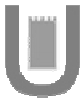


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI ROMA "TOR VERGATA"

FACOLTA' DI INGEGNERIA

DOTTORATO DI RICERCA IN
INGEGNERIA DEI MICROSISTEMI

XXI Ciclo

Microrivelatori di neutroni in diamante monocristallino CVD

Giuseppe Prestopino

A.A. 2008/2009

Docente Guida/Tutor: Prof. Aldo Tucciarone

Coordinatore: Prof. Aldo Tucciarone

Indice

Introduzione IV

Capitolo 1 I microsistemi 1

1.1. I microsistemi 1

1.1.1. Definizione di microsistema 3

1.1.2. Settori di applicazione e tipologie di microsistemi 5

1.1.3. Il mercato dei microsistemi 10

1.2. Le tecnologie per la fabbricazione dei microsistemi 12

1.2.1. Tecniche di microlavorazione superficiale 14

1.2.2. Tecniche di microlavorazione di volume 14

1.2.3. Laser micromachining 16

1.2.4. Nonsilicon microfabrication 17

Bibliografia 19

Capitolo 2 Rivelatori di neutroni 21

2.1. Sorgenti di neutroni 21

2.1.1. Unità di misura e definizioni 22

2.1.2. Fissione spontanea 26

2.1.3. Neutroni da reazioni (α,n) 26

2.1.4. Sorgenti di fotoneutroni 28

2.1.5. Neutroni da reazioni con particelle cariche accelerate 29

2.2. Interazione neutrone - materia 30

2.2.1. Interazioni dei neutroni lenti 31

2.2.2. Interazioni dei neutroni veloci 32

2.3. Rivelatori standard di neutroni lenti 32

2.3.1. Rivelatori a gas 34

2.3.2. Scintillatori per neutroni termici 38

2.4. Rivelatori standard di neutroni veloci 39

2.4.1. Contatori basati sulla moderazione dei neutroni veloci 41

2.4.2. Rivelatori basati sulle reazioni nucleari indotte 41

2.4.3. Rivelatori basati sullo scattering elastico 43

2.5. Rivelatori convenzionali a semiconduttore 44
2.5.1. "Thin-film-coated" detectors 46
2.5.2. "Bulk" detectors 47
Bibliografia 49

Capitolo 3 Sintesi e caratterizzazione di film di diamante monocristallino 51
3.1. Il diamante 51
3.1.1. Proprietà generali 52
3.1.2. Diamante naturale e diamante sintetico 53
3.1.3. Tecniche di sintesi 55
3.2. Crescita dei film di diamante monocristallino 58
3.2.1. CVD omoepitassiale su substrati di diamante HPHT 59
3.2.2. Reattori MW-PECVD 63
3.2.3. Monitoraggio "in situ" dei film in crescita 65
3.2.4. Condizionamento e invecchiamento del tubo di quarzo 71
3.3. Caratterizzazione di base dei film cresciuti 72
3.3.1. Indagine morfologica attraverso microscopia SEM 72
3.3.2. Catodoluminescenza 73
3.3.3. Diffrazione RX e spettroscopia Raman 74
3.3.4. Misure di conducibilità in temperatura dei film drogati con boro 75
3.4. Studio dei difetti nei film di diamante intrinseco 78
3.4.1. Setup sperimentale 79
3.4.2. Analisi del segnale di output: trapping – detrapping dei portatori 80
3.4.3. Misure in temperatura: energia di attivazione delle "shallow traps" 83
Bibliografia 86

Capitolo 4 Rivelatori di particelle M/SCD-i/SCD-p 90
4.1. Realizzazione dei rivelatori basati su film CVD−SCD 90
4.1.1. Struttura multistrato M/SCD-i/S CD-p 91
4.1.2. Rivelatori sandwich M/SCD-i/SCD-p vs soluzioni standard 94
4.2. Caratterizzazione spettroscopica 95
4.2.1. Efficienza e risoluzione sotto irraggiamento con particelle α 96
4.2.2. Riproducibilità 101
4.2.3. Stabilità della risposta 104
4.3. Distribuzione 1D della CCE: misure VIM 106
4.3.1. Modello elettrico semplificato 106
4.3.2. Misure VIM: risultati sperimentali e discussione 108

Bibliografia 112

Capitolo 5 Rivelazione di neutroni termici e veloci 114

5.1. Rivelatori ^{6}LiF – M/SCD-i/SCD-p: principio di funzionamento 114

5.1.1. Processo di fabbricazione 115

5.1.2. Rivelazione simultanea di neutroni termici e veloci 116

5.1.3. Ruolo dei parametri realizzativi: simulazioni Monte-Carlo 118

5.2. Caratterizzazione preliminare presso FNG 123

5.2.1. Setup sperimentale 123

5.2.2. Spettri PHA 124

5.2.3. Test di "radiation hardness" 126

5.3. Rivelazione di neutroni presso i reattori nucleari TRIGA e JET 127

5.3.1. Test dei rivelatori al reattore a fissione nucleare "TRIGA" 128

5.3.2. Diagnostica dei neutroni presso il reattore a fusione nucleare JET 130

Bibliografia 134

Conclusioni 136

Introduzione

Il crescente sviluppo della tecnologia nei più diversi settori applicativi ha dato un impulso sempre maggiore all'utilizzo di dispositivi sempre più complessi, miniaturizzati su scala micrometrica, tali da integrare nel singolo dispositivo-sistema una molteplicità di funzioni in grado di attuare un'articolata interazione tra il mondo esterno e il sistema stesso. Si è andato allora diffondendo il concetto di "microsistema" (MS) a indicare, quindi, dispositivi microscopici progettati, assemblati e utilizzati per interagire e produrre alterazioni in un particolare ambiente di ridotte dimensioni, consentendo così di ottenere una maggiore affidabilità di funzionamento, un basso consumo energetico, dimensioni e peso ridotti e, in proiezione futura, bassi costi di produzione. I campi di applicazione dove si va ormai affermando un uso dei microsistemi sempre più massiccio sono, in particolare, l'autronica, l'automazione industriale, l'elettronica di consumo e la biomedicina. Dal punto di vista tecnologico, i microsistemi non sono altro che la coniugazione della micro- e della nano-elettronica dei circuiti integrati (CI) con tecnologie non-elettroniche in modo da ottenere dispositivi in grado di incorporare in un singolo chip, ovvero in un più complesso sistema multi-chip, funzioni, oltre che elettroniche, anche di tipo meccanico, ottico, magnetico, chimico e biologico, risultanti in capacità funzionali sensoriali, di elaborazione dati, di auto -calibrazione e di attuazione di controlli automatici e/o remoti. Le tecnologie e i materiali di base impiegati oggi per la realizzazione dei MS sono quelli ormai consolidati derivanti dalla microelettronica dei circuiti integrati e dalla microlavorazione chimica del silicio e del suo ossido. Tuttavia, l'utilizzo dei microsistemi per applicazioni innovative in cui siano richieste prestazioni elevate in ambienti ostili e in condizioni operative critiche, come ad esempio in presenza di agenti corrosivi, di alte temperature, di forti stress meccanici e di intensi livelli di radiazioni fotoniche e particellari, ha reso necessaria l'introduzione di nuovi materiali dotati di proprietà chimico-fisiche che rispondano meglio alle particolari specifiche di funzionamento richieste in tali settori applicativi. Tra questi, è il diamante e, in particolare, il diamante sintetico a singolo cristallo (SCD, "Single Crystal Diamond") prodotto per deposizione chimica da fase vapore (CVD, "Chemical Vapor Deposition"), il materiale verso il quale, ormai da decenni, è sempre più forte l'interesse del mondo

scientifico e tecnologico e sempre più ampia e approfondita la mole dei relativi studi teorico-applicativi. Grazie alle sue eccellenti qualità meccaniche, ottiche, termiche ed elettroniche e, in particolare, all'alto gap di energia tra la banda di valenza e quella di conduzione (5.5 eV del diamante contro gli 1.12 eV del Si), alla conseguente bassa rumorosità in presenza sia di temperature elevate che di radiazione visibile ("visible blindness"), all'alto punto di fusione, alla bassa reattività chimica, all'estrema resistenza alla radiazione ("radiation hardness"), il diamante sembra essere, da un lato, il candidato ideale a operare in ambienti ostili e, dall'altro, il materiale più adatto a sostituire efficacemente il silicio per la realizzazione di microsistemi operanti in tali contesti. Entrando nello specifico del presente lavoro di tesi, dedicato alla realizzazione di microrivelatori di neutroni termici e veloci in diamante monocristallino CVD, il crescente interesse verso le applicazioni nucleari nel campo della produzione di energia elettrica, con la costruzione di reattori a fissione nucleare di nuova generazione e degli impianti a fusione termonucleare JET e ITER, e in quello della medicina nucleare per la diagnostica e la cura dei tumori (BNCT, "Boron Neutron Capture Therapy", e FNT, "Fast Neutron Therapy") ha attivato nuove linee di ricerca per le possibili applicazioni del diamante, rivolte alla progettazione, allo studio e alla realizzazione di sistemi di controllo, diagnostica e dosimetria neutronica adatti a operare in condizioni critiche di irraggiamento pesante e prodotti non solo su scala macroscopica, ma anche con geometrie sempre più compatte, innescando così quei processi di miniaturizzazione che porteranno presto, anche in questi settori, all'introduzione di veri e propri microsistemi. Le attività condotte durante il periodo del Dottorato di Ricerca presso i Laboratori del Dipartimento di Ingegneria Meccanica dell'Università degli Studi di Roma "Tor Vergata" sono state incentrate nella produzione e nella caratterizzazione di film CVD di diamante sintetico monocristallino, nella realizzazione e nello studio di rivelatori di particelle basati sui film di SCD cresciuti e nel test di tali dispositivi per la diagnostica di neutroni termici e veloci in impianti a fusione e a fissione nucleare. Tutto ciò, proprio nell'ottica di una futura integrazione di tali microrivelatori di neutroni in microsistemi più complessi e dotati di funzionalità sensoriali e di attuazione più articolate. Per quanto riguarda, più precisamente, il modo in cui è strutturato questo lavoro di tesi, esso è costituito da cinque capitoli. I primi due hanno un carattere essenzialmente introduttivo. In particolare, il primo tratta della tecnologia dei microsistemi in termini generali, passando da alcuni cenni alla storia dei microsistemi e alle relative tendenze di mercato, a una rassegna qualitativa delle principali tecnologie di

lavorazione dei materiali, specifiche del mondo dei MS e distinte da quelle dei CI, derivanti dalla necessità di integrare la tradizionale tecnologia dell'elettronica dei circuiti integrati con l'implementazione di funzionalità non-elettroniche e con la creazione di microstrutture tridimensionali. Nel secondo capitolo, invece, vengono introdotti i concetti generali della rivelazione e della spettroscopia neutronica, accennando sinteticamente alle sorgenti di neutroni e ai meccanismi fisici alla base dell'interazione neutrone-materia e prendendo poi in esame i principali rivelatori tradizionali di neutroni lenti e veloci, discutendone i principi di funzionamento e i metodi di rivelazione. Con il terzo capitolo si entra nello specifico delle attività sperimentali condotte durante il periodo di Dottorato, andando a considerare la produzione dei film di diamante monocristallino intrinseci e drogati con boro utilizzati per la realizzazione dei rivelatori di particelle discussi nei successivi capitoli 4 e 5. Dopo una breve panoramica sulle proprietà generali del diamante e sui principali metodi di sintesi, vengono descritti in dettaglio i processi chimico-fisici alla base della deposizione omoepitassiale dei film di diamante per MW-PECVD ("Microwave Plasma Enhanced CVD"), gli apparati di deposizione utilizzati, la loro ottimizzazione, il controllo in tempo reale del processo di crescita e i metodi di caratterizzazione elettrica, spettroscopica, tramite tecniche di catodo- e foto- luminescenza e di diffrattometria RX utilizzati per studiare la qualità e le proprietà dei materiali sintetizzati. Infine, particolare attenzione è rivolta alla discussione, dal punto di vista sia teorico che sperimentale, di un metodo basato sullo studio della risposta in temperatura a radiazione laser UV impulsata per l'individuazione dell'energia dei difetti poco profondi ("shallow traps"), responsabili dei fenomeni di trapping-detrapping dei portatori di carica, che condizionano la risposta temporale dei rivelatori realizzati. Una volta descritti i processi di sintesi dei film di SCD intrinseci e drogati con boro e le metodologie per caratterizzarne proprietà elettriche, qualità e difetti, nel quarto capitolo si esamina in dettaglio la struttura-tipo dei rivelatori di neutroni realizzati, ovvero il sistema multilayer M/SCD-i/SCD-p. Più precisamente, se ne studiano approfonditamente le proprietà spettroscopiche, attraverso test di irraggiamento con particelle α da 5.5 MeV prodotte da una sorgente ^{241}Am, esaminando l'ottima riproducibilità del processo di fabbricazione e le eccellenti prestazioni dei rivelatori in termini di efficienza di raccolta di carica (CCE, "Charge Collection Efficiency") (~100 %), di risoluzione energetica (‹2 %) e di stabilità della risposta. Infine, grazie all'elaborazione di un modello elettrico semplificato del sistema Metallo/SCD-intrinseco, sono state stimate la distribuzione della CCE lungo la coordinata di spessore del film SCD-i e la

concentrazione di difetti elettricamente attivi all'interno del materiale. Nel quinto e ultimo capitolo viene descritto in dettaglio il processo di rivelazione simultanea dei neutroni lenti e di quelli veloci, grazie alla combinazione del sistema M/SCD-i/SCD-p trattato nel precedente capitolo 4 con un materiale convertitore che, nel caso specifico dei detectors realizzati, è uno strato di ^{6}LiF arricchito al 95 %. Il ruolo dei parametri realizzativi e, in particolare, dello spessore del film SCD-i e di quello del layer convertitore nella rivelazione dei neutroni veloci e termici, rispettivamente, è stato analizzato ricorrendo a due distinte simulazioni Monte-Carlo, i cui risultati sono confrontati direttamente con i dati sperimentali. Parte integrante del capitolo è l'esposizione dei risultati sperimentali ottenuti in fase di caratterizzazione preliminare dei rivelatori ^{6}LiF - M/SCD-i/SCD-p presso il generatore di neutroni FNG ("Frascati Neutron Generator") e di quelli ottenuti nell'ambito della diagnostica dei neutroni nei reattori a fissione e a fusione nucleare TRIGA e JET, rispettivamente. Tali risultati hanno dimostrato chiaramente la capacità dei detectors realizzati di poter operare stabilmente, senza alcuna degradazione delle prestazioni spettroscopiche, e in modo riproducibile, per la diagnostica neutronica anche in impianti nucleari di grandi dimensioni e in presenza di alti flussi di radiazione. In proiezione futura, quindi, il diamante può essere considerato il materiale ideale per la realizzazione di sensori in microsistemi più complessi, resistenti alla radiazione e operanti in modo efficace anche in condizioni operative ostili.

1

I microsistemi

Lo sviluppo della tecnologia nei più svariati campi di applicazione ha fatto sì che si sviluppasse negli ultimi decenni un crescente interesse verso dispositivi complessi miniaturizzati su scala micrometrica, capaci di integrare in un singolo dispositivo-sistema una molteplicità di funzioni tali da rendere possibile un'articolata interazione tra il mondo esterno e il sistema stesso. Si è andato così diffondendo il concetto di "microsistema", ovvero di "tecnologia dei microsistemi", a indicare dispositivi microscopici progettati, assemblati e utilizzati per interagire e produrre modificazioni in un particolare ambiente di ridotte dimensioni: in un microsistema (MS) uno stimolo di tipo meccanico, elettrico o chimico può essere utilizzato per generare una risposta meccanica, elettrica o chimica. L'utilizzo dei microsistemi offre una serie di vantaggi molto interessanti da un punto di vista applicativo: maggiore funzionalità e affidabilità, basso consumo energetico, dimensione e peso contenuti, bassi costi e grande flessibilità nella progettazione e nella produzione. Tuttavia, la produzione di massa è per il momento circoscritta a un numero limitato di settori, fra i quali i più significativi risultano l'autronica, l'automazione industriale, l'elettronica di consumo e delle comunicazioni mobili e la biomedicina. La tecnologia dei microsistemi nasce come immediato risultato dell'evoluzione delle tecnologie micro- e nano- elettroniche e di lavorazione chimica dei materiali metallici, isolanti e semiconduttori dando luogo a dispositivi in grado di incorporare funzioni di tipo meccanico, ottico, elettronico, magnetico, chimico e biologico, che possono comprendere capacità funzionali sensoriali, di elaborazione dati, di auto calibrazione e di attuazione ed essere realizzati in forma di singolo chip o multichips. Le tecnologie e i materiali impiegati oggi per la realizzazione dei MS sono praticamente quelle derivanti dallo sviluppo della microelettronica del silicio, del suo ossido e dei circuiti integrati (CI), con l'aggiunta della tecnologia della lavorazione chimica (micromachining) del silicio e di altri materiali. Vengono pertanto estesamente utilizzati i processi litografici impiegati nella fabbricazione dei CI, le tecniche di deposizione del silicio e del polisilicio, di evaporazione termica e di sputtering di materiali metallici e semiconduttori, le varie tecniche di deposizione da fase vapore (CVD) e di etching chimico e/o fisico anche assistite da fotoni e, sempre più importanti, nuove tecniche di packaging. Accanto a queste consolidate tecnologie della produzione microelettronica se ne affiancano altre, specifiche dei microsistemi, derivanti dalla necessità di integrare anche funzionalità non-elettroniche e microstrutture 3D, ottenendo così MS perfettamente integrabili con gli stessi circuiti integrati.

1.1. I microsistemi

La nascita dei microsistemi risale agli anni '50, insieme alla scoperta dei semiconduttori presso i Bell Laboratories: molti considerano la loro pubblicazione del 1954 sull'effetto

piezoresistivo nel silicio e nel germanio [1] la vera e propria data di nascita della tecnologia dei microsistemi e la precondizione per l'applicazione dei semiconduttori e dei metodi di produzione microelettronica a campi di impiego non-elettronici. Nella Tabella1.1 sono riportate le pietre miliari dello sviluppo della tecnologia dei microsistemi [2].

Year	Event
1939	pn-junctions in semiconductors (W. Schottky).
23-12-1947	Invention of the transistor (J. Bardeen, W.H. Brattain, W. Shockley; Bell Telephone Laboratories, Nobel Prize 1948).
1953	Discovery of the piezoresistive effect in semiconductors (C.S. Smith; Case Institute of Technology and Bell Telephone Laboratories, respectively).
1957	First commercial planar transistor (Fairchild Semiconductor).
1958	Production of the first integrated semiconductor circuit (J.S. Kilby; Texas Instruments, Nobel prize 2000).
1959	First planar silicon circuit (R. Noyce; Fairchild Semiconductor).
1962	Silicon wafer with integrated piezoresistors as deformation bodies (O.N. Tufte, P.W. Chapman, D. Long).
1965	Surface micromachining: resonant acceleration sensitive field effect transistor (H.C. Nathanson, R.A. Wickstrom; Westinghouse).
1967	Anisotropic deep etching in silicon (H.A. Waggener and his team; R.M. Finne, D.L. Klein).
1968	Development of anodic bonding (D.I. Pomerantz).
1973	Integration of silicon pressure sensors with bipolar signal processing electronics (Integrated Transducers).
1974	First mass production of pressure sensors (National Semiconductor).
1977	First silicon piezoresistive acceleration sensor (L.M. Roylance, J.B. Angell; Stanford University).
1979	Microsystem on a silicon wafer: gas chromatograph for air analysis (S.C. Terry, J.H. Jerman, J.B. Angell).
1983	Pressure sensors with digital sensor signal processor (Honeywell).
1985	Development of the LIGA technology (W. Ehrfeld and his team).
1986	Development of silicon direct bonding (M. Shimbo and his team).
1988	Commercial application of silicon direct bonding: 1000 pressure sensors on one 100 mm Si wafer (NovaSensor).
1988	Freely movable micromechanical structures (R.S. Muller as well as W.S.N. Trimmer and their teams).
1991	Market volume of micropressure sensors exceeds 1 billion US$.
1992	Near-surface micromachining: SCREAM process (N.C. MacDonald; Cornell University, Ithaca).
1993	Projection display: 768 × 576 mirror array (Texas Instruments).
1994	First commercial acceleration sensor in surface micromachining (Analog Devices).

Tabella1.1. Pietre miliari (selezione) dello sviluppo della tecnologia dei microsistemi.

Il termine "tecnologia dei microsistemi" indica oggi un insieme molto ampio di soluzioni tecnologiche finalizzate alla miniaturizzazione di sistemi e componenti, andando

a coniugare concettualmente le applicazioni e le specificità della microelettronica al dominio della miniaturizzazione non-elettronica contraddistinto da termini quali "micromachining", "micromechanics", "microfluidics", "microoptics", "microchemical", "microthermal", "micromagnetic" etc.

Diversi acronimi sono stati formulati per indicare il campo della tecnologia dei microsistemi. Accanto al termine *microsystems technology* (MST), esistono i termini *micromachines*, popolare in Asia, e soprattutto *micro-electromechanical systems* (MEMS). Quest'ultimo, sebbene indichi letteralmente un campo applicativo più ristretto di quello proprio dei microsistemi, è usato quasi universalmente per far riferimento all'intero insieme della tecnologia dei MS, indicando pertanto tutti i dispositivi prodotti per micro - fabbricazione ad eccezione dei circuiti integrati. Sostanzialmente, quindi, microsistemi e MEMS possono considerarsi sinonimi [3].

1.1.1. Definizione di microsistema

La tecnologia dei microsistemi consiste nella progettazione, nella fabbricazione e nell'applicazione di sistemi tecnologici miniaturizzati i cui elementi e componenti hanno un'estensione tipica di ordine micro- e nano- metrico. Un microsistema può essere innanzitutto definito attraverso la semantica dei due termini che costituiscono la parola stessa, ovvero "micro" e "sistema":

▪ i componenti o gli elementi dei microsistemi hanno una dimensione tipica nel range submillimetrico e tali dimensioni dipendono dalle funzionalità dei componenti o degli elementi stessi. In generale, comunque, le dimensioni tipiche sono dell'ordine micro- e nano- metrico (Fig.1.1) e possono essere ottenute attraverso l'uso o l'adattamento dei metodi di produzione tipici della tecnologia dei semiconduttori ovvero mediante processi di fabbricazione specifici, disegnati ad hoc, e comunque affini alla microelettronica;

▪ un microsistema consiste di una molteplicità di componenti che, a loro volta, sono composti da elementi funzionali e strutturali. Tutti i componenti del sistema hanno una specifica funzione, come ad esempio funzione di sensore, attuatore, trasduttore, memoria/ immagazzinamento dati o elaborazione, e possono anche essere, per costruzione, entità autonome (ad esempio un circuito integrato). Solo se i vari componenti interagiscono armonicamente come una complessa unità miniaturizzata il sistema può adempiere la funzione per cui è stato creato.

Un microsistema è pertanto un armonico insieme di componenti mutuamente interagenti

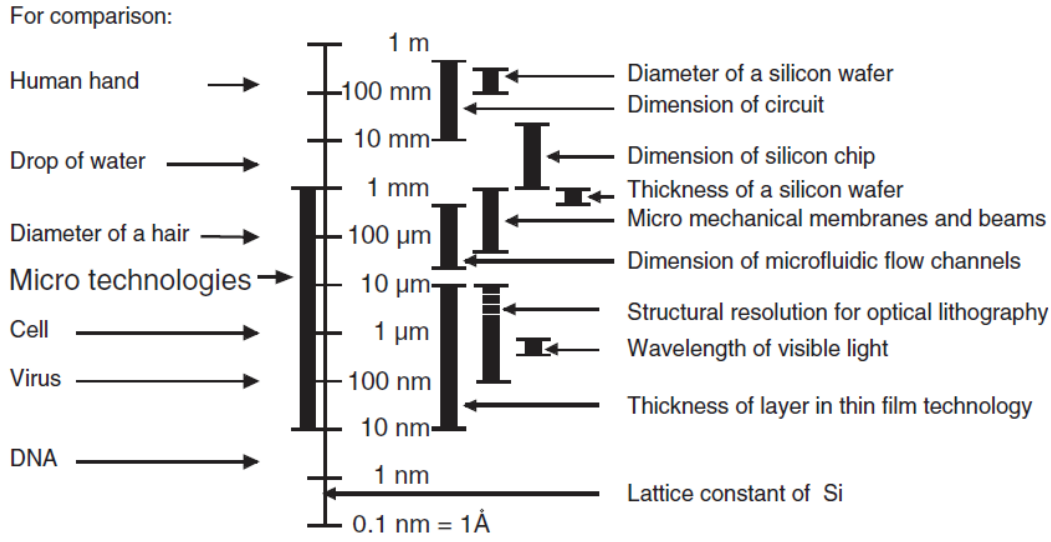


Fig.1.1. Le dimensioni tipiche nella microtecnologia.

in cui sono presenti sensori, elaboratori e attuatori con lo scopo di fornire un'efficiente interazione tra il mondo esterno (origine delle informazioni da elaborare) e il sistema stesso. Rispetto a un semplice sistema di elaborazione, in cui la parte di interfaccia è spesso secondaria rispetto all'elaborazione vera e propria, i microsistemi sono caratterizzati proprio dalla grande importanza data all'interfacciamento con l'esterno. Lo scopo principale di un microsistema è quello di acquisire informazione dal mondo esterno, elaborarla secondo opportuni algoritmi e produrre come risultato una modifica del mondo che lo circonda.

Un microsistema è composto generalmente da cinque macro-blocchi:

1. acquisizione e conversione del segnale;
2. gestione della potenza;
3. elaborazione dei dati acquisiti;
4. immagazzinamento dati;
5. attuazione dei risultati dell'elaborazione.

La fase di acquisizione e conversione del segnale è costituita prevalentemente da sensori che prelevano l'informazione desiderata dal mondo esterno. Questi sensori sono tipicamente di tipo analogico, in quanto le grandezze del mondo che ci circonda sono quantità prettamente analogiche. Al fine di ottenere un'elaborazione più efficiente e maggiore robustezza al rumore molto spesso conviene convertire tali grandezze in corrispondenti grandezze digitali mediante opportuni convertitori. Dette grandezze vengono poi "inviate" al blocco di elaborazione (sia esso costituito da dispositivi programmabili o hardware dedicato) che ha lo scopo di effettuare su di esse i calcoli

necessari al raggiungimento dei risultati desiderati. Strettamente connesso al blocco di elaborazione dati è ovviamente il blocco di immagazzinamento degli stessi, nelle forme più diverse a seconda delle necessità. I risultati prodotti dalla fase di elaborazione non sono fruibili direttamente dal mondo esterno ma richiedono l'intervento del blocco di attuazione. Questo blocco è composto, come del resto dice il nome stesso, da attuatori che hanno lo scopo di trasformare i risultati dell'elaborazione in grandezze o azioni in grado di agire sul mondo esterno e di modificarlo. Il blocco di gestione della potenza ha lo scopo di alimentare l'intero sistema, riducendo possibilmente i consumi, ma anche quello di proteggere il sistema da eventuali interferenze provenienti dall'esterno o cattive connessioni che potrebbero danneggiarlo.

1.1.2. Settori di applicazione e tipologie di microsistemi

Inizialmente lo sviluppo della tecnologia dei microsistemi era rivolto allo studio (1953-58) e alla commercializzazione (1958-72) di sensori piezoresistivi [4]. In seguito il campo di impiego dei MS iniziò sensibilmente a espandersi [5] andando oggi a interessare un gran numero di differenti campi applicativi [6][7][8] tra i quali, ad esempio:

▪ Tecnologie dell'"automotive": le moderne autovetture contengono un gran numero di nuovi sistemi finalizzati al miglioramento del comfort e della sicurezza. In questo settore i microsistemi trovano, infatti, il maggior numero di applicazioni e storicamente è anche il campo nel quale sono stati inizialmente applicati, come microsensori per l'analisi dei gas di scarico delle marmitte catalitiche delle automobili. Ulteriori esempi applicativi dei MS sono i sensori di accelerazione per ABS e airbag, i sensori di flusso d'aria per il controllo del condizionamento, sensori dei gas combusti, di pressione, di carburante etc. etc. Praticamente più della metà di tutte le applicazioni dei microsistemi è utilizzata nell'industria dell'automotive e si stima che nel giro di pochi anni i sensori e i componenti elettronici rappresenteranno circa il 30% del valore complessivo di un'autovettura.

▪ Tecnologie medicali: microsistemi di dimensioni micro- e millimetriche possono essere ampiamente utilizzati per applicazioni invasive. Esempi significativi sono i cateteri per la misurazione della pressione cardiaca, delle sonde per diagnostica e terapia a bassa invasività, sistemi di somministrazione automatica di farmaci (ad es. l'insulina per i diabetici), nonché dispositivi per il controllo uditivo, la stimolazione nevosa, per il controllo di organi artificiali e la microchirurgia. Ovviamente in questo campo è un fattore cruciale la biocompatibilità, per cui riveste un ruolo cruciale la ricerca di nuovi materiali.

▪ Tecnologie ambientali, tecnologie genetiche, biotecnologie: sistemi di microanalisi e microdosimetria possono essere impiegati per analisi chimiche e biotecnologiche di gas e fluidi. I microsistemi potranno pertanto contribuire in diversi modi alla protezione ambientale attraverso, ad esempio, sistemi miniaturizzati per il monitoraggio dell'aria e delle acque, l'analisi chimico-fisica delle sostanze inquinanti, il controllo delle emissioni di autovetture e abitazioni. Per operare in ambienti ostili o in piccoli spazi, l'uso di microreattori per il controllo e l'attivazione di processi chimici può essere infine assai vantaggioso.

▪ Automazione industriale: i MS sono componenti fondamentali nella robotica e nella gestione di impianti in condizioni ambientali critiche. In quest'area di mercato saranno fortemente richiesti prodotti quali sensori di pressione, accelerometri, sensori di flusso e per il monitoraggio di danneggiamenti strutturali, sensori chimici.

▪ Nanotecnologie: la produzione, la manipolazione, la caratterizzazione di nanostrutture richiedono strumenti di movimentazione e posizionamento ad altissima precisione. Sistemi che sono basati su effetti di scansione per tunneling e forza atomica spesso si avvalgono di cantilevers miniaturizzati con punte dell'ordine dei nanometri. La tecnologia dei microsistemi può essere efficacemente utilizzata per la produzione di simili strumenti.

Per quanto riguarda, infine, più specificamente le tipologie di microsistemi, è possibile proporre una classificazione sulla base delle seguenti quattro macro-categorie [9]:

1) sensori e attuatori;
2) dispositivi a radiofrequenza;
3) MS ottici e optoelettronici;
4) MEMS microfluidodinamici e bio MEMS.

1) I *sensori* rappresentano una classe di microsistemi progettata per rilevare i cambiamenti e interagire con l'ambiente circostante; possono essere chimici, di movimento, inerziali, termici e ottici. I sensori basati sulla tecnologia MEMS presentano una gamma di applicazioni molto ampia, dai sensori inerziali e di movimento a quelli biologici, e risultano particolarmente adatti in tutti quegli ambiti dove le tecnologie tradizionali tendono a fallire a causa delle caratteristiche dell'ambiente esterno, delle limitazioni a livello di sistema o per problemi di progettazione o di dimensioni. I principali sensori basati sui MS sono i seguenti [10]:

• sensori di pressione: i MEMS rappresentano il 90% delle unità vendute nel mondo e il 50% dei profitti;

• sensori di accelerazione: i MEMS rappresentano oltre il 95% delle unità vendute e il 25% dei profitti;
• sensori di velocità: i MEMS rappresentano il 95% delle unità vendute e il 75%dei profitti;
• sensori di forza: i MEMS rappresentano il 20% delle unità vendute e il 5% dei profitti.

I sensori di pressione sono stati i primi dispositivi basati sul silicio introdotti sul mercato nei primi anni 60 per applicazioni militari e aerospaziali. Nel 2003 il volume di sensori di pressione prodotti ha superato i 200 milioni di unità, con i mercati dell'automobile (oltre 10 sensori per veicolo sulle vetture di fascia più alta) e medicale (sensori per apparecchiature usa e getta) a fare la parte del leone. I MEMS per misurare l'accelerazione e i giroscopi hanno seguito lo stesso percorso ma attualmente il loro impiego è concentrato quasi del tutto nell'ambito degli airbag per autovetture (oltre 100 milioni di pezzi nel 2003). I sensori di velocità nacquero negli anni 90 e seguirono lo stesso percorso degli altri ma oggi il loro impiego è decisamente più limitato (circa 2 milioni di pezzi/anno). I mercati principali sono di nuovo l'automotive (controllo di stabilità e sistemi GPS), e l'elettronica di consumo (sensori di stabilità per macchine fotografiche e videocamere, GPS su palmari e cellulari): il potenziale per il 2010 si attesta sui 10 milioni di pezzi/anno.
Il principale mercato di sbocco per i sensori di forza (peso) è quello delle bilance casalinghe, un settore da milioni di pezzi/anno.

Gli *attuatori* sono una famiglia di componenti MEMS progettati per generare movimento oppure per produrre forza motrice per muovere altri componenti MEMS. Esistono fondamentalmente due tipi di attuatori, quelli elettrostatici e quelli termici, di solito alimentati tramite un segnale di tipo elettronico in forma di onda. Gli attuatori elettrostatici (un esempio è riportato in Fig.1.2) basano il loro funzionamento sull'applicazione di un campo elettrico tra strutture fisse e strutture mobili. Una struttura è agganciata al substrato e viene spostata producendo un campo elettrico ai margini della struttura stessa, mentre i componenti fissi rappresentano le sole strutture statiche del dispositivo. Il risultato è una struttura "a pettine" che si intreccia con la struttura mobile, le cui estremità possono essere spostate proprio grazie al campo elettrico che percorre i denti "fissi". Grazie al medesimo principio le strutture possono poi essere fatte ritornare nella posizione iniziale. Gli attuatori termici sono dispositivi che operano utilizzando la corrente elettrica che scorre in una struttura allungata e costruita leggermente fuori asse. Tale accorgimento (del fuori asse) determina la direzione in cui l'attuatore termico si muoverà. Infatti, quando la corrente passa tra i bracci orizzontali dell'attuatore, i bracci si scaldano e

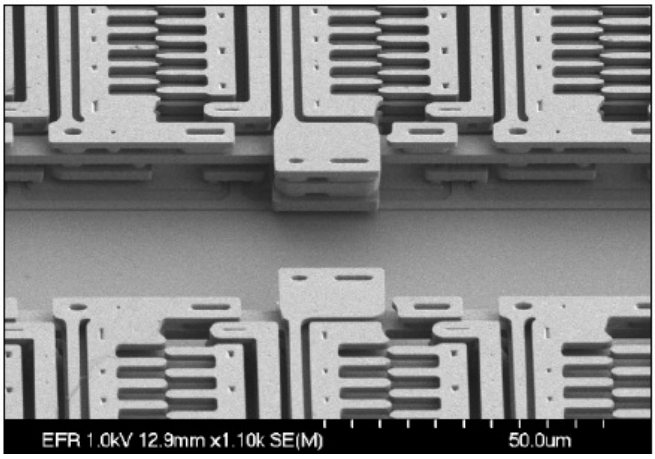


Fig.1.2. Un attuatore elettrostatico "comb-like". Fonte: www.memx.com.

si espandono, causando lo spostamento nella direzione voluta. Dispositivi di questo tipo, attivati per via elettrostatica, sono già disponibili sul mercato e oggi molti MEMS (microfluidici, ottici, RF ecc.) operano utilizzando una qualche forma di attivazione elettrostatica. Una delle potenziali applicazioni è rappresentata da un loro impiego nel settore dei dischi rigidi e delle memorie per apparecchiature informatiche ed elettroniche.

