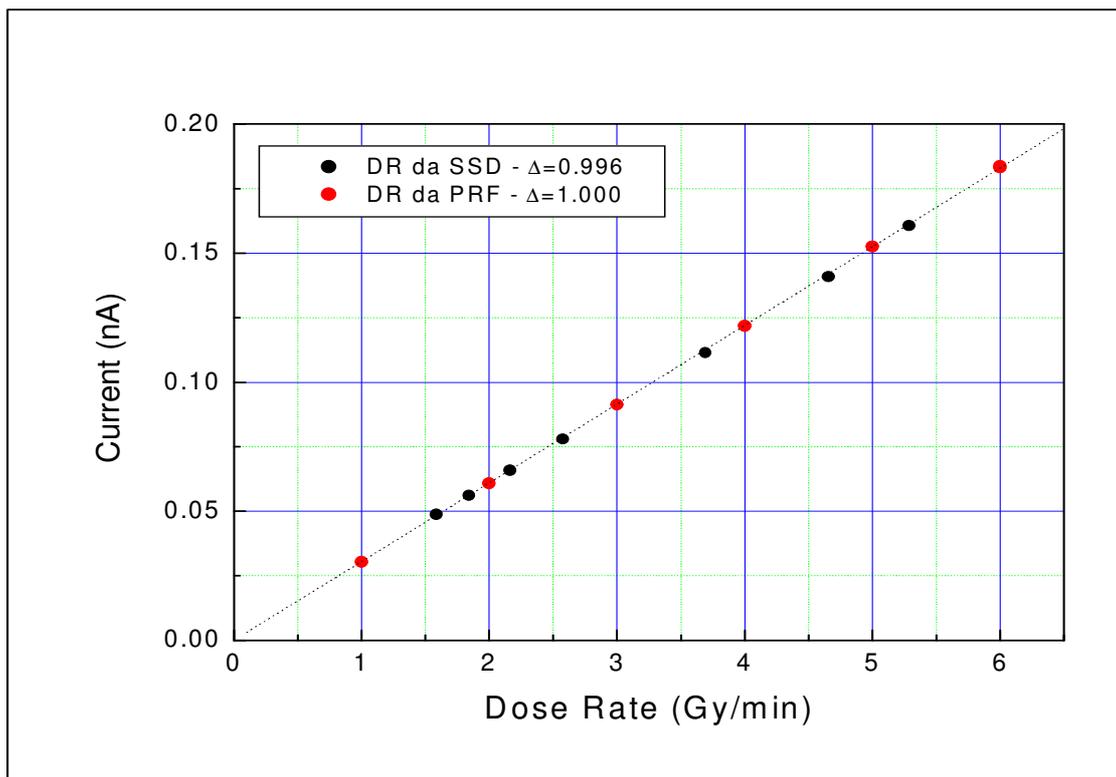


Fig.5.11 Andamento della fotocorrente in funzione del dose rate; la variazione del dose rate è stata ottenuta sia variando la frequenza di ripetizione degli impulsi dalla consolle di controllo dell'acceleratore (PRF) (pallini rossi) sia la distanza sorgente-campione (SSD) (pallini neri) (fotoni da 10 MV).

Il tasso di fotogenerazione è stato anche variato anche in un terzo modo, ovvero mediante l'interposizione di uno strato variabile di acqua, immergendo il campione nel fantoccio ad acqua motorizzato, a diverse profondità (PDD). I risultati sono sintetizzati nella figura 5.12 e confermano la dipendenza lineare della fotocorrente dal tasso di fotogenerazione variato nei tre modi indicati.

E' da notare che le due modalità PDD e SSD, di attenuazione del fascio incidente, per studiare la fotoconducibilità in funzione dell'intensità di energia assorbita dal materiale, sono concettualmente analoghe ai metodi descritti nel capitolo tre per ottenere una sorgente di intensità variabile, rispettivamente con i raggi X molli per i quali interponevamo strati di alluminio al posto dell'attuale strato di acqua del fantoccio e con il deep UV quando avevamo una sorgente di onde sferiche a partire dalla lente posta dopo la sorgente laser.

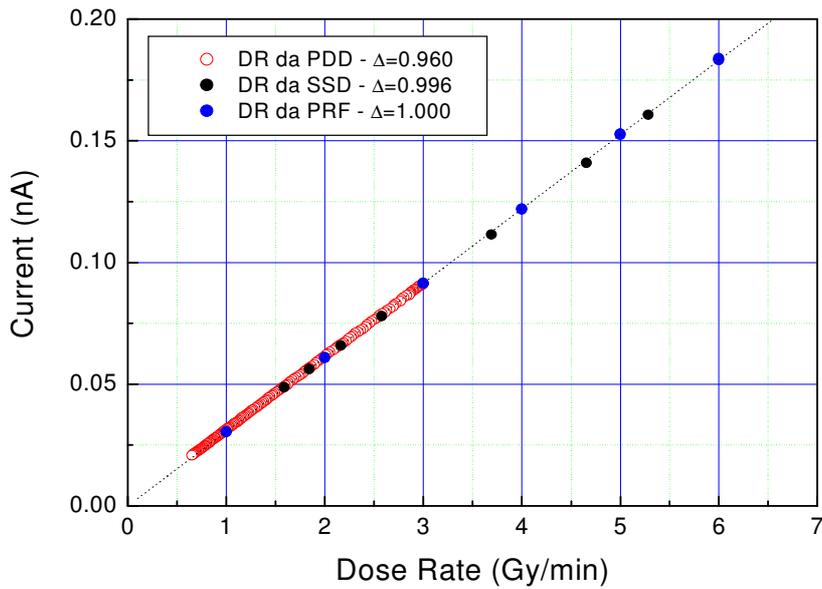


Fig.5.12 Riepilogo dei risultati ottenuti per verificare la dipendenza dal dose rate, variato mediante la PRF, la SSD e la PDD. (Fotoni da 10 MV).

### 5.8 Linearità in funzione della dose dei rivelatori SCD

Per studiare, in un ampio intervallo energetico la linearità della risposta del rivelatore in funzione della dose assorbita, sono state effettuati irraggiamenti da 0.04 Gy fino a 50 Gy. I risultati sono riassunti in Fig. 5.13.

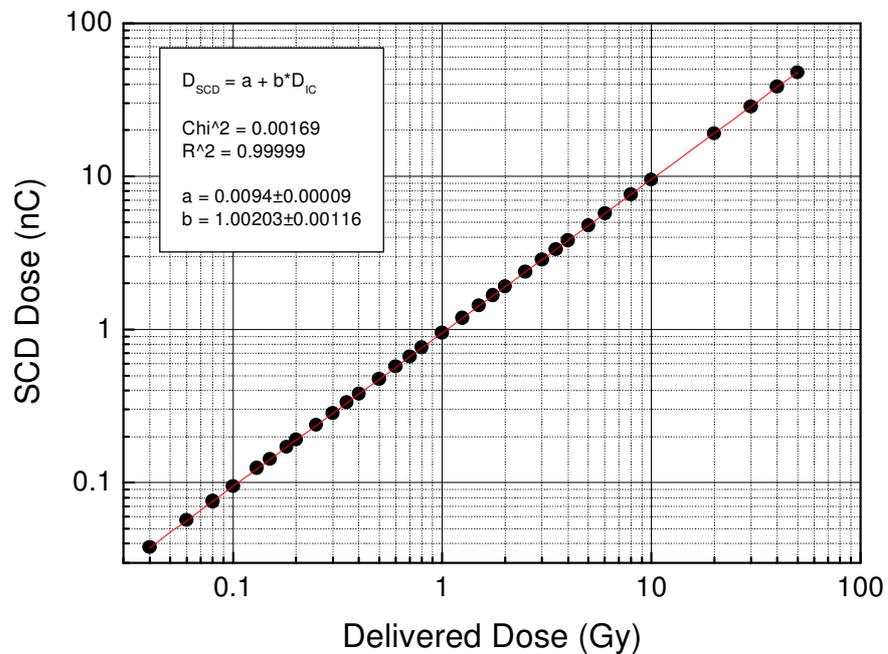


Fig.5.13 Dose misurata con il rivelatore SCD versus la dose nominale erogata. La linea continua è la curva di best fit lineare (Fotoni da 10 MV).

Si può vedere un eccellente andamento lineare con un indice di linearità pari a  $\Delta=1.002$  come si ricava dal best fit dei dati sperimentali ( l'indice di linearità  $\Delta$  corrisponde in fig.5.13 al coefficiente angolare  $b$  della retta rappresentata nel grafico in scala doppio logaritmica). Dai data riportati si ricava una sensitività pari a  $0.95 \text{ nC/Gy}$  ed una sensitività specifica pari a  $12 \text{ nC/Gy mm}^3$ . Nella figura 5.14 è riportata l'analisi dei residuali effettuata sui dati riportati in figura 5.13 che mostra come la deviazione dalla linearità sia inferiore allo 0.5 % ad eccezione per i dati relativi a dosi molto basse, dove possono predominare i fattori di instabilità dell'acceleratore. Questo tipo di analisi statistica consiste nel calcolare la differenza tra i valori di best fit e i dati sperimentali ed è utile per visualizzare con maggiore evidenza la deviazione dalla linearità dei dati sperimentali.