2) I *MEMS RF* (Radio Frequency) si stanno diffondendo quali eccellenti alternative alle attuali tecnologie RF a stato solido e rappresentano una tecnologia estremamente promettente, che si pensa sia destinata a rivoluzionare le tecnologie a radiofrequenza, il mondo della produzione industriale e il mercato del largo consumo [11]. Sebbene il settore dei MEMS RF sia relativamente recente, i risultati hanno dimostrato che i miglioramenti nelle prestazioni e le riduzioni dei costi di produzione rendono questa soluzione un'alternativa comparabile alle corrispondenti versioni su larga scala. Numerosi dispositivi MEMS RF sono già presenti all'interno di dispositivi di piccole dimensioni per utilizzo sia civile che militare, ma soltanto recentemente hanno raggiunto volumi di produzione significativi. I mercati di maggiore interesse per questo tipo di dispositivi sono quelli della telefonia cellulare (centinaia di milioni di pezzi/anno), della telefonia mobile per uso domestico (apparecchi cordless), delle reti wireless, delle radio e dei ricevitori GPS.

3) I *MS ottici e optoelettronici* rappresentano un'applicazione molto particolare, nella quale i MEMS sono utilizzati per dirigere, guidare, filtrare e in alcuni casi amplificare la luce. Gli utilizzi più noti dei MEMS ottici sono costituiti dallo switching ottico e dalla proiezione digitale (DLP) [12]. Nel primo caso si utilizzano micro specchi MEMS per deviare la luce da un input a un output in fibra ottica. Reindirizzando direttamente i segnali ottici la tecnologia MEMS consente di mantenere la fedeltà e la continuità del segnale

creando una rete di contatti completamente ottici: questa tecnologia potrebbe potenzialmente sostituire i sistemi elettronici esistenti per reindirizzare i segnali ottici attraverso una conversione optoelettronica-ottica.

Nel secondo caso, quello della proiezione digitale, si impiegano array di micro-specchi: questa tecnologia è stata ideata da Texas Instrument qualche anno fa e ultimamente ha ottenuto ottimi risultati commerciali. Si tratta sempre di un dispositivo MEMS, costituito da un enorme array di micro-specchi mobili in grado di cambiare angolo di configurazione anche 15.000 volte al secondo. Esistono vari tipi di Digital Light Processor (DLP): si è partiti da configurazioni minime 3x3 per arrivare progressivamente ad array composti da 256x256 micro-specchi. In tempi più recenti sono state sviluppate applicazioni con array da 800x600 a 1280x1024, ossia 1,3 milioni di microspecchi comandabili singolarmente.

4) I *MEMS microfluidodinamici* sono dispositivi che trasportano, erogano, combinano e/o separano fluidi a livello microscopico. Solo recentemente il mondo industriale ha iniziato a cogliere il potenziale dei sistemi di spruzzamento, trasporto e misurazione di fluidi basati sui MEMS. L'applicazione di tali dispositivi consente di ridurre le quantità di liquidi impiegati, minimizza gli scarti e consente di operare in serie o in parallelo su dispositivi multipli. Applicazioni tipiche dei MEMS microfluidici comprendono valvole, pompe e sistemi per getto d'inchiostro: in questo caso i MEMS sono utilizzati per migliorare la risoluzione della stampa (maggior numero di DPI grazie a una maggiore densità degli ugelli) e ridurre il consumo di inchiostro, con un incremento della vita media delle cartucce. Altre applicazioni riguardano il campionamento e l'analisi delle acque, i test non invasivi in situ etc. In questi casi, ad esempio, numerosi dispositivi possono essere collocati uno vicino all'altro in punti strategici delle reti idriche per misurare la qualità dell'acqua e l'eventuale presenza di sostanze tossiche.

Così come i MEMS microfluidodinamici, i *bio MEMS* sono progettati per trasportare, mescolare e/o separare liquidi a livello microscopico. Una differenza rilevante tra i due tipi di dispositivi è costituita dal fatto che i bio MEMS sono in grado di trattare sia liquidi contenenti materiale biologico che fluidi biologici (ad es. sangue). I bio-MEMS, o bio-microsistemi, costituiscono un gruppo molto vasto di dispositivi che comprende apparecchiature integrate e miniaturizzate da utilizzare per scopi biologici/biochimici nella ricerca e sviluppo, nella diagnostica, nella terapia e nel monitoraggio. Tali dispositivi vengono chiamati, a volte con eccessiva variabilità, biochip, bio-MEMS, microarray, chip a DNA, Lab-on-a-chip, cell-chip, micro-impianti, drug delivery systems (DDS) oppure

ancora μTAS (micro Total Analysis Systems), spesso senza un'idea chiara delle funzioni e delle caratteristiche di ciascuno. In ogni caso, al di là della nomenclatura, le applicazioni possibili sono numerose: la microdialisi, i biosensori e le analisi dei cosiddetti Lab-on-a-chip sono aree tuttora in fase di grande sviluppo [13][14].

1.1.3. Il mercato dei microsistemi

Il forte interesse verso le tecnologie dei microsistemi è motivato da fattori sia economici che tecnici. Gli aspetti economici, sinteticamente, possono essere così riassunti:

- stanno nascendo molti nuovi mercati per applicazioni MEMS, che promettono notevoli entrate finanziare. Già nel 2003 il coinvolgimento dei "venture capital" nel settore ammontava a oltre 1 miliardo di dollari;
- già nel 1999 Business Week aveva indicato i MEMS come una delle tre tecnologie in grado di trainare l'economia del XXI secolo, insieme con l'ICT e le biotecnologie;
- l'industria dei circuiti integrati ha creato una solida infrastruttura tecnologica, immediatamente disponibile per i MEMS.

Dal punto di vista tecnico alcuni tra gli elementi che contribuiscono a rendere i MEMS così interessanti sono:

- il potenziale di integrazione dei circuiti integrati per creare sistemi integrati su un unico chip;
- eccellenti proprietà meccaniche derivanti da una struttura cristallina estremamente pura (con un contenuto di silicio del 99,999% o superiore), che consente di ottenere fatica del materiale e isteresi meccanica praticamente nulle. Tutto ciò rende il silicio un materiale praticamente perfetto per i sensori, con proprietà meccaniche paragonabili a quelle dell'acciaio;
- la tecnologia di produzione basata sui wafer di silicio, che consente elevati volumi di produzione e costi ridotti;
- eccellente controllo laterale delle dimensioni, anche a livello submicrometrico;
- disponibilità immediata di impianti di produzione all'avanguardia provenienti dal mondo dei circuiti integrati, in grado di consentire una facile transizione verso volumi di produzione elevati;
- disponibilità di materiali ultrapuri (no fatica) a basso costo;
- disponibilità di sofisticate apparecchiature di testing e diagnostiche;
- disponibilità di strumenti software di progettazione e di simulazione;

- disponibilità di tecnologie di assemblaggio e packaging di elevati volumi derivanti dal settore dei CI;
- disponibilità di risorse umane specializzate nella lavorazione del silicio.

Un ultimo aspetto che rende particolarmente interessante l'universo dei MEMS è quello della loro possibile integrazione sinergica con le nanotecnologie, un settore attualmente in enorme espansione e oggetto di cospicui finanziamenti pubblici in tutto il mondo. In molti casi i MEMS possono essere utilizzati come veicoli per il trasporto dei dispositivi in scala nanometrica.

Per quanto riguarda le proiezioni di mercato, la multidisciplinarietà ampia e articolata dei campi di applicazione dei microsistemi rende piuttosto complessa un'analisi di mercato univoca ed esaustiva. Le stime sul futuro mercato dei MS variano pertanto in maniera considerevole le une dalle altre (Fig.1.3), a seconda delle varie definizioni di MEMS e microsistemi utilizzate dai diversi analisti [15][16], ma tutte mostrano una decisa crescita sia attuale che futura, prevedendo volumi di molti miliardi di dollari per il 2010. Tali previsioni si fondano sulle previsioni dei processi di innovazione e di accettazione della tecnologia da parte di un numero sempre crescente di clienti e utilizzatori finali.

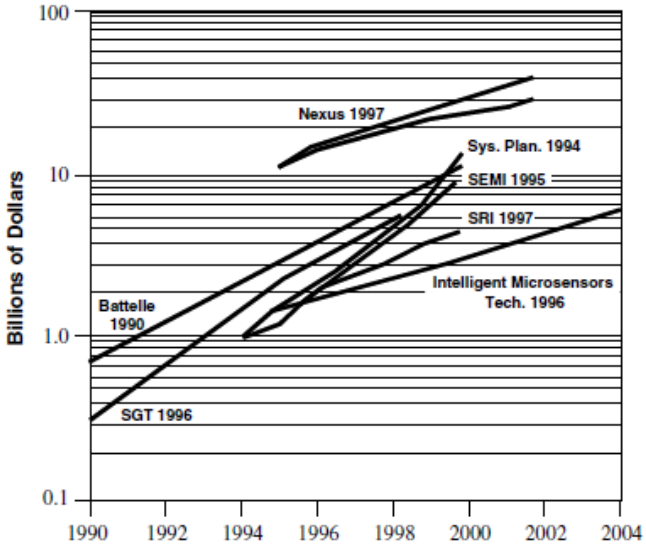


Fig.1.3. Proiezioni di mercato della tecnologia dei microsistemi.

I mercati attuali per i MS sono rappresentati principalmente dai sensori inerziali e di pressione, dalle testine per stampanti ink-jet e dai display digitali ad alta risoluzione. Le applicazioni emergenti e del prossimo futuro comprendono sensori per la misurazione della pressione dei pneumatici, elettronica RF e wireless, componenti per sistemi a fibra ottica,

gestione dei flussi e dispositivi di trattamento per analisi microchimiche, diagnostica medica "in vitro", drug delivery etc.

1.2. Le tecnologie per la fabbricazione dei microsistemi

Sebbene gran parte dei materiali e delle tecniche di microlavorazione utilizzate nella fabbricazione dei microsistemi sia stata mutuata dall'industria dei circuiti integrati, il campo della ricerca e dello sviluppo dei MEMS, ovvero dei MS, ha incentivato l'uso di processi di microfabbricazione alternativi e innovativi, nonché l'utilizzo di materiali non tradizionalmente utilizzati per la produzione di CI.

In particolare, da una parte si hanno i processi e i materiali tipici dell'industria dei circuiti integrati:

- fotolitografia, ossidazione termica, tecniche di diffusione dei droganti, impiantazione ionica, LPCVD (low pressure chemical vapor deposition), PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition), evaporazione termica o per electron beam, sputtering, wet etching, plasma etching, reactive-ion etching, ion milling [17];
- silicio, ossido di silicio, nitruro di silicio, alluminio.

Dall'altra, la tecnologia MEMS ha introdotto processi e materiali specifici, quali:

- wet etching anisotropo di silicio monocristallino, DRIE (deep reactive-ion etching), litografia a raggi X, tecniche di electro-plating, low stress LPCVD films, tick-film resist (SU-8), tecniche di spin casting, micromolding, batch microassembly, microstereolitografia, laser micromachining, tecnica LIGA [17];
- film piezoelettrici (ad es. PZT), film magnetici (ad es. Ni, Fe, Co e altri composti di terre rare), materiali per alte temperature (SiC, *diamante*, materiali ceramici), composti di Al ad alta resistenza meccanica, acciaio, platino, oro, vetro e materiali plastici (quali ad es. PVC, PDMS).

Tra quelli sopra elencati, la fotolitografia è certamente il processo tecnologico più significativo poiché consente di fabbricare in maniera affidabile grossi volumi di produzione di circuiti integrati e MEMS di dimensioni microscopiche. I passi essenziali del procedimento fotolitografico sono illustrati in Fig.1.4(i). Il processo inizia con la selezione del materiale e della geometria del substrato. Tipicamente si tratta di un wafer di silicio monocristallino di diametro compreso tra 10 e 20 cm, sebbene vengano utilizzate con successo anche altre geometrie e altre topologie di materiali (fase (a) in Fig.1.4(i)).

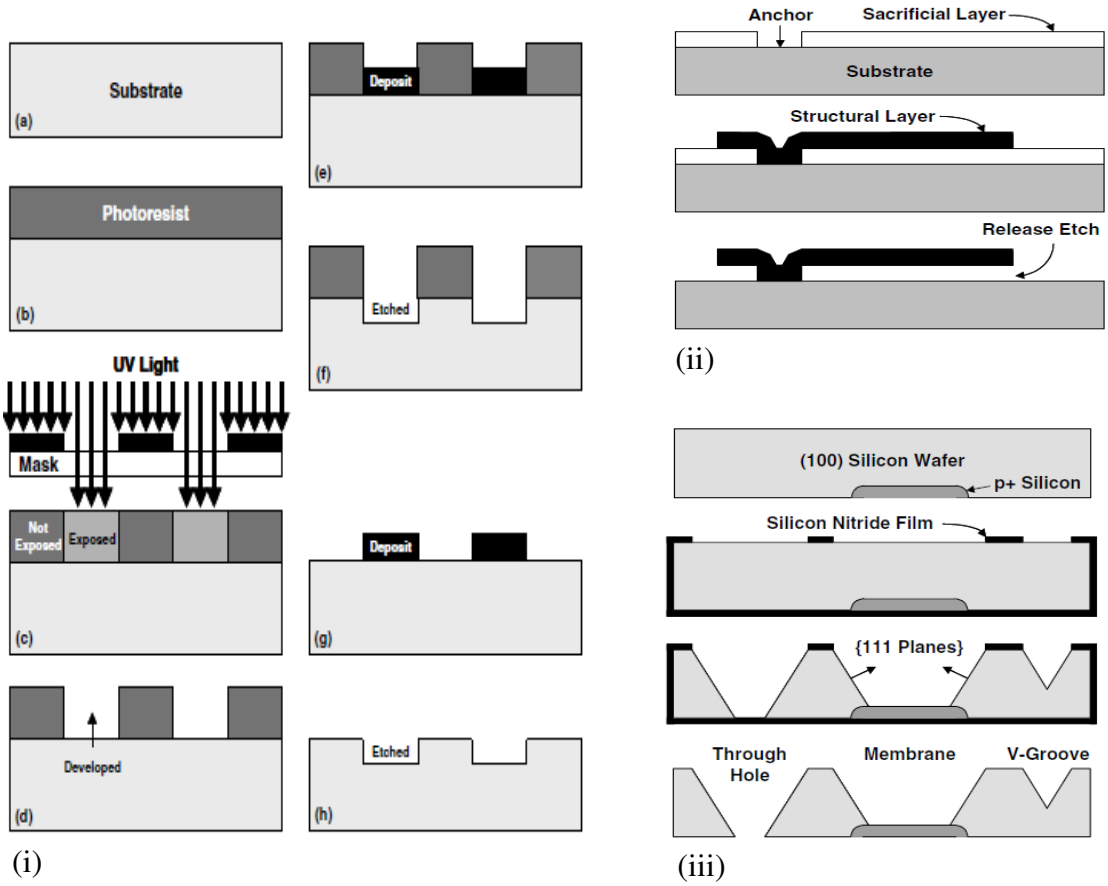


Fig.1.4. Processi di base per la realizzazione dei microsistemi: (i) processo fotolitografico, (ii) microlavorazione superficiale ("surface micromachining") e tecnica del layer sacrificale, (iii) microlavorazione di volume ("bulk micromachining") lungo piani cristallografici.

Successivamente sul substrato viene depositato un polimero fotosensibile, detto "fotoresist" (fase (b)). Una maschera, caratterizzata da un supporto trasparente su cui è presente un ben preciso pattern opaco, viene poi utilizzata per proiettare sul fotoresist un'"ombra" ben risolta, corrispondente alla suddetta geometria opaca. Grazie alle proprietà fotochimiche del resist, le regioni che sono esposte alla radiazione ultravioletta risultano chimicamente alterate (fase (c)). Dopo l'esposizione UV, il fotoresist è immerso in una soluzione ("developer") che rimuove chimicamente o le regioni esposte (processo "positivo") o quelle non esposte (processo "negativo") (fase (d)) (nel caso illustrato si tratta di un processo "positivo"). In seguito il wafer viene fatto asciugare con un leggero annealing e il fotoresist rimanente può essere utilizzato come maschera per una successiva deposizione (si parla in questo caso di processo "additivo", fase (e)) o per un etching (processo "sottrattivo, fase (f)). Infine, il fotoresist è selettivamente rimosso, tipicamente per via chimica, e il risultato finale è, in entrambi i casi, un substrato microlavorato (fasi (g) e (h)) [18].

Quello appena descritto è il processo fotolitografico più elementare, che accomuna i CI

e i MEMS. Tuttavia, come accennato in precedenza, la necessità, nella fabbricazione dei microsistemi, di realizzare complesse strutture tridimensionali e di combinare più materiali microlavorati ha portato allo sviluppo di metodologie progettate ad hoc per il mondo dei MEMS. I due procedimenti più importanti per l'integrazione dei microsistemi sono la microlavorazione superficiale ("surface micromachining") e la microlavorazione di volume ("bulk micromachining"), entrambi illustrati schematicamente nelle figure 1.4 (ii) e (iii), rispettivamente. Un esempio di "surface micromachining" è riportato in Fig.1.5.

1.2.1. Tecniche di microlavorazione superficiale

La tecnica del "*surface micromachining*" può essere considerata al momento la tecnica più diffusa per la realizzazione dei MS. Essa consiste, sinteticamente, nel produrre un MEMS attraverso la deposizione, il patterning e l'etching di una sequenza di film sottili, di spessore tipico compreso tra 1 e 100 μm. Uno dei passi più significativi nel procedimento di fabbricazione dei MEMS dinamici consiste nella realizzazione di strutture sospese, quali membrane e ponticelli (air-bridges), attraverso la rimozione estremamente selettiva di un "underlying" film, detto "layer sacrificale", senza che sia attaccato un "overlying" film della forma desiderata, detto "layer strutturale". In Fig.1.4 (ii) è rappresentato in modo schematico un tipico processo di microlavorazione superficiale [19].

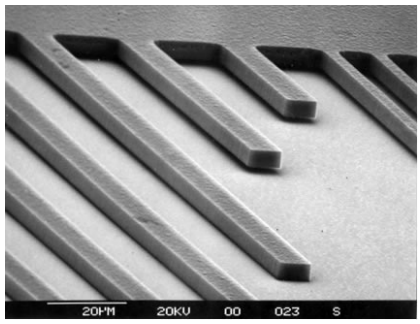


Fig.1.5. Micrografia SEM di una serie di microtravi in silicio policristallino.

1.2.2. Tecniche di microlavorazione di volume

Il "*bulk micromachining*" si differenzia dalla microlavorazione superficiale per il fatto che il materiale di bulk, ovvero il substrato, che è tipicamente silicio monocristallino, è modellato e conformato al fine di formare un componente funzionale significativo del dispositivo finale (nel senso che, a differenza del surface micromachining, il substrato non agisce semplicemente come una base meccanica rigida). Tale tecnica prevede la

realizzazione di strutture 3-D utilizzando tecniche di attacco cristallografico per la rimozione selettiva del materiale di bulk [20]. In particolare si sfrutta l'anisotropia della velocità di attacco (etch rate) dei diversi piani cristallografici del wafer monocristallino dovuta al loro differente orientamento. L'etching cristallografico può avvenire sia utilizzando soluzioni isotrope che anisotrope: mentre nel primo caso le geometrie ottenibili hanno forma emisferica, nel secondo è possibile ottenere una forma ben definita a spese di maggiori tempi e costi di processo. Tale tecnica consente quindi di produrre complesse strutture tridimensionali altamente risolte, quali ad esempio scanalature, canali, fori piramidali, membrane, ugelli [21]. Una rappresentazione schematica di un tipico processo di microlavorazione di bulk è riportata in Fig.1.4(iii).

Una tecnica che estende significativamente la flessibilità e l'utilità del bulk micromachining è il "*deep reactive ion etching*" (DRIE) [22] che può essere utilizzato per attaccare in profondità un wafer di silicio lasciando le pareti circostanti perfettamente verticali e lisce indipendentemente dall'orientazione cristallografica (un esempio è riportato in Fig.1.6).

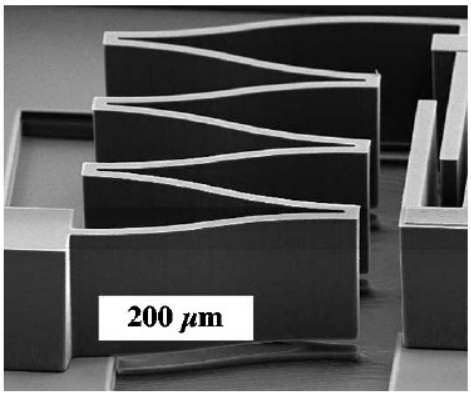


Fig.1.6. Microflessione creata attraverso DRIE su wafer di silicio.

Un'ulteriore tecnica di microlavorazione tridimensionale è il "*micromolding*" (HEXSIL). Come rappresentato in Fig.1.7, tale tecnologia consiste nella combinazione del DRIE e dei processi di deposizione epitassiale, ad esempio LPCVD di polisilicio e ossido di silicio, finalizzata alla creazione di strutture micro modellate [23]. Il processo parte da un pattern tridimensionale ottenuto su un substrato di silicio attraverso DRIE bulk etching (Fig.1.7(a)). Successivamente su questo substrato modellato, che agisce come un vero e proprio stampo ("mold", da cui origina il termine "micromolding"), vengono effettuate delle sequenze di deposizioni epitassiali (ad es. di SiO_2, polisilicio intrinseco, polisilicio

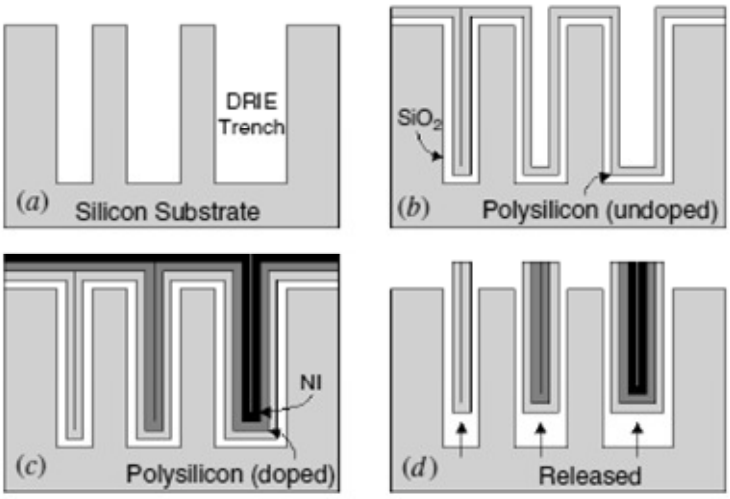


Fig.1.7. Tecnica di micromolding.

drogato, nickel) (Figg.1.7(b)(c)). Ovviamente i solchi più stretti si riempiranno prima di quelli più larghi e pertanto l'ampiezza di tali solchi condiziona la composizione complessiva dei materiali che si depositano in ciascuno di essi. Una volta scoperto attraverso un etching o un polishing meccanico, il layer sacrificale, che in questo caso risulta essere lo strato di ossido di silicio, viene rimosso e la microstruttura che è stata modellata e conformata al substrato-stampo di partenza può essere rimossa e il processo ripetuto riciclando più volte lo stesso substrato (Fig.1.7(d)). Attraverso questo processo si riescono a creare microstrutture spesse (anche dell'ordine dei 500 μm) a partire da deposizioni di film sottili e con un unico step di deep etching.

1.2.3. Laser micromachining

Questa tecnica appartiene alla famiglia delle lavorazioni per asportazione di materiale e consiste nella rimozione di materiale mediante la focalizzazione di un fascio laser. Si tratta di un processo di microlavorazione bi- o tridimensionale a seconda della cinematica del fronte di erosione durante l'interazione tra raggio laser e target. Tramite questa tecnica è possibile lavorare ad alta risoluzione oggetti metallici, ceramici e composti. Inoltre, il processo dipende essenzialmente dalle proprietà termiche e ottiche piuttosto che da quelle meccaniche e poiché il trasferimento di energia avviene mediante irraggiamento non vengono introdotti danni meccanici al materiale. Tuttavia è bene sottolineare che trattandosi di un processo fondamentalmente termico ed essendo il materiale rimosso per fusione ed evaporazione, l'eccessivo riscaldamento può danneggiare la zona circostante a quella irraggiata.

Per risolvere questo tipo di problemi e migliorare il potere risolutivo delle lavorazioni, si va attualmente diffondendo la microlitografia con laser a eccimeri [24], nella quale si utilizzano laser che emettono fotoni tra i 130 e i 350 nm.

1.2.4. Nonsilicon microfabrication

Lo sviluppo dei MEMS ha contribuito significativamente allo sviluppo di tecniche di microlavorazione su materiali diversi dal silicio ("nonsilicon microfabrication"). In particolare, è bene menzionare la tecnica LIGA, il "plastic molding" da substrati micro-lavorati e la microstereolitografia.

▪ La tecnologia *LIGA* [25][26] (acronimo tedesco di "lithographie galvanoformung and adformung") è stata inventata all'inizio degli anni ottanta presso il "Centro di fisica Nucleare" di Karlsrue in Germania e in seguito perfezionato negli Stati Uniti. Si tratta essenzialmente di un processo che combina film spessi di resist polimerico (> 1mm) e litografia con raggi X ad alta energia (~ 1GeV). L'uso di raggi X così energetici consente di impressionare i polimeri fotosensibili fino a profondità molto elevate e inoltre, essendo la lunghezza d'onda della radiazione incidente molto piccola, gli effetti diffrattivi risultano poco evidenti consentendo quindi altissime risoluzioni anche a profondità piuttosto elevate. La tecnologia LIGA consente allora di superare uno dei limiti intrinseci della tecnologia tradizionale di microlavorazione del silicio: si possono infatti raggiungere profondità di penetrazione superiori di oltre tre ordini di grandezza di quelle ottenibili con la tecnologia del silicio. Il processo LIGA può essere schematizzato in 3 passi: litografia a raggi X, elettrodeposizione e stampo (molding). Un blocco spesso di fotoresist polimerico (tipicamente PMMA) viene esposto ai raggi X per la creazione di uno stampo che viene poi utilizzato per l'elettrodeposizione galvanica di strutture 3-D ad alto rapporto di forma. Dopo la rimozione del resist resta la struttura sospesa, che può essere già impiegata nell'integrazione del MS oppure utilizzata anch'essa come stampo, attraverso un procedimento analogo, per la realizzazione di strutture più complesse. Uno svantaggio della tecnologia LIGA sta nella necessità di disporre di sorgenti X ad alta energia (ad es. sincrotroni o acceleratori lineari) che attualmente sono assai dispendiose e poco diffuse.

▪ Una tecnologia innovativa è il "*plastic molding*" con PDMS. Si tratta di una tecnica di stampo basata sul Polydimethylsiloxane (PDMS), un elastomero trasparente che può essere versato su uno stampo (ad es. un wafer con uno spesso pattern di resist polimerico), polimerizzato e successivamente rimosso semplicemente staccandolo dal substrato-stampo

[27]. I vantaggi di questo processo consistono (1) nella possibilità di fabbricare molti componenti in PDMS a basso costo a partire da un unico stampo, (2) il PDMS riproduce fedelmente anche i particolari submicrometrici presenti nello stampo, (3) il PDMS è biocompatibile e quindi può essere utilizzato in una grande varietà di bio-MEMS. Impieghi comuni del PDMS nelle applicazioni biomediche includono il microstampo di composti biologici (per osservare, ad esempio, le proprietà geometriche di cellule e tessuti) e sistemi microfluidodinamici.

▪ Benché le tecnologie viste in precedenza permettano di realizzare strutture con alti rapporti tra larghezza e profondità, esse non consentono la fabbricazione di oggetti realmente tridimensionali caratterizzati da superfici curve e geometricamente complesse. La tecnica che meglio consente il controllo di articolate geometrie tridimensionali è l'*Integrated Harden Polymer Process* (IHPP), detta anche microstereolitografia [28]. Un pattern generator, tipicamente costituito da uno schermo trasparente a cristalli liquidi, genera il disegno di ogni singolo strato della struttura da realizzare; l'immagine di ogni strato viene quindi focalizzata per mezzo di una sorgente di radiazione sulla superficie di una resina liquida fotopolimerizzabile (contenuta in un apposito recipiente) che solidifica nelle regioni irradiate. Ottenuto il primo strato, il campione viene immerso nella resina in modo che un nuovo strato micrometrico di resina liquida ricopra lo strato polimerizzato. Non appena la superficie del liquido si sia stabilizzata, si procede alla proiezione dell'immagine dello strato successivo e così via, fino alla realizzazione dell'intera struttura. Il processo è schematicamente descritto in Fig.1.8, dove sono anche riportate le immagini SEM di due strutture microlavorate con il metodo della microstereolitografia.

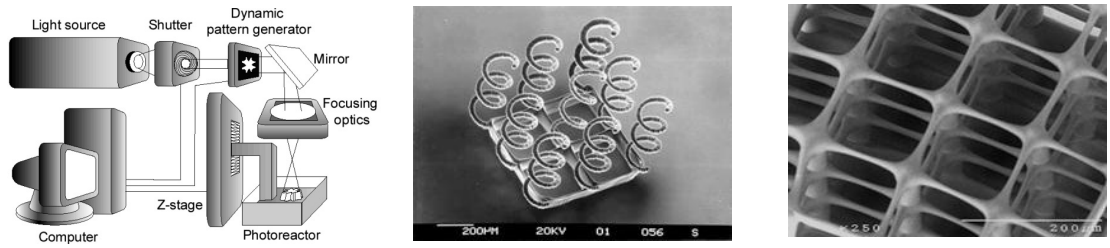


Fig.1.8. Schema del processo microstereolitografico e immagini SEM di due strutture microlavorate.

Bibliografia

[1] C.S. Smith, *Physical Review* **94** (1954), pp. 42–9;

[2] G. Gerlach, W. Dötzel, *Introduction to Microsystem Technology: A Guide for Students*, (2006) Carl Hanser Verlag, Munich/FRG;

[3] S.D. Senturia, *Microsystem Design*, (2000) Springer;

[4] G. Gerlach, R. Werthschützky, *50 years of piezoresistive sensors – History and state of the art in piezoresistive sensor technology*. Sensor2005, 12th International Conference, Nürnberg, 10–12 May 2005. Proceedings, vol. **I**. AMA (2005), pp. 11-16;

[5] Kovacs G.T.A., *Micromachined Transducers Sourcebook*, (2006) Boston: WCB/ McGraw-Hill;

[6] K. Tsuruta, Y. Mikuriya, Y. Ishikawa, *Japan Sensor Review*, **19** (1999) 37-42;

[7] H. Fujita, *Microactuators and micromachines*, IEEE Proc. Vol. **86**, n.8 (1998) 1721-1732;

[8] D.S. Eddy, D.R. Sparks, *Applications of MEMS technology in automotive sensors and actuators*, Proc. of the IEEE, Vol.**86**, n.8 (1998) 1747-1754;

[9] J.W. Judy, *MEMS: fabrication, design and applications*, Smart Mater. Struct. **10** (2001) 1115–1134;

[10] S. Beeby, G. Ensell, M. Kraft, N. White, *MEMS mechanical sensors*, Artech House, USA (2004);

[11] R. Sorrentino, P. Farinelli, A. Ocera, *MEMS a radiofrequenza*, Quaderni della Società Italiana di Elettromagnetismo, Vol. **1**, N.3 Settembre (2005);

[12] J.S. Harris, *Optical micro-electromechanical systems*, Stanford University, (2001);

[13] MEDEA+ Project Scientific Committee, *Bio-chips and chips for Bio*, UE (2004);

[14] A.J. Ricco, *Biosensing: MEMS, microfluidics, & mass sensors*, Microtechnologies and Biosystems, NASA Ames Research Center Mountain View, CA-USA (2003);

[15] White R.M., (1997) *Micromachine Devices* **2** 6, White R. M., (1999) *Micromachine Devices* **4** 2;

[16] Nexus Industrial Working Group on Microsystem, *Strategy paper on Microsystem Technology* (1992);

[17] Madou M., (1997) *Fundamentals of Microfabrication* (Boca Raton, FL: Chemical Rubber Company);

[18] I. Brodie, J.J. Murray, *The physics of Microfabrication*, New York, NY: Plenum Publ. (1982);

[19] Bustillo J., Howe R.T., Muller R.S., (1998) *Surface micromachining for microelectro -mechanical systems*, Proc. IEEE **86** 1552–74;

[20] G.T.A. Kovacs, N.I. Maluf, K.E. Petersen, *Bulk micromachining of Silicon*, IEEE Proc. Vol. **86**, n.8 (1998) 1536-1551;

[21] Petersen K.E., (1982) *Silicon as a mechanical material*, Proc. IEEE **70** 420–57;

[22] Lärmer F., Schilp P., (1994) *Method of anisotropically etching silicon*, German Patent DE4,241,045;

[23] Keller C., Ferrari M., (1994) *Milli-scale polysilicon Structures*, Solid-State Sensor and Actuator Workshop, Technical Digest (Hilton Head Island, SC, 1994) pp 132–7;

[24] D. Basting, H. Endert, *Excimer lasers for industrial microprocessing*, The Industrial Physicist, American Institute of Physics Publ. (1997) 40-44;

[25] H. Guckel, *High-aspect-ratio micromachining via deep X-ray lithography*, IEEE Proc. Vol. **86**, n.8 (1998) 1586-1593;

[26] Ehrfeld W. et al., (1987) *Fabrication of microstructures using the LIGA process*, Proc. IEEE Micro Robots Teleoperators Workshop (1987);

[27] Duffy D.C., Schueller O.J.A., Brittain S.T. and Whitesides G.M., (1999) *Rapid prototyping of microfluidic switches in poly(dimethyl siloxane) and their actuation by electro-osmotic flow,* J. Micromech. Microeng. **9** 211–17;

[28] K. Ikuta, K. Hirovatari, *Real three dimensional fabricating using stereo lithography and metal molding*, IEEE Proc. Vol. **2**, n.3 (1993).

2

Rivelatori di neutroni

Nel capitolo precedente sono state illustrate qualitativamente le principali tecnologie di microlavorazione dei materiali ed è stata proposta una panoramica generale sul mondo dei microsistemi, sottolineandone i più significativi vantaggi e i più diffusi settori applicativi. Il crescente interesse verso le applicazioni nucleari nei campi della produzione di energia elettrica, con la costruzione di reattori a fissione nucleare di nuova generazione e la sperimentazione in reattori a fusione termonucleare di grandi dimensioni (i tokamak JET e, nel prossimo futuro, ITER), della medicina, con lo sviluppo di nuove tecniche di medicina nucleare per la cura e la diagnostica dei tumori (ad es. BNCT e hadrontherapy), e dei grandi esperimenti di fisica delle particelle (ad es. acceleratori come LHC presso il CERN di Ginevra) ha attivato nuove linee di ricerca rivolte alla progettazione, allo studio e alla realizzazione di sistemi di controllo e diagnostica non solo di dimensioni macroscopiche ma anche, e soprattutto, costruiti su scala microscopica e adatti a operare in condizioni critiche di irraggiamento pesante. Per via della complessità delle soluzioni tecnologiche che tali condizioni operative impongono, prima tra tutte la necessità di disporre di materiali resistenti il più possibile alla radiazione, non si può ancora parlare, ad oggi, di microsistemi veri e propri, quanto piuttosto di microrivelatori, microdosimetri, microsensori, la base, cioè, di una futura integrazione di un microsistema complesso. In questo capitolo verranno presi in esame i principali rivelatori tradizionali di neutroni disponibili in commercio, se ne discuteranno i metodi di rivelazione e i principi di funzionamento, e ovviamente si faranno dei cenni alle sorgenti di neutroni e ai meccanismi fisici su cui si basa l'interazione neutrone-materia. L'attenzione sarà pertanto focalizzata sui neutroni e in particolare su quelli a bassa energia, i cosiddetti "neutroni lenti". La rivelazione di queste particelle è, infatti, la base dei sistemi di diagnostica sia "out-of-core" che "in-core" presenti nei più moderni reattori nucleari e dei trattamenti avanzati di medicina nucleare anti-tumorale, il settore della neutronica dove è forse più pressante la richiesta di microsistemi dosimetrici.

2.1. Sorgenti di neutroni

Le radiazioni prodotte dai processi atomici e nucleari possono essere classificate in quattro categorie generali:

- radiazioni di particelle cariche
  - elettroni veloci
  - particelle cariche pesanti
- radiazioni prive di carica
  - radiazione elettromagnetica
  - neutroni

Gli *elettroni veloci* includono particelle beta (positive o negative) emesse nel decadimento

nucleare e, genericamente, gli elettroni energetici prodotti da qualsiasi altro processo. Le *particelle cariche pesanti* denotano una categoria che include tutti gli ioni energetici di massa maggiore o uguale a quella dell'unità di massa atomica ("amu", atomic mass unity) come ad esempio le particelle alfa, i protoni, i prodotti di fissione e i prodotti di molte reazioni nucleari. La *radiazione elettromagnetica* d'interesse nel campo delle radiazioni atomiche e nucleari include i raggi-X, emessi in seguito al riordinamento degli elettroni di un atomo ("electron shells"), e i raggi gamma, che originano dalle transizioni all'interno degli stessi nuclei atomici. Infine, i *neutroni*, che possono essere generati da una grande varietà di processi, sono in genere suddivisi in due sottocategorie: neutroni lenti ("slow neutrons"), caratterizzati da un'energia al di sotto della cosiddetta "cadmium cutoff energy" (~0.5 eV), e neutroni veloci ("fast neutrons"). Tra i principali processi alla base della generazione di neutroni i principali sono la fissione spontanea, la fissione indotta da neutroni e reazioni nucleari con particelle alfa, fotoni, particelle cariche accelerate.

2.1.1. Unità di misura e definizioni

Prima di descrivere i principali meccanismi che governano l'emissione di neutroni, la loro rivelazione e l'interazione radiazione-materia, è necessario introdurre e definire sinteticamente alcune tra le più significative grandezze e unità di misura usate nel campo dello studio della radiazione atomica e nucleare.

● RADIOATTIVITÁ. L'*attività* di una sorgente radioisotopica è definita dal suo tasso di decadimento ed è espressa attraverso la legge fondamentale del decadimento radioattivo:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \qquad (2.1)$$

dove N è il numero dei nuclei radioattivi e λ è definita come la costante di decadimento. L'unità di misura storica dell'attività isotopica è il *curie* (Ci) (pari esattamente a 3.7×10^{10} disintegrazioni/secondo) con i suoi sottomultipli, il millicurie (mCi) e il microcurie (μCi). Sebbene sia ancora ampiamente utilizzata in letteratura, questa unità di misura è stata gradualmente sostituita dal suo equivalente nel Sistema Internazionale (SI), il *becquerel* (Bq), definito come l'unità di disintegrazione al secondo e adottato come l'unità standard dell'attività (1 Bq=2.703×10^{-11} Ci). Le tipiche sorgenti radioattive di laboratorio sono caratterizzate da attività dell'ordine del kiloBq (kBq) o del megaBq (MBq). Va sottolineato infine che l'attività indica il rate di disintegrazione di una sorgente radioattiva e non il tasso di emissione della radiazione prodotta a seguito di tale decadimento. Tipicamente,

infatti, la radiazione emessa è solo una frazione di tutti i decadimenti che avvengono nella sorgente e pertanto, per ricavare il tasso di emissione di radiazione dall'attività di un dato isotopo, è necessaria la conoscenza dei suoi meccanismi di decadimento [1].

● ENERGIA. L'unità di misura tipica dell'energia di una radiazione è l'*electron volt* (eV), definita come l'energia cinetica acquisita da un elettrone accelerato da una differenza di potenziale di 1 volt. I suoi multipli, kilo- eV (keV) e mega- eV (MeV) sono grandezze di uso comune nella misura dell'energia delle radiazioni ionizzanti. Come noto, l'unità di energia nel SI è il joule (J). Nel campo delle radiazioni, l'ordine di grandezza delle energie espresse in J è il femtojoule (fJ), legato all'eV dalla relazione 1 fJ ($=10^{-15}$ J) = 6.241 keV. Per quanto riguarda la radiazione fotonica (raggi X e gamma), il legame tra l'energia e la frequenza della radiazione è dato da

$$E = h\nu \qquad (2.2)$$

dove h è la costante di Plank (4.135×10^{-15} eV·s) e ν la frequenza. La lunghezza d'onda λ è legata all'energia dalla formula $\lambda=1240/E$, dove λ è espressa in nanometri (nm) ed E in eV.

● ESPOSIZIONE AI RAGGI GAMMA E DOSE ASSORBITA. I concetti di dose assorbita ed esposizione alla radiazione giocano un ruolo prominente nella misurazione delle radiazioni essendo di importanza fondamentale nel campo della radioprotezione e della manipolazione sicura delle sorgenti radioattive. Esiste un gran numero di definizioni e unità di misura utilizzate in quest'area [2]; tra queste, le due basilari sono la "gamma ray exposure" e la dose assorbita.

Il concetto di *esposizione ai raggi gamma* fu introdotto in tempi relativamente recenti nella storia della ricerca sui radioisotopi. Si tratta di una quantità, definita unicamente per sorgenti X e gamma, per certi versi analoga all'intensità del campo elettrico creato da una carica puntiforme: in ogni punto dello spazio che circonda una sorgente di intensità fissata esiste un ben preciso tasso di esposizione. L'esposizione varia linearmente con l'intensità della sorgente: se questa raddoppia, anche il rate di esposizione raddoppia. L'unità di misura fondamentale dell'esposizione ai raggi γ è definita in termini della carica dQ dovuta alla ionizzazione creata dagli elettroni secondari (elettroni negativi e positroni) formati all'interno di un elemento di volume d'aria dV, di massa dm, supponendo che tali elettroni siano completamente assorbiti dall'aria. L'esposizione X è allora data dal rapporto dQ/dm e la sua unità di misura, nel SI, è pertanto il coulomb per kilogrammo (C/kg). L'unità di misura storica è il *roentgen* (R), definito come l'esposizione che risulta nella generazione di un'unità di carica elettrostatica per 0.001293 g di aria: $1R=2.58\times10^{-4}$ C/kg.

L'energia assorbita da un qualsiasi tipo di radiazione per unità di massa del materiale irraggiato è detta *dose assorbita*. L'unità di misura storicamente utilizzata è il *rad*, definito come 100 ergs/grammo. L'equivalente nel Sistema Internazionale è il *gray* (Gy) definito come 1 joule/kilogrammo (1 Gy=100 rad). La dose assorbita è una misura ragionevole per quantificare gli effetti chimico-fisici prodotti da una data esposizione alla radiazione in un dato materiale assorbente. Ad esempio, la dose assorbita dall'aria in seguito a un'esposizione a raggi gamma pari a 1C/kg è 34.5 j/kg, ovvero 34.5 Gy. Ovviamente la dose assorbita dipende dal tipo di materiale che viene irraggiato e in particolare dal suo numero atomico, che condiziona i meccanismi di interazione tra radiazione e materia e, conseguentemente, il valore della dose assorbita per unità di esposizione.

● Q-VALUE. In fisica nucleare, una reazione nucleare è definita come il processo nel quale due nuclei, ovvero due particelle nucleari, collidono dando poi luogo alla formazione di prodotti di reazione diversi dalle particelle iniziali. Mentre una tale trasformazione è spontanea nel caso del decadimento radioattivo, essa è invece innescata da una particella nel caso di una reazione nucleare. Se le particelle si scontrano e si separano senza mutare in prodotti di reazione diversi dalle particelle iniziali si parla di collisione elastica, piuttosto che di reazione. In maniera del tutto analoga alla notazione delle reazioni chimiche una reazione nucleare può essere espressa nel modo seguente:

$$\text{particelle iniziali} \rightarrow \text{particelle finali} + Q\,.$$

Le "particelle iniziali" sono tipicamente un nucleo-target e una particella-proiettile, mentre le "particelle finali" sono i prodotti di reazione[1]. Q è l'energia della reazione, il cosiddetto *Q-value*, ed è positiva per reazioni esotermiche (quando cioè nel corso di una reazione si ha un rilascio di energia cinetica) e negativa per reazioni endotermiche (nel caso in cui sia necessario fornire energia cinetica affinché la reazione abbia luogo). Più precisamente, poiché in una qualsiasi reazione nucleare deve valere il principio di conservazione dell'energia, l'energia totale (relativistica) delle particelle iniziali, che include anche l'energia della massa a riposo ("rest-mass"), deve uguagliare l'energia totale dei prodotti finali. Ciò si traduce nella seguente equazione di bilancio energetico:

$$\sum_i [E_i + m_i c^2] = \sum_i [E_i^{'} + m_i^{'} c^2] \qquad (2.3)$$

dove E_i ($E_i^{'}$) è l'energia cinetica dell'i-esima particella iniziale (finale) di massa a riposo m_i ($m_i^{'}$). Qualsiasi cambiamento dell'energia cinetica totale delle particelle prima e dopo la

[1] Le reazioni nucleari sono spesso descritte ricorrendo a una notazione compatta, del tipo A(b,c)D ≡ A + b → c + D.

reazione deve essere accompagnato, quindi, da un uguale cambiamento nella massa a riposo delle particelle prima e dopo la reazione. Per quantificare una tale variazione dell'energia cinetica, ovvero della massa a riposo, delle particelle nel corso di una reazione nucleare si definisce il *Q-value* attraverso le espressioni sotto riportate, tra loro equivalenti:

Q = (E cinetica delle particelle finali) - (E cinetica delle particelle iniziali)

$$Q = (\text{massa a riposo delle particelle iniziali}) \cdot c^2 - (\text{massa a riposo delle particelle finali}) \cdot c^2 .$$

Nel caso di reazioni esotermiche, la massa a riposo delle particelle reagenti è maggiore della massa a riposo dei prodotti di reazione: il Q-value è positivo e la diminuzione di rest-mass è convertita in un guadagno in energia cinetica. Nel caso, invece, di reazioni endotermiche, l'energia cinetica delle particelle iniziali è convertita in energia di massa a riposo dei prodotti di reazione: la diminuzione di energia cinetica eguaglia, cioè, l'aumento di "rest-mass energy" [3][4].

● NEUTRON CROSS SECTION. Dato un neutrone di energia fissata, la probabilità per unità di lunghezza di propagazione che si verifichi un qualsiasi tipo d'interazione con il mezzo circostante è una costante. È convenzione esprimere tale probabilità in termini di *cross section* σ per nucleo per ciascun tipo di interazione. La cross section ha le dimensioni di un'area e l'unità di misura tradizionale è il *barn* (10^{-28} m^2). Si parla ad esempio, per ciascuna specie nucleare, di cross section dello scattering elastico, di cross section della cattura radiativa e così via, e ognuna è funzione dell'energia del neutrone incidente. Se si moltiplica la cross section σ per il numero di nuclei N per unità di volume si parla di cross section macroscopica Σ

$$\Sigma = N\sigma \qquad (2.4)$$

la cui dimensione è 1/m. Il significato fisico della cross section Σ è quello di rappresentare la probabilità, per unità di distanza percorsa dal neutrone, che si verifichi lo specifico processo descritto dalla cross section "microscopica" σ. La probabilità per unità di distanza percorsa che si verifichi una qualsiasi interazione non è altro che la somma delle singole probabilità Σ:

$$\Sigma_{tot} = \Sigma_{scatter} + \Sigma_{radiative\ capture} + ... \qquad (2.5)$$

L'inverso della probabilità totale d'interazione per unità di lunghezza, $1/\Sigma_{tot}$, può essere interpretato come il cammino libero medio λ del neutrone. Nei solidi, i valori tipici di λ sono dell'ordine del centimetro, o meno, per i neutroni lenti e delle decine di centimetri per i neutroni veloci.

2.1.2. Fissione spontanea

La fissione spontanea di elementi pesanti (transuranici), quali ad esempio uranio e plutonio, rappresenta una delle più significative sorgenti di neutroni. Il processo di fissione nucleare è assai complesso, ma può essere descritto sinteticamente immaginando il nucleo di un atomo come la goccia di un liquido. Le intense forze nucleari a corto raggio agiscono allo stesso modo di una tensione superficiale e tengono compatta la "goccia" opponendosi alla repulsione elettrostatica tra i protoni. Tuttavia, negli elementi più pesanti le forze repulsive sono così intense che la compattezza della goccia è compromessa ed esiste quindi una probabilità non nulla che la goccia si deformi, fino a scindersi in due frammenti. Entro 10^{-13} s dalla scissione ciascuno dei due frammenti emette un certo numero di neutroni e raggi gamma, una radiazione quindi che viene immediatamente emessa in corrispondenza del singolo evento di fissione (per questo si parla di "prompt neutrons" e "prompt gamma rays"). In tempi dell'ordine del millisecondo o del secondo, molti dei frammenti di fissione decadono per emissione-beta in altri isotopi che possono emettere anch'essi neutroni e raggi gamma (si parla in questo caso di "delayed neutrons" e "delayed gamma rays").

La sorgente di fissione spontanea più diffusamente utilizzata è il californio (^{252}Cf), la cui vita media è circa pari a 2.65 anni. Il meccanismo principale di decadimento è il decadimento-alfa e il rate di emissione-α è circa 32 volte quello della fissione spontanea. L'efficienza di produzione neutronica (*neutron yield*) è 0.116 n/s per Bq, dove l'attività è data dalla combinazione dei rate di decadimento α e di fissione spontanea. La neutron yield può anche essere espressa facendo riferimento alla massa dell'isotopo: 2.30×10^{6} n/s sono prodotti per unità di microgrammo di ^{252}Cf [1]. Rispetto alle altre sorgenti isotopiche di neutroni, le sorgenti che utilizzano il Cf necessitano pertanto di quantità molto piccole di materiale attivo (normalmente dell'ordine del microgrammo) e possono quindi essere di piccole dimensioni, limitate solo dalle necessità di incapsulamento. Tipicamente, infatti, l'isotopo è inserito in un supporto sufficientemente spesso così che solo neutroni veloci e raggi gamma possano essere emessi dalla sorgente.

2.1.3. Neutroni da reazioni (α,n)

Oltre che per fissione, i nuclei possono decadere spontaneamente con emissione di particelle alfa (nuclei di He con due protoni e due neutroni). Sfruttando tale processo è possibile fabbricare delle sorgenti di neutroni "self-contained", di dimensioni relativamente

piccole, mescolando un radioisotopo che emette particelle alfa con un materiale-target opportunamente scelto. Esistono diverse tipologie di materiali-target che consentono di attivare reazioni (α,n) nel range di energie tipico delle particelle α emesse nel decadimento radioattivo. La massima *neutron yield* si ottiene utilizzando il berillio come target e i neutroni sono prodotti attraverso la reazione ${}^{4}_{2}\alpha + {}^{9}_{4}Be \rightarrow {}^{12}_{6}C + {}^{1}_{0}n$, caratterizzata da un Q-value pari a circa +5.71 MeV. Altri due esempi di reazioni (α,n) sono: $\alpha + {}^{18}O \rightarrow {}^{21}Ne + n$ e $\alpha + {}^{19}F \rightarrow {}^{22}Na + n$, in cui le particelle α sono tipicamente emesse da uranio e plutonio con energie comprese tra i 4 e i 6 MeV (4.7 e 5.2 MeV, rispettivamente). Solitamente tali sorgenti consistono in composti costituiti da berillio, che agisce come materiale-target, e dal materiale che emette le particelle α, omogeneamente distribuito e in concentrazione relativamente piccola. Tutti gli emettitori di particelle α d'interesse pratico appartengono alla famiglia degli attinidi (gruppo di elementi chimici di numero atomico compreso tra 89 e 103 comprendente, tra gli altri, l'uranio, il torio, il plutonio, il californio etc.) e la ricerca in questo campo ha dimostrato la possibilità di formare composti stabili tra gli attinidi e il berillio, del tipo MBe_{13}, dove M indica il generico elemento emettitore-α. L'intima mescolanza di atomi di materiale-target e materiale-emettitore che si ottiene attraverso la sintesi di tali composti aumenta la probabilità che una particella α interagisca con i nuclei degli atomi di berillio dando luogo alla reazione (α,n), senza perdite di energie intermedie. Va sottolineato inoltre che alcune di queste reazioni, come ad esempio quelle che si attivano nei composti ^{226}Ra/Be e ^{227}Ac/Be, producano nuclei in stato eccitato che decadono al "*ground state*", attraverso reazioni secondarie, emettendo uno o più raggi gamma. Tali sorgenti di neutroni sono pertanto affette da un consistente background di radiazione γ, di alta energia ed emessa quasi simultaneamente ai neutroni delle reazioni (α,n), che può interferire nella risposta dei sistemi di misurazione neutronica contenenti detectors sensibili anche ai raggi gamma. La maggior parte delle altre sorgenti di tipo Be(α,n), comunque, coinvolgono decadimenti-α più semplici e il background da radiazione γ è molto più basso. La scelta tra le varie combinazioni isotopiche è dettata da criteri di disponibilità del materiale, costo e vita media. Tipicamente, poiché anche la dimensione fisica della sorgente gioca un ruolo significativo, la scelta è orientata verso isotopi di vita media breve, compatibile con la particolare applicazione cui è destinata sorgente, cosicché l'attività specifica dell'emettitore sia elevata. Le sorgenti di neutroni di tipo Be(α,n) più utilizzate sono i composti ^{239}Pu/Be, ^{241}Am/Be e ^{238}Pu/Be [5]. Per via dell'elevata attività degli

isotopi di attinidi impiegati, la fabbricazione di tali sorgenti impone delle speciali precauzioni al fine di assicurare l'incapsulamento in sicurezza del materiale radioattivo. Il composto attinide-berillio viene di solito chiuso ermeticamente all'interno di due cilindri di acciaio inossidabile saldati individualmente. La lenta formazione di gas di elio, che si genera allorquando le particelle alfa vengono assorbite e neutralizzate dal materiale, deve essere considerata e per questo motivo esiste uno spazio di espansione tra il materiale attivo e il cilindro più interno.

Esistono anche altri materiali-target utilizzabili come sorgenti di neutroni, ma tutti sono caratterizzati da una neutron yield, per unità di attività dell'emettitore-α, più bassa di quella della reazione Be(α,n). In particolare vale la pena menzionare il boro naturale, con le reazioni ^{10}B(α,n) e ^{11}B(α,n) e il litio naturale, con la reazione ^{7}Li(α,n) [6].

2.1.4. Sorgenti di fotoneutroni

Alcuni radioisotopi che emettono raggi-γ possono essere utilizzati per la produzione di neutroni se combinati con un materiale-target opportunamente scelto. Il principio di funzionamento di tali sorgenti di "fotoneutroni" (dette "*photoneutron sources*") consiste essenzialmente nell'emissione di un neutrone libero da un nucleo del materiale-target a seguito dell'eccitazione derivante dall'assorbimento di un fotone-gamma di energia sufficientemente elevata. Esistono solo due nuclei-target, ^{9}Be e ^{2}H, d'interesse pratico per la fabbricazione di sorgenti radioisotopiche di fotoneutroni; questo perché tipicamente l'energia-soglia affinché avvenga la reazione (γ,n) (~8 MeV) è molto più alta delle energie dei raggi gamma emessi dagli elementi radioattivi, ad eccezione del ^{9}Be e del deuterio (^{2}H) (soglie a 1.66 MeV e 2.2 MeV, rispettivamente). Le corrispondenti reazioni (γ,n) sono:

$$ {}^{9}_{4}Be + h\upsilon \rightarrow {}^{8}_{4}Be + {}^{1}_{0}n \qquad Q\text{-}value = -1.666 MeV $$

$$ {}^{2}_{1}H + h\upsilon \rightarrow {}^{1}_{1}H + {}^{1}_{0}n \qquad Q\text{-}value = -2.226 MeV $$

Risulta pertanto possibile realizzare sorgenti di fotoneutroni circondando materiali emettitori di raggi-γ d'intensità relativamente elevate, caratterizzati da un tempo di vita sufficientemente lungo e di energia adeguata (ad esempio ^{124}Sb, ^{226}Ra, ^{72}Ga, ^{140}La) con un mantello di berillio o D_2O [7]. Un significativo vantaggio nell'uso di questo tipo di sorgenti di fotoneutroni sta nel fatto che se i raggi-gamma sono monoenergetici anche i neutroni emessi sono pressoché monoenergetici. Lo spread in energia dei fotoneutroni emessi, sebbene molto piccolo, è dovuto principalmente alla dipendenza dell'energia del singolo fotoneutrone dall'angolo tra la direzione di propagazione del neutrone emesso e la

direzione d'incidenza del fotone gamma, ma anche allo scattering di alcuni neutroni all'interno della sorgente prima che essi escano. Il principale svantaggio consiste, invece, nel dover usare materiali dotati di attività, in termini di emissione di raggi γ, molto elevata per fabbricare sorgenti di neutroni sufficientemente intense. Considerando, inoltre, che su $10^5 \div 10^6$ raggi gamma emessi solo uno interagisce e innesca la reazione (γ,n), queste sorgenti sono affette da un consistente background di raggi γ.

Spesso per una produzione di fotoneutroni su scala molto più vasta delle tipiche sorgenti descritte in precedenza, si ricorre all'uso di acceleratori di elettroni. Se un intenso fascio di elettroni di energia di qualche MeV colpisce un target opportunamente scelto, parte dell'energia degli elettroni è convertita in fotoni di *bremsstrahlung* in grado di attivare la produzione di neutroni attraverso reazioni (γ,n) del tipo visto in precedenza o, nel caso in cui l'energia sia sufficientemente elevata, per mezzo di altri processi di fotodisintegrazione nucleare del tipo (γ,2n) o (γ,fissione). Infine, poiché lo spettro dei fotoni di bremsstrahlung è continuo in energia, anche lo spettro dei neutroni prodotti in questo modo copre un largo range di energie.

2.1.5. Neutroni da reazioni con particelle cariche accelerate

Poiché le particelle alfa sono le uniche particelle cariche di alta energia e con basso numero atomico Z convenientemente disponibili dai radioisotopi, reazioni in grado di produrre neutroni mediante l'uso, ad esempio, di protoni o atomi di deuterio necessitano di particelle accelerate artificialmente. Due delle più comuni reazioni di questo tipo sono la reazione deuterio-deuterio (D-D) e la reazione deuterio-trizio (D-T):

$$\begin{aligned} &\text{D-D:} && {}^2_1H + {}^2_1H \rightarrow {}^3_2He + {}^1_0n && Q\text{-}value = +3.26MeV \\ &\text{D-T:} && {}^2_1H + {}^3_1H \rightarrow {}^4_2He + {}^1_0n && Q\text{-}value = +17.6MeV \end{aligned} \qquad (2.6)$$

Poiché la barriera coulombiana tra il deuterio incidente e il leggero nucleo-target è relativamente piccola, per ottenere una significativa neutron yield non è necessario accelerare i deuteri a energie molto elevate.

Queste reazioni sono ampiamente utilizzate nei cosiddetti "*neutron generators*", nei quali gli ioni di deuterio sono accelerati da differenze di potenziale dell'ordine dei 100-300 kV (equivalenti a energie dell'ordine delle centinaia di kV). Poiché, quindi, l'energia della particella incidente è piccola rispetto al Q-value di entrambe le reazioni sopra riportate tutti i neutroni prodotti sono all'incirca della stessa energia (circa 3 MeV per la reazione D-D e 14 MeV per la reazione D-T). Un esempio di "neutron generator" è FNG ("Frascati

Neutron Generator", cfr. capitolo 5), un generatore di neutroni che può produrre sia neutroni da 14 MeV, attraverso la reazione T(d,n)α, che neutroni da 2.5 MeV, tramite la reazione $D(d,n)^3He$.

Oltre alle reazioni nucleari (2.6), che sono le più diffuse, per la generazione di neutroni vengono impiegate anche altre reazioni indotte da particelle cariche e caratterizzate da valori negativi del Q-value o da materiali-target con un più alto numero atomico. Alcuni esempi comuni sono le reazioni $^9Be(d,n)$, $^7Li(p,n)$ e $^3H(p,n)$. In questi casi, tuttavia, sono richieste particelle incidenti di più alta energia e pertanto è necessario utilizzare facilities di dimensioni maggiori, come ciclotroni o acceleratori Van de Graaff, per produrre il fascio di particelle incidenti.

2.2. Interazione neutrone - materia

Il principio di funzionamento di un qualsiasi rivelatore di radiazioni è strettamente legato al modo in cui la radiazione interagisce con il materiale che costituisce il rivelatore stesso. Una conoscenza adeguata dei meccanismi fisici alla base dell'interazione e della perdita di energia delle radiazioni nella materia è pertanto di fondamentale importanza nello studio dei detectors [8]. Come accennato in precedenza, le radiazioni possono essere raggruppate in due macro-categorie: radiazioni di particelle cariche (particelle cariche pesanti ed elettroni veloci) e radiazioni senza carica (neutroni, fotoni gamma, RX). Mentre le prime, a causa della carica elettrica trasportata dalla particella, interagiscono continuativamente, attraverso la forza di coulomb, con gli elettroni presenti in qualsiasi mezzo in cui esse si propaghino, le radiazioni non cariche non sono soggette a tale forza e affinché possano interagire, anche indirettamente, con la materia devono prima subire un'interazione "catastrofica" che ne muta radicalmente le proprietà.

In tutti i casi d'interesse pratico, l'interazione risulta nel totale o parziale trasferimento di energia dalla radiazione agli elettroni o ai nuclei degli atomi circostanti, ovvero nell'innesco di reazioni nucleari che producono particelle cariche. In particolare, per quanto riguarda i neutroni, tipicamente la loro interazione "catastrofica" consiste nella produzione di particelle cariche secondarie che sono la base delle successive interazioni che forniscono un segnale rivelabile al detector. A causa della loro neutralità, essi possono propagarsi attraverso il materiale del rivelatore anche per molti centimetri senza che si verifichi alcun tipo di interazione, risultando quindi completamente invisibili a detectors di

dimensioni comuni. Il processo di rivelazione è possibile solo nel momento in cui il neutrone interagisce con i nuclei del materiale; in seguito il neutrone o scompare totalmente (assorbimento), sostituito da una o più radiazioni secondarie, oppure cambia significativamente la propria energia e direzione di propagazione (scattering elastico o inelastico). Le radiazioni secondarie consistono quasi sempre di particelle cariche pesanti, le quali possono sia originarsi dalle reazioni nucleari indotte dai neutroni che essere i nuclei stessi del materiale di cui è costituito il detector, eccitati dalle collisioni con i neutroni. In ogni caso, le probabilità relative dei diversi tipi di interazione neutrone-materia cambiano notevolmente con l'energia. Nella Tabella2.1 sono riportate sinteticamente le varie tipologie di interazioni riguardanti i neutroni e le relative cross sections:

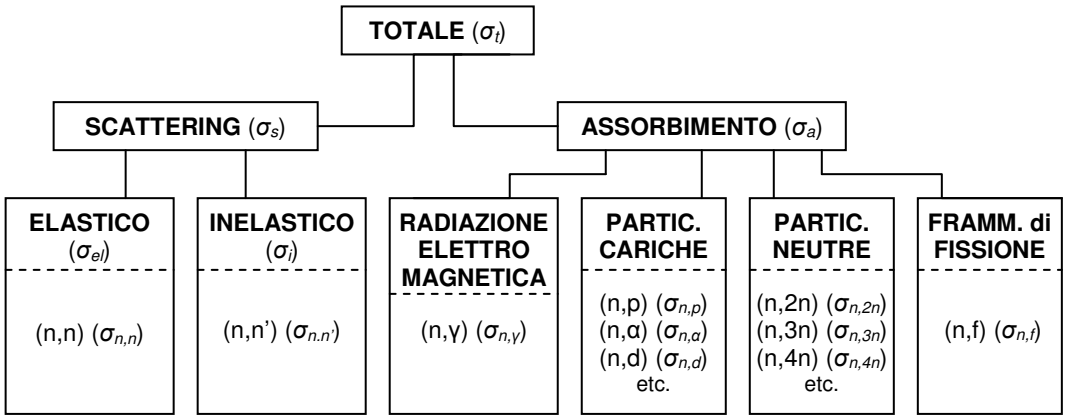


Tabella2.1. Schema delle principali interazioni neutrone-nucleo e relative cross sections.

Solitamente i neutroni vengono divisi in due categorie secondo la loro energia: *neutroni veloci* e *neutroni lenti*. La soglia in energia che identifica le due tipologie di neutroni è circa 0.5 eV, la cosiddetta "*cadmium cutoff energy*".

2.2.1. Interazioni dei neutroni lenti

Le principali interazioni nelle quali i neutroni lenti sono coinvolti includono lo scattering elastico con i nuclei del materiale in cui essi si propagano (detto "assorbitore") e un ampio set di reazioni nucleari indotte. Essendo piccola l'energia cinetica di tali neutroni, lo scattering elastico non può essere utilizzato per la loro rivelazione in quanto, a seguito di questa interazione, solo una piccolissima parte dell'energia del neutrone viene trasferita ai nuclei dell'assorbitore. Tuttavia, data la loro alta probabilità, le collisioni elastiche favoriscono il passaggio del neutrone lento a uno stato di equilibrio termico con il materiale circostante prima che si verifichino altri tipi di interazioni. Gran parte dei neutroni lenti, quindi, passa a uno stato di *neutroni termici* la cui energia, a temperatura

ambiente, è pari a circa 25 meV. Le interazioni dei neutroni lenti (termici) più significative al fine della loro rivelazione sono le reazioni "indotte da neutrone", capaci di produrre radiazioni secondarie di energia sufficientemente elevata da poter essere rivelata. Nella maggior parte dei materiali la reazione più probabile è la cattura radiativa del neutrone (reazione (n,γ)), che può essere utile nella rivelazione indiretta dei neutroni, tramite la tecnica delle "activation foils", ma che è di poca utilità per quanto riguarda i rivelatori attivi. In quest'ultimo caso, sono molto più vantaggiose reazioni del tipo (n,α), (n,p) e (n,fissione) poiché le reazioni secondarie sono particelle cariche facilmente rivelabili.

2.2.2. Interazioni dei neutroni veloci

La probabilità che avvengano reazioni indotte da neutroni utili alla loro rivelazione diminuisce rapidamente all'aumentare dell'energia. Al contrario diviene più significativo il ruolo giocato dallo scattering poiché, in questo caso, in una collisione il neutrone può trasferire un'apprezzabile quantità di energia. Le radiazioni secondarie emesse da tali interazioni sono nuclei di rinculo (*recoil nuclei*) che hanno acquistato, dalla collisione con il neutrone, una quantità rivelabile di energia. Ovviamente, in seguito a ogni evento di scattering, il neutrone perde energia e viene pertanto "moderato", ovvero rallentato, a energie minori. Il materiale moderatore più efficiente è l'idrogeno poiché il neutrone può perdere anche tutta la sua energia in una singola collisione con un suo nucleo. Nel caso di nuclei più pesanti, invece, è possibile solo un parziale trasferimento di energia.

Qualora l'energia del neutrone sia sufficientemente elevata, infine, possono verificarsi anche fenomeni di scattering inelastico che portano i nuclei a uno stato eccitato da cui decadono rapidamente emettendo radiazione gamma. In questo caso, la perdita di energia del neutrone è maggiore rispetto a una collisione equivalente di tipo elastico.

2.3. Rivelatori standard di neutroni lenti

Come accennato in precedenza, la cross section associata alle interazioni dei neutroni con la materia dipende fortemente dall'energia. Per tale ragione, poiché la rivelazione dei neutroni si basa proprio sugli effetti prodotti da tali interazioni, le varie tipologie di detectors sono ottimizzate per specifici range d'energia: si parla, pertanto, di rivelatori di neutroni veloci, di neutroni intermedi, di neutroni lenti. Per quanto concerne la rivelazione di questi ultimi, l'interesse verso le tecnologie e le strumentazioni impiegate in questo

settore della neutronica è crescente e coinvolge sia applicazioni classiche di misurazione del flusso di neutroni "out-of-core" e "in-core" nei moderni reattori a fissione e fusione nucleare, che applicazioni innovative di tipo dosimetrico nel campo della medicina nucleare. Le principali reazioni sfruttate per la rivelazione dei neutroni lenti (neutroni, cioè, di energia più piccola della "cadmium cutoff energy", pari a 0.5 eV) risultano nella formazione di particelle cariche pesanti e possono essere così schematizzate:

nucleo target + neutrone ⟶ { nuclei di rinculo; protoni; particelle alfa; frammenti di fissione

Più specificamente, alcuni esempi delle più utilizzate reazioni (esotermiche) neutrone-assorbitore sono i seguenti[2]:

1) $n + {}^{3}He \rightarrow p + T + 0.764MeV$
2) $n + {}^{6}Li \rightarrow \alpha + T + 4.79MeV$
3) $n + {}^{10}B \rightarrow {}^{7}Li^{*} + \alpha \rightarrow {}^{7}Li + \alpha + \gamma(0.48MeV) + 2.3MeV \ (93\%)$
   $\rightarrow {}^{7}Li + \alpha \qquad + 2.8MeV \ (7\%)$ (2.7)
4) $n + {}^{155\text{ e }157}Gd \rightarrow {}^{156\text{ o }158}Gd + e^{-}(70keV)$
5) $n + {}^{235}U \rightarrow \textit{frammenti di fissione} \ + \sim 160MeV$
6) $n + {}^{239}Pu \rightarrow \textit{frammenti di fissione} + \sim 160MeV$

Il *Q-value* di tali reazioni è di fondamentale importanza, soprattutto nelle applicazioni in cui, accanto all'emissione di neutroni, si registra anche un intenso background di raggi gamma che deve essere discriminato, come noise, nel processo di rivelazione. Quanto più alto è il Q-value della reazione, tanto più alta è l'energia dei prodotti di reazione, migliorando in tal modo la possibilità di discriminare, attraverso semplici tecniche di discriminazione d'ampiezza, l'informazione utile dal rumore da raggi γ. È necessario anche sottolineare che essendo l'energia dei neutroni da rivelare molto piccola, o trascurabile, se confrontata ai Q-values delle tipiche reazioni di conversione (dell'ordine dei MeV), l'energia cinetica dei prodotti di reazione è determinata unicamente dal Q-value e non riflette l'energia del neutrone che non può quindi essere misurata attraverso tali tecniche di rivelazione.

I detectors più diffusamente utilizzati nella rivelazione dei neutroni lenti, e in particolare in quella dei neutroni termici, sono i contatori proporzionali a gas, le camere a fissione, gli

[2] Con T si indica il trizio ($_1H^3$), con p il protone ($_1H^1$).

scintillatori e i rivelatori a semiconduttore. Nei paragrafi seguenti se ne discuteranno sinteticamente i principi di funzionamento e le caratteristiche tecniche generali; per tutti i dettagli e gli approfondimenti si rimanda all'ampia bibliografia del settore (cfr. ad esempio [9]-[12]).