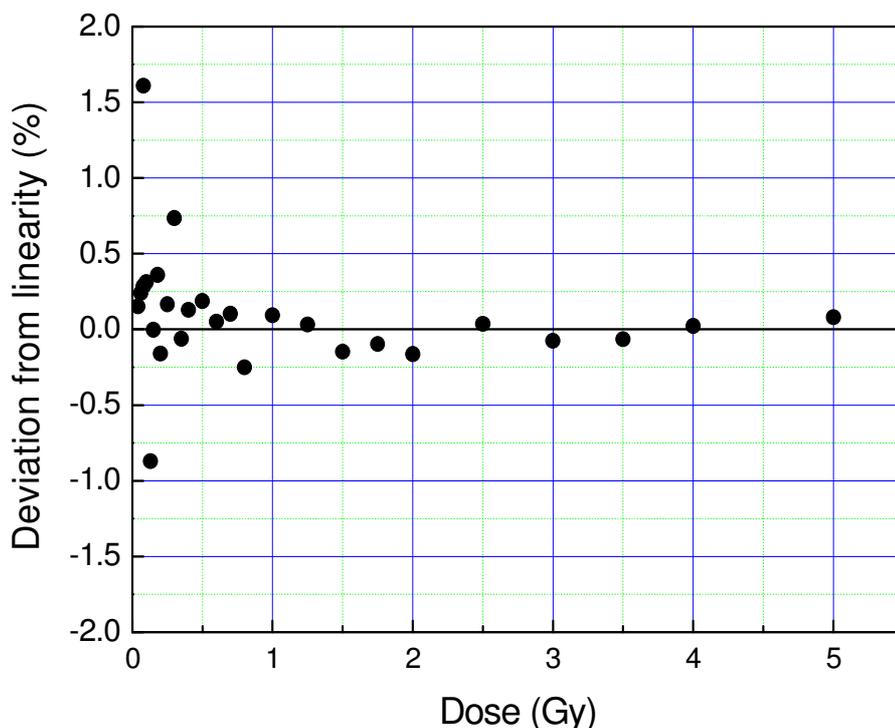


Fig.5.14 (Fotoni da 10 MeV) Elaborazione del grafico 5.13 mediante l'analisi dei residuali che permette di mettere in evidenza la deviazione dalla linearità dei dati sperimentali.

Anche questo risultato è molto importante; i risultati conclusivi dei progetti I.N.F.N. CANDIDO e CONRAD hanno fornito per i campioni policristallini irraggiati con fasci di fotoni da 25 MV, fino ad un massimo di 6 Gy, deviazioni dalla linearità calcolate con l'analisi dei residuali fino al 6%[Bucciolini05].

## 5.9 Curve di assorbimento in profondità dei rivelatori SCD.

Le curve di assorbimento in profondità, Percentage Depth Dose (PDD), sono usate nella dosimetria dei fasci radioterapici per misurare i valori di dose assorbita in funzione della profondità. La misura viene effettuata simulando le stesse condizioni delle misure in vivo. Le curve sono state ottenute tramite la movimentazione submillimetrica dei dosimetri nel fantoccio ad acqua motorizzato e sono tutte normalizzate al massimo valore della dose assorbita, il cosiddetto valore di build-up. Le PDD degli SCD sono state misurate connettendo i rivelatori ad un sistema di acquisizione commerciale della PTW. Una camera a ionizzazione di riferimento in aria è stata posizionata all'interno dello stesso campo di irraggiamento per compensare le fluttuazioni nell'erogazione dell'acceleratore ed eliminare così l'effetto di queste sui dati sperimentali. E' stato effettuato un ciclo automatico con 1 secondo di tempo di acquisizione in ogni posizione, che è stato ripetuto nei due versi dall'alto al basso del fantoccio ad acqua e viceversa e i risultati sono riportati in figura 5.15 (quadrati per IC, cerchi blu per gli SCD dall'alto al basso e cerchi neri per gli SCD dal basso verso l'alto).

La distanza sorgente-campione è di 100cm, il campo  $10 \times 10 \text{ cm}^2$ . Le misure sono state eseguite nel fantoccio ad acqua motorizzato MP3- PTW tramite l'elettrometro Tandem PTW; il Software di acquisizione usato è il MEPHYSTO.

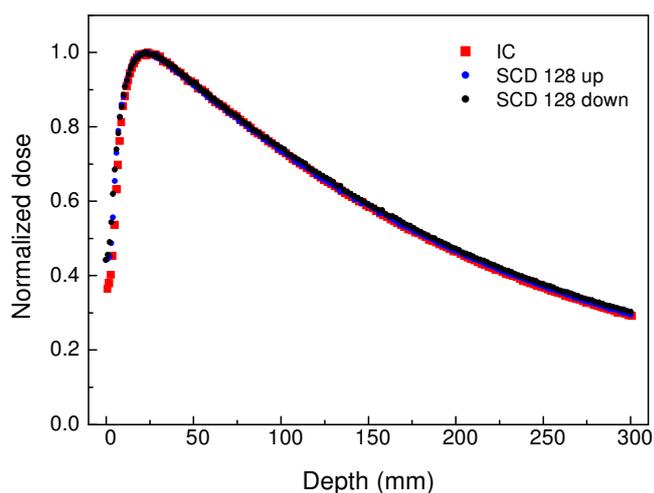


Fig.5.15 PDD dei rivelatori SCD (cerchi) confrontate con la risposta della IC commerciale (quadrati) per i fotoni da 10 MV.

E' evidente l'ottimo accordo tra le misure effettuate con gli SCD e quelle con la camera a ionizzazione. I due set di dati acquisiti con gli SCD sono così ben sovrapposti da risultare praticamente indistinguibili. Nella figura 5.16 vengono riportati i risultati ottenuti per i fasci di fotoni da 6 MV. Le curve a 6 MeV sono state misurate con le stesse modalità usate per i fotoni da 10MeV; è di nuovo evidente l'ottimo accordo tra diamante SCD e camera a ionizzazione.

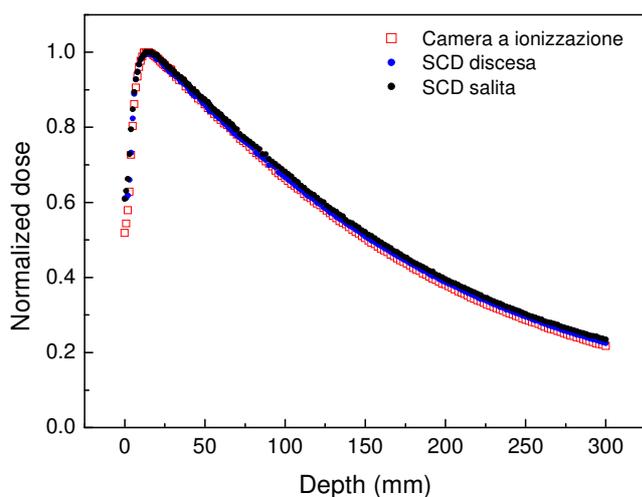


Fig.5.16 PDD dei rivelatori SCD (simboli pieni) confrontate con la risposta della IC commerciale (quadrati aperti) per i fotoni da 6 MV.

Le PDD relative a due diversi SCD, effettuate in quattro diverse giornate di misura, sono mostrate nella seguente figura 5.17.

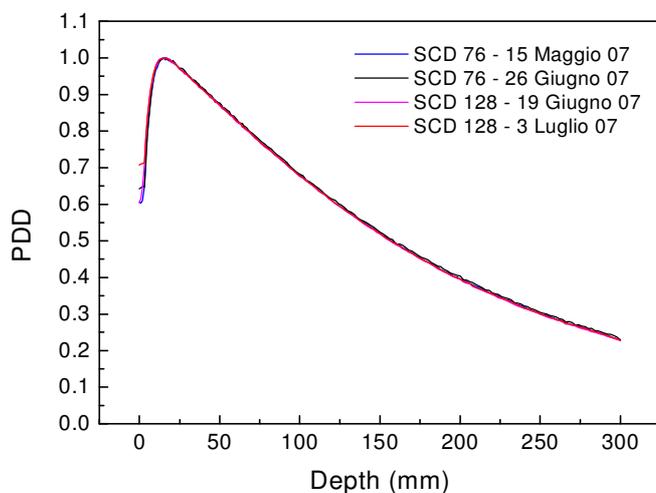


Fig.5.17 Le PDD dei rivelatori SCD effettuate su due rivelatori e in quattro diverse giornate di misura mostrano l'ottima riproducibilità dei nuovi dosimetri per radioterapia..