2.3.1. Rivelatori a gas

I rivelatori di neutroni a gas (i cosiddetti "*gas-filled detectors*") possono essere utilizzati non solo per la rivelazione dei neutroni termici attraverso le reazioni nucleari esaminate in precedenza, ma anche, adottando, come vedremo, opportuni accorgimenti tecnologici, per quella dei neutroni veloci tramite interazioni di rinculo.

In Fig.2.1 è riportato schematicamente il tipico setup sperimentale utilizzato per la rivelazione di neutroni mediante questo tipo di detectors e sono raffigurati tre rivelatori "gas-filled" commerciali.

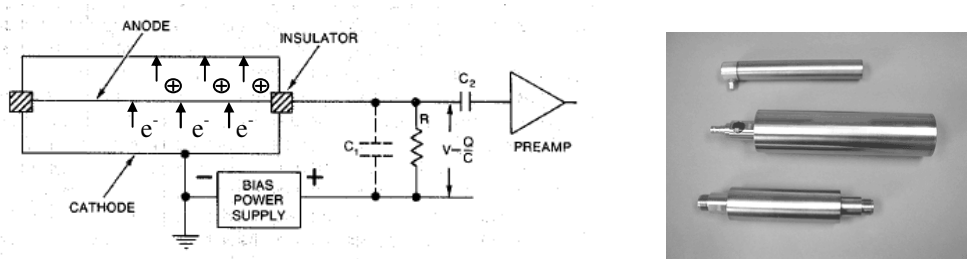


Fig.2.1. Tipico setup sperimentale per rivelatori di neutroni "gas-filled" ed esempi pratici di contatori proporzionali di neutroni comunemente utilizzati (dimensioni 2÷5 cm).

Il principio su cui si basa il funzionamento di tali rivelatori consiste essenzialmente nel trasferimento, parziale o totale, di energia dal neutrone a particelle cariche, le quali, propagandosi, vanno a ionizzare ed eccitare gli atomi del gas fino a quando la loro energia non si esaurisca, venendo quindi completamente assorbite. Gli elettroni e gli ioni positivi derivanti da questa ionizzazione sono poi raccolti dall'anodo e dal catodo del rivelatore, rispettivamente, grazie all'elevato campo elettrostatico applicato. È bene sottolineare che la risposta di questi rivelatori dipende sensibilmente dalla tensione di bias e possono essere individuate tre regioni di funzionamento: a ionizzazione, proporzionale, Geiger-Müller. Il modo tipico di rappresentare tali differenti modalità operative consiste nel graficare il numero di conteggi in funzione della tensione applicata e una tipica curva è rappresentata in Fig.2.2 [13].

- Nel caso in cui la tensione di bias sia troppo piccola o nulla gran parte degli ioni si ricombina e non viene prodotto alcun segnale di output. Aumentando la tensione si avrà

raccolta di elettroni all'anodo (polarizzato positivamente) e di ioni positivi al catodo. L'ampiezza del conseguente segnale elettrico dipende, a parità di tensione applicata, anche dalla geometria del contatore e dal tipo di gas utilizzato. Anche questi parametri, pertanto, concorrono a determinare la condizione operativa del rivelatore.

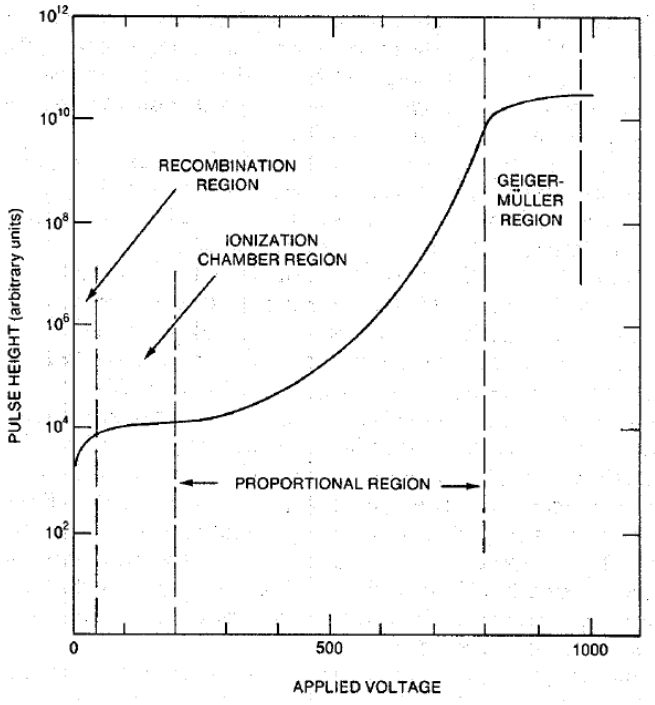


Fig.2.2. Modalità di funzionamento dei rivelatori di neutroni a gas rappresentate attraverso il grafico dell'andamento del segnale di output al variare della tensione applicata.

- Nella "*ionization region*" la tensione applicata è sufficientemente elevata perché possano essere raccolti quasi tutti gli elettroni prima che essi ricombinino. Tuttavia, piccoli aumenti di tensione non portano ad alcun incremento del segnale di output (il primo plateau della curva in Fig.2.2). I detectors a gas che operano in tale regione sono le *camere a ionizzazione*.

- Aumentando la tensione, si entra nella regione proporzionale ("*proportional region*"), dove operano i cosiddetti *contatori proporzionali*. In questo caso, la maggiore intensità del campo elettrico è tale che gli elettroni primari possano guadagnare sufficiente energia per ionizzare le molecole del gas e creare quindi ionizzazione secondaria. Ulteriori incrementi del campo elettrico consentono anche agli elettroni secondari di ionizzare le molecole del gas e così via, innescando in tal modo un processo di moltiplicazione di carica tanto maggiore quanto più alta è la tensione applicata. Un tale fenomeno di amplificazione cumulativa è noto come "Townsend avalanche". In particolare, se dalla singola coppia di ioni prodotti nel gas si raccolgono "A" coppie, il processo di rivelazione è allora

caratterizzato da un fattore di amplificazione A che è pari a 1 nel caso di camere a ionizzazione, dove non c'è alcuna formazione di ioni secondari, e, tipicamente, a $10^3 \div 10^6$ in contatori proporzionali ben progettati. In tale regione, infine, la carica raccolta è anche linearmente proporzionale all'energia depositata nel gas.

- Per valori maggiori della tensione di bias si perde gradualmente la proporzionalità, che caratterizza la regione proporzionale, tra la carica primaria depositata e il segnale di output. Tale fenomeno è dovuto principalmente a effetti di saturazione in prossimità dell'anodo causati dall'accumulo di carica spaziale generata per moltiplicazione a valanga. Si ha quindi una distorsione della distribuzione del campo elettrico che impedisce ulteriori fenomeni di moltiplicazione (fattori di moltiplicazione tipici sono dell'ordine di 10^{10}). A causa di tali fenomeni, gli impulsi registrati in risposta alle singole interazioni neutrone-gas hanno tutti la stessa ampiezza, indipendentemente dall'energia della radiazione incidente. I rivelatori a gas che operano in questa regione sono i contatori *Geiger-Müller*.

I detectors "gas-filled" operanti in regime di ionizzazione o proporzionale possono fornire come output sia una corrente media che impulsi individuali, a seconda dell'elettronica di elaborazione. Operare in corrente ("*current mode"*) è utile sia per applicazioni dosimetriche che per monitorare la potenza di un reattore, mentre se interessa registrare le singole interazioni neutrone-gas è invece conveniente operare in regime impulsato ("*pulse mode*").

Esistono molte varietà di rivelatori a gas per neutroni lenti (termici) classificabili non solo in base alle particolari modalità operative descritte precedentemente, ma anche in base al tipo di gas impiegato o ad altri accorgimenti tecnologici. I contatori di neutroni più diffusamente utilizzati sono quelli basati su BF_3 e ^3He e le camere a fissione:

● Contatori proporzionali *BF_3*. In questi rivelatori il gas impiegato è il trifloruro di boro che agisce sia come target, per la conversione dei neutroni lenti in particelle secondarie (vedi reazione n.3) delle (2.7)), che come matrice gassosa "proporzionale". In gran parte dei detectors commerciali il gas è appositamente arricchito in ^{10}B, consentendo così di ottenere un'efficienza superiore circa cinque volte a quella ottenibile con gas contenenti concentrazioni naturali di ^{10}B. In alcuni contatori proporzionali il boro è introdotto in fase solida come rivestimento delle pareti interne di un rivelatore proporzionale convenzionale ("boron-lined proportional counters"). Ciò consente di sfruttare la reazione neutrone-^{10}B e, nel contempo, di utilizzare una matrice gassosa più conveniente per le specifiche applicazioni cui il detector è destinato [14].

● Contatori proporzionali *^{3}He*. La reazione che si verifica in tali detectors è la n.1) delle (2.7), ovvero, in forma compatta, ^{3}He(n,p)T. La cross section relativa all'assorbimento del neutrone da parte dei nuclei di ^{3}He è pari a circa 5500 barns ed è superiore alla sezione d'urto della reazione con il ^{10}B (~3840 barns); ciò rende l'uso di tali contatori una valida alternativa ai rivelatori proporzionali basati su boro. Tuttavia è necessario sottolineare due aspetti svantaggiosi: i) ^{3}He è un gas nobile e non è pertanto possibile fabbricare composti in fase solida contenenti ^{3}He, che di conseguenza può essere solo impiegato in forma gassosa; ii) il Q-value della reazione ^{3}He(n,p)T, pari a 764 keV, è piccolo, se confrontato a quello delle reazioni che coinvolgono il ^{10}B (2.3÷2.8 MeV), rendendo così più difficoltosa la discriminazione del segnale utile dal background di raggi gamma, rispetto ai contatori BF_3, poiché gli elettroni secondari depositano una piccola quantità di energia nel gas [15].

● *Camere a fissione*. Le camere a fissione sono una variazione dei contatori a gas e la rivelazione dei neutroni avviene attraverso i prodotti delle reazioni di fissione indotte nei materiali fissili che ricoprono le pareti interne del detectors. Esteriormente sono molto simili agli altri contatori a gas, sebbene esse siano disponibili anche in diametri più piccoli e in forme diverse da quella cilindrica. I materiali fissili più comunemente utilizzati sono composti chimici arricchiti contenenti ^{235}U o ^{239}Pu (cfr. reazioni 5) e 6) delle (2.7)). Il sottile strato di converter viene esposto direttamente al gas-rivelatore (tipicamente una miscela di 90% argon e 10% metano): a seguito di un singolo evento di fissione i due frammenti di fissione si propagano in direzioni praticamente opposte e la ionizzazione provocata dal frammento che penetra nella matrice gassosa è rivelata dal detector mentre il frammento che si propaga in direzione opposta è assorbito dalla parete esterna [16]. Le camere a fissione operano solitamente in regime di ionizzazione poiché la ionizzazione causata dai frammenti di fissione è sufficientemente elevata e quindi non è necessario provocare la moltiplicazione della carica all'interno del rivelatore (tensioni di lavoro tra +200 e 600 V). Un altro aspetto fortemente positivo di questi detectors sta nel fatto che i frammenti di fissione sono altamente energetici (~160 MeV sia per ^{235}U che per ^{239}Pu) e pertanto producono segnali ben distinguibili da eventuali rumori dovuti a background da raggi γ, contaminazione del gas-contatore, reazioni spurie. Sebbene le camere a fissione siano praticamente insensibili, in particolare, ai raggi gamma, esse sono affette da un background intrinseco dovuto alle particelle α (di energia pari a ~5 MeV) emesse dal naturale decadimento radioattivo dei materiali fissili utilizzati. Poiché i frammenti di fissione rivelati hanno energie circa dieci volte superiori, è sufficiente settare la soglia

dell'elettronica di elaborazione al di sopra del segnale indotto dalle alfa per eliminare il problema. Tuttavia, in alcuni materiali fissili (ad es. ^{239}Pu) l'attività α è talmente intensa che gli impulsi prodotti dalle particelle α si sommano tra loro, dando origine al cosiddetto "*pile-up*", arrivando ad ampiezze confrontabili con quelle dei segnali prodotti dai frammenti di fissione di più bassa energia. Anche questo problema può essere risolto agevolmente attraverso opportuni accorgimenti tecnologici.

2.3.2. Scintillatori per neutroni termici

Il principio di funzionamento su cui si basano questi rivelatori è la misura della luce visibile prodotta in un materiale scintillatore dalla radiazione incidente. Si tratta tipicamente di materiali inorganici a stato solido, ma esistono anche scintillatori in fase liquida o basati su materiali organici, costituiti da una matrice solitamente cristallina e da impurezze (dette "*attivatori*") che introducono dei livelli energetici dai quali gli elettroni decadono in tempi brevi emettendo luce nel visibile. Una rappresentazione schematica di un tipico detector a scintillazione è riportata in Fig.2.3.

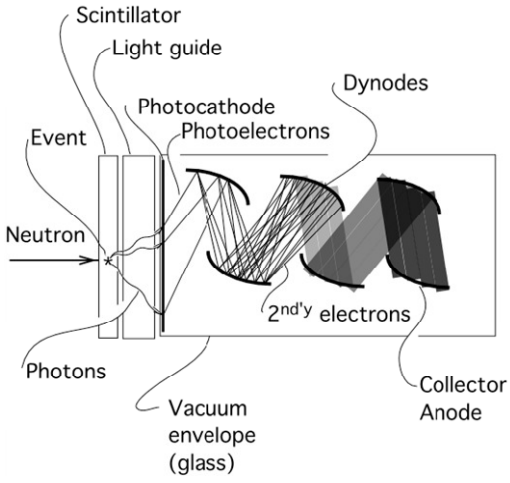


Fig.2.3. Rappresentazione schematica di un tipico rivelatore di neutroni a scintillazione.

L'assorbimento del neutrone incidente e la sua conseguente cattura producono particelle cariche che ionizzano il materiale scintillatore generando coppie elettrone-lacuna. Gli stati eccitati degli attivatori vengono così occupati da portatori liberi e può aver luogo la scintillazione, ovvero l'emissione di luce visibile per ricombinazione radiativa. I fotoni emessi (in modo isotropo) vengono poi rivelati attraverso un fotomoltiplicatore. In particolare, il fotocatodo converte i fotoni della luce incidente in elettroni a bassa energia e lo stadio moltiplicatore di elettroni amplifica la fotocorrente a valori sufficientemente

elevati da poter essere agevolmente misurati. Gli scintillatori sono tipicamente impiegati nella rivelazione di neutroni veloci, tuttavia, scegliendo opportunamente i materiali, possono essere utilizzati con successo anche come detectors di neutroni termici. Tra le caratteristiche vantaggiose è bene menzionare l'elevata efficienza di rivelazione e l'alto "*count rate*"; l'aspetto più negativo è l'elevata sensibilità ai raggi-γ, che tuttavia può essere in parte abbattuta attraverso tecniche di discriminazione. Alcuni esempi di scintillatori comunemente impiegati per la rivelazione di neutroni lenti sono i seguenti:

● Scintillatori basati sulla reazione $^{6}Li(n,\alpha)T$. Poiché non esistono composti gassosi stabili contenenti litio, non esistono rivelatori proporzionali a gas basati sulla reazione 2) delle (2.7). Le caratteristiche vantaggiose di tale reazione di conversione (il Q-value sufficientemente alto e la formazione di prodotti di reazione stabili e monoenergetici) vengono sfruttate costruendo rivelatori di neutroni termici a scintillazione contenenti litio. Tre esempi di scintillatori a Li sono riportati nella Tabella2.2 (tra parentesi tonde si usa indicare l'elemento attivatore che fornisce i centri di ricombinazione radiativa alla matrice amorfa o cristallina). ZnS(Ag)-LiF è il più popolare tra gli scintillatori a Li ed è anche quello dotato di luminosità e, quindi, di efficienza maggiori [17]. È disponibile in commercio con il nome NE421 (Nuclear Enterprises Limited).

Material	Density of ^{6}Li atoms (cm^{-3})	Scintillation efficiency	Photon wavelength (nm)	Photons per neutron
Li glass (Ce)	1.75×10^{22}	0.45 %	395 nm	~7,000
LiI (Eu)	1.83×10^{22}	2.8 %	470	~51,000
ZnS (Ag) - LiF	1.18×10^{22}	9.2 %	450	~160,000

Tabella2.2. Tipici scintillatori per la rivelazione di neutroni lenti contenenti Li.

● Scintillatori basati su ^{10}B. Meno diffusi dei precedenti, consistono in composti costituiti da una matrice di ZnS(Ag), che agisce come scintillatore vero e proprio, e materiale convertitore (ad es. B_2O_3) omogeneamente distribuito.

2.4. Rivelatori standard di neutroni veloci

Tutte le reazioni di conversione dei neutroni in particelle cariche direttamente rivelabili sulle quali si basa la rivelazione dei neutroni lenti sono valide in linea di principio anche per i neutroni di più alta energia. Tuttavia le sezioni d'urto, ovvero le probabilità, associate

a tali interazioni diminuiscono rapidamente all'aumentare dell'energia. I rivelatori convenzionali descritti sinteticamente nel paragrafo precedente sono quindi, salvo poche eccezioni, assai poco efficienti se utilizzati senza opportune modifiche per la rivelazione di neutroni di energie intermedie o alte (in generale, in entrambi i casi, si parla di neutroni veloci). Perché si ottenga un'adeguata efficienza di rivelazione, i detectors di neutroni veloci adottano tecniche di rivelazione e accorgimenti tecnologici completamente diversi rispetto ai rivelatori di neutroni lenti. In particolare, si è visto (cfr. paragrafo 2.2.2) che nel range delle energie tipiche dei neutroni veloci entra in gioco un ulteriore processo di interazione che viene efficacemente sfruttato per la loro rivelazione: lo scattering elastico. Il trasferimento di energia cinetica dal neutrone al nucleo del materiale target risulta in un "*recoil nucleus*" direttamente rivelabile, la cui energia massima è tanto maggiore quanto più è alta l'energia del neutrone e quanto più è leggero il nucleo-target stesso.

In particolare, per un nucleo di peso atomico A e un neutrone di energia cinetica E_n risulta [18]:

$$E_{MAX} = \frac{4A \cdot E_n}{(1+A)^2} \tag{2.8}$$

Chiaramente, se il nucleo-target è un nucleo di idrogeno il trasferimento massimo di energia in seguito a una singola collisione è pari all'energia cinetica totale del neutrone, mentre ne è una frazione nel caso di collisioni con elementi più pesanti. La vera energia trasferita ai nuclei di rinculo è in realtà compresa tra zero ed E_{MAX} poiché dipende dall'angolo di scattering e ha uguale probabilità per tutte le energie entro questo range.

Va sottolineato infine, che a differenza delle interazioni di conversione alla base della rivelazione dei neutroni lenti, nelle quali si perde completamente l'informazione relativa all'energia cinetica iniziale del neutrone, essendo questa molto più piccola dell'energia liberata dalle stesse reazioni di conversione (il *Q-value*), nel caso della rivelazione dei neutroni veloci l'energia del neutrone (E_n) è comparabile con il Q-value della reazione e l'energia dei prodotti d'interazione ($E_n + Q\text{-}value$) muta apprezzabilmente al variare di E_n. Attraverso tecniche e strumentazioni opportune è possibile eseguire un'accurata misura dell'energia di tali prodotti di reazione, riuscendo così a ricostruire l'energia del neutrone incidente: si parla quindi, di "fast neutron spectroscopy".

Ovviamente, esistono anche rivelatori di neutroni veloci che non eseguono spettroscopia ma che semplicemente ne rivelano la presenza. Tali contatori sono del tutto analoghi a quelli descritti nei paragrafi precedenti per i neutroni lenti e vengono tipicamente utilizzati

come monitors dei flussi di neutroni veloci monoenergetici.

2.4.1. Contatori basati sulla moderazione dei neutroni veloci

I rivelatori di neutroni lenti possono essere utilmente impiegati nella rivelazione di neutroni veloci, consentendo di raggiungere efficienze soddisfacenti, se rivestiti di alcuni cm di materiale che contenga idrogeno, detto "*moderatore*" (tipicamente polietilene e paraffina). Il generico neutrone veloce penetrando nel moderatore vi perde, attraverso interazioni di scattering elastico, parte della sua energia cinetica iniziale e raggiunge il detector, che lo rivela come neutrone lento, come neutrone di più bassa energia. In questo processo di moderazione viene completamente persa l'informazione sull'energia iniziale dei neutroni rivelati e pertanto questi rivelatori non possono essere impiegati per finalità spettroscopiche. Inoltre, i tempi relativamente lunghi delle interazioni tra i nuclei del moderatore e i neutroni, prima che questi ultimi siano rivelati, non consentono di impiegare tali detectors nelle applicazioni in cui siano richiesti tempi di risposta sufficientemente elevati.

Il sistema "moderatore - rivelatore di neutroni lenti" si presenta, sotto l'aspetto costruttivo, in un gran numero di varianti [19][20][21]. La più nota è la "*Bonner sphere*", che prende il nome da uno dei suoi inventori [19]: un detector largamente utilizzato nel campo della dosimetria neutronica. Si tratta di un rivelatore a scintillazione del tipo LiI(Eu) (cfr. Tabella2.2) posto al centro di una sfera di polietilene di diametro pari a circa 30 cm. In generale, l'efficienza di rivelazione della combinazione detector-moderatore mostra una dipendenza dall'energia del neutrone e dallo spessore del moderatore. Nel caso specifico della "*Bonner sphere*", tale dipendenza, per ragioni del tutto casuali, segue abbastanza fedelmente la curva della dose equivalente rilasciata per unità di neutrone in un materiale biologico vs. l'energia del neutrone. Grazie a tale coincidenza è possibile misurare la dose equivalente dovuta a neutroni di energia sconosciuta o variabile e, in particolare, il detector mostrerà automaticamente efficienza più alta per quei neutroni la cui importanza dal punto di vista biologico è maggiore ed efficienza più bassa per quelli che rilasciano meno dose.

2.4.2. Rivelatori basati sulle reazioni nucleari indotte

Nei detectors esaminati in precedenza i neutroni veloci termalizzano in un moderatore e vengono rivelati come se fossero neutroni lenti. Le interazioni multiple neutrone-nucleo servono quindi unicamente al rallentamento del neutrone e i prodotti di reazione (che in

questo caso sono nuclei di rinculo) non vengono rivelati. Ne conseguono l'impossibilità di risalire all'energia iniziale del neutrone incidente e una lentezza nei tempi di risposta.

Questi limiti vengono superati efficacemente sfruttando direttamente, nel processo di rivelazione, i prodotti delle interazioni tra neutroni veloci e nuclei-target. Infatti, in questo caso, è possibile non solo ricavare l'energia iniziale del neutrone sottraendo all'energia totale dei prodotti di reazione il Q-value della reazione stessa, ma anche ottenere tempi di risposta molto rapidi poiché il segnale è frutto di singole reazioni e non il risultato di collisioni multiple all'interno del moderatore. Le interazioni impiegate in questi rivelatori sono sia le reazioni-indotte dai neutroni veloci che lo scattering elastico.

Per quanto riguarda le prime, le due più utilizzate nel campo della spettroscopia di neutroni veloci sono le reazioni ^{3}He(n,p) e ^{6}Li(n,α). Escludendo gli effetti prodotti dalle interazioni concorrenti (nel caso dell'interazione neutrone-elio, all'aumentare dell'energia acquista sempre più rilevanza lo scattering elastico con i nuclei di ^{3}He la cui sezione d'urto domina in modo sempre più pronunciato quella della reazione (n,p)), lo spettro tipico che ne risulta è caratterizzato da un picco in corrispondenza di un'energia pari alla somma tra l'energia E_n del neutrone e il Q-value della reazione e da un picco indesiderato, ma inevitabilmente presente, in corrispondenza dell'energia associata al Q-value e dovuto alla termalizzazione di una piccola percentuale di neutroni veloci (il cosiddetto "picco epitermico"). È bene anche sottolineare che, a causa della diminuzione, anche di diversi ordini di grandezza, delle sezioni d'urto associate a tali reazioni passando dalle energie dei neutroni temici a quelle dei neutroni veloci, l'efficienza di rivelazione di questi ultimi è, rispetto ai primi, molto più bassa. Qui di seguito sono riportate le caratteristiche generali di alcuni rivelatori di neutroni veloci basati su ^{6}Li e ^{3}He:

○ Scintillatori LiI(Eu). Sono gli stessi scintillatori utilizzati per i neutroni termici e brevemente descritti nel paragrafo 2.3.2. Possono essere impiegati anche per la rivelazione di neutroni veloci, tuttavia mostrano scarsa risoluzione, compensabile con difficoltà e solo in parte attraverso tecniche di raffreddamento [22].

○ "*Glass scintillators*" contenenti litio. A differenza degli scintillatori intrinseci LiI(Eu), in questo caso il litio è omogeneamente incorporato in una matrice amorfa, che agisce da scintillatore, e utilizzato per attivare le reazioni di conversione. I materiali scintillatori tipicamente utilizzati sono vetri silicei drogati con cerio e tipicamente questi rivelatori sono impiegati nelle misure di tempo di volo ("time-of-flight") dei neutroni grazie al loro tempo di risposta relativamente veloce e alla possibilità di essere fabbricati su larga area [23].

○ Contatori proporzionali contenenti ^{3}He. Anche in questo caso, si tratta dei medesimi rivelatori visti per i neutroni termici [24]. Le uniche differenze consistono in specifici accorgimenti tecnici e di elaborazione dei segnali finalizzati a ottimizzare l'efficienza di rivelazione dei neutroni veloci e ad abbattere i contributi dovuti a interazioni indesiderate.
○ Esistono infine rivelatori di neutroni veloci a semiconduttore realizzati in configurazione "sandwich", nei quali la conversione neutrone - prodotti di interazione avviene in un film (nel caso di rivelatori a litio) o in un gas pressurizzato (nel caso di rivelatori a ^{3}He) posto tra i due detectors. Di tali rivelatori si discuterà più estesamente nel paragrafo 2.5.

2.4.3. Rivelatori basati sullo scattering elastico

Il metodo più utilizzato per la rivelazione dei neutroni veloci è basato sullo scattering elastico con nuclei leggeri. I materiali più adatti a tale scopo sono idrogeno, deuterio ed elio, tuttavia il più utilizzato è l'idrogeno. In particolare, i nuclei di rinculo risultanti dallo scattering neutrone - idrogeno sono detti "*recoil protons*" (protoni di rinculo) e i rivelatori che si basano su tale interazione sono noti come "*proton recoil detectors*". Esistono due categorie di rivelatori basati sullo scattering elastico dei neutroni veloci: gli scintillatori e i contatori proporzionali a gas.
∗ *Proton recoil scintillators*. In questi rivelatori i neutroni penetrano in uno scintillatore contenente idrogeno e scatteranno elasticamente dando luogo alla generazione di protoni di rinculo la cui energia è uniformemente distribuita tra zero e l'energia totale del neutrone incidente. Tale energia è depositata nel materiale scintillatore e convertita in fluorescenza. Esiste una grande varietà di scintillatori contenenti idrogeno: cristalli organici (antracene e stilbene), scintillatori liquidi (scintillatore organico in un solvente organico) e scintillatori plastici (scintillatore organico in un idrocarburo polimerizzato) [25]. Il maggiore interesse è rivolto verso gli scintillatori liquidi e plastici poiché sono relativamente economici, possono essere fabbricati in una grande molteplicità di forme e, in generale, eccetto una minore luminosità, mostrano caratteristiche più vantaggiose rispetto agli scintillatori cristallini. Nella Tabella2.3 [26] sono riportate alcune delle proprietà più significative degli scintillatori liquidi e plastici disponibili in commercio per la rivelazione di neutroni veloci. Sebbene siano caratterizzati da proprietà molto vantaggiose, dal punto di vista della spettroscopia, della velocità della risposta e, in generale, della flessibilità dal punto di vista realizzativo, questi rivelatori sono affetti da una notevole sensibilità ai raggi gamma che può essere corretta ricorrendo a specifiche tecniche di discriminazione.

Type	I.D.	Mfg[a]	Light Output (% of anthracene)	Decay Const (ns)	Wavelength of Max. Emission (nm)	H/C Atomic Ratio	Comments
Plastic	NE102A	1	65	2.4	423	1.104	general use
	NE104	1	68	1.9	406	1.100	fast timing
	NE111A	1	55	1.6	370	1.103	ultrafast timing
	Pilot B	1	68	1.8	408	1.100	general use
	Pilot U	1	67	1.4	391	1.100	ultrafast timing
Liquid	NE211	1	78	2.6	425	1.248	general use
	NE213	1	78	3.7	425	1.213	fast n (P.S.D)
	BC501	2	78	3.7	425	1.213	fast n (P.S.D)
	NE228	1	45		385	2.11	high H/C ratio
	NE311	1	65	3.8	425	1.701	boron-loaded
	NE323	1	60	3.8	425	1.377	gadolinium-loaded

[a]Manufacturer code: (1) Nuclear Enterprises, Ltd.; (2) Bicron Corp.

Tabella2.3. Caratteristiche principali di alcuni scintillatori commerciali liquidi e plastici per la rivelazione di neutroni veloci.

∗ *Contatori proporzionali a gas*. Come alternativa agli scintillatori organici, i contatori proporzionali a gas possono essere utilizzati per misurare i neutroni veloci attraverso il processo di rinculo dei nuclei-target. I gas tipicamente utilizzati sono ^4He e CH_4 e il segnale rivelato è fornito dalla ionizzazione, per mezzo dei nuclei di rinculo, del gas contenuto nel detector [27]. Confrontando le sezioni d'urto associate allo scattering elastico dei neutroni con i nuclei di idrogeno e di elio-4 nel range di energie dell'ordine del MeV con quelle delle reazioni di cattura con il boro-10 e l'elio-3 nel range termico, l'efficienza di rivelazione di un neutrone veloce attraverso questi rivelatori proporzionali a gas è circa due ordini di grandezza più piccola dell'efficienza di cattura di un neutrone termico. Pertanto un singolo tubo di ^4He o CH_4 ha un'efficienza intrinseca attorno all'1%. Tali detectors operano come contatori "gas-filled" proporzionali, a tensioni tra +1200 e 2400 V e pressioni dei gas tipicamente comprese tra 10 e 20 atm. Rispetto ai rivelatori con gas monoatomici, quelli contenenti gas poliatomici, come H_2 o CH_4, richiedono tensioni di lavoro più alte, hanno efficienze di poco inferiori, sono limitati a più basse pressioni ed esibiscono tempi di risposta più veloci. Tutti questi detectors sono moderatamente sensibili alla radiazione gamma tuttavia, con una scelta opportuna delle soglie, è possibile discriminare efficacemente il segnale utile dal background indesiderato.

2.5. Rivelatori convenzionali a semiconduttore

Accanto ai rivelatori passati sinteticamente in rassegna nei paragrafi precedenti esiste un'ampia gamma di detectors a stato solido, basati su materiali semiconduttori, largamente impiegati nel campo della neutronica sia come alternativa che in combinazione ai rivelatori

tradizionali. Lo sviluppo delle tecnologie di microlavorazione elettronica e, più in generale, la molteplicità degli strumenti forniti dal mondo dei microsistemi, oltre che la disponibilità sempre più ampia di semiconduttori sintetizzati artificialmente caratterizzati da un'alta purezza e da un'elevata qualità elettronica hanno dato un impulso significativo all'ingresso di tali detectors nell'ambito della rivelazione dei neutroni.

In particolare, se da un lato, ad esempio, gli scintillatori sono caratterizzati da scarse prestazioni dal punto di vista spettroscopico e da difficoltà nella discriminazione tra background di raggi gamma e segnale utile, le camere a fissione da alti costi, assenza di spettroscopia e uso di materiali fissili, dall'altro, i rivelatori di neutroni a semiconduttore consentono di realizzare dispositivi compatti, miniaturizzabili, ma anche combinabili su larga scala, relativamente economici e dotati di buone proprietà spettroscopiche e ottimi tempi di risposta [28][29]. Uno dei maggiori vantaggi offerti dai detectors a stato solido consiste, inoltre, nell'energia minima richiesta per generare coppie elettrone – lacuna. Nel caso delle camere a ionizzazione tale energia è dell'ordine dei 30 eV, mentre per il Si e il Ge, ad esempio, è pari a circa 3 eV, un ordine di grandezza più piccola. Ne consegue pertanto che, a parità di quantità di energia depositata dalla radiazione ionizzante, la carica disponibile alla conduzione nel semiconduttore è circa un ordine di grandezza maggiore. I semiconduttori tradizionali più utilizzati sono il silicio, il germanio, GaAs e CdZnTe. Trattandosi di materiali a gap di energia piuttosto piccola (~0.9-2 eV) è necessaria, in certi casi, l'installazione di sistemi di raffreddamento complessi per la riduzione del rumore termico comportando ulteriori complicazioni nell'uso pratico di questo tipo di rivelatori. La sensibilità ai raggi gamma è in generale piuttosto elevata, sebbene vari da un materiale all'altro; tuttavia la discriminazione dal background del segnale prodotto dai neutroni risulta mediamente agevole. Un altro parametro critico, di fondamentale importanza ai fini della caratterizzazione dei detectors a semiconduttore, è la resistenza alla radiazione, la cosiddetta "*radiation hardness*". Anche in questo caso esistono delle differenze tra un semiconduttore e l'altro, ma in generale si può dire che gli effetti prodotti dalla radiazione (in particolare l'aumento della corrente di buio e la creazione di centri d'intrappolamento dei portatori di carica [30][31]) riducono fortemente il tempo di vita di tutti i detectors a semiconduttore basati su materiali tradizionali. Per una trattazione più approfondita di tali argomenti si rimanda al capitolo 5.

Il principio generale su cui si basa la rivelazione di neutroni (sia lenti che veloci) tramite detectors a semiconduttore è del tutto analogo a quello visto nei paragrafi precedenti per le

camere a ionizzazione e consiste nella raccolta della carica prodotta dalle interazioni dei neutroni con i materiali di cui è costituito il detector (cfr. paragrafo 2.2 e reazioni di conversione (2.7)). A seconda della modalità di funzionamento, è possibile distinguere due tipologie di rivelatori a semiconduttore: i rivelatori basati su film di materiale convertitore (impiegati principalmente nella rivelazione dei neutroni lenti o termici) e i rivelatori di bulk (destinati principalmente alla rivelazione di neutroni veloci).

2.5.1. "*Thin-film-coated*" detectors

Le reazioni di conversione dei neutroni in particelle cariche possono essere utilmente sfruttate dai rivelatori a semiconduttore depositando, in corrispondenza della zona sensibile del dispositivo, un sottile strato di materiale convertitore. I prodotti di reazione, ovvero le particelle cariche generate, penetrano nel volume del semiconduttore e vi si propagano creando ionizzazione per scattering coulombiano. Le coppie elettrone-lacuna così generate vengono separate, grazie al campo elettrico ottenuto polarizzando opportunamente il dispositivo, inducendo carica sui rispettivi elettrodi; questa carica indotta viene poi integrata e misurata da un preamplificatore esterno seguito dagli altri stadi di elaborazione elettronica (amplificatore, convertitore A/D etc.). Le reazioni maggiormente utilizzate sono $^{6}Li(n,\alpha)^{3}H$, $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$ e $^{157}Gd(n,\gamma)^{158}Gd$, ottenute tramite la deposizione di films di ^{6}LiF (fluoruro di litio arricchito), ^{10}B, ^{6}Li puro e Gd [32][33][34]. La progettazione di questo tipo di rivelatori consiste in una molteplicità di scelte tecnologiche e di compromessi che si adattano alle specifiche richieste e condizioni operative. In particolare, sono possibili varie configurazioni ottenute combinando diversamente la posizione del deposito di convertitore, l'arrangiamento dei detectors e l'orientazione rispetto al flusso di neutroni da rivelare (per tutti i dettagli tecnici e per un'approfondita trattazione teorica cfr. Ref.[35]). Due esempi di rivelatori "*thin-film-coated*" che sfruttano la generica reazione di conversione T(n,P1)P2, in configurazione a singolo detector (a) e sandwich (b), sono riportati in Fig.2.4.