Come si vede in figura, le curve si sovrappongono perfettamente mostrando l'ottima riproducibilità del materiale e dei dispositivi realizzati. Anche questo risultato costituisce un notevole avanzamento rispetto ai risultati di CANDIDO e CONRAD, dove la variabilità di prestazioni dei pochi campioni in diamante policristallino caratterizzati dosimetricamente ha costituito uno dei maggiori problemi non risolti [Bucciolini05].

## 5.10 Dipendenza dal campo di irraggiamento

Un altro confronto sistematico con le camere a ionizzazione è stato condotto sulla risposta degli SCD al variare delle dimensioni della zona di irraggiamento; il campo è stato variato da  $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$  fino a  $30 \times 30 \text{ cm}^2$ ; le misure sono state effettuate alla profondità di 10 cm dalla superficie dell'acqua del fantoccio e con una distanza sorgente-superficie d'acqua del fantoccio SSD pari a 100 cm.

I risultati sperimentali sono riportati in Fig. 5.18 per il fascio da 6 MV. I dati degli SCD sono confrontati con le misure eseguite con due diverse camere a ionizzazione; in particolare sono state utilizzate una piccola camera a ionizzazione "pin point" con un volume sensibile di  $0.015 \text{ cm}^3$  per i campi di irraggiamento da  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  fino a  $10 \times 10 \text{ cm}^2$ , mentre una IC di  $0.125 \text{ cm}^3$  per i campi di dimensioni maggiori.

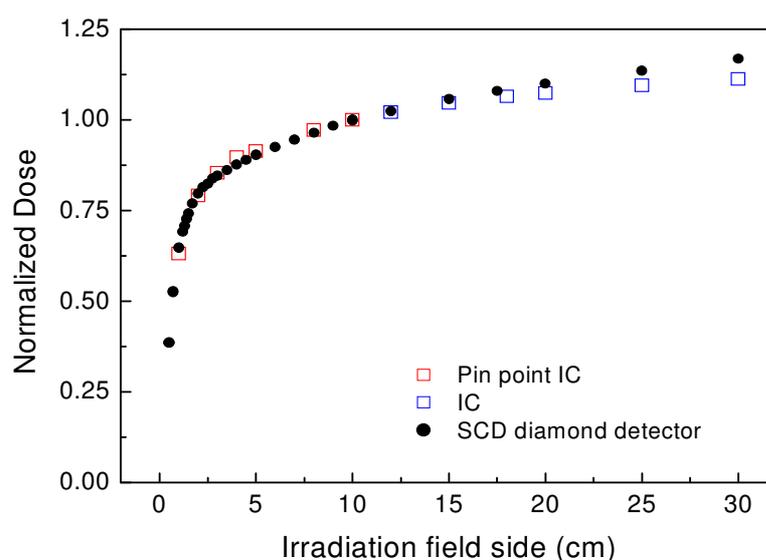


Fig.5.18 Risposta dei rivelatori SCD (cerchi pieni) in funzione del campo di irraggiamento quadrato, confrontata con una IC commerciale (quadrati aperti blu) e con una IC pin point di piccole dimensioni (quadrati aperti rossi). (Fotoni da 6 MV)

Si osserva un ottimo accordo tra gli SCD e la pin point IC per piccolo campi di irraggiamento. Anche questo è un risultato importante perché l'elevata risoluzione dosimetrica degli SCD potrebbe avere importanti applicazioni nelle nuove tecniche radioterapiche ad "elevata conformità". A campi maggiori di  $15 \times 15 \text{ cm}^2$  si osserva una leggera sovrastima degli SCD rispetto alla IC; questo dato che non è ancora stato indagato oltre, potrebbe essere attribuito ad una più elevata sensibilità degli SCD rispetto alla IC verso la componente diffusa, e quindi meno energetica, della radiazione incidente.

### 5.11 Misure con gli elettroni

Tutte le misure effettuate con i fotoni dell'acceleratore sono state ripetute anche per gli elettroni con energie dai 6 ai 18 MeV. Anche in questo caso si osserva un ottimo accordo degli SCD con la camera a ionizzazione. In particolare, la figura 5.19 riporta le PDD dei fasci di elettroni a 6,9,12,15 e 18 MeV messe a confronto con le stesse misure effettuate con la IC (curve continue).

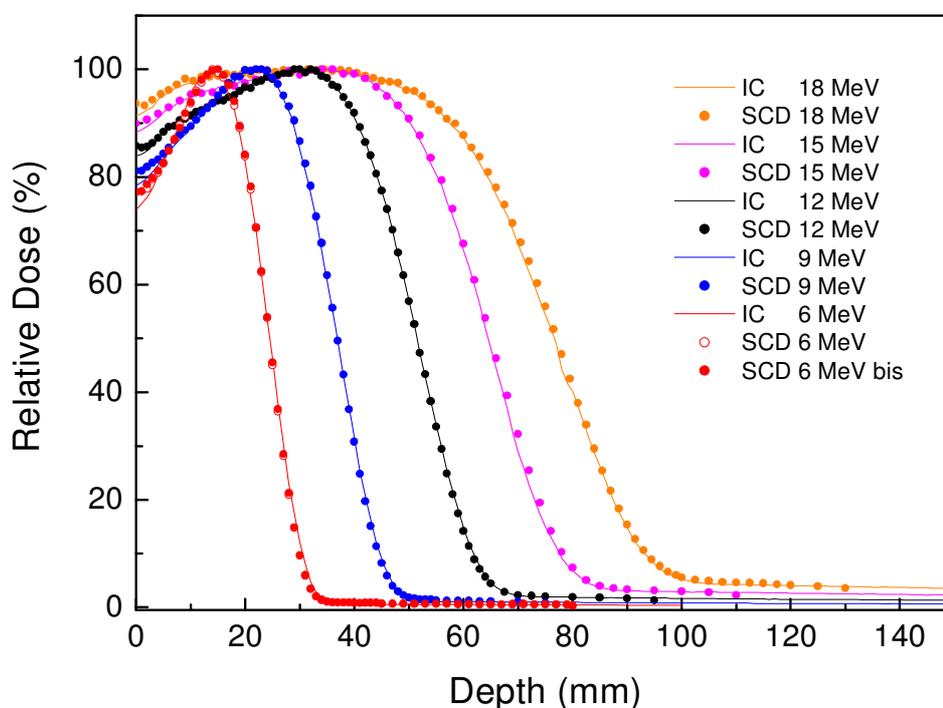


Fig.5.19 PDD dei fasci di elettroni a 6, 9, 12,15 e 18 MeV a confronto con i valori misurati dalla IC.

L'accordo delle PDD degli SCD con i valori misurati dalla IC è eccellente. Nella figura 5.20 viene riportato il dettaglio della PDD dei fasci di elettroni a 18 MeV alle profondità prossime al build-up. Anche a questo livello di dettaglio, l'accordo è ottimo. Si nota una leggera differenza tra i due dosimetri che però scompare dopo aver effettuato le correzioni previste dalla taratura della IC; gli SCD presentano quindi il notevole vantaggio di fornire una misura diretta di dose senza bisogno di correzioni.

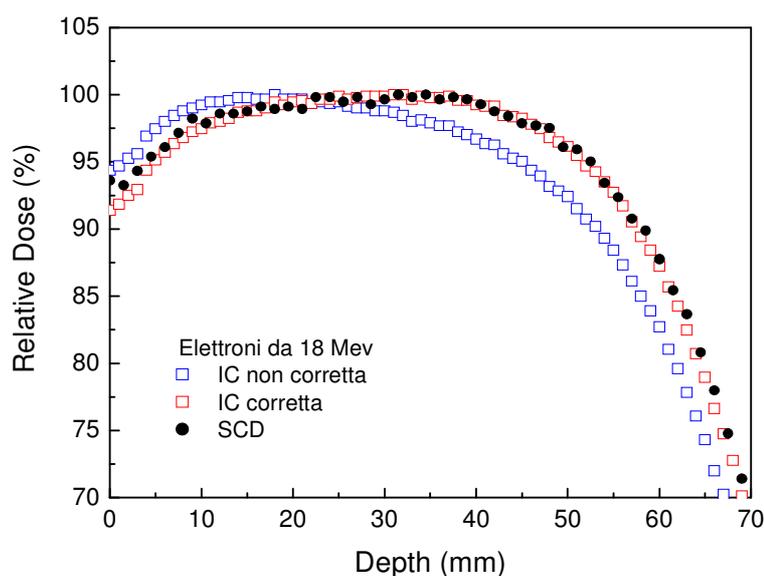


Fig.5.20 PDD del fascio di elettroni a 18 MeV confrontata con la PDD della C I nella zona di build-up.

Nella fig.5.21 vengono riportati i valori della sensibilità del dosimetro SCD a tutte le energie dei fotoni ed elettroni utilizzate negli irraggiamenti.

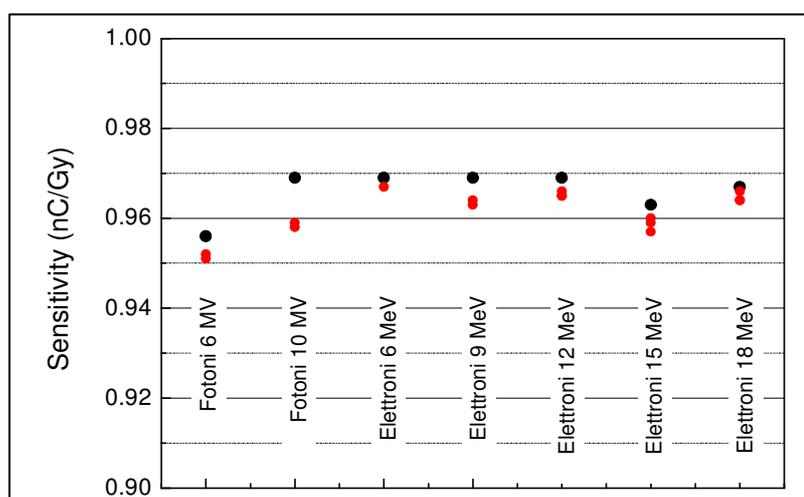


Fig.5.21 Sensibilità degli SCD per i fotoni da 6 e 10 MV e per gli elettroni tra 6 e 18 MeV.

La variazione percentuale della sensibilità è risultata inferiore all'1 % intorno al valore di 0.96 nC/Gy, sia per fotoni di 6 e 10 MV che per elettroni compresi tra 6 e 18 MeV. Per i monocristalli CVD si verifica quindi la sostanziale indipendenza della sensibilità dal tipo e dall'energia della radiazione incidente. Questo risultato era già noto da diversi anni per i materiali policristallini CVD [Kania90].

## 5.12 Discussione

Analizziamo ora i dati sperimentali alla luce dei modelli di generazione-ricombinazione descritti nel primo capitolo. In particolare discutiamo della linearità della fotorisposta del SCD. A questo scopo, riprendiamo il modello base ad un centro di ricombinazione descritto nel paragrafo 1.7 e riscriviamo la (1.31) e la (1.32), ovvero le equazioni di bilancio per le densità di elettroni e lacune fotogenerate in presenza dei meccanismi di ricombinazione: quello monomolecolare, nel quale la ricombinazione degli elettroni  $n$  (lacune  $p$ ) è legata alla presenza di trappole di concentrazione  $N$ , e quello bimolecolare, legato alla probabilità di elettroni e lacune di ricombinarsi direttamente. L'equazione di bilancio semplificata è:

$$\frac{dn}{dt} = G - an^2 - bnN \quad (5.1)$$

Con soluzioni stazionarie date dalle:

$$n = p = \frac{G/a}{(bN/2a) + [(bN/2a)^2 + G/a]^{1/2}} \quad (5.2)$$

Quando  $G/a \ll (bN/2a)^2$  ovvero per bassa generazione o alta densità di difetti, si ha ricombinazione monomolecolare ovvero un andamento lineare della fotorisposta in funzione del tasso di fotogenerazione.

I rivelatori SCD in studio presentano sistematicamente un indice di linearità vicinissimo ad 1 su tutti i campioni esaminati in tutto l'ampio intervallo di ratei di dose dell'acceleratore. In tutte le numerose sedute di misura non sono mai stati osservati andamenti sub-lineari; casomai, in alcuni campioni SCD, è stato talvolta osservato un andamento leggermente sovralineare (fig.5.13). E' possibile quindi ipotizzare che per il diamante monocristallino CVD ci troviamo nel caso in cui la ricombinazione è soprattutto monomolecolare. Secondo

questa ipotesi, nel monocristallo, anche in assenza dei bordi grano, sembrerebbe esistere comunque una distribuzione di difetti che presiede la ricombinazione.

Il modello a cui abbiamo fatto riferimento finora considera una sola tipologia di difetti, ma la casistica dei modelli disponibili è molto ampia, traendo origine dall'analisi delle numerose tipologie di stati di difetto coinvolte nei meccanismi di cattura dei portatori fotogenerati.

Una delle generalizzazioni del modello base ad un centro, considera per esempio due diversi tipi di centri di difetto, costruendo una cornice teorica per andamenti della fotocorrente lineari ma anche sovralineari. È possibile quindi che il modello adatto agli SCD sia più complesso di quello classico con un solo tipo di trappole e contempli ad esempio un modello a due centri.

Vista però l'ottima efficienza di raccolta verificata sperimentalmente di routine, con particelle alfa, sul materiale cresciuto a Tor Vergata, la semplice discussione fin qui riportata potrebbe non essere applicabile alle proprietà di trasporto del materiale, per la mancanza di sufficienti centri di difetto da rendere valida l'ipotesi. Se non ci sono abbastanza difetti, la linearità potrebbe conseguire non dal meccanismo di ricombinazione, ma dalla particolare geometria della struttura del dispositivo SCD; in particolare potrebbe conseguire dal piccolo spessore della zona attiva del dispositivo. Il meccanismo potrebbe essere il seguente. Possiamo stimare il tempo di fuga di un portatore  $\tau_f = L/v$  in  $10^{-10}$ s, tramite il rapporto tra il sottile spessore dello strato attivo del dispositivo  $L$ , dell'ordine di  $10^{-3}$ cm, e la velocità termica  $v$ , dell'ordine di  $10^7$ cm/s. I tempi tipici della ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna riportati in letteratura sono dell'ordine del ns [Nebel03]. Il tempo di fuga stimato risulta quindi inferiore al tempo tipico di ricombinazione di un fattore dieci; quindi sembrerebbe che alcuni elettroni possano far in tempo ad uscire dal dispositivo ed essere raccolti dai contatti, in tempi più brevi di quelli necessari per ricombinarsi con una lacuna. Questo significherebbe che il moto di questi elettroni sia rappresentato da un moto balistico piuttosto che diffusivo.

Per la comprensione del funzionamento fotoconduttivo del diamante SCD, molti aspetti andrebbero chiariti. Il primo è ovviamente la validazione sperimentale delle ipotesi modellistiche delineate. A questo scopo uno studio della fotorisposta in funzione dello spessore della zona attiva è in programma nei prossimi mesi di lavoro con radiazioni dell'ordine dei KeV in laboratorio e dei MeV nelle applicazioni radioterapiche. Un secondo punto è la relazione tra la fotorisposta del SCD e la sua struttura. La struttura del

dispositivo SCD utilizzato per la sperimentazione è coperta da segreto brevettuale; ai fini della presente discussione, tuttavia, si può far riferimento al dispositivo simile realizzato per la rivelazione di neutroni [Marinelli06], il cui schema è riportato nella figura 2.10 alla fine del capitolo due. Come già illustrato nel capitolo, il dispositivo è costituito da una struttura del tipo diamante p/diamante intrinseco/metallo.

Una possibile schematizzazione, che potrebbe dare in prima approssimazione una rappresentazione del comportamento del dispositivo complessivo, giustificando il comportamento rettificante rilevato sperimentalmente nella caratteristica corrente-tensione di buio riportata nella figura 5.2 del presente capitolo, è quella di considerarlo proprio come un'unica giunzione rettificante Schottky di tipo p; le tre zone p+/p/metallo che caratterizzano questa struttura corrisponderebbero alle tre zone p/intrinseco/metallo del nostro dispositivo, con la sola differenza di un maggior livello di drogaggio di tipo p. L'approfondimento della rappresentazione della struttura del dispositivo è ancora in una fase iniziale di studio. Il punto di partenza è rappresentato dal calcolo del potenziale elettrostatico della giunzione complessiva, mediante le equazioni di continuità e di Poisson descritte nel paragrafo 1.5. I principali parametri tipici del materiale da considerare sono costituiti da: coefficiente di diffusione del diamante, cammino libero medio, distanza di svuotamento alla giunzione p-intrinseco, livello di drogaggio e all'allineamento del potenziale chimico del metallo rispetto alla gap del diamante. L'approfondimento del modello teorico consentirebbe di razionalizzare gli andamenti delle bande di energia al variare dei parametri costruttivi, in primis la zona attiva, ovvero lo spessore dello strato intrinseco; permetterebbe inoltre di spiegare il meccanismo di formazione del potenziale di built in e quindi il bias nullo richiesto dal dispositivo. Tutto questo potrebbe consentire il miglioramento del processo costruttivo e lo sviluppo di dispositivi sempre più efficienti.