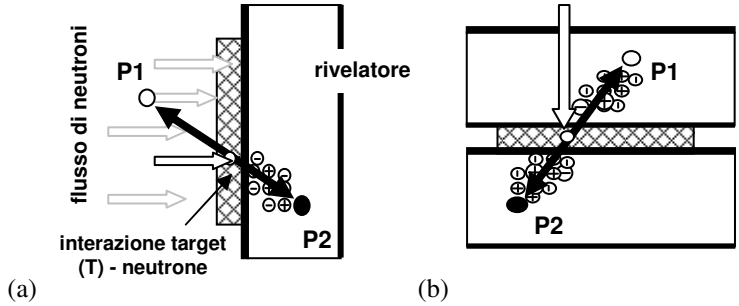


Fig.2.4. Rivelatori "thin-film-coated" in configurazione singola (a) e sandwich (b).

2.5.2. "*Bulk*" detectors

Nei detectors "thin-film-coated" appena descritti la rivelazione dei neutroni avviene grazie alle interazioni di cattura e assorbimento con i nuclei-target del film sottile di materiale convertitore. Si tratta, quindi, di un processo di rivelazione indiretta nel quale il neutrone non interagisce direttamente con gli atomi del materiale di cui è costituito il detector ma viene "visto" da questo già in termini di prodotti di reazione. Ovviamente tali detectors funzionano al meglio per la rivelazione dei neutroni lenti o termici poiché il sottile strato convertitore risulta praticamente invisibile ai neutroni di più alta energia.

Qualora non sia presente alcun convertitore, tutti i neutroni penetrano nel volume del rivelatore e interagiscono con i suoi costituenti atomici: in questo caso il processo di rivelazione si sviluppa all'interno del volume tramite interazioni dirette neutrone-rivelatore e si parla di rivelazione di "bulk", ovvero di "bulk" detectors. Si ha quindi una dipendenza molto stretta della sensibilità in energia ai neutroni da rivelare e delle risultanti proprietà spettroscopiche del detector dal materiale che lo costituisce, poiché è il materiale stesso che interagisce con i neutroni e che presenta differenti probabilità d'interazione (sezioni d'urto) con neutroni di diversa energia. Alcuni esempi sono qui di seguito riportati:

∗ *Silicio*. Le reazioni sfruttate per la rivelazione di neutroni attraverso detectors in Si sono le seguenti: $^{28}Si(n,\alpha)^{25}Mg$ e $^{28}Si(n,p)^{28}Al$ [36][29], le cui soglie sono a circa 4 e 3 MeV, rispettivamente. L'abbondanza isotopica naturale del ^{28}Si è circa il 92.23%;

∗ *CdZnTe* e *CdTe*. Questi materiali sono impiegati per la rivelazione dei neutroni termici attraverso la cattura dei raggi gamma prodotti dalle reazioni $^{113}Cd(n,\gamma)^{114}Cd$ [37];

∗ *BN, BP, BAs, B_4C*. Si tratta di cristalli contenenti boro e, in particolare, l'isotopo ^{10}B la cui abbondanza naturale è circa il 19.8% [38]. La reazione sfruttata per rivelare i neutroni è la ben nota $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$;

∗ *Diamante.* É il semiconduttore con il più alto gap di energia (circa 5.5 eV) ed è dotato di eccellenti qualità chimico-fisiche che lo caratterizzano come una delle più promettenti alternative al silicio. In particolare, nel campo della rivelazione delle particelle, le sue straordinarie proprietà elettriche e di resistenza alla radiazione lo rendono e lo renderanno, in condizioni di alti flussi e di alte temperature, una scelta praticamente obbligata.

Per la rivelazione dei neutroni la reazione che viene utilizzata è $^{12}C(n,\alpha)^{9}Be$ (con un Q-value pari a -5.7 MeV), sebbene (vedi capitolo 5) esistano anche altre reazioni concorrenti associate a interazioni di scattering elastico e anelastico. L'interesse verso questo materiale come rivelatore di neutroni risale alla fine degli anni '70 [39] ed è andato via via crescendo

[40]-[43] dando un impulso sempre maggiore alla conoscenza della fisica del diamante e allo sviluppo delle tecniche di sintesi e di fabbricazione dei dispositivi. Questo lavoro di tesi è interamente dedicato a rivelatori di particelle, e in particolare di neutroni, in diamante monocristallino CVD realizzati presso i laboratori del *Dipartimento di Ingegneria Meccanica* dell'*Università degli studi di Roma "Tor Vergata"*, a partire dalla sintesi del materiale fino all'installazione in grandi facilities sperimentali quali i reattori TRIGA e, soprattutto, JET; pertanto tutti i dettagli sulla realizzazione e sulla caratterizzazione dei detectors di neutroni in diamante saranno ampiamente trattati nei capitoli successivi.

Concludendo, in relazione al meccanismo generale di funzionamento dei rivelatori di neutroni "di bulk" è necessario sottolineare due aspetti significativi. Innanzitutto in questo tipo di detectors l'interazione neutrone-target avviene all'interno del volume e non in un sottilissimo strato superficiale di materiale convertitore. Pertanto, indipendentemente dalla cinematica dell'interazione, i prodotti di reazione vengono simultaneamente rivelati tramite un impulso dato dalla somma delle cariche da essi prodotte nel bulk del rivelatore: esiste quindi un preciso legame tra l'energia del neutrone incidente e il segnale di output. È chiaro, inoltre, che depositando su un elettrodo di un rivelatore di bulk sensibile ai neutroni veloci un sottile strato di materiale convertitore sensibile ai neutroni termici il dispositivo che ne risulta è una combinazione di un "bulk" e di un "thin-film-coated" detector sensibile simultaneamente a entrambe le tipologie di neutroni (cfr. capitolo 5 per una trattazione approfondita dei risultati ottenuti con i sopracitati campioni di diamante sintetico monocristallino [43]).

Bibliografia

[1] C.M. Lederer, J.M. Hollander, I. Perlman. *Table of Isotopes*, 6th Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York (1967);

[2] ICRU Report #19, *Radiation Quantities and Units* (1971);

[3] J.K. Shultis, R.E. Faw, *Fundamentals of nuclear Science and Engineering*, CRC Press (2002);

[4] M.G. Bowler, *Nuclear Physics*, Pergamon Press (1973);

[5] K.W. Geiger, L. Van der Zwan, *Nucl. Instr. and Meth.*, **131**, 315 (1975);

[6] K.W. Geiger, L. Van der Zwan, *Health Physics*, **21** 120 (1971);

[7] K.H. Beckurts, K. Wirtz, *Neutron Physics*, Springer-Verlag (1964);

[8] R.D. Evans, *The Atomic Nucleus*, McGraw-Hill, New York (1955);

[9] G.F. Knoll, "Slow Neutron Detection Methods", chap.14 in *Radiation detection and measurement*, 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, (1989);

[10] W.D. Allen, *Neutron Detection*, George Newnes, Ltd., London (1960);

[11] W.J. Price, *Nuclear Radiation Detection*, 2nd Ed., McGraw-Hill, New York (1964);

[12] A. Lorenz, *A Review of Neutron Detection Methods and Instruments*, UCID-16325 (1973);

[13] T.W. Crane, M. P. Baker, "*Neutron Detectors*," in "*Passive Nondestructive Assay of Nuclear Material*" T.D. Reilly, N. Ensslin, and H.A. Smith, Eds., U.S. Nuclear Regulatory Commission contractor report NUREG/CR-5550 (March 1991), p. 384;

[14] I.O. Anderson, S. Malmskog, "*Investigation of the pulse Height Distribution of Boron Trifluoride Proportional Counters*", AE-84 (1962);

[15] W.R. Mills, Jr., R.I. Caldwell, I.L. Morgan, *Rev. Sci. Instr.*, **33**, 866 (1962);

[16] R.W. Lamphere, "*Fission Detectors*", in "*Fast Neutron Physics, I*", J.B. Marion and J.L. Fowler, Ws. (Interscience Publishers, Inc., New York (1960));

[17] R. Stedman, *Rev. Sci. Instr.*, **31**, 1156 (1960);

[18] G.F. Knoll, "Fast Neutron Detection and Spectroscopy", chap.15 in *Radiation detection and measurement*, 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, (1989);

[19] R.L. Bramblett, R.I. Ewing, T.W. Bonner, *Nucl. Instr. and Meth.*, **9**, 1 (1960);

[20] A.O. Hanson, M.L. McKibben, *Phys. Rev.*, **72**, 673 (1947);

[21] H.H. Thies, K.J. Böttcher, *Nucl. Instr. and Meth.*, **75**, 231 (1969);

[22] S. Kahn, R. Harman, V. Forgue, *Nucl. Sci. and Eng.*, 23, 8 (1965);

[23] R.A. DuBridge, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, NS **14**, No. 1, 241 (1967);

[24] H.D. Warren, N.H. Shah, *Nucl. Sci. Eng.*, **54**, 395 (1974);

[25] G.F. Knoll, "Scintillation Detector Principles", chap.8 in *Radiation detection and measurement*, 2nd ed. New York: John Wiley & Sons (1989);

[26] R.L. Craun, D.L. Smith, *Nucl. Instr. and Meth.*, **80**, 239 (1970);

[27] T.L. Atwell, H.O. Menlove, "Measurement of the Time Resolution of Several ^{4}He and CH_4 Proportional Counters", in *Nuclear Safeguards Research Program Status Report, September-December 1973*, Los Alamos Scientific Laboratory report (1974);

[28] W. Abson, *J. Sci. Instrum.*, (1964) Vol. **41**;

[29] Z.W. Bell et al., *phys. stat. sol. (c)* **2**, No. 5, 1592–1605 (2005);

[30] V.B. Chmill, A.V. Chuntonov, A.V. Smol, A.P. Vorobiev, S.S. Khludkov, A.A. Koretski, L.S. Okaevitch, A.I. Potapov, V.E. Stepanov, O.P. Tolbanov, K.M. Smith, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A*, **409**, n 1-3 (1998) 247-50;

[31] D. Bisello, A. Candelori, P. Giubilato, A. Kaminski, A. Litovchenko, D. Pantano, R. Rando, J. Wyss, *Radiation Physics and Chemistry*, **71**, n 3-4 (2004), p 709-11;

[32] D.S. McGregor, J.T. Lindsay, C.C. Brannon, and R.W. Olsen, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, NS-**43** (1996) p.1357;

[33] I.C. Rickard, *Nucl. Instr. and Meth.*, **113** (1973) p. 169;

[34] D.S. McGregor et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **380**, 271 (1996);

[35] D.S. McGregor et al., *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **500** (2003) 272–308;

[36] T. Elevant, H.W. Hendel, E.B. Nieschmidt and L.E. Samuelson, *Rev. Sci. Instr.* **57** (1986) 1763;

[37] P.M. Siffert et al., *U. S. Patent* 3,999,071, 21 December 1976;

[38] D.S. McGregor, J.K. Shultis, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **517** (2004) 180-188;

[39] S.F. Kozlov, E. Konorova, I.A. Kuznetsov, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* NS-**24**, 235 (1977);

[40] V.D. Kovalchuk, V.I. Trotsik, and V.D. Kovalchuk, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **351**, 590 (1994);

[41] P. Bergonzo et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **476**, 694 (2002);

[42] G.J. Schmid, J.A. Koch, R.A. Lerche, and M.J. Moran, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **527**, 554 (2004);

[43] M. Marinelli, E. Milani, G. Prestopino, M. Scoccia, A. Tucciarone, G. Verona-Rinati, M. Angelone, M. Pillon, D. Lattanzi, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 143509 (2006).

3

Sintesi e caratterizzazione di film di diamante monocristallino

Le qualità che caratterizzano un rivelatore ideale di neutroni sono un'elevata resistenza alla radiazione, l'uso di materiali non fissili, una bassa sensibilità ai raggi gamma, la possibilità di rivelare neutroni sia termici che veloci, ottime proprietà spettroscopiche, bassi costi di produzione e, per applicazioni nel campo della medicina nucleare, compatibilità con il tessuto umano. Si è visto che tra i detectors di neutroni comunemente utilizzati quelli basati su materiali semiconduttori possiedono qualità vicine a quelle del rivelatore di neutroni ideale e che tra questi il materiale più promettente, dotato di eccezionali proprietà chimico-fisiche ed elettroniche e verso il quale è forte e crescente l'interesse del mondo scientifico è il diamante. Come accennato nel paragrafo 2.5.2, i rivelatori di neutroni e di particelle cariche presentati e discussi in questo lavoro di tesi sono stati realizzati a partire dalla deposizione omoepitassiale su substrati di diamante commerciale a basso costo e di scarsa qualità elettronica, attraverso reattori progettati e costruiti "ad-hoc", di film intrinseci e drogati con boro di diamante monocristallino di altissima qualità e purezza. In questo capitolo, dopo una breve esposizione delle proprietà generali e delle principali tecniche di sintesi del diamante artificiale, saranno descritti in dettaglio gli apparati sperimentali utilizzati, ovvero i reattori per la MW-PECVD (Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), i parametri di crescita, la loro ottimizzazione e il ruolo che hanno nel condizionare le proprietà spettroscopiche del diamante depositato. A tal proposito, nel contesto della caratterizzazione dei film di diamante sintetico impiegati nella fabbricazione dei rivelatori di particelle, l'ultimo paragrafo è interamente dedicato all'analisi dei difetti presenti nel diamante intrinseco e in particolare all'individuazione di quelli responsabili dei meccanismi di trapping - detrapping dei portatori di carica che condizionano la risposta temporale dei detectors realizzati.

3.1. Il diamante

Grazie alle sue straordinarie proprietà meccaniche, termiche, ottiche ed elettroniche lo studio teorico del diamante e il suo impiego pratico in una vastissima molteplicità di settori applicativi coinvolgono ormai da decenni un ambito molto vasto del mondo della ricerca scientifica e, nello specifico, della tecnologia dei microsistemi. Numerose sono le pubblicazioni di base dedicate a questo materiale [1]-[6] e la conoscenza della fisica del diamante è ormai paragonabile a quella del silicio, sebbene siano molti gli aspetti controversi ancora da comprendere e chiarire. Ciò deriva principalmente dal fatto che

mentre per i materiali semiconduttori tradizionali, Si e Ge primi fra tutti, si può parlare di materiali "standard", grazie all'alto livello tecnologico raggiunto dai relativi processi di sintesi e controllo delle impurezze, per quanto riguarda il diamante la standardizzazione dei procedimenti di sintesi è ancora un aspetto critico e irrisolto e la riproducibilità di batch di campioni artificiali "detector -" ovvero "electronic - grade" è tuttora difficilmente ottenibile. A tal proposito (cfr. capitolo 4), ottimi risultati di riproducibilità di campioni dotati delle medesime proprietà elettroniche e spettroscopiche sono stati ottenuti grazie ai reattori di crescita MW-PECVD progettati e costruiti presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Meccanica dell'Università di Roma "Tor Vergata". Ovviamente sono esclusi da ogni discorso di ripetibilità i diamanti naturali sebbene ancora oggi, per le suddette difficoltà nella produzione di diamanti artificiali, essi siano selezionati e ampiamente utilizzati per applicazioni in campo meccanico, dosimetrico-biomedico e di rivelazione di particelle cariche, fotoni e soprattutto neutroni [7]-[11].

3.1.1. Proprietà generali

Una selezione delle più significative proprietà atomiche, cristallografiche, termiche ed elettriche del diamante è riportata nella Tabella3.1 dove, a titolo comparativo, sono anche

Proprietà	Diamante	Silicio
Numero Atomico Z	6	14
Peso Atomico A	12.01	28.09
Densità (g cm^{-3})	3.52	2.33
Numero di atomi (× 10^{22} cm^{-3})	17.7	4.96
Struttura cristallina	diamante	diamante
Costante reticolare (Å)	3.57	5.43
Distanza fra primi vicini (Å)	1.54	2.35
Energia di coesione U (eV/atomo)	7.37	4.63
Compressibilità (× 10^{11} $m^2 N^{-1}$)	0.226	1.012
Funzione di lavoro φ (eV)	4.81	4.58
Punto di fusione T_m (°C)	~ 4100	1420
Conducibilità termica σ_T (W cm^{-1} K^{-1})	20	1.27
Coeff. Diff. per elettroni D_e (cm^2 s^{-1})	47	38
Coeff. Diff. per lacune D_h (cm^2 s^{-1})	31	13
Costante dielettrica ε	5.70	11.9
E_{gap} (eV)	**5.5**	**1.12**
Energia per coppia elettrone-lacuna E_{pair} (eV)	13	3.6
Densità portatori intrinseci n_i (cm^{-3})	< 10^3	1.5 x 10^{10}
Resistività ρ_e (Ω cm)	> 10^{13}	2.3 x10^5
Mobilità elettroni μ_e (cm^2 V^{-1} s^{-1})	1800	1350
Mobilità lacune μ_h (cm^2 V^{-1} s^{-1})	1200	480
Tensione di rottura (V cm^{-1})	10^7	3 x 10^3
Modulo di Young (GPa)	1134	131
Temperatura di fusione (°C)	3350	1410

Tabella3.1. Principali proprietà (calcolate a 300 K) del diamante e del silicio.

riportate quelle corrispondenti del silicio. L'alto gap di energia tra la banda di valenza e quella di conduzione (pari a circa 5.5 eV) e l'elevata energia di legame ("binding energy") tra i legami covalenti C-C sp^3 forniscono al diamante proprietà uniche di "radiation hardness", "visible blindness" e resistenza agli agenti corrosivi, le quali, unitamente alla tessuto-equivalenza e alle sue ottime proprietà elettriche (ad es. mobilità dei portatori e velocità di deriva elevate, alto campo elettrico di breakdown, resistività dell'ordine delle decine di TΩ·cm, rumore termico praticamente assente), gli conferiscono caratteristiche di gran lunga superiori rispetto a ogni altro semiconduttore convenzionale rendendolo così il materiale più adatto alla realizzazione di rivelatori, dosimetri e dispositivi elettronici (sia a livello di singola unità che di microsistema) dotati di alte prestazioni anche in ambienti ostili e a temperature relativamente elevate.

3.1.2. Diamante naturale e diamante sintetico

Una prima sommaria classificazione tra le varie tipologie di diamante consiste nella distinzione tra diamanti naturali e diamanti artificiali, o sintetici.

I primi sono sempre monocristallini e, in base alle impurezze che essi contengono e alle modalità della loro aggregazione all'interno del reticolo cristallino che le ospita, sono a loro volta classificati nelle seguenti quattro categorie [12][13]:

▪ *Tipo Ia*. Tutti i diamanti di tipo I contengono azoto. In particolare in quelli di tipo Ia gli atomi di azoto si presentano sottoforma di aggregazioni di due (azoto in forma A, diamanti di tipo IaA) o più atomi sostituzionali (azoto in forma B, diamanti di tipo IaB) ovvero in forme aggregative più complesse dette "platelets". Il rapporto azoto-carbonio è variabile: quando si aggira attorno a 1:1000000 i cristalli assumono una colorazione giallastra e diventano invece verdastri se la concentrazione è maggiore; quando invece è attorno allo 0.1% (rapporto 1:1000) l'assorbimento non ha più luogo nella banda del blu ma in quella dell'ultravioletto, a noi invisibile, e i diamanti di questo tipo appaiono quindi incolori. Essi costituiscono la maggioranza (circa il 98%) dei diamanti naturali.

▪ *Tipo Ib*. I diamanti di tipo Ib sono circa lo 0.1% di tutti i diamanti naturali. Il loro contenuto di azoto, in termini quantitativi, è analogo a quello dei diamanti di tipo Ia tuttavia gli atomi di azoto non si presentano sottoforma di aggregazioni ma sono finemente distribuiti all'interno del reticolo cristallino come singole impurezze sostituzionali. Questi diamanti tendono ad assorbire la luce verde, oltre che quella blu, e sono caratterizzati da una colorazione più intensa dei diamanti di tipo Ia, tendente a tonalità ambra, giallo scuro,

arancioni, brune, a seconda della concentrazione degli atomi di azoto e della loro specifica distribuzione all'interno del cristallo. Quasi tutti i diamanti artificiali sono di questo tipo.

▪ *Tipo IIa*. I diamanti di tipo IIa non contengono azoto, se non in tracce assolutamente insignificanti, e sono pertanto incolori. Tuttavia, a causa dei difetti e delle imperfezioni reticolari a livello macroscopico, causati dalle enormi pressioni e tensioni cui tali cristalli sono stati sottoposti all'interno della crosta terrestre, questi diamanti generalmente manifestano un significativo assorbimento nella banda del blu e sono caratterizzati da una colorazione tra il giallognolo e il rossastro. L'1-2% dei diamanti naturali è di tipo IIa.

▪ *Tipo IIb*. Tali diamanti rappresentano circa lo 0.1% di tutti i diamanti naturali. Dal punto di vista della purezza sono del tutto simili ai diamanti di tipo IIa. Il contenuto di azoto è quindi nullo o insignificante, tuttavia tali diamanti si differenziano dagli altri poiché contengono quantità non trascurabili di boro e manifestano pertanto proprietà semiconduttive. L'assorbimento del boro alle lunghezze d'onda del rosso, dell'arancio e del giallo ne determina la colorazione blu - grigiastra, sebbene esistano diamanti di tipo IIb con bassi contenuti di boro che risultano praticamente incolori. Tutti i diamanti naturali blu e azzurri sono di tipo IIb.

Ovviamente è ben difficile trovare in natura dei diamanti che corrispondano esattamente a uno dei tipi descritti: il caso più frequente è quello della prevalenza delle caratteristiche di un tipo piuttosto che di un altro.

Per quanto riguarda i diamanti artificiali, sono possibili varie classificazioni a seconda, ad esempio, dei metodi di crescita o di talune specifiche proprietà d'interesse pratico. Una prima distinzione, in termini molto semplificati, può essere fatta considerando il tipo di substrato utilizzato come base per la successiva sintesi nei reattori di crescita: si parla allora di diamanti omo- ed etero- epitassiali. I diamanti omoepitassiali risultano dalla deposizione di film di carbonio su substrati di diamante a singolo cristallo (si tratta tipicamente di diamanti naturali di scarsa qualità o di altri diamanti sintetici monocristallini non "electronic grade" e di scarso valore commerciale che servono unicamente come base reticolare per gli atomi di carbonio che vi si depositano). Sebbene i parametri di crescita possano influenzare sensibilmente la ripetizione esatta dell'ordine reticolare del substrato, oltre che condizionare le proprietà elettriche e spettroscopiche dei film depositati, i diamanti omoepitassiali sono diamanti monocristallini e replicano fedelmente il cristallo di partenza sia in termini di orientazione cristallografica che, purtroppo, di difetti reticolari. Qualora, come base per la crescita, non venga impiegato un diamante a cristallo singolo,

gli atomi di carbonio si dispongono seguendo un ordine reticolare che non si estende con continuità ma che resta confinato in una molteplicità di cristalli, ovvero di grani, separati da interfacce che prendono appunto il nome di "bordi di grano". Si parla in tal caso di diamanti policristallini o nanocristallini, a seconda della dimensione dei suddetti grani.

3.1.3. Tecniche di sintesi

Come è stato accennato in precedenza, uno dei maggiori limiti nel poter pienamente sfruttare le eccezionali proprietà chimico-fisiche ed elettroniche del diamante sta nelle difficoltà essenzialmente tecnologiche di riuscire a "standardizzare" procedimenti di sintesi riproducibili in grado fornire grandi quantità di diamanti identici di alta qualità, ovvero "detector grade". D'altra parte l'uso di diamanti naturali, sebbene se ne ricorra ancora oggi piuttosto largamente, risulta improponibile nell'ottica di una produzione su larga scala di dispositivi in diamante sia per gli alti costi che per la scarsità di cristalli di dimensioni adeguate. Ciò aiuta a comprendere l'impulso sempre maggiore dato negli ultimi decenni allo studio e all'implementazione di metodi finalizzati alla sintesi artificiale del diamante.

Tali metodi risultano dalla combinazione delle tecnologie di crescita dei semiconduttori convenzionali e di tecniche dedicate, sviluppate "ad hoc", con la profonda conoscenza della fisica del diamante e in particolare delle sue proprietà termodinamiche. In Fig.3.1 è riportato il diagramma di fase del carbonio e sono evidenziate le regioni di pressione e temperatura tipiche dei due metodi principali di crescita del diamante artificiale: la sintesi ad alta pressione - alta temperatura (*HPHT*, "high pressure - high temperature") e la sintesi a bassa pressione (tecniche *CVD*, "chemical vapor deposition") [14][15][16].

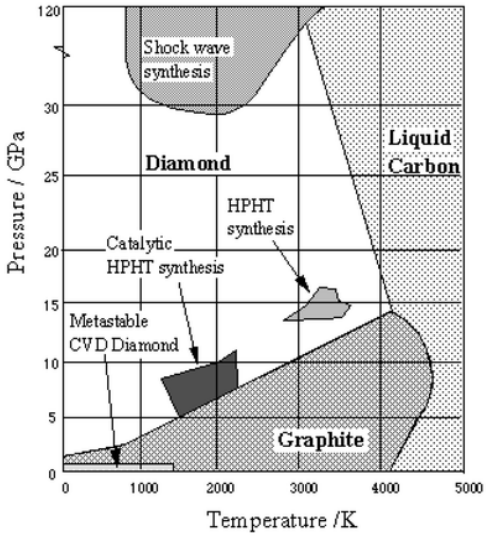


Fig.3.1. Diagramma di fase del carbonio e regioni termodinamiche P/T dei principali metodi di crescita.

Il metodo di crescita *HPHT* è stato il primo a essere sviluppato: la prima sintesi fu ottenuta nel 1953 dagli svedesi Liljeblad e Lundblad presso la "Alemanna Svenska Elektrisia Aktiebolaget" (ASEA), tuttavia fu la General Electric (USA) a brevettare questa tecnica e a pubblicarne i primi risultati nel '55 [17]. Tale metodo si basa su una sorta di tentativo di replicare in laboratorio le condizioni naturali di alta temperatura e alta pressione da cui traggono origine i diamanti naturali 150-200 km al di sotto della superficie terrestre. La sintesi avviene quindi nella regione di stabilità termodinamica del diamante, nella quale è la grafite la forma allotropica instabile. Le pressioni richieste sono dell'ordine dei 15-20 GPa (150-200 kBar), mentre le temperature tipiche sono attorno ai 3000 K (2750 °C circa); esistono anche metodi catalitici che ricorrono all'uso di solventi metallici liquidi grazie ai quali la sintesi per HPHT può avvenire a pressioni e temperature inferiori (attorno a 7-10 GPa e <2000 K rispettivamente). I due più comuni apparati di crescita HPHT sono il sistema BELT e il sistema BARS [18]. Il primo è utilizzato, tra gli altri, dalla De Beers e dalla General Electric e consiste fondamentalmente in un'enorme pressa idraulica circolare a forma di incudine ("belt"). Come illustrato in Fig.3.2, alcuni semi ("seeds") di diamante sono posti nella parte inferiore della pressa, la cui parte interna è portata ad alta temperatura (più di 1400 °C) attraverso un riscaldatore tubolare di grafite. Ciò porta alla fusione del metallo - solvente e al conseguente dissolvimento della sorgente di puro carbonio che, una volta raggiunti i semi di diamante, precipita in fase solida. Aggiungendo al metallo-solvente piccole quantità di titanio è possibile rimuovere l'azoto e ottenere diamanti perfettamente trasparenti. Il sistema BARS, sviluppato dall'Accademia delle Scienze Russa, è costituito da otto incudini esterne di forma sferica alle quali è applicata la pressione e da 6 incudini interne che la esercitano, amplificandola, sulla camera di crescita.

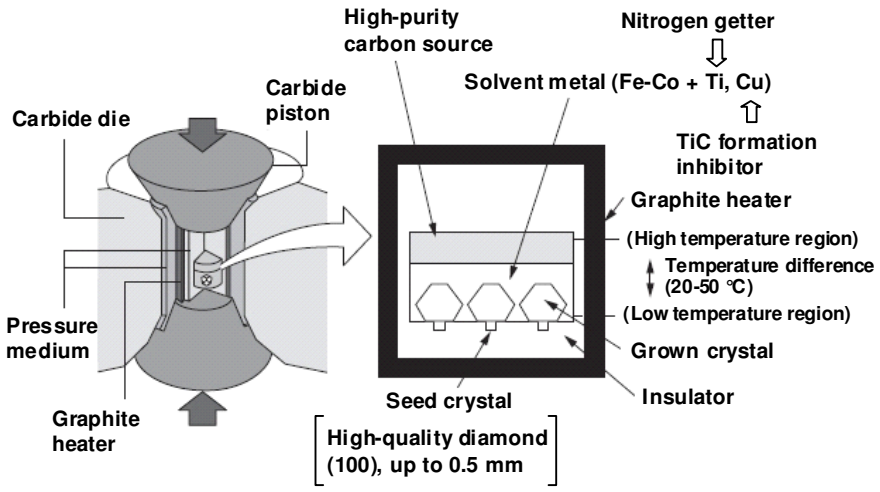


Fig.3.2. Illustrazione schematica del sistema BELT per la crescita HPHT del diamante sintetico.

Benché consentano di produrre grandi quantità di diamanti a singolo cristallo dotati di eccellenti proprietà di durezza e resistenza all'usura, utili per applicazioni industriali di tipo meccanico, i metodi di sintesi HPHT presentano diversi aspetti negativi relativamente, ad esempio, ai costi di produzione non trascurabili e alle difficoltà nel controllo degli spessori e delle impurezze. I metodi CVD di crescita a bassa pressione, al contrario, si contraddistinguono proprio per i bassi costi di produzione e per la possibilità di controllare in modo estremamente preciso gli spessori di diamante depositato e le quantità di impurezze indesiderate, oltre che per una maggiore flessibilità che consente di creare film di diamante su una grande varietà di substrati e di morfologie, ideale per l'integrazione di strutture in diamante in microsistemi complessi. La prima sintesi per CVD di diamante di buona qualità e con basso contenuto di grafite risale al 1962 da parte di Eversole [19]; successivamente il processo è stato sempre più affinato consentendo di ottenere diamanti artificiali di eccellente qualità con un controllo sempre più accurato del "rate" di crescita, divenendo oggi la tecnica più utilizzata per la produzione di diamante artificiale.

Entrando nello specifico dei meccanismi di deposizione, la sintesi avviene per deposizione epitassiale in condizioni di bassa pressione (attorno a 120 mBar) e temperature poco elevate (<1000 °C) [20]. Se nel caso dei metodi HPHT la crescita si basa sulla conversione della grafite in diamante, nel caso dei metodi CVD il film di diamante è invece ottenuto atomo per atomo, molecola per molecola, dando luogo a un ben preciso arrangiamento reticolare tetraedrico di tipo diamante che, man mano che la crescita progredisce, si estende sul substrato di partenza formando film sottili di spessore crescente. In particolare, in un processo CVD, alcuni precursori gassosi vengono introdotti all'interno del reattore ed eccitati opportunamente in modo da ottenere i vari radicali che concorrono alla crescita del diamante sintetico. La tipica miscela gassosa è CH_4/H_2, dove il metano, utilizzato come gas precursore, è diluito in eccesso di idrogeno in rapporto 1% vol. CH_4. Il substrato sul quale avviene la deposizione si trova solitamente a temperature superiori a 700 °C per assicurare la formazione di diamante piuttosto che di carbonio amorfo. A seconda dei metodi utilizzati per eccitare i precursori gassosi si distinguono varie tipologie di CVD: l'attivazione, infatti, può essere ottenuta per via termica (HF-CVD, "hot filament" CVD), attraverso sollecitazioni elettriche (si parla in tal caso di DC, RF, MW CVD, ovvero di CVD con eccitazione in continua, a radiofrequenza, a microonde) o per combustione ("combustion flame deposition", ad esempio con una fiamma di ossiacetilene). Per tutti i particolari sulle tecniche CVD si rimanda alle referenze [21] e [5].

Tra quelli elencati, il metodo PE-MWCVD (Plasma Enhanced MicroWave CVD), oltre che il più diffusamente utilizzato, è anche il più indicato per la produzione di diamante sintetico "detector/electronic grade" [22] e sarà dettagliatamente illustrato nel successivo paragrafo 3.2 nell'ambito della descrizione dei reattori di crescita CVD utilizzati nel corso del Dottorato per la sintesi dei film di diamante a singolo cristallo.

A titolo puramente esemplificativo, infine, in Fig.3.3 sono riportati schematicamente alcuni dei più diffusi sistemi di deposizione CVD a bassa pressione.

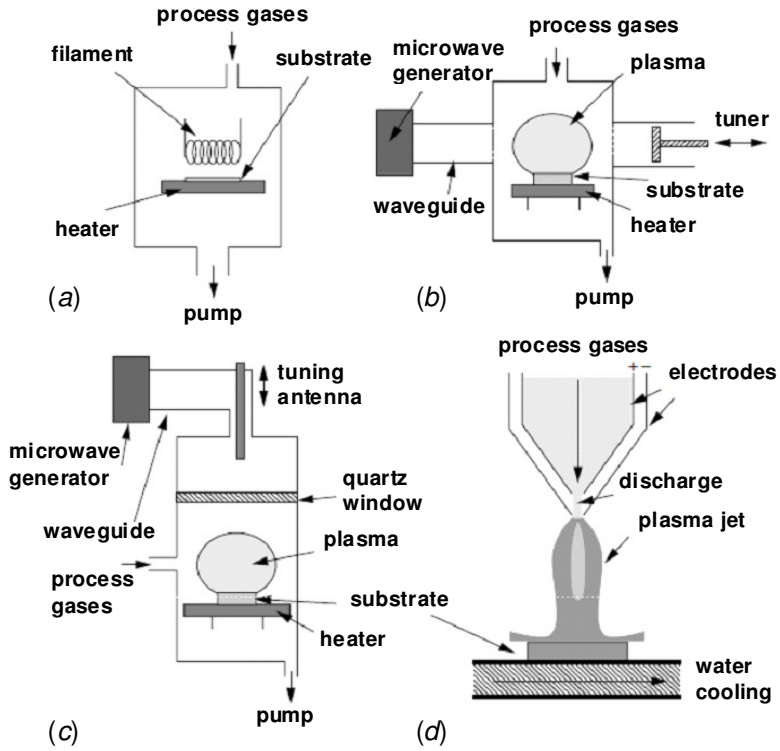


Fig.3.3. Esempi di alcuni tra i più comuni sistemi di deposizione CVD. (a) HF-CVD, (b) reattore MW-PECVD "NRIM", (c) reattore MW-PECVD "ASTEX", (d) DC "arc jet" (plasma torch).

3.2. Crescita dei film di diamante monocristallino

Per ragioni che saranno estesamente spiegate e chiarite nel successivo capitolo 4, il processo realizzativo dei rivelatori di particelle oggetto di questo lavoro di tesi implica la deposizione sequenziale di film di diamante monocristallino intrinseci su film drogati con boro depositati a loro volta su substrati commerciali di diamante a singolo cristallo HPHT. A tale scopo, sono stati utilizzati due distinti reattori di crescita MW-PECVD progettati, realizzati e installati presso i laboratori del Dip. di Ingegneria Meccanica dell'Università di Roma "Tor Vergata": il primo destinato alla sintesi di film di diamante SC ("single crystal") drogati "p" con boro, il secondo, invece, impiegato esclusivamente per la crescita

di SCD ("single crystal diamond") intrinseco. La completa separazione dei due impianti, ovvero dei due step del processo di fabbricazione dei rivelatori ((1) deposizione di SCD di tipo-p su substrato HPHT e (2) deposizione di SCD intrinseco su SCD di tipo-p + substrato HPHT), è motivata dalla necessità di depositare diamante intrinseco di altissima purezza in un ambiente controllato e il più possibile privo di contaminazioni: il film di SCD intrinseco, infatti, costituisce, come si vedrà, il volume sensibile del futuro rivelatore e la presenza di impurezze ne degrada fortemente le prestazioni (aumento della corrente di buio, instabilità, effetti di memoria, lentezza nell'andamento temporale della risposta, peggioramento delle proprietà spettroscopiche etc.). Il boro utilizzato per la sintesi dello strato p (tipicamente boro in fase gassosa sottoforma di diborano diluito in H_2) "sporca" la camera di crescita determinandone un'irreversibile contaminazione anche in assenza della sostanza che fornisce il drogante e sarebbe pertanto impossibile utilizzare lo stesso reattore CVD per depositare sia diamante drogato che diamante ultrapuro.

3.2.1. CVD omoepitassiale su substrati di diamante HPHT

Prima di procedere alla descrizione dettagliata dei reattori di crescita è utile illustrare sinteticamente i meccanismi chimico-fisici grazie ai quali è possibile ottenere film sintetici di diamante a singolo cristallo tramite MW-PECVD su substrati monocristallini HPHT.

I processi che sono alla base della deposizione epitassiale di atomi di carbonio su un generico substrato posto all'interno di una camera di crescita in cui un plasma attivato da microonde eccita i precursori gassosi sono assai complessi e coinvolgono una molteplicità di aspetti chimici e fisici strettamente legati tra loro. Una rappresentazione schematica di quanto accade è mostrata in Fig.3.4(a). In particolare: (1) i costituenti gassosi (tipicamente idrogeno (H_2) e metano (CH_4)) formano una miscela di reagenti, i quali vengono immessi nella camera di crescita e vi si diffondono raggiungendo la superficie del substrato. (2) Nel percorso, essi passano attraverso una regione di attivazione che fornisce energia alle specie gassose: nel caso della MW-PECVD l'attivazione dei reagenti è fornita dalla potenza erogata da un generatore di microonde e dal conseguente plasma che si viene a creare. Le microonde, infatti, cedono energia agli elettroni del plasma che, a loro volta, cedono energia al gas, per mezzo di collisioni, riscaldandolo fino ad alcune migliaia di kelvin [23]. (3) Le reazioni chimiche che si verificano a seguito di tale attivazione frammentano le molecole dei reagenti in radicali liberi reattivi e in atomi, creano ioni ed elettroni e alimentano il riscaldamento del gas. (4) Al di là della regione di attivazione, i frammenti

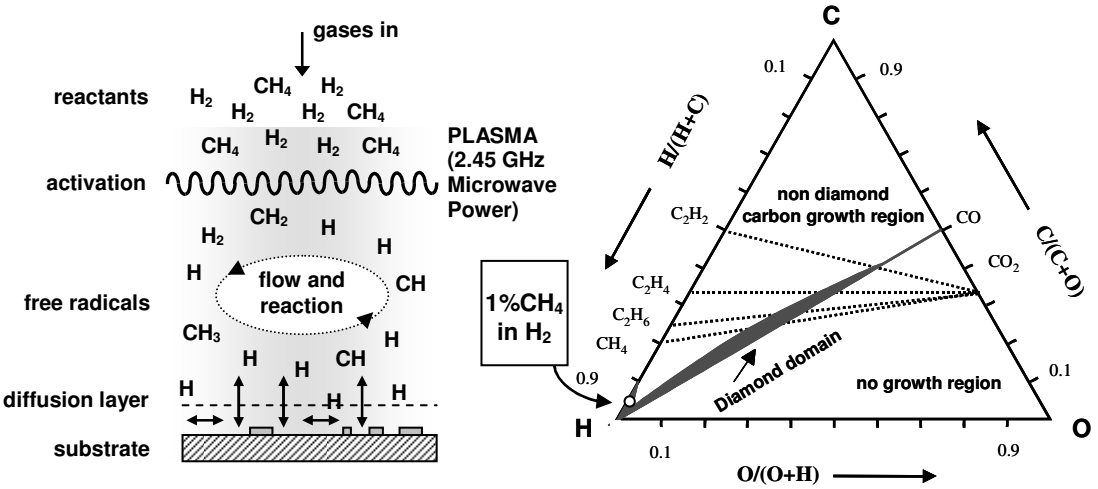


Fig.3.4. (a) Rappresentazione schematica dei processi chimico-fisici che si verificano nel corso della crescita di diamante per MW-PECVD e (b) diagramma ternario delle concentrazioni dei gas presenti in camera di crescita (diagramma di Bachmann). È inoltre evidenziato il punto di lavoro(1% CH_4 in H_2) in cui operano i reattori di crescita utilizzati per la produzione dei film di diamante monocristallino.

reattivi così prodotti continuano a mescolarsi ed essere sottoposti a un complesso insieme di reazioni chimiche finché non incontrano la superficie del substrato. (5) A questo punto le specie chimiche possono essere adsorbite, reagendo con la superficie, possono essere desorbite e respinte alla fase gassosa, oppure diffondono in prossimità della superficie fino a quando non abbiano raggiunto un appropriato sito di reazione. Qualora avvenga una reazione di superficie, un possibile prodotto di reazione, sotto ben precise condizioni, è diamante [5]. Si può quindi affermare, in termini generali, che l'insieme dei fenomeni superficiali che caratterizzano i processi CVD ne rappresenta l'aspetto più critico poiché tali fenomeni giocano un ruolo fondamentale nelle dinamiche chimico-fisiche coinvolte nell'avanzamento della crescita del film di diamante.

Tra i numerosi fattori che condizionano la possibilità stessa di poter crescere diamante vi è in primo luogo la composizione chimica della miscela di reagenti immessa nella camera di crescita. A tal proposito, in Fig.3.4(b) è riportato il cosiddetto "diagramma triangolare di Bachmann" [24]: un diagramma ternario C-H-O ottenuto a seguito di 70 esperimenti di deposizione eseguiti in differenti reattori variando le concentrazioni relative delle specie chimiche utilizzate (contenenti idrogeno, ossigeno, carbonio) e nel quale la crescita di diamante piuttosto che di altre forme allotropiche del carbonio e l'impossibilità che la crescita stessa abbia luogo sono correlate a tutte le possibili combinazioni dei costituenti gassosi. Le linee tratteggiate rappresentano le concentrazioni di C, O e H relative all'utilizzo delle più comuni miscele gassose (CO_2-CH_4, CO_2-C_2H_6, CO_2-C_2H_4, CO_2-C_2H_2). In assenza di ossigeno si ha crescita di diamante per piccole quantità di

carbonio in idrogeno e la tipica miscela utilizzata è 1% CH_4 in H_2: è questo il punto di lavoro dei reattori CVD utilizzati nel corso del Dottorato per la sintesi dei film di diamante monocristallino (intrinseco). In ogni caso, indipendentemente dal sistema di deposizione e dalla particolare miscela gassosa, il diamante può crescere solo se la composizione del gas è in corrispondenza, o poco al di sopra, della linea CO.

La deposizione del diamante è, quindi, pressoché indipendente dalla specifica natura dei precursori gassosi che vengono impiegati poiché i fenomeni chimici che si innescano nel corso della CVD rompono rapidamente i legami dei reagenti in componenti reattive più piccole [5]. Tra queste, l'idrogeno atomico è la componente più critica e si ritiene che esso governi l'intero processo di sintesi cristallina del diamante. Nel caso della MW-PECVD l'idrogeno è creato dalla dissociazione, per collisioni elettroniche, delle molecole di H_2. Una concentrazione sufficientemente alta di H atomico è di cruciale importanza per alcuni fondamentali aspetti, qui di seguito riportati, che caratterizzano il processo CVD [25][26].

▪ Mentre il suo "bulk" è interamente costituito da legami sp^3, la superficie del diamante in crescita è caratterizzata da legami insaturi superficiali detti "dangling bonds" che devono essere terminati in qualche modo per prevenire i fenomeni di "cross-linkage" che portano alla ricostruzione della superficie sottoforma di grafite (si ricorda che 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). Tale terminazione superficiale è garantita dall'idrogeno atomico (o da gruppi OH, nel caso in cui i gas reagenti contengano ossigeno) il quale, andando a reagire con il legame libero dell'ibridizzazione sp^2 del carbonio, consente la formazione di uno strato uniforme di idrocarburo saturo che stabilizza il reticolo sp^3 di diamante e impedisce la grafitizzazione superficiale. Affinché la crescita evolva, è necessario che alcuni atomi di H siano rimossi e sostituiti da specie chimiche contenenti carbonio, quali ad esempio C, CH, C_2, C_2H, CH_3, C_2H_2, CH_3^+.

▪ L'idrogeno atomico attacca il carbonio grafitico sp^2 molto più rapidamente del carbonio "diamond-like" sp^3 riportando quindi in fase gassosa i clusters grafitici che si formano sulla superficie senza praticamente intaccare, se non in tempi molto più lunghi, quelli di diamante. Il risultato netto è allora una lenta giustapposizione di atomi di carbonio in fase cristallina stabile sp^3.

▪ Gli atomi di H agiscono efficacemente sugli idrocarburi "long-chained" eventualmente presenti spezzandoli in strutture più piccole e prevenendo così la formazione di polimeri o di grandi molecole in fase gassosa che si potrebbero depositare sulla superficie in crescita

inibendo la sintesi di diamante.

▪ Gli atomi di idrogeno reagiscono con specie chimiche neutre (ad es. CH_4) creando radicali liberi reattivi, come CH_3, che vanno poi a reagire sui siti superficiali disponibili:

$$CH_4 \xrightarrow[CH_3]{H^\bullet} C\ (diamond) + 2H_2$$

La crescita CVD del diamante può quindi essere considerata un'addizione di carbonio atomo-per-atomo a una preesistente struttura reticolare di tipo diamante attraverso la rottura, catalizzata dall'idrogeno atomico, dei legami C-H degli idrocarburi prodotti a seguito dell'eccitazione dei reagenti chimici in fase gassosa. Ovviamente quella esposta è una visione molto semplificata di un problema assai articolato e complesso che dipende in primo luogo dai gas utilizzati, dalla tipologia di reattore e dal substrato su cui avviene la deposizione [27][28]. Per quanto riguarda quest'ultimo aspetto, la maggior parte dei film di diamante artificiale ad oggi prodotti e riportati in letteratura risulta dalla CVD etero-epitassiale su substrati di silicio monocristallino. Ciò è dovuto sia alla grande disponibilità di Si di eccellente qualità a costi relativamente bassi che alle proprietà di questo materiale che ben si adattano al suo uso come substrato per la sintesi di diamante CVD: punto di fusione sufficientemente elevato (1683 K), formazione di uno strato di carburo molto sottile (spesso solo pochi nanometri), coefficiente di espansione termica relativamente basso. Il molibdeno e il tungsteno presentano proprietà simili a quelle del Si e anch'essi sono ampiamente utilizzati come substrati. Sebbene sia economicamente vantaggiosa, la crescita di diamante su substrati diversi dal diamante stesso comporta: 1) la necessità di pre-trattare il substrato per creare una densità sufficientemente elevata di siti, detti "centri di nucleazione", da cui possa originarsi ed evolversi il reticolo tetraedrico sp^3, 2) la produzione di film inevitabilmente policristallini, caratterizzati da un gran numero di bordi di grano e difetti e dalla tipica struttura colonnare rappresentata in Fig.3.5.

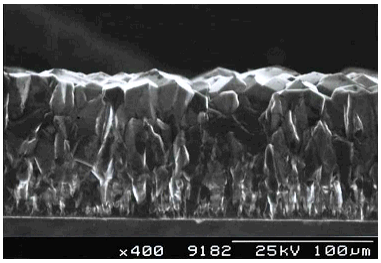


Fig.3.5. Sezione di un film di diamante policristallino visto al microscopio elettronico a scansione (SEM).

Utilizzando, invece, come substrati per la CVD, dei diamanti monocristallini (naturali o, più convenientemente, artificiali prodotti per HPHT e di scarsa qualità elettronica) il

substrato presenta intrinsecamente, su scala atomica, la struttura tetraedrica tipo-diamante e il processo di deposizione (omoepitassiale) degli atomi di carbonio non è altro che la semplice estensione, atomo per atomo, di una struttura reticolare preesistente. I film risultanti conservano così la perfezione cristallografica dei substrati monocristallini di partenza [29] e sono completamente privi dei difetti strutturali e delle discontinuità che degradano fortemente le proprietà meccaniche, elettroniche, spettroscopiche dei diamanti policristallini. Si è visto, tuttavia, che i film di diamante sintetico omoepitassiale cresciuti su substrati orientati (100) contengono molte meno imperfezioni strutturali di quelli cresciuti su superfici (110) e (111). Nel caso specifico dei film di diamante monocristallino realizzati durante il periodo di Dottorato, i substrati utilizzati sono diamanti monocristallini commerciali di tipo-Ib, orientati (100) e prodotti per HPHT da "Element Six™" (De Beers Industrial Diamond Division).

3.2.2. Reattori MW-PECVD

Come accennato in precedenza, la realizzazione dei rivelatori di particelle presentati in questo lavoro di tesi (cfr. capitoli 4 e 5) consiste sostanzialmente di due processi CVD, illustrati schematicamente in Fig.3.6(a). Una prima deposizione omoepitassiale di diamante monocristallino drogato "p" (di spessore tipico attorno a 10÷30 μm) su substrato a singolo cristallo HPHT ("CVD growth #1") è seguita da una successiva CVD, su tale strato borato, di un film di diamante intrinseco ("CVD growth #2"). Si è detto anche che i due processi vengono eseguiti in due reattori MW-PECVD completamente separati al fine di evitare ogni possibile contaminazione della camera in cui cresce lo strato intrinseco. In Fig.3.6(b) è mostrata una micrografia SEM della sezione trasversale della suddetta struttura a doppio-strato e si notano distintamente i due film depositati sul substrato monocristallino HPHT

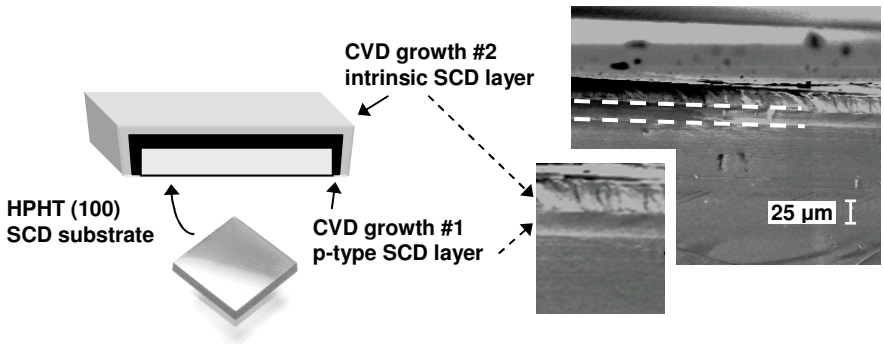


Fig.3.6. Illustrazione delle principali fasi del processo realizzativo delle strutture multi-layer in diamante monocristallino CVD su cui si basano i rivelatori di particelle discussi in questo lavoro di tesi: 1) deposizione del film di SCD drogato con boro e 2) CVD dello strato intrinseco. È riportata anche una foto SEM del dispositivo finale in cui si notano chiaramente i due film depositati sul substrato HPHT.

(entrambi gli strati CVD, in questo caso, di spessore pari a circa 20÷25 μm). I parametri di crescita tipici delle due deposizioni di diamante intrinseco e drogato sono riportati nella seguente Tabella3.2.

	Crescita SCD drogato	Crescita SCD intrinseco
Gas-Mix (sccm)	90 H_2 + 10 (H_2+B_2H_6) + 2 CH_4	100 H_2 + 1 CH_4
Potenza MW (Watt)	520	520
Pressione (mBar)	130	122
Temperatura (°C)	730	720

Tabella3.2. Parametri di crescita relativi alle CVD dei film di diamante drogato e intrinseco.

Appare chiaro che la principale differenza tra i due processi di sintesi sta nella miscela di gas utilizzati: nel caso della crescita di diamante di tipo "p" il drogante (boro) è fornito aggiungendo a un mix di idrogeno e metano (90 e 2 sccm, rispettivamente) una soluzione in idrogeno di diborano (H_2+B_2H_6, 10 sccm); riguardo alla crescita intrinseca, invece, la miscela di reagenti gassosi è costituita da 1 sccm di metano e 100 sccm di H_2 ultrapuro (quindi circa l'1% di CH_4 in H_2).

Entrando nello specifico dei due apparati MW-PECVD impiegati per la sintesi dei film drogati e intrinseci, si tratta di due reattori CVD a microonde di tipo tubolare [30] molto simili ai reattori MW-CVD "NRIM" mostrati in Fig.3.3(b). Grazie al lavoro di dottorandi e ricercatori (cfr. tesi di Dottorato [31]-[34]) è stato possibile, nel corso degli anni, procedere a una sempre più accurata ottimizzazione sia degli aspetti costruttivi e tecnologici degli impianti che dei parametri di crescita (composizione della miscela gassosa, potenza MW, pressione, temperatura, trattamenti superficiali del substrato) dei diamanti policristallini, prima, e monocristallini, poi. Nel contempo, si sono anche andate affinando tutte le tecniche di caratterizzazione necessarie a determinare quantitativamente la qualità dei film cresciuti e il loro legame con le proprietà spettroscopiche dei rivelatori realizzati [35]-[37]. La presente tesi, interamente dedicata al diamante monocristallino drogato e intrinseco, alla sua sintesi e, in particolare, alle sue applicazioni per la rivelazione di particelle, si colloca come continuazione naturale delle precedenti, rivolte essenzialmente allo studio, alle applicazioni e alla crescita del diamante CVD policristallino.

In Fig.3.7 sono mostrate la rappresentazione schematica e una foto dell'apparato di crescita per MW-PECVD dei diamanti intrinseci. La sintesi dei film borati avviene in reattori praticamente identici e l'unica differenza, come è stato sottolineato, sta nella composizione della miscela di reagenti utilizzati. In entrambi i casi, infatti, la camera di crescita è costituita da un tubo di quarzo all'interno del quale, grazie a un opportuno

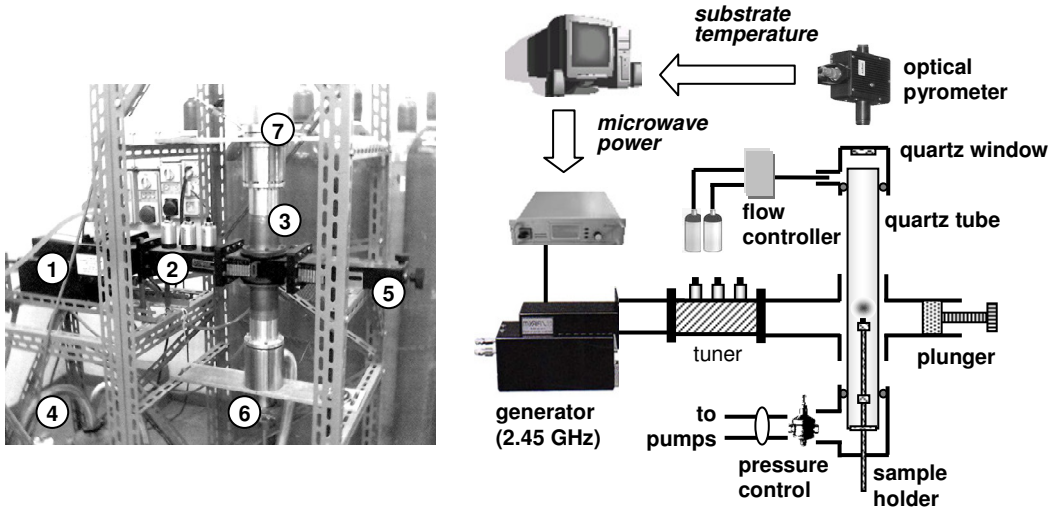


Fig.3.7. Foto e rappresentazione schematica della camera di crescita per la produzione dei film di SCD intrinseco tramite MW-PECVD. Si possono individuare: (1) il generatore di microonde a 2.45 GHz, (2) il 3-stub tuner, (3) le flange in acciaio che circondano il tubo di quarzo all'interno del quale fluiscono i gas e si sviluppa il plasma, (4) il sistema di pompaggio, (5) il plunger, ovvero il cortocircuito scorrevole che chiude la guida d'onda, (6) la base del porta-campioni inserito all'interno del tubo di quarzo e (7) la sommità della camera in corrispondenza della quale è posta la finestra di quarzo.

bypass valvolare, il flusso controllato della miscela gassosa è mantenuto stabilmente alla pressione desiderata (tipicamente attorno a 120÷130 mBar, ovvero in condizioni di basso vuoto). Tale tubo è inserito in una guida d'onda adatta alla propagazione delle microonde a 2.45 GHz emesse da un generatore di MW commerciale (un magnetron Sairem®, potenza massima 2 kW). Il campo elettrico massimo è centrato nel mezzo del tubo di quarzo, dove si crea un plasma stabile che si accoppia al porta-campioni, collegato a un circuito di raffreddamento ad acqua, e quindi al substrato di diamante su cui si deposita il film per CVD. L'esatta posizione del plasma può essere alterata attraverso un "plunger" (ovvero un cortocircuito scorrevole) che termina la guida d'onda e il suo accoppiamento con il substrato ottimizzato grazie a un tuner a 3-stub. La temperatura del film in crescita viene monitorata in tempo reale tramite un pirometro ottico a infrarossi (Impac®, mod. IGA140) e può essere mantenuta costante, durante l'intero processo CVD, attraverso una termoregolazione eseguita via software che altera opportunamente nel tempo la potenza erogata dal generatore MW. Il "growth-rate" tipico (pressione ~120 mBar, temperatura ~720 °C, potenza 530 Watt) è pari a circa 0.8÷1 μm/ora.

3.2.3. Monitoraggio "in situ" dei film in crescita

Il controllo in "real-time", tramite pirometria ottica, del processo di deposizione può essere efficacemente sfruttato per eseguire una caratterizzazione "in situ" della crescita del

film di diamante monocristallino, consentendo di ottenere utili informazioni quantitative sulla cinetica della sintesi (spessore e growth-rate istantanei), sulla temperatura reale del campione, sulle sue proprietà ottiche e di rugosità superficiale. Si tratta di un metodo di analisi interferometrica della radiazione infrarossa emessa durante la crescita di film sottili estesamente utilizzato nel campo dell'epitassia con fasci molecolari (MBE, "molecular-beam epitaxy") [38] e in quello della deposizione di film dielettrici per applicazioni ottiche [39], nonché per monitorare processi CVD e MWCVD [40]-[42].

Il grande sviluppo delle tecniche di sintesi del diamante CVD e il crescente interesse sia applicativo che teorico verso le sue eccellenti proprietà chimico-fisiche hanno contribuito a estendere tali metodi d'indagine pirometrica anche alle tecniche di deposizione di questo materiale. Esiste, infatti, una folta bibliografia dedicata alle osservazioni interferometriche della radiazione termica emessa nelle prime fasi della CVD di film di diamante policristallino su substrati di diversa natura (principalmente Si e Mo) [43]-[45], tuttavia non si trova, ad oggi, alcuna pubblicazione dedicata a osservazioni analoghe eseguite su film di diamante a singolo cristallo.

Entrando nello specifico, tipicamente, durante le prime ore della deposizione di diamante su, ad esempio, silicio, il segnale pirometrico registrato in tempo reale mostra delle oscillazioni periodiche smorzate riconducibili, istante per istante, alle variazioni di emissività del sistema "substrato + film in crescita" e ampiamente spiegabili ricorrendo alla teoria classica delle proprietà ottiche dei film sottili [46]. Tali oscillazioni sono strettamente legate ai fenomeni d'interferenza della radiazione infrarossa emessa dal substrato all'interno del film di diamante e lo smorzamento, nel tempo, dell'ampiezza delle frange d'interferenza è dovuto alla crescente rugosità della superficie in crescita, ovvero a un sempre maggiore scattering della radiazione IR all'interfaccia film/aria (con "aria" si intende l'atmosfera gassosa all'interno della camera di crescita, solitamente a una pressione attorno al centinaio di mBar) [47]. Per quanto riguarda i processi di CVD omoepitassiale, le suddette oscillazioni smorzate possono essere osservate solo se il substrato di diamante su cui avviene la crescita sia opaco all'IR ed emetta una radiazione termica d'intensità sufficientemente elevata: è questo il caso dei substrati (depositati per MW-PECVD su diamante HPHT intrinseco) fortemente drogati con boro utilizzati nel corso di un ampio set di deposizioni di film sottili di diamante monocristallino intrinseco, delle quali due esempi sono qui di seguito riportati.

Il set-up sperimentale non è altro che lo schema dell'apparato di crescita mostrato in

Fig.3.7. L'osservazione pirometrica in "real-time" del processo di deposizione è effettuata attraverso un singolo pirometro ottico posto lungo la normale alla superficie del substrato e operante nell'infrarosso tra le lunghezze d'onda λ_1 = 1.45 e λ_2 = 1.8 μm; per semplicità, tuttavia, si può assumere che il pirometro sia monocromatico (λ = 1.625 μm). Il segnale di temperatura fornito come output è in realtà una temperatura apparente, che dipende dalla temperatura reale del substrato, dalle proprietà ottiche del diamante in crescita, dalla sua rugosità superficiale e dalla legge di Planck [47]. La temperatura reale *T* può essere calcolata attraverso la misura del rapporto R_i tra le intensità radiative $I(\lambda_1)$ e $I(\lambda_2)$ alle due lunghezze d'onda estreme del range di sensibilità ottica del pirometro. Assumendo un comportamento in accordo con la legge di Wien risulta [40][47]:

$$R_i(T) = \frac{I(\lambda_1)}{I(\lambda_2)} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^5 e^{\frac{hc(\lambda_1-\lambda_2)}{\lambda_1\lambda_2 kT}} \qquad (3.1)$$

dove ε_1 ed ε_2 sono le emissività del sistema "film + substrato" alle lunghezze d'onda λ_1 e λ_2, rispettivamente, c è la velocità della luce, h è la costante di Planck e k quella di Boltzmann. Durante la deposizione, i fenomeni di interferenza che si verificano all'interno del film in crescita modulano nel tempo l'intensità della radiazione IR emessa, e quindi anche il suddetto rapporto R_i, determinando le oscillazioni del segnale pirometrico, a parità di temperatura reale T. In Fig.3.8(a) è mostrato il tipico andamento temporale della temperatura apparente (T_A) registrata nel corso della MW-PECVD di diamante intrinseco su un film di diamante monocristallino fortemente dogato con boro ($N_A \geq 10^{19}$ cm^{-3}), opaco alle lunghezze d'onda dell'IR, ottenuto tramite una precedente CVD su substrato HPHT (cfr. paragrafo 3.2.2). L'introduzione del metano all'interno della camera di crescita, e

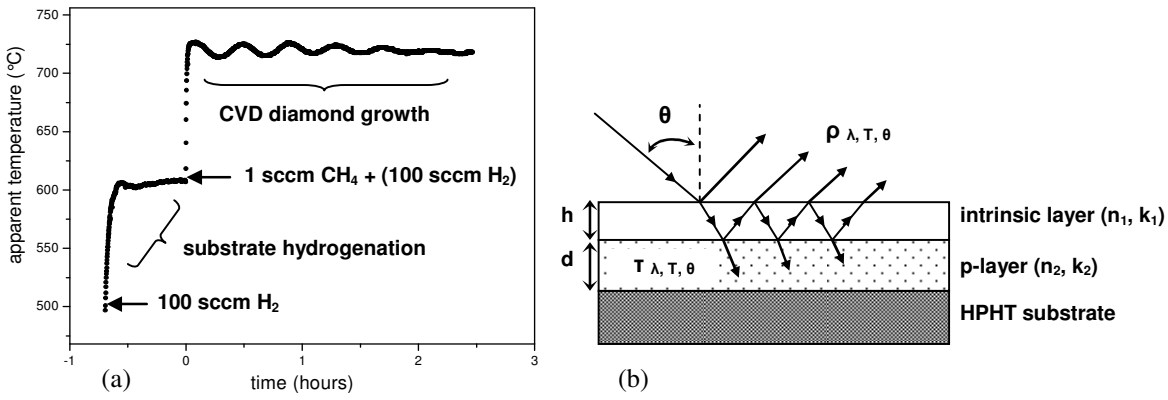


Fig.3.8. (a) Andamento temporale del segnale pirometrico registrato durante la crescita, tramite MW-PECVD, di un film di diamante monocristallino intrinseco su uno strato di SCD fortemente drogato con boro ($N_A \geq 10^{19}$ cm^{-3}), depositato a sua volta su substrato HPHT. Sono anche specificate le diverse fasi del processo di sintesi. (b) Rappresentazione schematica della riflessione e della trasmissione di un'onda piana monocromatica di lunghezza d'onda λ da parte del sistema "strato intrinseco + substrato".

quindi l'avvio del processo di deposizione del diamante intrinseco, è preceduta da una fase di idrogenazione del substrato tramite plasma di H_2. In seguito all'immissione del CH_4, la temperatura apparente aumenta e iniziano a manifestarsi le oscillazioni periodiche e smorzate descritte in precedenza. È necessario anche sottolineare che alle lunghezze d'onda dell'infrarosso in cui opera il pirometro (1.45÷1.8 μm) il plasma di H_2 e CH_4 è praticamente trasparente e che la temperatura vera del campione è determinata unicamente dalla potenza erogata dal generatore di microonde e dalla pressione totale del gas in camera, mantenute entrambe costanti durante l'intero processo CVD. Si deduce, allora, che l'introduzione del metano innesca le reazioni di deposizione dei layer atomici di SCD intrinseco e nel contempo altera, a parità di temperatura reale, il valore della temperatura apparente. Il rapporto tra la T_A subito prima dell'introduzione del metano ($T_A(0)$) e quella, variante nel tempo, registrata successivamente ($T_A(t)$) può essere legato al rapporto tra l'emissività dello strato borato, alla vera temperatura di crescita T, e quella del sistema "strato borato + film intrinseco in crescita" tramite la seguente relazione:

$$\frac{\varepsilon_{SCD\text{-}p+SCD\text{-}i}}{\varepsilon_{SCD\text{-}p}} = \frac{T_A(t)}{T_A(0)} \qquad (3.2)$$

La presenza del substrato HPHT è stata ignorata poiché, come si è detto, lo strato borato, alla temperatura di crescita e nel range di lunghezze d'onda in cui opera il pirometro, può essere considerato opaco: il sistema, quindi, è sostanzialmente un sistema a doppio strato. Il modo più semplice per calcolarne l'emissività è il cosiddetto "metodo indiretto" (cfr. [42][44]).

Assumendo che la seconda legge di Kirchhoff, che stabilisce che un corpo può emettere (ε) ciò che può assorbire (α) (α=ε), sia valida anche per il sistema in esame, ovvero, più in generale, per un sistema che si trovi in condizione di non-equilibrio termodinamico con l'ambiente circostante, e applicando il principio di conservazione dell'energia (α=1-ρ-τ), l'emissività può essere calcolata per via indiretta applicando la teoria classica dei film sottili [48]-[50]: $\alpha = 1 - \rho - \tau = \varepsilon$, dove ρ e τ rappresentano, rispettivamente, i coefficienti di riflessione e trasmissione del sistema. Il problema fisico del calcolo dell'emissività, quindi, è tradotto in un problema puramente ottico di riflessione e trasmissione di un'onda piana monocromatica di lunghezza d'onda λ (la λ in cui opera il pirometro ottico) incidente sul sistema multistrato "SCD-i + SCD-p + SCD HPHT", come rappresentato schematicamente in Fig.3.8(b). Alla lunghezza d'onda λ, per un angolo di incidenza θ, alla temperatura T e per uno spessore del film in crescita h(t), in base alle considerazioni precedenti, risulta:

$$\varepsilon_{\lambda,\theta,T,h(t)} = \alpha_{\lambda,\theta,T,h(t)} = 1 - \rho_{\lambda,\theta,T,h(t)} - \tau_{\lambda,\theta,T,h(t)} \tag{3.3}$$

Tuttavia, come si è detto in precedenza, e come risulta dai dati sperimentali e dal loro accordo con il modello teorico, lo strato SCD-p è opaco all'IR. Detto d il suo spessore e δ_2 la profondità di penetrazione della lunghezza d'onda IR λ in tale mezzo, si ha

$$d > \delta_2 = \lambda / 4\pi k_2 \tag{3.4}$$

L'energia trasmessa può allora essere trascurata ($\tau_{\lambda,\theta,T,h(t)} \approx 0$) e la (3.3) diventa:

$$\varepsilon_{\lambda,\theta,T,h(t)} = \alpha_{\lambda,\theta,T,h(t)} = 1 - \rho_{\lambda,\theta,T,h(t)} \tag{3.5}$$

L'emissività del sistema, quindi, si determina direttamente calcolando il coefficiente di riflessione $\rho_{\lambda,\theta,T,h(t)} = \mathfrak{F}(n_1, k_1, n_2, k_2, \lambda, \theta, h(t))$, dove $\tilde{n}_1 = n_1 - ik_1$ e $\tilde{n}_2 = n_2 - ik_2$ rappresentano gli indici di rifrazione complessi del mezzo #1 (il diamante intrinseco) e del mezzo #2 (il diamante di tipo-p). Nel caso di incidenza normale ($\theta = 0$) e supponendo che l'onda, prima di incidere sul film in crescita di SCD, si propaghi in un mezzo non assorbente di indice di rifrazione n_0, risulta [46][51]:

$$\rho_{\lambda,T}(h(t)) = \frac{(g_1^2 + h_1^2)e^{2\alpha_1} + (g_2^2 + h_2^2)e^{-2\alpha_1} + A\cos 2\gamma_1 + B\sin 2\gamma_1}{e^{2\alpha_1} + (g_1^2 + h_1^2)(g_2^2 + h_2^2)e^{-2\alpha_1} + C\cos 2\gamma_1 + D\sin 2\gamma_1} \tag{3.6}$$

dove

$$A = 2(g_1 g_2 + h_1 h_2), \quad B = 2(g_1 h_2 - g_2 h_1), \quad C = 2(g_1 g_2 - h_1 h_2), \quad D = 2(g_1 h_2 + g_2 h_1)$$

$$g_1 = \frac{n_0^2 - n_1^2 - k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2}, \qquad h_1 = \frac{2n_0 k_1}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2}$$

$$g_2 = \frac{n_1^2 - n_2^2 + k_1^2 - k_2^2}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2}, \qquad h_2 = \frac{2(n_1 k_2 - n_2 k_1)}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2}$$

$$\alpha_1 = 2\pi k_1 h(t) / \lambda \quad \text{e} \quad \gamma_1 = 2\pi n_1 h(t) / \lambda$$

Dalla (3.6), ovvero dalla (3.5), si evince chiaramente il comportamento interferenziale dell'emissività del sistema al variare dello spessore dello strato di diamante intrinseco.