Da quanto precede è evidente che molto è ancora da fare per giungere ad una descrizione funzionalmente utile della struttura del dispositivo. Tuttavia, nonostante lo sviluppo di un modello teorico sia in una fase ancora embrionale, l'insieme delle misure eseguite e descritte nei paragrafi precedenti permette di considerare il diamante sintetico monocristallino, cresciuto a Tor Vergata, un ottimo materiale per la costruzione di dosimetri per elettroni e fotoni radioterapici.

## CONCLUSIONI

Questo lavoro è stato incentrato sulla caratterizzazione fotoelettrica di film di diamante CVD (Chemical Vapour Deposition). Grazie al team di ricerca costituito dal Dipartimento di Ingegneria Elettronica dell'Università di Tor Vergata, dall'ospedale San Filippo Neri e dal Dipartimento di Ingegneria Elettronica dell'Università di Roma Tre è stato possibile avvicinarsi al traguardo della realizzazione di un innovativo dosimetro per radioterapia in diamante sintetico monocristallino, affidabile, durevole e a basso costo.

Il lavoro svolto ha contribuito a mostrare che le notevoli proprietà elettroniche e fisiche del diamante sintetico, soprattutto monocristallino e in particolar modo la sua robustezza, lo rendono il candidato ideale per la realizzazione di rivelatori adatti ad operare in ambienti ostili come quelli costituiti da radiazioni e particelle ionizzanti. Raggiungere questo risultato non è stato facile. Il lavoro ha avuto inizio quattro anni fa con la caratterizzazione di campioni di diamante policristallino CVD mediante misure di fotoconducibilità in funzione dell'intensità di radiazione incidente nell'ultravioletto profondo, a 193nm e confrontate con misure analoghe con una sorgente di raggi X molli, a 8.06 KeV. I difetti presenti nel materiale sono stati messi in correlazione con le sue le proprietà fotoconduttive nell'ambito dei modelli teorici di Shockley-Read-Hall, sviluppati tra gli anni cinquanta e sessanta. I risultati ottenuti, in linea con quelli della letteratura, hanno evidenziato diversi problemi, tra cui una scarsa riproducibilità nei campioni, ed indicato la necessità di orientarsi su un materiale strutturalmente meno complesso, come il monocristallo. Presso i Laboratori del Dipartimento di Ingegneria Meccanica dell'Università degli Studi di Roma "Tor Vergata" è stato in questi ultimi anni messo a punto un sistema di deposizione CVD che ha permesso di produrre film di diamante monocristallino aventi un elevatissimo livello di purezza e particolarmente adatti alla realizzazione di rivelatori per particelle e radiazioni ionizzanti [Marinelli06], [Garino06]. L'apparato realizzato è costituito sostanzialmente da un reattore CVD a microonde di tipo tubolare, all'interno del quale la deposizione ha luogo su un substrato di diamante di scarsa purezza e qualità elettronica HPHT, per mezzo di un plasma ottenuto applicando potenza a microonde ad una miscela di metano e idrogeno, iniettati nel reattore.

Il lavoro sul monocristallo è stato svolto su otto campioni in *diamante sintetico monocristallino* SCD (Single Crystal Diamond) cresciuti nel laboratorio di Tor Vergata. I rivelatori sono costituiti da una nuova struttura a film sottile del tipo diamante drogato p/ diamante intrinseco/ metallo. La caratterizzazione dosimetrica eseguita nel reparto di radioterapia dell'ospedale San Filippo Neri Roma ha mostrato che i dosimetri SCD non presentano effetti di memoria e hanno una fotorisposta indipendente dal tasso di fotogenerazione [Consorti07], [Ciancaglioni07]; i dispositivi realizzati hanno prestazioni confrontabili e addirittura superiori a quelle di dosimetri commerciali in diamante naturale in termini di ripetibilità, stabilità, affidabilità e linearità della fotorisposta con l'enorme vantaggio offerto da un materiale che può essere cresciuto in laboratorio con le caratteristiche richieste e non faticosamente selezionato come nel caso dei diamanti naturali [Almaviva07], [Almaviva08]. In sintesi, i rivelatori di Tor Vergata presentano le seguenti caratteristiche dosimetriche. Dopo una fase di preirraggiamento con una dose di qualche Gy, che serve per stabilizzare la risposta del dispositivo, vengono osservate fluttuazioni al di sotto dell' 1 % in funzione del tempo di irraggiamento e del rateo di dose, sull'intero intervallo dell'acceleratore CLINAC DHX Varian. L'ottima correlazione lineare della risposta del rivelatore con la dose è stata verificata in un ampio intervallo energetico (0-50 Gy); sia le curve di assorbimento di dose in profondità che la dipendenza dal campo di irraggiamento fino alle dimensioni di  $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$  sono in ottimo accordo con quelle delle camere a ionizzazione usualmente utilizzate in campo clinico; possiamo pertanto considerare, a tutti gli effetti, i nuovi rivelatori in diamante sintetico monocristallino dei veri e propri dosimetri per elettroni e fotoni radioterapici. I notevoli risultati ottenuti in questo lavoro sono frutto della collaborazione e guida di numerosi ricercatori e docenti di diversi istituti, essendo richieste competenze che spaziano dall'elettronica e dalla scienza dei materiali alla fisica sanitaria. La candidata ha contribuito in modo significativo alla nuova linea di ricerca mirata a sviluppare dosimetri in diamante sintetico monocristallino SCD per radioterapia, anche per quanto riguarda l'avviamento di nuovi progetti di ricerca e la collaborazione tra le diverse istituzioni. La proposta all'origine del lavoro sul monocristallo fu presentata infatti nel settembre 2006 al collegio docenti del dottorato di ricerca "Dalle nanostrutture ai sistemi" dell'università di Roma Tre, in occasione della richiesta di proroga di un anno per conseguire il dottorato. L'ipotesi alla base della proposta, ovvero che il diamante sintetico monocristallino avrebbe potuto funzionare bene nella dosimetria dei fasci radioterapici, fu inizialmente accolta con

scetticismo perché in controtendenza rispetto a parte delle convinzioni presenti nella letteratura del settore che “non indicavano nel diamante epitassiale la via per il superamento degli aspetti di più ampia linearità, stabilità e affidabilità della risposta dei dosimetri in diamante, che viene generalmente imposta a quelli per uso clinico”. Il lavoro svolto dalla candidata, insieme al nuovo gruppo di ricerca, sulla costruzione e caratterizzazione dosimetrica di rivelatori in diamante sintetico monocristallino SCD, ha mostrato che l’ipotesi era invece corretta. Infatti, prototipi di dosimetri SCD, con prestazioni superiori a quelle ottenute con dosimetri commerciali in diamante naturale, sono già in fase di realizzazione e di avvio alla commercializzazione.

Inoltre le proprietà dei diamanti SCD hanno suggerito alla candidata di proporre l’utilizzo per applicazioni in vivo e per la realizzazione di dispositivi portatili. Tali applicazioni erano suggerite dalla bassissima tensione di polarizzazione, addirittura nulla, richiesta e dalle piccole dimensioni dei dispositivi, oltre che da tutte le altre caratteristiche già individuate in generale per i dosimetri in diamante (resistenza al danno di radiazione, equivalenza al tessuto umano, mancanza di tossicità, indipendenza dalla temperatura e dall’energia). L’idea di perseguire l’applicazione in vivo dei dosimetri SCD è stata in effetti una fonte di ispirazione per tutta la linea di lavoro; tale intuizione ebbe origine dal confronto dei dati pubblicati in letteratura sui dosimetri in diamante con quelli in silicio [Ciancaglioni Consorti04] ed in particolare con i dosimetri in silicio commerciali di tipo MOSFET utilizzati in vivo nei controlli delle alte dosi di radiazione somministrate nella radioterapia intra-operatoria (IORT) [Consorti05]. Da questo confronto, effettuato insieme alla dott. Rita Consorti, era scaturita l’ipotesi di affiancare, per le misure in vivo, al MOSFET, che è una sorta di dosimetro “usa e getta”, a causa dei danni da radiazione, un dosimetro in diamante monocristallo CVD che al contrario non subisce danni nell’uso (diamonds are forever!).

Aver contribuito allo sviluppo di una applicazione biomedica del diamante CVD costituisce motivo di particolare orgoglio per la candidata. Il materiale ha reso disponibile un dosimetro su cui fare sicuro affidamento, e questo è davvero molto importante in un campo come quello della radioterapia, dove la capacità di misurare con estrema precisione e affidabilità la quantità di radiazione erogata fa una enorme differenza per la salute delle persone sottoposte ai trattamenti.