Tale modello, la cui validità è stata ampiamente dimostrata in letteratura relativamente a numerose osservazioni pirometriche della CVD di diamanti policristallini [42][52], è stato applicato, tramite un'opportuna implementazione software, per interpretare le oscillazioni del segnale pirometrico descritte brevemente in precedenza (Fig.3.8). Due esempi relativi alle crescite di due film di diamante intrinseco monocristallino (SCD#1 e SCD#2) sono mostrati in Fig.3.9. I dati sperimentali, normalizzati, della temperatura apparente T_A, proporzionali al rapporto $T_A(t)/T_A(0)$, ovvero al rapporto $\varepsilon/\varepsilon_0$ tra le emissività $\varepsilon = \varepsilon(h(t))$ ed $\varepsilon_0 = \varepsilon(h(0)=0)$, sono riportati in funzione del tempo di deposizione t. Ipotizzando un rate di

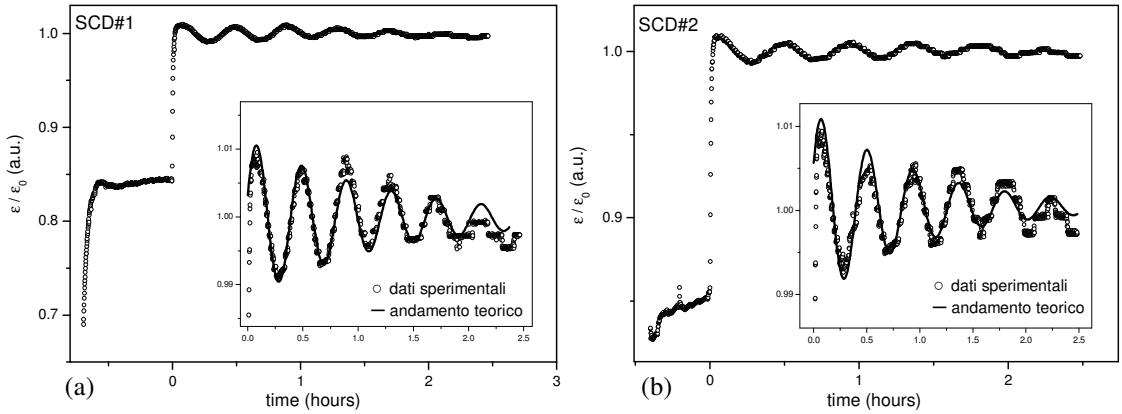


Fig.3.9. Variazioni nel tempo dell'emissività relativa $\varepsilon/\varepsilon_0$ registrate durante la crescita di due film di diamante monocristallino intrinseco su substrati CVD di SCD fortemente drogati con boro. Negli inset è riportato un ingrandimento delle oscillazioni: la curva continua è il fit dei dati sperimentali ottenuto grazie al modello teorico classico su cui si basano le equazioni (3.5) e (3.6).

crescita ν costante, lo spessore h(t) varia linearmente nel tempo e risulta:

$$h = h(t) = \nu \cdot t \qquad (3.7)$$

La (3.5) è stata allora calcolata iterativamente per eseguire il fit dei dati sperimentali (curve continue negli inset delle Figg.3.9(a)(b)). Gli andamenti teorici seguono fedelmente quelli sperimentali e ciò è una conferma della validità del semplice modello utilizzato. I valori dei parametri di fit sono riportati nella seguente Tabella3.3:

	n_0	λ	n_1	k_1	n_2	k_2	v	Δt
SCD#1	1	1.625	**2.317**	**0.12**	**2.29**	**0.176**	**0.86**	**0**
SCD#2	1	1.625	**2.32**	**0.127**	**2.29**	**0.17**	**0.8**	**0**

Tabella3.3. Valori dei parametri di fit utilizzati per tracciare gli andamenti teorici delle variazioni temporali dell'emissività relativa $\varepsilon(t)/\varepsilon_0$ riportati in Fig.3.9.

Gli indici di rifrazione $\tilde{n}_1$ e $\tilde{n}_2$ del diamante intrinseco e drogato, rispettivamente, sono in buon accordo con i valori riportati in letteratura, a temperature e lunghezza d'onda simili [44][53][54], e forniscono utili informazioni sulla temperatura reale di crescita (stimata attorno a 700°C) e sulle proprietà ottiche dei film depositati. I rate di crescita ottenuti dal fit sono inoltre uguali a quelli calcolati a posteriori attraverso il rapporto tra lo spessore finale dello strato intrinseco e la durata del processo. Per quanto riguarda, infine, il parametro Δt, che indica un eventuale ritardo temporale tra l'avvio della crescita e l'inizio delle oscillazioni, è pari a zero in entrambi i casi. Nella CVD di diamante policristallino il Δt varia tipicamente tra 0 e 30 minuti ed è legato al numero di siti di nucleazione iniziali, ovvero al tempo richiesto affinché si crei un film continuo sulla superficie del substrato, requisito intrinsecamente soddisfatto nel caso della deposizione omoepitassiale.

3.2.4. Condizionamento e invecchiamento del tubo di quarzo

Nel precedente paragrafo è stata descritta in dettaglio la possibilità, grazie all'uso di un semplice pirometro ottico operante nell'IR, di controllare in tempo reale il processo di deposizione dei campioni di diamante monocristallino e di monitorarne "in situ" la cinetica di crescita. Un altro aspetto significativo relativo alla tecnologia degli impianti di MW-PECVD illustrati in Fig.3.7, utilizzati per la realizzazione dei rivelatori di particelle di cui si discuterà estesamente nei capitoli seguenti, riguarda il legame tra il tempo totale di operazione del reattore CVD per la sintesi dello strato intrinseco (che, come si è detto, costituisce il volume sensibile del dispositivo finale) e le proprietà spettroscopiche dei film cresciuti. In particolare, da una deposizione all'altra, si osserva un progressivo miglioramento di queste ultime, attribuibile a una sorta di "condizionamento" del tubo di quarzo all'interno del quale si sviluppa il plasma e nel quale avviene il vero e proprio processo di deposizione. Si può supporre, quindi, che le impurezze inevitabilmente presenti nel tubo "sporchino" l'atmosfera di precursori gassosi e che tale contaminazione diminuisca nel tempo durante il primo periodo di esercizio del reattore di crescita.

Il miglioramento delle proprietà spettroscopiche dei rivelatori così realizzati va allora ascritto a una sempre più ridotta incorporazione di impurezze che inquinano la camera di deposizione. Caratterizzando i detectors attraverso un irraggiamento con particelle α da 5.5 MeV prodotte da una sorgente di ^{241}Am (cfr. capitolo 4) è possibile ottenere un grafico della risoluzione energetica in funzione del tempo totale di operazione della macchina. In Fig.3.10 sono riportate due serie di rivelatori SCD di particelle, tutti con strato sensibile di diamante intrinseco di spessore circa pari a 25 ÷ 30 μm (tempi di crescita di circa ~30 ore), prodotti utilizzando due diversi tubi di quarzo: si nota chiaramente, e in maniera ripetibile, il suddetto progressivo miglioramento della risoluzione dei detectors.

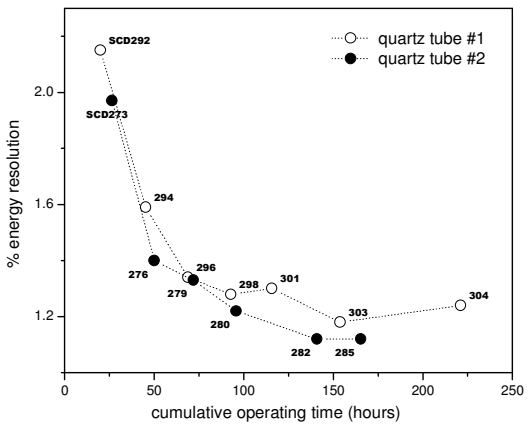


Fig.3.10. Andamenti della risoluzione energetica percentuale, in funzione del tempo totale di operazione del reattore per la deposizione dei film di SCD intrinseco, relativi a due set di rivelatori prodotti utilizzando due distinti tubi di quarzo.

Andando avanti con le deposizioni, tuttavia, ciò che si verifica è un accumulo sempre più consistente di impurità grafitiche sulla superficie interna del tubo di quarzo. Tali depositi di impurezze alterano l'accoppiamento del plasma con il film di SCD in crescita, determinando una sempre più accentuata degradazione delle sue proprietà cristallografiche e spettroscopiche, ovvero, nel peggiore dei casi, portando alla rottura del tubo stesso. Un'analisi sistematica e approfondita di tali fenomeni è tuttora in corso.

3.3. Caratterizzazione di base dei film cresciuti

I film di diamante monocristallino CVD intrinseci e drogati, prodotti attraverso i reattori di crescita illustrati in Fig.3.7, sono stati caratterizzati ricorrendo a diverse tecniche d'indagine morfologica, cristallografica, elettrica e spettroscopica. In particolare, tramite i metodi di microscopia a scansione elettronica (SEM), di foto- e catodo- luminescenza, di diffrattometria a raggi X e spettroscopia Raman è stato possibile valutare in modo approfondito le proprietà morfologiche, strutturali, ottiche ed elettroniche degli SCD cresciuti. I film drogati con boro sono stati caratterizzati attraverso misure di resistenza in temperatura al fine di ottenere un'informazione sulla concentrazione di boro incorporato durante la crescita. Come si vedrà, tali film agiscono, ai fini del funzionamento dei rivelatori di particelle basati su giunzioni SCD-p/SCD-i, essenzialmente come "buffer layers", ovvero come strati raccoglitori di carica, ed è pertanto richiesta loro solo un'elevata conducibilità elettrica. Al contrario, relativamente allo strato intrinseco, che costituisce la regione sensibile dei dispositivi così realizzati, è di fondamentale importanza un'adeguata conoscenza dei meccanismi di trasporto di carica e dei difetti presenti in questo materiale. Il successivo paragrafo 3.4 è, per l'appunto, dedicato all'identificazione di quei difetti, presenti nei film di SCD intrinseco, responsabili dei fenomeni di trapping-detrapping dei portatori di carica.

3.3.1. Indagine morfologica attraverso microscopia SEM

Un potente mezzo di caratterizzazione morfologica dei film cresciuti è la microscopia SEM (Scanning Electron Microscope). Tramite questa tecnica è possibile osservare la morfologia dei film ed eventualmente legarla ai parametri di crescita [31]. Nel caso specifico dei film di SCD prodotti durante il periodo di Dottorato, tale metodo d'indagine è stato applicato principalmente per osservare qualitativamente la morfologia del diamante

depositato e misurare spessori. Alcuni esempi sono mostrati in Fig.3.11.

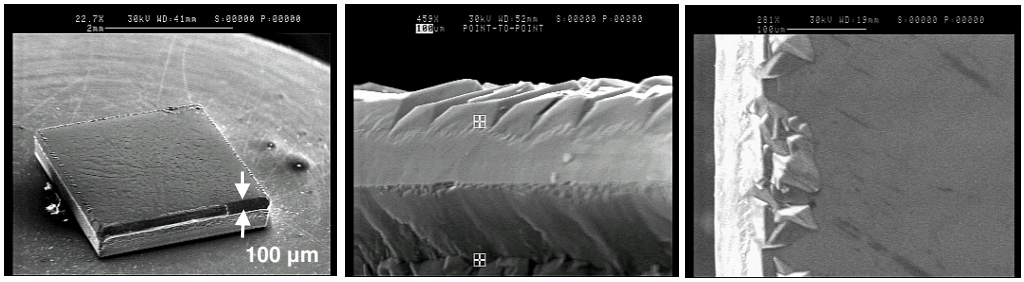


Fig.3.11. Immagini SEM di un film di diamante intrinseco, di spessore ~100 µm, depositato su substrato HPHT. Sono mostrati degli ingrandimenti in corrispondenza del bordo del campione, dove si nota chiaramente lo spessore dello strato CVD, e della superficie. Lo spessore relativamente elevato del film depositato determina la formazione di strutture policristalline in prossimità del bordo.

3.3.2. Catodoluminescenza

Il microscopio elettronico SEM (Cambridge S360), utilizzato per indagare la morfologia dei film depositati, è stato impiegato, unitamente a un apparato di elaborazione ottica realizzato "ad hoc" [55], anche per eseguire misure di catodoluminescenza (CL) su campioni CVD di SCD sia intrinseci che drogati con boro. Gli spettri di CL sono acquisiti a temperatura ambiente, utilizzando come sorgente di eccitazione gli stessi elettroni prodotti dal SEM (E_e=30 KeV). La luce generata dalla luminescenza indotta nel materiale viene poi raccolta attraverso uno specchio parabolico e focalizzata, tramite un opportuno sistema ottico, sulla slitta ("*slit*") d'ingresso di un monocromatore (Applied Photophysics f/3.4), seguito da un tubo fotomoltiplicatore (mod. E717-21, Hamamatsu Photonics).

Tale metodo d'indagine è stato ampiamente utilizzato in passato per studiare le proprietà dei diamanti policristallini CVD [56]-[60] e costituisce un ottimo strumento di analisi anche per i monocristalli. Gli spettri di CL, infatti, consentono di individuare efficacemente gli eventuali difetti strutturali presenti nel materiale e di riconoscere non solo la mera presenza d'impurezze ma anche di identificarle chimicamente. In particolare, la catodoluminescenza è risultata uno strumento indispensabile per l'ottimizzazione dei reattori CVD in relazione sia ai parametri di deposizione che alla presenza di inquinanti atomici nei film cresciuti (in particolare azoto). In Fig.3.12 sono riportati gli spettri di CL relativi a un tipico campione di diamante monocristallino intrinseco. L'emissione più intensa si ha in una banda, detta "banda A", il cui picco è posto solitamente attorno a 430 nm (ovvero ~2.88 eV, spettro 1): tale banda è caratteristica dei film di diamante CVD ed è legata a difetti strutturali del reticolo cristallino, in particolare alla presenza di dislocazioni.

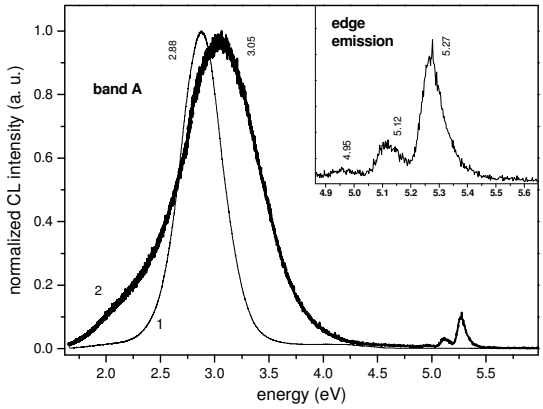


Fig.3.12. Tipici spettri di catodoluminescenza registrati, a temperatura ambiente, da un film di SCD intrinseco. L'ampia banda di emissione attorno a 2.88÷3.05 eV (430÷406 nm) (detta "banda A") è accompagnata, nel caso dello spettro n.2, dalla cosiddetta "edge emission" (inset).

Come si nota chiaramente, non si osservano altre forme rilevanti di emissione CL: ciò è una conferma dell'assenza di concentrazioni significative di impurezze nel materiale. Un'ulteriore conferma dell'elevata qualità del diamante sintetizzato è data dalla presenza, in alcune regioni della superficie del campione, della cosiddetta "edge emission" (spettro 2 e inset in Fig.3.12). In tal caso la banda A è più debole ed è shiftata, a causa di una concentrazione di impurezze ancora più bassa che nel resto del campione [61], verso energie più alte, con un picco a circa 404 nm (~3.05 eV). Il sistema di picchi a 5.27, 5.12, 4.95 eV è dovuto all'edge emission intrinseca dell'"*indirect free exciton*", di energia 5.41 eV. In particolare, il picco a 5.27 eV è associato alla ricombinazione dell'eccitone libero con l'emissione di un "momentum-conserving transverse-optic phonon" (TO) di energia 0.14 eV, mentre i picchi a 5.12 e 4.95 eV sono repliche dell'emissione dell'eccitone libero a 5.27 eV e sono pertanto attribuibili alla sua ricombinazione con l'emissione di uno e due, rispettivamente, "zero-center optic phonons", in aggiunta al suddetto fonone TO [62].

3.3.3. Diffrazione RX e spettroscopia Raman

La struttura cristallografica dei film di diamante monocristallino depositati per MW-PECVD su substrati HPHT (100) è stata caratterizzata in dettaglio attraverso tecniche RX di diffrazione di Bragg. In Fig.3.13(a) è riportato un tipico spettro di diffrazione ottenuto grazie ai raggi X prodotti dalla riga K_α del rame (λ=1.541 Å). Si osservano distintamente solo le riflessioni (400) delle linee $K_{\alpha1}$ e $K_{\alpha2}$, rispettivamente a 119.46° e 119.95°, con una risoluzione pari a circa 0.05°, che corrisponde al valore limite di risoluzione dello stesso diffrattometro. Il parametro reticolare risultante è d=3.567 Å. Nell'inset è riportata la "rocking curve" della riflessione (400); la risoluzione (inferiore a 0.06°) è, anche in tal

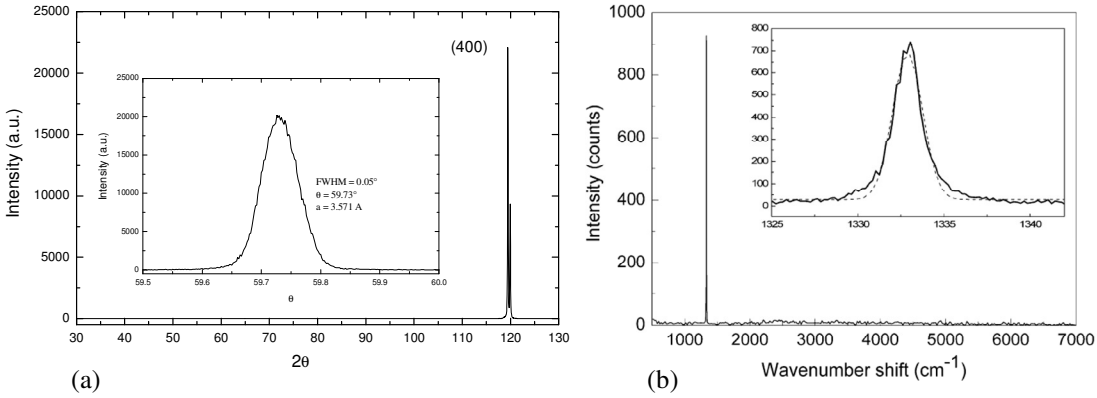


Fig.3.13. Tipici spettri di diffrazione di Bragg (a) e Raman (b) ottenuti con i film CVD di SCD intrinseco.

caso, quella associata al limite strumentale del diffrattometro, il che conferma l'ottima qualità cristallografica del diamante cresciuto [63].

Analoghe conferme sono state ottenute grazie alla caratterizzazione dei film CVD omoepitassiali tramite tecniche di spettroscopia Raman. A titolo esemplificativo, in Fig.3.13(b), è riportato uno spettro di fotoluminescenza ottenuto eccitando il campione con fotoni da 514.5 nm. Tale spettro è caratterizzato dallo stretto picco Raman del diamante e da un background estremamente basso, indice di un'eccellente purezza di fase. La posizione media del picco è centrata a 1332.9 cm^{-1} e la FWHM è pari a circa 1.8 cm^{-1} (vedi inset). L'elevata risoluzione del picco non è altro che un'ulteriore conferma della qualità del materiale prodotto [64].

3.3.4. Misure di conducibilità in temperatura dei film drogati con boro

I film di diamante monocristallino drogati con boro sono stati caratterizzati attraverso misure di conducibilità elettrica al variare della temperatura, al fine di ottenere delle informazioni quantitative sulla concentrazione di drogante introdotto nel materiale al termine del processo MW-PECVD.

Il gas-mix utilizzato per la sintesi di tali SCD-p è costituito, come si è detto in precedenza (cfr. paragrafo 3.2.2), da 90 sccm di H_2, 2 sccm di CH_4 e 10 sccm di miscela idrogeno/diborano (100 ppm B_2H_6/H_2): ne risulta un flusso complessivo pari a 102 sccm e una concentrazione atomica boro/carbonio pari a circa 1000 ppm ("boron-to-carbon atomic concentration ratio", B/C). Lo spessore tipico dei film depositati è 15÷30 μm e le misure di conducibilità (σ vs T) sono state eseguite nel range 60÷820 K (-213÷547 °C) realizzando dei contatti ohmici in Ag e acquisendo i valori di resistenza al variare della temperatura tramite un multimetro Keithley Mod. 2001. In Fig.3.14 sono riportate due tipiche misure σ

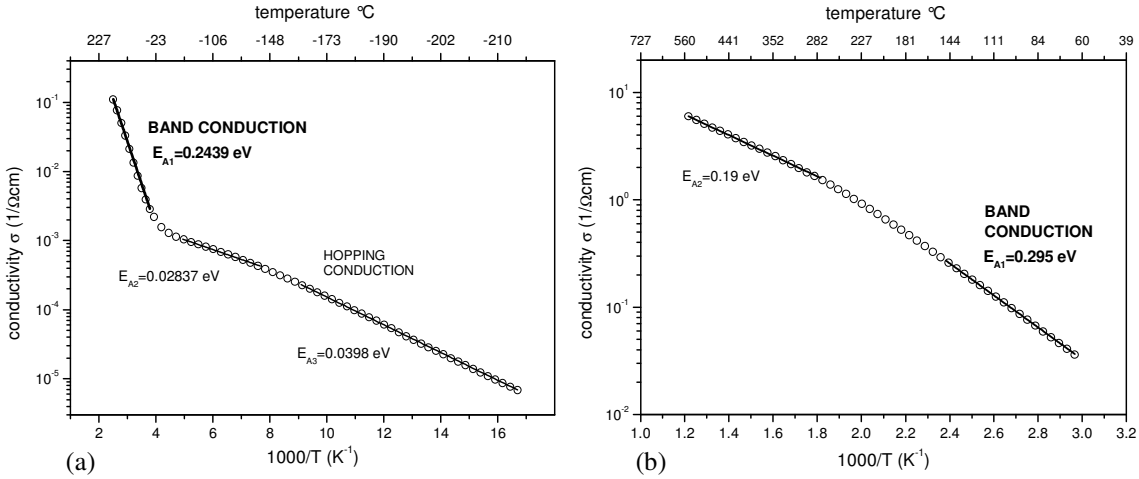


Fig.3.14. Andamenti della conducibilità elettrica in funzione di 1000/T misurati da due film di diamante monocristallino CVD drogati con boro nei range di temperatura 60÷400 K (a) e 337÷820 K (b). Sono anche riportati i valori delle energie di attivazione ottenuti dal best-fit esponenziale dei dati sperimentali.

vs T ottenute da due diversi film drogati con boro, spessi entrambi circa 20 μm, negli intervalli di temperatura 60÷400 K (Fig.3.14(a)) e 330÷820 K (Fig.3.14(b)). Dai grafici semilogaritmici della conducibilità elettrica in funzione di 1000/T si notano chiaramente degli andamenti lineari, nei quali cioè $\ln\sigma \propto 1/T$, separati da regioni di transizione. A tali pendenze si possono associare, come riportato nelle figure, delle ben precise energie di attivazione, calcolate attraverso un best fit esponenziale dei dati sperimentali (l'errore sulle E_A è circa ±0.5 meV), che corrispondono a diversi regimi di conduzione. In generale, infatti, la conducibilità elettrica, ovvero la resistività $\rho=\rho(T)=\sigma^{-1}(T)$, è solitamente espressa come la somma di più contributi e risulta [65][66][67]:

$$\frac{1}{\sigma(T)} = \rho(T) = \frac{1}{\sigma_1 e^{-\frac{E_{A1}}{k_B T}}} + \frac{1}{\sigma_2 e^{-\frac{E_{A2}}{k_B T}}} + \frac{1}{\sigma_3 e^{-\frac{E_{A3}}{k_B T}}} \qquad (3.8)$$

dove E_{A1} è l'energia di attivazione dovuta alla ionizzazione dell'accettore (*conduzione in banda di valenza*), E_{A2} è un'energia di attivazione associata al trasporto dei portatori su accettori neutri (conduzione in banda di impurezze) ed E_{A3} è dovuta alla transizione delle lacune da un sito accettore occupato a uno vuoto (*conduzione per hopping*) [68]. Il meccanismo di conduzione più elementare in un semiconduttore di tipo-p è il trasporto in banda di valenza delle lacune eccitate termicamente da uno o più livelli accettori. Nel caso di un singolo livello accettore di energia di ionizzazione E_A, l'energia di attivazione E_{A1} è tipicamente $\leq E_A$ (per il boro nel diamante risulta E_A=0.3685 eV [69]) e l'esatto valore dipende dalla concentrazione di drogante, dal tasso di compensazione e dall'intervallo di temperature considerato. Tale valore, assieme alla concentrazione N_A di drogante, può

essere determinato, una volta nota la dipendenza sperimentale della concentrazione dei portatori dalla temperatura, attraverso l'espressione della concentrazione p(T) di lacune in un materiale semiconduttore di tipo-p non degenere e con una concentrazione di donori $N_D=K\cdot N_A$ (K è il tasso di compensazione):

$$\frac{p(p+KN_A)}{(1-K)N_A-p}=\left(\frac{2\pi m_h^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{E_{A1}}{k_B T}} \qquad (3.9)$$

dove m_h^* è la massa effettiva delle lacune e h la costante di Planck. Sperimentalmente p(T) viene determinata mediante misure di effetto Hall e, fittando i dati con la (3.9) nel range di temperature 300÷800 K, si ottengono i valori dell'energia di attivazione E_{A1} e della concentrazione di boro N_A.

Dall'equazione (3.8) è possibile ottenere una stima piuttosto affidabile dell'energia di attivazione della conduzione in banda di valenza anche attraverso misure di conducibilità elettrica in temperatura. I valori di E_{A1} che si ottengono, tuttavia, differiscono leggermente dai valori esatti poiché l'energia di attivazione della conducibilità include non solo l'E_A della concentrazione di portatori, ma anche la dipendenza da T della mobilità, essendo

$$\sigma=\sigma(T)=q\cdot p(T)\cdot\mu_p(T) \qquad (3.10)$$

Tale differenza, tuttavia, risulta generalmente contenuta (dell'ordine di qualche decina di meV) poiché la mobilità mostra tipicamente una minore dipendenza dalla temperatura rispetto alla concentrazione di portatori [70].

Nel caso specifico degli SCD-p in esame, le energie di attivazione E_{A1} ottenute dai fit dei dati sperimentali sono pari a 0.244÷0.295 eV ±0.5 meV. Non disponendo di misure di effetto Hall, la concentrazione di drogante può essere stimata ricorrendo alla letteratura (Fig.3.15), ovvero ad analoghe misure di σ vs T eseguite su diamanti omoepitassiali CVD

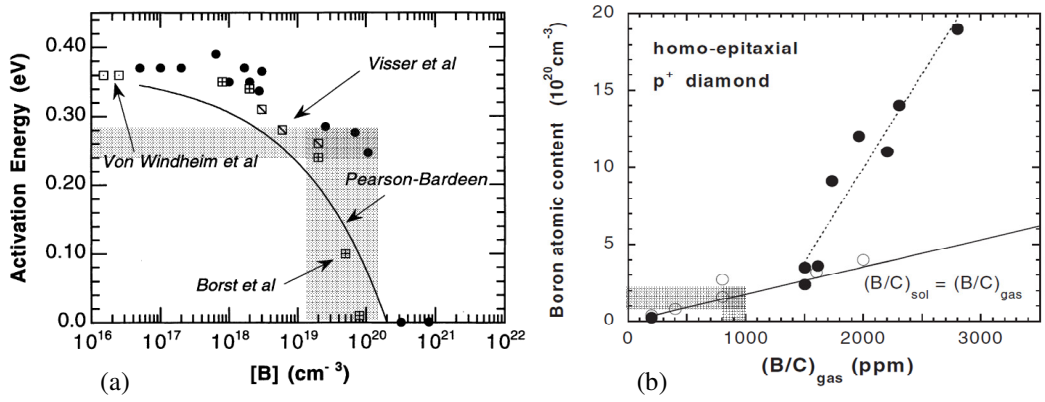


Fig.3.15. Estrapolazione della concentrazione di boro N_A nei film di SCD-p della Fig.3.14 attraverso la comparazione delle energie di attivazione E_{A1} e della concentrazione atomica relativa $(B/C)_{gas}$ con i dati riportati nelle curve empiriche dell'energia di attivazione della conducibilità elettrica E_{A1} vs [B] e della concentrazione di drogante [B] vs $(B/C)_{gas}$.

drogati con boro e sintetizzati in condizioni di crescita simili. In particolare, utilizzando le curve empiriche di energia di attivazione della conducibilità elettrica vs [B] [71] e quelle di concentrazione di boro [B] vs concentrazione atomica boro/carbonio nella fase gassosa della CVD $(B/C)_{gas}$ [54][72] si ottiene una concentrazione di drogante N_A dell'ordine di $5\times10^{19}\div1\times10^{20}$ cm^{-3}.

3.4. Studio dei difetti nei film di diamante intrinseco

Un aspetto cruciale per la fabbricazione di rivelatori di particelle a stato solido, dotati di prestazioni elevate e riproducibili, è la conoscenza dei difetti presenti nel materiale semiconduttore che li costituisce. Impurezze atomiche e difetti reticolari (dislocazioni, bordi di grano etc.), introducendo livelli energetici nella gap proibita, creano dei centri di intrappolamento e ricombinazione per elettroni e/o lacune. Ciò determina un'alterazione dei meccanismi di trasporto dei portatori di carica, ovvero delle proprietà elettroniche del dispositivo, degradandone così le prestazioni sia in termini di ampiezza del segnale rivelato che di velocità della risposta (scarsa efficienza di raccolta di carica, bassa risoluzione spettroscopica, effetti di pumping-depumping e di polarizzazione, lenti tempi di salita e discesa). In particolare, nel primo caso sono coinvolte trappole profonde, che non permettono il rilascio termico (detrapping) dei portatori catturati, nel secondo si innesca un processo di trapping-detrapping che allunga il tempo di risposta del rivelatore.

Lo stretto legame tra le trappole e il trasporto di carica e, in particolare, tra quest'ultimo e il segnale di output del detector rappresenta un valido strumento per la caratterizzazione dei difetti del materiale, grazie al quale, andando ad analizzare la risposta del rivelatore a una data radiazione incidente, è possibile risalire sia alla concentrazione delle trappole che all'energia dei corrispondenti livelli elettronici nella gap. Tale approccio è stato sfruttato efficacemente per analizzare, tramite irraggiamento con particelle α da 5.5 MeV, i difetti presenti nei film di diamante policristallino cresciuti presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Meccanica dell'Università di Roma "Tor Vergata" [73]-[76]. I risultati ottenuti hanno consentito di individuare la presenza di centri di intrappolamento di lacune sia profondi (E_A=1.62 e 1.3 eV) che "shallow" (E_A=0.35 eV), i primi grazie allo studio dei fenomeni di pumping-depumping [77], i secondi, invece, tramite l'interpretazione dei meccanismi di trapping-detrapping attivati termicamente [75][76].

Nello specifico di questo lavoro di tesi, quest'ultima tecnica è stata applicata con

successo per la caratterizzazione dei film di diamante monocristallino alla base dei rivelatori di particelle realizzati, utilizzando, per generare coppie elettrone/lacuna, fotoni UV da 215 nm (~5.77 eV) prodotti da una sorgente laser impulsata e andando a studiare la dipendenza dalla temperatura degli impulsi indotti nel diamante. Anche in tal caso è stata dimostrata la presenza di trappole di tipo "shallow", ovvero poco profonde, la cui energia di attivazione è pari a circa 0.4 eV [78].

3.4.1. Setup sperimentale

Nella seguente Fig.3.16 è riportata una rappresentazione schematica del setup sperimentale messo a punto per analizzare, al variare della temperatura, i fenomeni di trapping-detrapping dei portatori di carica generati in un SCD CVD intrinseco da una radiazione UV impulsata. Il campione esaminato è un film di diamante monocristallino,

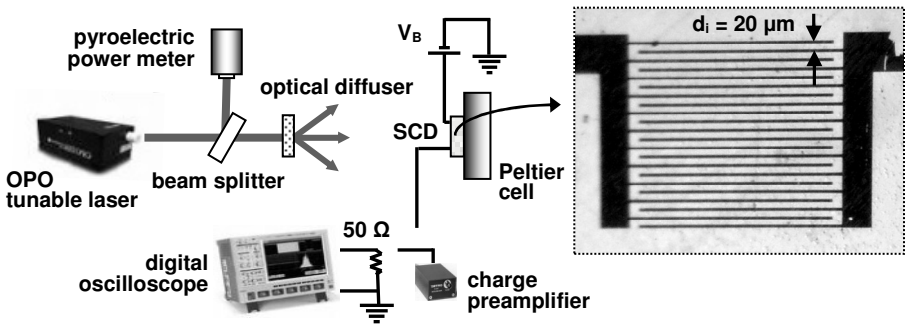


Fig.3.16. Rappresentazione schematica del set-up sperimentale messo a punto per l'analisi dei fenomeni di trapping-detrapping in un campione CVD di diamante monocristallino intrinseco e fotografia dei contatti elettrici interdigitati evaporati in superficie.

spesso 80 µm, depositato, mediante il reattore MW-PECVD illustrato in Fig.3.7, su un substrato commerciale HPHT di dimensioni 4.0×4.0×0.2 mm^3. La carica fotogenerata è raccolta tramite un contatto interdigitato in Al realizzato attraverso un processo fotolitografico standard sulla superficie del detector esposta alla radiazione incidente. Lo spazio tra gli elettrodi e l'area complessiva della superficie sensibile sono pari a 20 µm e 0.5 mm^2, rispettivamente. Per eseguire le misure al variare della temperatura il fotorivelatore è stato posizionato all'interno di un box di rame montato su una cella Peltier, la cui temperatura è stata variata tra -25 e +50 °C. Un termistore Pt100 è utilizzato per monitorare in tempo reale la temperatura, il cui controllo, grazie a un sistema computerizzato di termoregolazione retroazionata, ha un margine di errore di 0.01 °C. Il tutto è stato posizionato in un'apposita camera, all'interno della quale è stato fatto flussare azoto al fine di evitare la formazione di condensa per temperature <0 °C.

La sorgente di radiazione UV impulsata è un laser "tunabile" OPO (Optical Parametric Oscillator tunable laser; Opotek - Opolette™) che emette impulsi della durata di circa 5 ns a frequenza e lunghezza d'onda regolabili (nel caso in esame f=20 Hz e λ=215 nm). Per evitare la saturazione dell'elettronica utilizzata per la lettura del segnale di output del detector, il fascio UV è stato "scatterato" posizionando davanti al laser, a una distanza di 20 cm dal fotorivelatore, un diffusore ottico. Le misure sono state condotte polarizzando uno dei due elettrodi a una tensione V_B fissata e prelevando dal secondo la corrente fotogenerata. Quest'ultima, infine, o viene registrata direttamente da un oscilloscopio digitale LeCroy WaveRunner® 6050 (500 MHz di banda passante), acquisendo la caduta di tensione su un carico da 50 Ω, oppure viene integrata attraverso un preamplificatore di carica Ortec 142A. Poiché l'intensità della radiazione UV emessa dal laser è soggetta a fluttuazioni intrinseche del tutto casuali, le misure, in fase di elaborazione, sono state opportunamente corrette normalizzando l'ampiezza degli impulsi registrati all'intensità istantanea del fascio. Per far ciò, a monte del diffusore, è stato posizionato un beam splitter che convoglia una porzione del fascio a un "power meter" piroelettrico.