Sulla base dei promettenti risultati ottenuti nella caratterizzazione del diamante monocristallino CVD, da un lato si sta prefigurando la prossima commercializzazione di

nuovi dispositivi competitivi rispetto ai monocristalli naturali, anche con interessanti potenzialità rivolte al mercato dei dispositivi portatili, dall'altro sono state generate nuove opportunità per progetti di ricerca mirati a studiare in dettaglio i nuovi dispositivi anche per altre applicazioni. Ad esempio nei prossimi tre anni, nell'ambito del progetto dell'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare DIARAD si è proposto di realizzare matrici di rivelatori in diamante monocristallino CVD a lettura simultanea per imaging dosimetrico. Questi rivelatori avrebbero una fondamentale utilità ad esempio nelle tecniche di radioterapia ad intensità modulata, IMRT. Per questo utilizzo è necessario che i dosimetri riescano ad apprezzare in tempi rapidi elevate variazioni spaziali di dose. I lavori effettuati sull'IMRT con diamante sintetico policristallino non riportano risultati molto incoraggianti [De Angelis 07]. Tutti i ben noti punti deboli del policristallo come gli effetti di memoria, che introducono lenti tempi caratteristici in corrispondenza di rapide variazioni della fotorisposta, la scarsa linearità, la dipendenza dal dose rate e la variabilità dei campioni sono messi in maggior rilievo dalle condizioni stringenti imposte dalle tecniche IMRT. Nei prossimi mesi vedremo se, come pensiamo e speriamo, i nuovi dispositivi in diamante monocristallino CVD di Tor Vergata potranno funzionare bene anche per queste applicazioni.

## BIBLIOGRAFIA

### A

[Almaviva07] S. Almaviva, I. Ciancaglioni, R. Consorti, F. de Notaristefani, M. Marinelli, E. Milani, G. Verona, Rinati et al., "Dosimetric characteristic of reliable synthetic single crystal diamonds in photon radiotherapeutic beams", *Diamond and Related Materials*, Berlin, 9-14 september 2007.

[Almaviva08] S. Almaviva, M. Marinelli, E. Milani, G. Prestopino, C. Verona, G. Verona, Rinati, R. Consorti, A. Petrucci, I. Ciancaglioni "Single crystal CVD Diamond dosimeters for application in radiotherapy" *Diamond Workshop Hasselt (Belgium)* 25-27 feb. 2008

-[Angelone02] M. Angelone, "Sviluppo ed applicazione di microsensori di diamante CVD per misure nucleari in ambienti ostili", *Tesi di Dottorato, Univ. Roma "Tor Vergata"* (2002).

-[Angus97] J.C. Angus, "Structure and thermochemistry of diamond" *The Physics of Diamond*, Ed. A. Paoletti, A. Tucciarone, IOS Press (1997) 9-30.

-[Ascarelli03] P. Ascarelli, E. Cappelli, D.M. Trucchi, G. Conte, "CVD diamond dosimetric response evaluated by X-ray absorbers method", *Diamond Relat. Mater.* 12(2003) 691.

### B

-[Bachmann.97] P.K. Bachmann, "Plasma Chemical Vapor Deposition of Diamond Films. *The Physics of Diamond*", Ed. A. Paoletti, A. Tucciarone, IOS Press (1997) 45-71.

-[BalducciUV05] A. Balducci et al., "Extreme UV single crystal diamond photodetectors by chemical vapor deposition", *Appl. Phys. Lett.* 86, 193509 (2005).

-[Balducci05] Balducci et al., "Synthesis and characterization of a single-crystal chemical-vapour-deposition diamond particle detector", *Appl. Phys. Lett.* 86, 213507 (2005).

-[Balestrino92] G. Balestrino, M. Marinelli, A. Tebano, A. Paoletti, G. Luce, I. Pinter, B. Antonini, P. Paroli, "Vuoto", 22 (1992) 5.

-[Balestrino93] G. Balestrino, M. Marinelli, E. Milani, A. Paoletti, I. Pinter, A. Tebano *Appl. Phys. Lett.* 62 (8) (1993) 879.

-[Barthe01] Barthe, "Electronic dosimeters based on solid state detectors", *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 184 (2001) 158-189.

-[Bauer95] C. Bauer et al., "Radiation hardness studies of CVD diamond detectors", *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. A* 367 (1995) 207.

-[Bergonzo98] P. Bergonzo e A. Brambilla, "Semitransparent CVD Diamond detectors for in situ synchrotron radiation beam monitoring", *Diamond and Related Materials* 8 1999 (920-926).

-[Bergonzo03] P. Bergonzo, D. Tromson, C. Mer, "Radiation Detection Devices made from CVD Diamond", *Semiconductor Science and Technology* 18 (2003) S105-S112.

-[Bube92] R. H. Bube, "Photoelectronic Properties of Semiconductors", 1992 Cambridge University Press.

-[Bucciolini05] M. Bucciolini et al., "Diamond dosimetry: Outcomes of the CANDIDO and CONRAD INFN projects", *M. Bucciolini et al NIMS A* 552 (2005) 189-196.

-[Bruzzi 02] Bruzzi, Menichelli, Pini, Bucciolini, Molinar, Fenyvesi, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 298.

-[Bruinsma06] M. Bruinsma, "CVD Diamond in the BaBar Radiation monitoring System", *Nuclear Physics B (Proc. Suppl.)* 150 (2006) 164-167.

## C

-[Cappelli88] M.A. Cappelli, T.G. Owano, "Plasma-Jet Deposition of Diamond. Low Pressure Synthetic Diamond", Ed. B. Dischler, C. Wild Spring (1988) 59.

-[Ciancaglioni04] I. Ciancaglioni, M.C. Rossi, G. Mazzeo, G. Conte, "X ray Diamond 2D Array" *IEEE Conference 2004 Rome*. DOI 10.1109/NSSMIC.2004.1466869.

-[CiancaglioniUV05] I. Ciancaglioni, M.C. Rossi, F. Spaziani, V. Ralchenko, G. Conte, "Diamond microstrip detector for deep UV imaging", *Diamond and Related Materials* 14 (2005) 526-530".

-[CiancaglioniXUV05] I. Ciancaglioni, M. C. Rossi, G. Conte, "UV and X-ray dosimeters based on high quality diamond films", *AISEM Firenze* 15-16 febbraio 2005.

-[Ciancaglioni07] Isabella Ciancaglioni, Rita Consorti, Francesco de Notaristefani, Marco Marinelli, Enrico Milani, Assunta Petrucci, Aldo Tucciarone and Gianluca Verona-Rinati, "Synthetic Single Crystal Diamonds as Radiotherapeutic Dosimeters", *MRS Boston* 26-30 nov. 2007.

-[Consorti02] R. Consorti, A. Petrucci, F. Falbo, A. Soriani, S. Marzi, G. Iaccarino, V. Landoni, M. Benassi, "In vivo dosimetry during IORT with NOVAC7 using MOSFETs", 3th. International meeting of the ISIORT. Aachen 11-14 september 2002.

-[Consorti07] R. Consorti, A. Petrucci, S. Almaviva, M. Marinelli, E. Milani, A. Tucciarone, G. Verona-Rinati, F. de Notaristefani, I. Ciancaglioni, "Caratteristiche dosimetriche di prototipi di rivelatore a diamante sintetico monocristallino SCD (Single Crystal Diamond) in fasci di fotoni di alta energia", *AIFM Lucca* 17-21 settembre 2007.

-[Conte03] G. Conte, M.C. Rossi, S. Salvatori, P. Ascarelli, D. Trucchi, "Grain Boundary transport in X-Ray irradiated polycrystalline diamond", *Journal of Applied Physics* vol 93, n°10, (2003) pp.6078-6083.

-[Conte04] G. Conte, M.C. Rossi, S. Salvatori, P. Ascarelli, D. Trucchi "Thin polycrystalline diamond for low-energy X-ray detection", *J. Appl. Phys.* vol.96 n°11 (2004) pp.6415-6420.

-[Conte05]G.Conte et al.,”Diamond photoconductive structures for X-Ray beams positioning”, Nucl.Instr.Meth.A551(2005) pp.83-87.

## **D**

-[DeAngelis07] C.DeAngelis, M.Casati, M.Bruzzi, S.Onori, M.Bucciolini, “Present limitations of CVD diamond detectors for IMRT applications”, doi:10.1016/j.nima.2007.08.186

-[Derianguin68] B.V. Derianguin, D.V. Fedoseev, V.M. Lukyanovich, B.V. Spitzin, V.A. Ryabov, A. Lavrentyev, J. Crist. Growth 2 (1968) 380.

-[Derianguin73] B.V. Derianguin, D.V. Fedoseev Carbon, 11 (1973) 299.

-[DeSio03] A.De Sio et al.,“Spectral response of large area CVD diamond photoconductors for space applications in the vacuum UV”, Diamond and Related Materials 12 (2003) 1819-1824.

-[Donati97] S. Donati, "Fotorivelatori", Ed. AEI ,Milano(1997).

## **E**

-[ESTRO94] ESTRO Booklet n°1 “Methods for in vivo dosimetry in External Radiotherapy “, 1994. Leuven (Belgium).

-[ESTRO01] ESTRO Booklet n° 5 “ Physics for clinical radiotherapy”, 2001.

## **F**

-[Fidanzio04] A.Fidanzio, L.Azario, P.Viola, P.Ascarelli, E.Cappelli, G.Conte, A.Piermattei, “Photon and electron beam dosimetry with a CVD diamond detector”, Nucl Instr and Meth A 524(2004) 115-123.

-[Fortunato05] Andrea Fortunato,“Allestimento del banco per le misure di fotoconducibilità impulsata”, tesi di laurea triennale in ingegneria elettronica Università Roma Tre A.A. 2004-2005 .

-[Fowler66] J.F.Fowler “Solid state electrical conductivity dosimeters” in :F:H:Attix, W.C.Roesch(Eds.), Radiation Dosimetry, Academy, New York, 1966.

## **G**

-[Gori95] F. Gori, “Elementi di ottica”, Accademia s.r.l., Roma (1995).

-[Gorka06] Gorka, “Influence of electrodes on the photon energy deposition in CVD diamond dosimeters studied with Monte Carlo code PENELOPE”, Phys. Med.Biol.51(2006)3607-3623.

-[Garino06] Garino et al.,”Performances of homoepitaxial single crystal diamond in diagnostic X-Ray dosimetry”, Appl. Phis. Lett. 88,151901(2006).

## **H**

-[Hecht32] K. Hecht, Z. Phys. 77 (1932) 235.

-[Hym94] E. Hyman, K. Tsang, A. Drobot, B. Lane, J. Casey, R. Post  
J. Vac. Sci. Techn. A 12 (1994) 1474.

-[Hoban94] P.W. Hoban, M. Heydarian, W.A. Beckham, A.H. Beddoe, Phys. Med. Biol.  
39 (1994) 1219.

## **I**

-[IAEA00] “Absorbed dose determination in external beam radiotherapy: An international code of practice for dosimetry based on standard absorbed dose to water”, TRS N. 398 IAEA Vienna 2000.

## **J**

-[Jackman95] R.D.McKeag, S.S.M:Chan, R.B.Jackman, “Polycrystalline diamond photoconductive device with high UV-visible discrimination“, Appl.Phys.Lett. 67 (1995) 2117.

-[Jiang93] X. Jiang, C.P. Klages  
Diam. Relat. Mat. 2 (1993) 1112.

## **K**

-[Kagan05] H.Kagan, “Diamond radiation detectors may be forever”,  
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 546 (2005) 222-227.

-[Kagan SCD05] H.Kagan, “Recent advances in diamond detector development”,  
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 541 (2005) 221-227.

-[Kania90] D.R.Kania et al., “Absolute X-ray power measurements with subnanosecond time resolution using type IIa diamond photoconductors”, JAP 68 (1) 90 p.124-130.

-[Kania93] D.R.Kania et al., “Diamond radiation detectors”,  
Diamond and Related Materials, 2 (1993) 1012-1019.

-[Kania95]D.R.Kania, L.P.Pan, “Diamond: electronic properties and applications”,  
Kluwer Academic Publishers, Boston (1995).

-[Kittel86] C.Kittel, “Introduzione alla fisica dello stato solido”, Boringhieri (1971) Torino.

-[Klein93] C.A. Klein, G.F. Cardinale  
Diamond and Related Material 2 (1993) 918.

## **M**

-[Mainwood 00] A. Mainwood, “Recent developments of diamond detectors for particles and UV radiation”, Semicond.Sci.Technol. 15 (2000) R55—R63.

[McKerracher06] C.McKerracher, D.Thwaites “Notes on the construction of solid-state detectors” Radiotherapy and Oncology 79 (2006) 348-351.

-[Manfredotti05] Manfredotti, "CVD diamond detectors for nuclear and dosimetric applications", *Diamond and Related Materials* 14 (2005) 531-540.

-[Marinelli04] Marinelli, Milani, Morgada, Pucella, Rodriguez, Tucciarone, Verona-Rinati, Angelone, Pillon, "Separate measurements of electron and hole mean drift distance in CVD diamond" *Diamond and Related Materials* 13 (2004) 929-933.

-[Marinelli06] M. Marinelli et al., "High performance LiF-diamond thermal neutron detectors", *APL* 89, 143509 (2006) DOI: 10.1063/1.2356993

-[Matsumoto.82] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, N. Seneka.

-[Mazzeo04] G. Mazzeo, S. Salvatori, M.C. Rossi, G. Conte, M.C. Castex, "Deep UV pulsed laser monitoring by CVD diamond sensors", *Sensors & Actuators/A113* 277-281, 2004.

[Mazzeo04bis] G. Mazzeo, S. Salvatori, V. Ralchenko and G. Conte "Design and Test of Deep-UV Position Sensitive Detectors", *Sensors* 2004, Proc. Of IEEE, vol.3 pp.1554-1557

[Mazzeo05] G. Mazzeo, G. Prestopino, S. Salvatori, G. Conte, "Metal-Diamond-Metal Planar structures for off-angle UV Beam Positioning with High Lateral Resolution"-*Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 123-124(2005), pp.199-203

-[Murphy07] H. Murphy, N. Perkins, K.J. Oliver, G.A. Scarsbrook, "Practical application of CVD diamond detectors", *Diamond and Related Materials*, Berlin, 9-14 september 2007.

## **N**

-[Nebel03] C.E. Nebel et al., "Semiconductor Science and Technology", 18 (2003) S 1-11.

-[Nesladek07] Nesladek et al., "Charge transport in high mobility single crystal CVD diamond" *Diamond and Related Materials*, Berlin 9-14, september 2007.

## **O**

-[Olson93] J.R. Olson, R.O. Pohl, J.W. Vandersande, A. Zoltan, T.R. Antony, W.F. Banholzer  
*Phys. Rev. B* 47 (1993) 14850.

## **P**

-[Pace03] E. Pace A. De Sio, "Diamond detectors for space applications", *NIM A* 514(2003) 93-99.

-[Pacelli05] Fabio Pacelli, "Realizzazione e prestazioni di rivelatori per raggi X di bassa energia in diamante CVD", tesi di laurea in ingegneria elettronica, università Roma Tre A.A. 2004-2005.

-[Plano95] L.S. Plano, "Diamond: electronic properties and applications", L.S. Pan e D.R. Kania ed., Kluwer Academic Publishers (1995), Norwell (Massachusetts, U.S.A.).

-[PTW] PTW-Freiburg GMBH, Lorracher Str. 7, 79115 Freiburg, Germany.

-[Pankove94] J.I. Pankove, C.H. Qiu, "Optical properties and optoelectronic application of diamond" *Synthetic Diamond*, Ed. K.E. Spear and J. P. Dismukes, Wiley and Son Publ. (1994).

## **R**

-[Ramo39] S. Ramo, *Proc. of the I.R.E.* 27 (1939) 584.

-[Ramkumar01] S.Ramkumar, C.M. Buttar, J. Conway, A.J.Whitehead, R.S.Sussman, G. Hill, S.Walker, "An assessment of radiotherapy dosimeters based on CVD grown diamond", *Nucl.Instr.and Meth. A* 460 (2001) 401-411.

-[Ramani97] Ramani R., et.al., "Clinical dosimetry using MOSFETs", *Int J Radiat Oncol Biol Phys* 1997 Mar:37(4), 959-964.

-[RD42 99] The RD42 Collaboration, "Review of the development of diamond radiation sensors", *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research A* 434 (1999) 131-145 .

-[RD42 pixel99] W.Adam et al.,the RD42 Collaboration, "The first bump-bonded pixel detectors on CVD diamond", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 436 (1999) 326-335.

## **S**

-[Salvatori98]S.Salvatori,M.C.Rossi,F.Galluzzi,E.Pace,P.Ascarelli,M.Marinelli, F.Galluzzi,"Performance of diamond-based photoconductive devices in the UV range" *Diamond and Related Materials* 7 (1998) 811-816.

-[Soubra94] Soubra M., Cygler J., MacKay G., "Evaluation of a dual bias metal oxide-silicon semiconductor field effect transistor detector as radiation dosimeter", *Med. Phys.* 21 (4), April 1994.

-[Stoneham90] A.M. Stoneham, "Recent development in the theory of diamond The properties of diamond", Ed. J.E: Field, Accademic Press (1990) 185.

[Saito05] T.Saito et al. "Fabrication of diamond MISFET with micron-sized gate length on boron-doped (111) surface" *Diamond and Relates Materials* 14 (2005) 2043-2046.

-[Sze98] S.M.Sze, "Dispositivi a semiconduttore: comportamento fisico e tecnologia", Ed. Hoepli (1998), Milano (Italia).

## **T**

-[Tapper00] R J. Tapper, "Diamond detectors in particle physics" , *Rep. Prog. Phys.* 63 (2000) 1273-1316.

-[Taher94] I. Taher, M. Aslam, M.A. Tamor, T.J. Potter, R.C. Elder *Sensors and Actuators A* 45 (1994) 45.

-[Tuvé03] C. Tuvé, V. Bellini, R. Potenza, C. Sutura, G. Pucella, M. Marinelli, E. Milani, A. Paoletti, A. Tucciarone, G. Verona Rinati, *Diam. and Relat. Mater.* 12 (2003) 499.

## **V**

-[Verona99] G. Verona Rinati, “Applicazioni del diamante sintetico nella tecnologia dei Microsistemi”, Tesi di Dottorato, Università di Roma “Tor Vergata” (1999).

## **W**

-[Wang97] W.L. Wang, X. Jiang, K. Taube, C.P. Klages  
*J. Appl. Phys.* 82 (2) (1997) 729.

-[Weldake90] R.J. Weldake, “Technology of Diamond Growth  
The properties of Diamond”, Ed. J.E. Field, Academic Press (1990) 501.

-[Werner98] M. Werner, R. Locher, “Growth and application of undoped and doped diamond films”, *Rep. Prog. Phys.* 61 (1998) 1665.

-[Whitehead01] A.J. Whitehead et al., “CVD Diamond for medical dosimetry applications”, *NIM A* 460 (2001) 20-26.

-[Wolsen88] C.A. Wolsen, Z. Sitar, R.F. Davis, “Combustion Flame Deposition of Diamond”, *Low Pressure Synthetic Diamond*, Ed. B. Dischler, C. Wild Spring (1988) 41.

## **Z**

-[Zhao94] Zhao, “Characterization of the Electrical Properties of Polycrystalline Diamond Films”, The Ohio State University (1994).

## **RINGRAZIAMENTI**

Il lavoro di questa tesi è stato svolto con la collaborazione di diversi istituti di ricerca: l'U.O. di Fisica Sanitaria A.C.O. dell'ospedale S. Filippo Neri di Roma, il Dipartimento di Ingegneria Meccanica dell'università di Roma Tor Vergata e i Dipartimenti di Fisica ed Ingegneria Elettronica di Roma Tre. Il lavoro ha origine dalla passione per le applicazioni biomediche della fisica, che condivido con la mia più cara amica e collaboratrice Rita Consorti, dirigente fisico dell'ospedale S. Filippo Neri. Con lei condivido buona parte della mia attività di ricerca e siamo l'una per l'altra fonte di ispirazione di idee nuove e progetti, che cerchiamo tra tenacia e "disperazione" di portare avanti nel nostro limitato tempo libero da impegni familiari e lavorativi. Già nel maggio del 2004 avevamo cominciato a lavorare insieme al nostro obiettivo di sempre, applicare la fisica ai problemi della medicina e nello specifico, confrontare i dosimetri clinici per radioterapia esistenti con nuovi dispositivi. Tutta la mia gratitudine va alle eccezionali persone che hanno saputo creare i nuovi dispositivi in diamante monocristallino, il dott. Gianluca Verona Rinati e il prof. Marco Marinelli, che mi stanno dando la possibilità di continuare a realizzare una bellissima esperienza di lavoro. Le parole chiave che caratterizzano l'interazione con loro sono: affidabilità, competenza, correttezza, disponibilità, generosità, unite a notevoli capacità organizzative e umane tra cui un divertente umorismo che ha rallegrato le lunghe giornate di misure. Ho imparato molto da loro non solo di fisica, ma anche di gestione ottimale di rapporti interpersonali di lavoro. Un grazie ancora a tutte le persone del gruppo di Tor Vergata: al prof. Enrico Milani per le ottime deduzioni ed interpretazioni teoriche dei dati e per i preziosi suggerimenti relativi alle tappe per raggiungere la conclusione dell'iter formativo, all'egregio prof. Tucciarone e ai cari simpatici e bravi dottorandi Giuseppe, Salvatore e Claudio con l'augurio della brillante carriera che si meritano.

Un altro grazie di cuore è per il prof. Francesco de Notaristefani per aver creduto in noi ed averci guidato, sostenuto e incoraggiato ad intraprendere una strada nuova, anche in controtendenza rispetto ad una parte della letteratura sui rivelatori in diamante. Ammiriamo molto il suo brillante intuito scientifico e condividiamo le linee di pensiero che emergono dalle sue interessanti e coinvolgenti lezioni e discussioni, come ad esempio il far guidare la ricerca dall'end user del suo prodotto, finalizzandola alla soluzione di problemi importanti per le persone.

Mille grazie al carissimo prof. Roberto Raimondi, alla profondità e chiarezza dei suoi insegnamenti, alla sua gentilezza, precisione e disponibilità; grazie per essermi stato vicino nei momenti difficili del mio percorso formativo da vero amico e maestro insieme al carissimo prof. Massimo Santarsiero, altra persona eccezionale sia dal punto di vista umano che professionale. Un ringraziamento speciale va al chiarissimo prof. Franco Gori; anch'io, come credo chiunque abbia avuto l'onore di conversare con lui, sono rimasta colpita dalla sua capacità di comprendere immediatamente le situazioni e di indirizzare alle scelte migliori.

Un caro ringraziamento va poi alla dott. Assunta Petrucci, collaboratrice di Rita all'ospedale San Filippo, per averci accordato fin dall'inizio una grande fiducia e per esserci sempre stata vicina, con la sua notevole esperienza nel campo dosimetrico, per la soluzione di tutti i problemi che si sono via via presentati in questo primo anno di lavoro insieme. Un grazie anche a Stefano Barile e a Francesco Ortensi del personale tecnico del reparto di radioterapia del san Filippo per la costante disponibilità e capacità nell'assisterci durante le sedute di misura.

Un sentito ringraziamento è per il prof. Valentino Cancelli per le sue ottime lezioni, per i materiali didattici e i suggerimenti sull'elettronica così generosamente elargiti.

Un caro ringraziamento va a tutte le persone conosciute in questi anni a RomaTre che ho sentito in sintonia e vicine anche nei momenti più difficili, a Paola e Mauro, a Barbara, Laura e Lucia, ad Andrea ed Alessia, a Carla ed Alessandro; grazie anche agli illustri prof. Roberto Pani e Decio Levi dei quali ammiro gli interessantissimi lavori di ricerca.

Un affettuoso grazie è per tutti i miei alunni del liceo "Lucrezio Caro" dei quali seguo meglio l'apprendimento, da quando, a mia volta studente di dottorato, ho assunto questo doppio ruolo docente-discente.

Infine il ringraziamento più importante è per la mia famiglia che mi è sempre molto vicina, anche quando il mio studio sottrae loro un po' di tempo e mi viene posta l'usuale domanda "Quando finirà questo dottorato!".

La mia gratitudine è poi sempre rivolta al più caro e più grande dei maestri che abbia mai conosciuto, il prof. Fabrizio Galluzzi, alla cui memoria è dedicato il laboratorio di cui è attualmente responsabile il prof. Conte. A lui questo lavoro è dedicato perché i suoi insegnamenti ed il ricordo della sua amicizia continuano ad essere per me un importante punto di riferimento. Il laboratorio del prof. Conte con tutti gli studenti che lo hanno frequentato insieme a me per tre anni ha costituito una importante occasione di crescita

formativa, essendo all'interno di esso ancora presenti le linee di ricerca delineate da Fabrizio. Il laboratorio è anche ricco di moltissime strumentazioni, a volte anche costituite da "materiale povero" o di scarto, che però viene ingegnosamente riutilizzato in numerose misure ed esperimenti con una ottima valenza didattica. Ringrazio il prof. Conte per l'enorme fiducia riposta nella mia persona, perché il superamento dei numerosi ostacoli interposti lungo il mio percorso formativo, mi ha permesso di raggiungere, con il prezioso aiuto di tutte le persone qui citate, risultati davvero insperati.

I quattro anni del mio dottorato di ricerca sono trascorsi in concomitanza con la costruzione della terza corsia nella zona nord del raccordo. Quando frequentavo Romatre avevo a che fare con le interminabili file tra la Cassia e la Roma-Fiumicino; lo scorso anno recandomi a Tor Vergata, dovevo affrontare il ponte sulla Flaminia; finalmente quest'anno il grande raccordo anulare, che circonda la capitale, è molto più scorrevole e ci permette di viaggiare più facilmente verso una linea di lavoro avviata e promettente.