3.4.2. Analisi del segnale di output: trapping – detrapping dei portatori

L'elevata qualità del film di diamante cresciuto, sul quale si basa il fotorivelatore in esame, è testimoniata dal fatto che la risposta agli impulsi emessi dal laser risulta essere estremamente veloce, stabile, riproducibile. Non si notano, infatti, né effetti di memoria, ovvero di isteresi, né di pompaggio e la dinamica temporale del segnale di output segue fedelmente, nel complesso, la forma degli impulsi UV. Un segnale diretto di fotocorrente (T=0 °C, V_B=+20 V), registrato dall'oscilloscopio digitale come caduta di potenziale ai capi del carico da 50 Ω (scala in mVolt sull'asse delle ordinate), è riportato in Fig.3.17(a). L'impulso indotto nel diamante è praticamente una replica dell'impulso laser e si può pertanto affermare che il tempo di risposta del dispositivo sia certamente inferiore a 5 ns. Come mostrato nell'inset, tuttavia, il fronte di discesa del segnale di corrente fotoindotta è affetto da una componente lenta la cui durata supera di gran lunga quella dell'impulso stesso. Questa coda non è altro che la misura di una carica che, anziché essere generata e direttamente raccolta agli elettrodi, è soggetta a fenomeni che ne rallentano il trasporto all'interno del materiale: tali fenomeni sono riconducibili a meccanismi, singoli o multipli, di intrappolamento (trapping) e successivo rilascio (detrapping) dei portatori da parte di difetti poco profondi ("shallow traps").

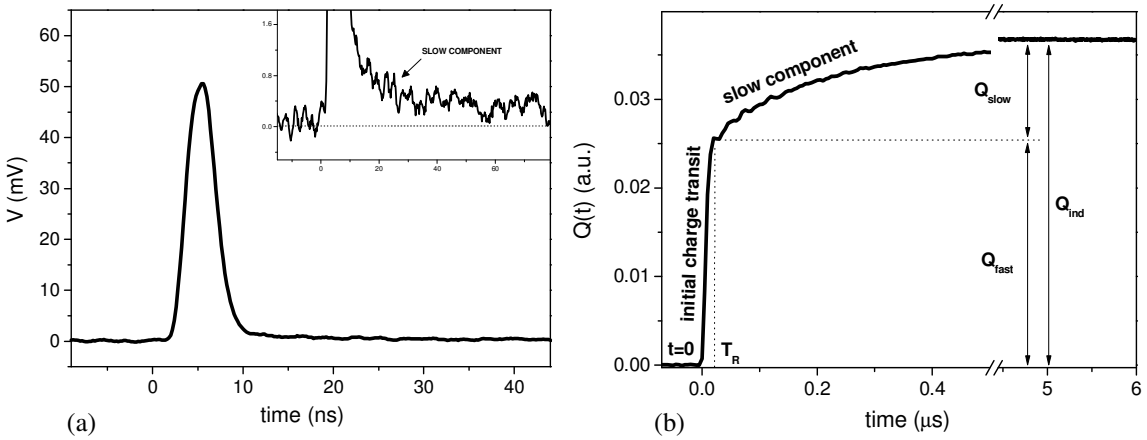


Fig.3.17. Segnale fotoconduttivo del diamante registrato a V_B=20 V e T=273 K: (a) misura diretta della fotocorrente a seguito di un singolo impulso laser e (inset) ingrandimento della componente lenta del fronte di discesa; (b) segnale di carica integrato e corretto, acquisito tramite il preamplificatore di carica.

La suddetta componente lenta, estendendosi su scale (μs) diversi ordini di grandezza superiori alla durata (ns) del singolo impulso, può essere apprezzata e studiata con maggiore dettaglio integrando il segnale di fotocorrente. Ciò è stato fatto utilizzando il preamplificatore di carica Ortec 142A (Fig.3.16) e un esempio, relativo all'impulso mostrato in Fig.3.17(a), è mostrato nella Fig.3.17(b). È bene precisare che l'andamento della Q(t) mostrato in questo e in tutti i successivi grafici non è quello direttamente acquisito in uscita dal preamplificatore, ma è stato corretto per il "decay time" del circuito integratore, pari a circa 750 μs.

Come si nota chiaramente, il segnale di carica è costituito da una componente veloce (Q_{fast}), che si sviluppa entro un tempo T_R e che corrisponde al transito iniziale dei portatori di carica, in assenza di trapping, dal punto di fotogenerazione ai rispettivi elettrodi, e da una componente lenta (Q_{slow}), determinata dal trapping-detrapping. La risultante carica indotta non è altro che $Q_{ind}=Q_{slow}+Q_{fast}$, ovvero

$$Q_{ind} = \int_0^\infty I(t)dt = Q_{slow} + Q_{fast} = Q_\infty \qquad (3.11)$$

L'andamento temporale della Q_{slow} è governato dalla costante di tempo τ_D relativa al detrapping della carica intrappolata nelle shallow traps. In particolare, la probabilità P(t) che un portatore intrappolato in corrispondenza di un difetto poco profondo sia rilasciato entro un certo tempo t è proporzionale a $\exp(-t/\tau_D)$ e, nell'ipotesi che il processo di detrapping sia caratterizzato da un'attivazione puramente termica, risulta [78]:

$$\tau_D = \frac{1}{s_0} e^{\frac{E_A}{K_B T}} \qquad (3.12)$$

dove E_A è l'energia di attivazione della "shallow trap", s_0 è la cosiddetta "attempt-to-escape frequency", la cui debole dipendenza dalla temperatura è praticamente trascurabile, k_B è la costante di Boltzmann e T la temperatura assoluta. Una volta nota la dipendenza dalla temperatura della costante di tempo del detrapping è allora possibile ottenere una stima piuttosto affidabile dell'energia di attivazione delle relative trappole attraverso un semplice fit esponenziale della curva $\tau_D=\tau_D(1/T)$.

Purtroppo non esiste alcuna relazione analitica diretta che leghi la forma del segnale di carica e la τ_D. La geometria planare del contatto interdigitato, inoltre, sebbene consenta di escludere dalla fotocorrente rivelata gli eventuali contributi provenienti dal substrato su cui è cresciuto il film di diamante, grazie alla bassa profondità di penetrazione della radiazione incidente, dà luogo a una complessa distribuzione del campo elettrico all'interno del materiale, trattabile, con difficoltà, solo attraverso tecniche di elaborazione numerica. Il problema, tuttavia, può essere notevolmente semplificato, nonché risolto per semplice via analitica, sotto le seguenti ipotesi: (i) che il detrapping dei portatori di carica non dipenda dall'intensità del campo elettrico (ovvero, che non ci sia un "field-assisted detrapping") e (ii) che per i singoli portatori possano essere trascurati processi multipli di trapping-detrapping. Come vedremo, qualora quest'ultima ipotesi non si verifichi, il modello analitico qui di seguito discusso non perde di validità ed è ancora possibile ottenere una stima abbastanza precisa dell'energia di attivazione dei difetti "shallow". In particolare, l'assenza di detrapping "field-assisted" rende trascurabili le inomogeneità del campo elettrico dovute alla geometria del contatto e tutte le trappole coinvolte sono caratterizzate dalla stessa costante di tempo τ_D. In secondo luogo, se non si verifica alcun fenomeno di trapping-detrapping multiplo, per tempi molto più lunghi (scala μs) del tempo di transito della carica in assenza di processi di intrappolamento (dell'ordine del ns) e della durata del singolo impulso UV (circa 5ns), il segnale di fotocorrente è determinato essenzialmente dal rate di detrapping di tutti i portatori inizialmente intrappolati nelle shallow traps e può essere pertanto espresso nei seguenti termini: $I(t) = I_0 \exp(-t/\tau_D)$. Integrando, si ottiene la seguente formulazione del segnale di carica:

$$Q(t) = Q_{fast} + Q_{slow}(1 - e^{-\frac{t}{\tau_D}}) = Q_{fast} + q_{slow}(t) \qquad (3.13)$$

dove Q_{fast} e Q_{slow} sono le componenti veloce e lenta del segnale di carica, riportate anche nella precedente equazione (3.11) ($Q_{ind}=Q_\infty=Q(t\rightarrow\infty)=Q_{slow}+ Q_{fast}$).

L'indipendenza della τ_D dall'intensità del campo elettrico, ovvero dalla tensione di

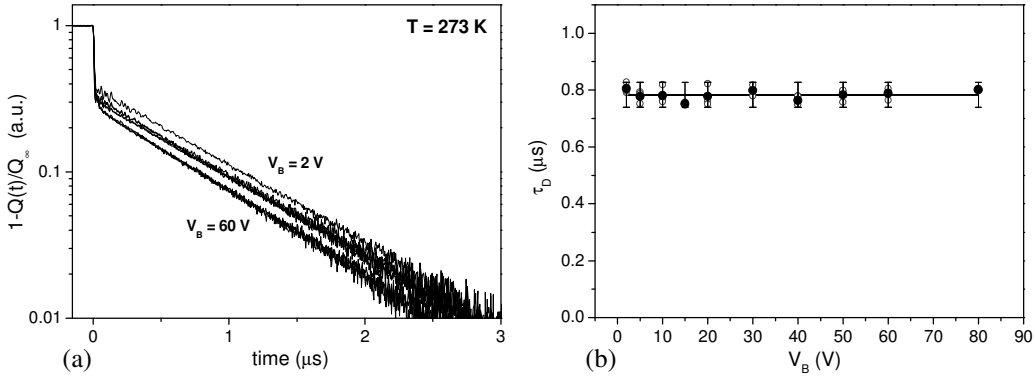


Fig.3.18. (a) Plot semilogaritmico della quantità 1-Q(t)/Q_∞ (T=0 °C) acquisita al variare della tensione di bias (V_B=2÷60 V). Nella figura (b) sono riportati i valori delle costanti di tempo della componente lenta del segnale di carica ottenute dal fit esponenziale, tramite l'equazione (3.13), degli andamenti riportati nel grafico (a).

polarizzazione V_B applicata al fotorivelatore, nonché, indirettamente, la validità della formulazione (3.13) sono state dimostrate sperimentalmente acquisendo il segnale di carica al variare, a parità di temperatura, della tensione di bias. In Fig.3.18(a) è riportato il plot semilogaritmico della quantità $1-Q(t)/Q_\infty$ ($Q(t)/Q_\infty$ non è altro che la carica normalizzata) acquisita a T=0 °C variando la tensione di bias tra 2 e 80 V. L'andamento lineare degli andamenti così ottenuti rivela un comportamento esponenziale della Q(t) e conferma, pertanto, la correttezza del modello elaborato. Dalla pendenza di tali curve e dal loro fit tramite la (3.13) è possibile estrarre i valori della costante di tempo del detrapping τ_D corrispondenti alle varie tensioni applicate e tracciare quindi il grafico τ_D vs V_B (Fig.3.18(b)). Si nota chiaramente un andamento praticamente costante ($\tau_D(V_B)$=cost.) e ciò giustifica la legittimità della suddetta ipotesi (i).

3.4.3. Misure in temperatura: energia di attivazione delle "shallow traps"

Come si è visto (Eq.(3.12)), nota la dipendenza dalla temperatura della costante di tempo τ_D è possibile risalire all'energia di attivazione dei difetti "shallow" coinvolti nei meccanismi di trapping-detrapping dei portatori; nel rispetto delle due ipotesi discusse nel precedente paragrafo, le varie τ_D possono essere estrapolate dalla forma temporale del segnale di carica Q(t) attraverso un semplice fit esponenziale (Eq.(3.13)).

La fotorisposta del detector è stata allora misurata variando la temperatura tra -25 e +50 °C, mantenendo fissata la tensione di bias (V_B=+20 V). I corrispondenti segnali di carica sono riportati in Fig.3.19 sia, su scala logaritmica, in termini di $1-Q(t)/Q_\infty$ (Fig.3.19(a)) che di $Q(t)/Q_\infty$ (Fig.3.19(b)). In particolare, da questi ultimi andamenti, si nota, all'aumentare della temperatura, un chiaro aumento di velocità della Q(t) ovvero, più precisamente, della

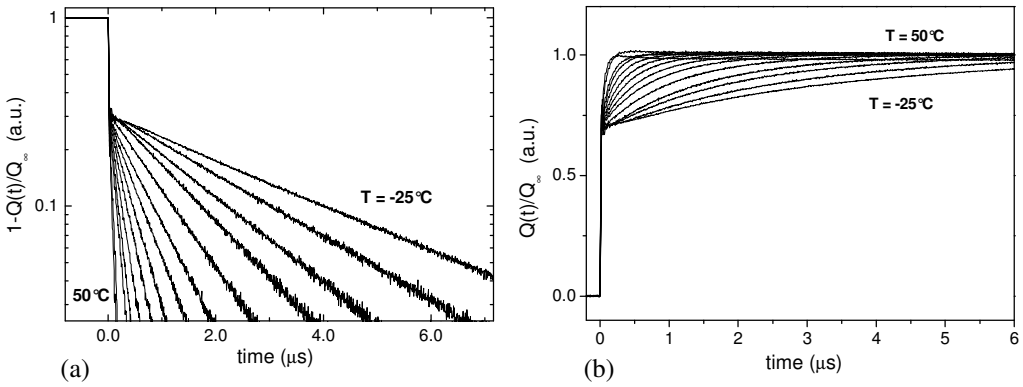


Fig.3.19. (a) Plot semilogaritmico di $1-Q(t)/Q_\infty$ al variare della temperatura (-25, -20, -15, -10, -5, 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 e 50 °C), a parità di tensione di bias (+20V). (b) Corrispondenti andamenti del segnale di carica normalizzato $Q(t)/Q_\infty$ misurato attraverso il preamplificatore di carica.

sua componente lenta $q_{slow}(t) = Q_{slow}(1-\exp(-t/\tau_D))$: ciò è una dimostrazione dell'attivazione termica del processo di trapping-detrapping e si riflette, nelle curve $1 - Q(t)/Q_\infty$ mostrate in Fig.3.19(a), in un progressivo aumento della pendenza degli andamenti lineari attribuibile a una corrispondente diminuzione della costante di tempo del detrapping con la temperatura. Poiché, infatti, $1 - Q(t)/Q_\infty \equiv Q_{slow} \exp(-t/\tau_D)/Q_\infty$, la dipendenza dalla temperatura della pendenza, in scala logaritmica, della quantità $1 - Q(t)/Q_\infty$ non è altro che $1/\tau_D(T)$, essendo $\ln(1-Q(t)/Q_\infty)=\ln(Q_{slow}/Q_\infty)-t/\tau_D$.

I valori di τ_D corrispondenti alle varie temperature esaminate sono riportati su scala logaritmica, in funzione di 1000/T, nella seguente Fig.3.20. Il buon andamento lineare dei dati sperimentali così ottenuti è in perfetto accordo con il modello teorico proposto: dal fit esponenziale tramite l'equazione (3.12) si ottiene un'energia di attivazione E_A delle trappole shallow coinvolte nel processo di trapping-detrapping dei portatori pari a $0.39 \pm 0.02\ eV$ e la frequenza s_0 (la "attempt-to-escape frequency") è circa $4 \times 10^{13}\ Hz$.

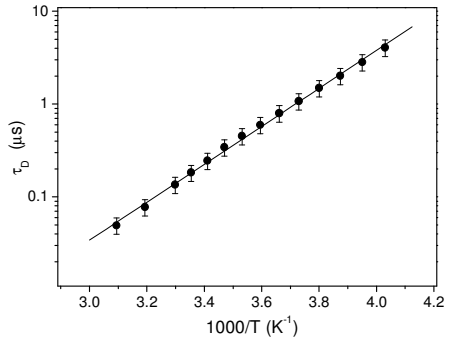


Fig.3.20. Costanti di tempo τ_D vs 1000/T ottenute tramite il fit esponenziale degli andamenti del segnale di carica Q(t) misurati al variare della temperatura e riportati in Fig.3.19. La linea continua è il fit dei dati sperimentali tramite l'equazione (3.12).

In precedenza è stato sottolineato il fatto di poter rimuovere l'ipotesi di assenza di processi multipli di trapping-detrapping, dovuti a un unico centro di intrappolamento poco

profondo e di energia d'attivazione E_A, mantenendo la validità e la semplicità del modello teorico utilizzato per l'interpretazione dei risultati sperimentali. Ciò, ovviamente, consente di elaborare un modello più completo, che meglio si avvicina alla realtà dei meccanismi di trasporto dei portatori. Entrando nello specifico, la presenza di tali effetti multipli di intrappolamento e rilascio comporta una dilatazione dei tempi di trapping transitorio che si traduce in costanti di tempo del detrapping che differiscono da τ_D, pur essendo dello stesso ordine di grandezza. La presenza di un unico tipo di trappole, tuttavia, condiziona l'intero processo di trapping-detrapping, che risulta essere governato da un'unica costante di tempo τ_D. Anche nel caso di processi multipli, quindi, per tempi successivi al tempo di transito dei potatori, la dipendenza dal tempo del segnale di carica Q(t) può solo contenere termini esponenziali $\exp(-t/\tau_D)$ e risulta $Q(t)=f(t/\tau_D)$. Ciò implica che un cambiamento del tempo di detrapping τ_D, dovuto alle variazioni di temperatura, produca semplicemente un riscalamento dell'asse dei tempi e che la costante di tempo τ del segnale di carica Q(t) sia direttamente correlata alla τ_D dalla seguente relazione di proporzionalità: $\tau(T)=c\,\tau_D(T)$.

Tutte le considerazioni analitiche fatte in precedenza sono pertanto ancora valide a patto di sostituire $\tau_D(T)$ con $\tau(T)$. In particolare, le equazioni (3.12) e (3.13) possono essere così riformulate:

$$\tau = \frac{c}{s_0} e^{\frac{E_A}{K_B T}} = c \cdot \tau_D$$
$$Q(t) = Q_{fast} + Q_{slow}(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \qquad (3.14)$$

Le costanti di tempo $\tau_D(T)$ riportate in Fig.3.20, ottenute dal fit esponenziale degli andamenti del segnale di carica al variare della temperatura (Fig.3.19), non sono altro, nell'ambito della generalizzazione del modello, che le costanti di tempo $\tau(T)$. Dalla (3.14) appare chiaro che anche in presenza di effetti di trapping-detrapping multipli è possibile stimare l'energia di attivazione delle trappole coinvolte, tuttavia il termine di proporzionalità non è più semplicemente l'inverso della frequenza s_0, ma è $(s_0/c)^{-1}$. Mentre E_A è ancora pari a 0.39±0.02 eV, la "attempt-to-escape frequency" non è quantificabile con precisione, per via del fattore 1/c non noto. In ogni caso, essendo c dell'ordine dell'unità ed essendo $s_0/c = 4\times10^{13}$ Hz si può affermare che s_0 sia dell'ordine di 10^{13} Hz.

Bibliografia

[1] Lawrence S. Pan, Don R. Kania, *Diamond: Electronic Properties and Applications*, Ed. Springer (1995);

[2] J.E. Field, *The Properties of Diamond*, Ed. Academic Press (1979);

[3] A.M. Zaitsev, *Optical Properties of Diamond: A Data Handbook*, Ed. Springer (2001);

[4] G. Davies, *Properties and Growth of Diamond*, INSPEC (Information service) (1994);

[5] P.W. May, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **358** (2000) 473-495;

[6] C.E. Nebel et al., *Semicond. Sci. Technol.* (2003) **12**, S1–S11;

[7] C.A. Brookes, E.J. Brookes, *Diam. and Rel. Mat.*, v **1**, n 1 (1991), p 13-17;

[8] www.ptw.de, PTW-Freiburg Lörracher Strasse 7 79115 Freiburg · Germany;

[9] A. Fidanzio, L. Azario, R. Miceli, A. Russo, A. Piermattei, *Med Phys.* (2000) Nov; **27** (11) 2589-93;

[10] A.A. Altukhov, A.M. Klochkova, A.Yu. Mityagin, G.A. Orlova, V.I. Polyakov, N.Kh. Talipov, V.S. Feshchenko, *J. Commun. Technol. Electron.*, v **52**, n 3 (2007) 360-363;

[11] A.V. Krasilnikov, V.N. Amosov, Yu.A. Kaschuck, *IEEE Trans. on Nucl. Sci.*, v **45**, n 3 (1998) 385-389;

[12] G.S. Bhatnagar, *Science and Technology of Diamond*, Cambridge Int. Science Publishing (1999);

[13] P.A. Thrower, *Chemistry and Physics of Carbon*, CRC Press (1982);

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

[15] R.J. Weldake, *Technology of Diamond Growth*, "The properties of Diamond", Ed. J.E. Field, Academic Press (1990) 501;

[16] F.P.Bundy, *J. Geophys. Res.* **85**, B12, 6930 (1980);

[17] F.P. Bundy et al., *Nature* **51**, London (1955) 176;

[18] www.diamondlab.org, International Diamond Laboratories® (IDL);

[19] W.G. Eversole, *US Patent No. 3030188*, April (1962);

[20] K. Spear, J. Dismukes, *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*, Wiley (1994);

[21] B. Dischler, C. Wild, *Low-pressure synthetic diamond*, Springer (1998);

[22] G.Sh. Gildenblat, S.A. Grot, A. Badzian, *Proc. of the IEEE*, vol.**79**, no.5, may (1991);

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

[24] P.K. Bachmann, D. Leers, H. Lydtin, D. Wiechert, *Diamond Relat. Mater.* **1** (1991) 1;

[25] B.V. Deryagin, D.V. Fedoseev, *Surf. Coat. Technol.* **38** (1989) 131;

[26] D.G. Goodwin, J.E. Butler, *Theory of diamond chemical vapor deposition*, Handbook of Ind. Diam. and Diam. Films, Ed. M. Prelas, G. Popovici, L. Bigelov (1997);

[27] P.K. Bachmann, W. Drawl, D. Knight, R. Weimer, R. Messier, (1998) *Diamond and diamond-like materials. Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **EA-15**, 99;

[28] P.K. Bachmann, H.J. Hagemann, H. Lade, D. Leers, F. Picht, D.U. Weichert, H. Wilson (1994) *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **339**, 267;

[29] A.R. Badzian, T. Badzian, L. Pillione, *Int. J. Refractory Metals and Hard Materials*, vol. **9**, pp. 92-95, June (1990);

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

[31] G. Verona Rinati, "*Applicazioni del diamante sintetico nella tecnologia dei microsistemi*", Tesi di Dottorato, Univ. di Roma "Tor Vergata" (1999);

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

[33] G. Pucella, "*Crescita e caratterizzazione di diamante CVD per microrivelatori di particelle*", Tesi di Dottorato, Univ. di Roma "Tor Vergata" (2003);

[34] M.A. Scoccia, "*Crescita e caratterizzazione di diamanti CVD*", Tesi di Dottorato, Univ. di Roma "Tor Vergata" (2008);

[35] M. Marinelli, E. Milani, A. Paoletti, A. Tucciarone, G. Verona Rinati, M. Angelone, M. Pillon, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 3216;

[36] M. Marinelli, M. Milani, G. Pucella, A.Tucciarone, G. Verona-Rinati, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 26, 4723;

[37] M. Marinelli, M. Milani, G. Paoletti, A.Tucciarone, G. Verona-Rinati, *Journal of Appl. Phys.*, **89** (2001) 2, 1430;

[38] A.S.Thrope, T. Humphreys, A. Majeed, W. Moore, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 2138 (1989);

[39] J. D. Rancourt, *Optical Thin Films: Users' Handbook*, MacMillan, New York (1987);

[40] K.A. Snail and C.M. Marks, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 3135 (1992);

[41] R. Buchta, S.L. Zhang, D. Sigurd, K. Lindgren, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 3153 (1993);

[42] S. Barrat, P. Pigeat, I. Dieguez, E. Grosse, *Thin Solid Films* **263**, 127 (1995);

[43] S. Barrat, P. Pigeat, I. Dieguez, E. Grosse, B. Weber, *Thin Solid Films* **304**, 98 (1997);

[44] P. Pigeat, D. Rouxel, B. Weber, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 15;

[45] Z.L. Akkerman, Y. Song, Z. Yin, F.W. Smith, R. Gat, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 8;

[46] O.S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films*, Butterworths, London (1955);

[47] V. Mortet, A. Kromka, R. Kravets, J. Rosa, V. Vorlicek, J. Zemek, M. Vanecek, *Diam. Rel. Mater.* **13** (2004) 604-609;

[48] R.R. Brannon, Jr. and R. J. Golstein, *J. Heat Transfer* **5**, 257 (1970);

[49] V.N. Kovalev, *Heat Transf.–Sov. Res.* (USA) **15**, 80 (1983);

[50] P. Pigeat, N. Pacia, and B. Weber, *Appl. Surf. Sci.* **27**, 214 (1986);

[51] S.G. Tomlin, *Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D)* **1** (1968) 2;

[52] S. Untereiner, S. Barrat, P. Pigeat, E.B. Grosse, B. Weber, *Proceedings of 4th European Conference on Advances in Materials and Processes*, Venice-Padua, Italy, (1995), edited by P. Bufalini (AIM, Milano, Italy, 1996);

[53] T.P. Mollart and K.L. Lewis, *phys. stat. sol. (a)* **186**, No. 2, 309–318 (2001);

[54] E. Bustarret, E. Gheeraert, K. Watanabe, *phys. stat. sol. (a)* **199**, No. 1, 9–18 (2003);

[55] M. Marinelli, G. Messina, E. Milani, A. Paoletti, S. Santangelo, A. Tucciarone, G. Verona Rinati, *Nuovo Cimento* **20**, D (1998) 1193;

[56] G. Faggio, M. Marinelli, G. Messina, E. Milani, A. Paoletti, S. Santangelo, A. Tucciarone, G. Verona Rinati, *Diam. and Rel. Mat.* **8** (1999) 640;

[57] M. Marinelli, A. Paoletti, A. Tucciarone, A. Hatta, T. Ito, A. Hiraki, T. Nishino, *Diam. and Rel. Mat.* **6** (1997) 5;

[58] G. Faggio, M. Marinelli, G. Messina, E. Milani, A. Paoletti, S. Santangelo, G. Verona Rinati, *Microsystem Technologies*, v **6**, n 1 (1999);

[59] M. Marinelli, G. Messina, E. Milani, A. Paoletti, S. Santangelo, A. Tucciarone, G. Verona Rinati, *Nuovo Cimento D*, v **20**D, n 7-8 (1998);

[60] M. Marinelli, A. Hatta, T. Ito, A. Hiraki, T. Nishino, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 1631;

[61] A.T. Collins, *Diam. Relat. Mater.* **1** (1992) 457-469;

[62] A.T. Collins, M. Kamo, Y. Sato, *J. Phys.: Condens. Matte*r **1** (1989) 4029;

[63] A. Balducci, M. Marinelli, E. Milani, M.E. Morgada, G. Pucella, M. Scoccia, A. Tucciarone, G. Verona-Rinati, M. Angelone, M. Pillon, R. Potenza, C. Tuve`, *Diam. Relat. Mater.* **15** (2006) 292–295;

[64] A. Balducci, M. Bruzzi, A. De Sio, M.G. Donato, G. Faggio, M. Marinelli, G. Messina, E. Milani, M.E. Morgada, E. Pace, G. Pucella, S. Santangelo, M. Scoccia, S. Scuderi, A. Tucciarone, G. Verona-Rinati, *Nucl. Instr. Meth. A* **567** (2006) 188-191;

[65] B.I. Shklovskii, A.L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, Berlin-Springer (1984);

[66] H. Fritzsche, M. Cuevas, *Phys. Rev.*, **119** (1960) 1238;

[67] J.S. Blakemore, *Semiconductor Statistics*, Dover Publications, New York (1987);

[68] T.H. Borst, O. Weis, *Diam. Relat. Mater.* **4** (1995) 948-953;

[60] A.T. Collins, A.W.S. Williams, *J. Phys C: Solid State Phys.* **4** (1971) 1789;

[70] E.P. Visser, G.J. Bauhuis, G. Janssen, W. Vollenberg, J.P. Willem, L.J. Giling, *J. Phys.: Condens. Matter* **4** (1992) 7365.7376;

[71] J.P. Lagrange, A. Deneuville, E. Gheeraert, *Diam. Relat. Mater.* **7** (1998) 1390–1393;

[72] N. Fujimori, H. Nakahata, T. Imai, *Jap. J. Appl. Phys.* **29** (1990) 5;

[73] M. Marinelli, E. Milani, A. Paoletti, A. Tucciarone, G. Verona Rinati, M. Angelone, M. Pillon, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 3216;

[74] M. Marinelli, E. Milani, A. Paoletti, A. Tucciarone, G. Verona Rinati, M. Angelone, M. Pillon, *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 1430;

[75] M. Marinelli, E. Milani, A. Paoletti, A. Tucciarone, G. Verona Rinati, M. Angelone, M. Pillon, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 195205;

[76] M. Marinelli, E. Milani, A. Paoletti, G. Pucella, A. Tucciarone, G. Verona Rinati, M. Angelone, M. Pillon, *Diam. Relat. Mater.* **12** (2003) 1733-1737;

[77] A. Balducci, M. Marinelli, E. Milani, M. E. Morgada, G. Pucella, G. Rodriguez, A. Tucciarone, G. Verona-Rinati, M. Angelone, M. Pillon, *phys. stat. sol. (a)* **201**, No. 11, 2542–2547 (2004);

[78] A. Balducci, M. Marinelli, E. Milani, M.E. Morgada, G. Prestopino, M. Scoccia, A. Tucciarone, G. Verona-Rinati, *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 222101;

[79] R.H. Bube, *Photoconductivity in Solids*, New York: Wiley (1960).

4

Rivelatori di particelle M/SCD-i/SCD-p

Nel precedente capitolo sono stati descritti i principali metodi di caratterizzazione dei film di diamante monocristallino intrinseci e drogati con boro prodotti tramite MW-PECVD nel corso del Dottorato, evidenziando, in particolare, l'estrema purezza e l'ottima qualità cristallografica e morfologica dei primi e l'elevata efficienza, in termini di conducibilità elettrica, del drogaggio dei film SCD-p. Grazie all'analisi del segnale di carica relativo alla fotocorrente indotta da radiazione UV, inoltre, è stato possibile quantificare l'energia di attivazione dei difetti "shallow" presenti nei film SCD-i e ottenere così utili informazioni sui centri d'intrappolamento poco profondi responsabili dei fenomeni di trapping-detrapping dei portatori che condizionano la risposta temporale dei rivelatori. Sono stati trattati in dettaglio anche gli aspetti tecnologici relativi ai reattori CVD utilizzati, sottolineando lo stretto legame tra le proprietà spettroscopiche del materiale sintetizzato e le condizioni di crescita e analizzando con attenzione il controllo in tempo reale del processo di deposizione. In più occasioni, inoltre, si è fatto cenno alla struttura multistrato (sistema SCD-i/SCD-p/substrato HPHT) che costituisce la base dei rivelatori di particelle cariche e neutroni trattati in questo lavoro di tesi e al ruolo che ha lo strato borato nel processo di rivelazione. Tali aspetti saranno chiariti in modo approfondito nel presente capitolo, nell'ambito dello studio, tramite irraggiamento con particelle α da 5.5 MeV, delle proprietà spettroscopiche dei film SCD intrinseci su cui si basano i detectors realizzati. Particolare attenzione sarà rivolta agli ottimi risultati ottenuti in termini di efficienza di raccolta di carica, di risoluzione spettrale, di stabilità della risposta e di riproducibilità del processo realizzativo e all'interpretazione dei dati sperimentali relativamente alla stima della distribuzione dell'efficienza di raccolta di carica nello spessore del film di diamante intrinseco. I risultati ottenuti attraverso questa caratterizzazione preliminare con particelle alfa non solo consentono di comprendere meglio le proprietà fisiche del materiale sintetizzato, ma rappresentano un valido strumento per analizzare le proprietà spettroscopiche dei dispositivi così prodotti anche per quanto riguarda la rivelazione di neutroni o, più in generale, di ogni altra radiazione ionizzante.

4.1. Realizzazione dei rivelatori basati su film CVD–SCD

Le deposizioni dei film di diamante monocristallino su cui si basano i rivelatori di particelle oggetto del presente capitolo e del successivo avvengono (cfr. paragrafo 3.2.1) attraverso un processo di crescita omoepitassiale: sul substrato HPHT a singolo cristallo, per quanto riguarda lo strato borato, e sullo stesso film SCD-p per quanto concerne, invece, lo strato intrinseco, che, come si è detto, costituisce il volume sensibile del dispositivo.

Lo schema del processo realizzativo di una tale struttura multistrato, mostrato in Fig.3.6 nell'ambito della descrizione generale dei due reattori di crescita MW-PECVD, è riportato anche in Fig.4.1. La scelta di una tale geometria è frutto di alcune considerazioni elementari, qui di seguito esposte, che hanno condotto a ritenere tale soluzione la più adatta per sfruttare al meglio le eccellenti proprietà spettroscopiche dei film SCD-i cresciuti.

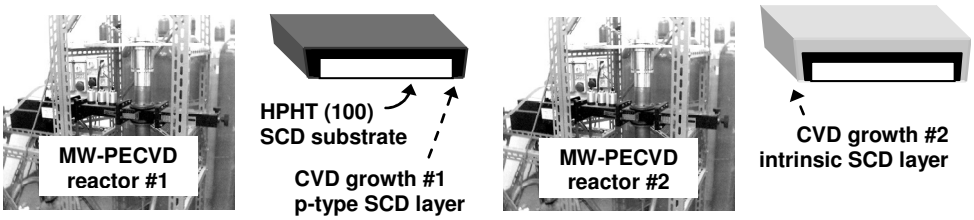


Fig.4.1. Rappresentazione schematica delle due fasi del processo di fabbricazione per MW-PECVD della struttura multistrato SCD-i/SCD-p/substrato HPHT: (1) deposizione del film SCD-p sul substrato HPHT e (2) CVD del film SCD-i sullo strato drogato con boro.

4.1.1. Struttura multistrato M/SCD-i/SCD-p

Il problema fondamentale, relativamente alla deposizione omoepitassiale di diamante CVD e alla fabbricazione di dispositivi, in particolare rivelatori di particelle, che sfruttino lo spessore del materiale cresciuto, consiste nella necessità di rimuovere il substrato su cui è avvenuta la deposizione. In generale, infatti, si tratta di substrati commerciali prodotti per HPHT e di scarsa qualità elettronica. Le prestazioni di un rivelatore basato sul sistema SCD-i "detector grade" / diamante HPHT risulterebbero pertanto fortemente condizionate dalle caratteristiche del substrato, indipendentemente della purezza del film CVD: una tale soluzione, perciò, è certamente impraticabile soprattutto in termini di riproducibilità ed efficienza del processo di fabbricazione. Un'alternativa potrebbe consistere nell'adozione di una geometria di rivelazione a sviluppo planare, ad esempio con contatti superficiali interdigitati, tuttavia ciò, da una parte, complicherebbe la distribuzione del campo elettrico nel dispositivo, inficiandone la risoluzione spettrale, dall'altra, determinerebbe una forte riduzione del volume sensibile, con una significativa degradazione dell'efficienza media di raccolta del rivelatore.

Alla luce di queste considerazioni, quindi, per sfruttare in modo ottimale le proprietà dei film SCD-i cresciuti diviene una scelta praticamente obbligata quella di rimuovere il contributo del substrato HPHT. Il metodo di rimozione standard consiste nell'eliminazione fisica del diamante HPHT tramite tecniche di "laser cutting" e successivo "polishing" chimico e meccanico [1][2]: ciò che ne risulta è un film CVD free-standing di alta qualità

elettronica. Ovviamente l'uso di tale tecnica è limitato a spessori sufficientemente elevati di diamante CVD (>100 μm) e non può quindi essere impiegata per dispositivi a film sottile. Un altro modo di eliminare il contributo del substrato, che rappresenta l'idea di base che ha portato all'adozione della geometria multilayer mostrata in Fig.4.1, consiste nel bypassarlo per via elettrica "contattando" la base del film SCD intrinseco attraverso lo strato di diamante fortemente drogato con boro. Il substrato HPHT ha allora una funzione dapprima di base reticolare per la deposizione omoepitassiale dell'SCD-p, poi di semplice sostegno meccanico rispetto sia alla successiva deposizione dello strato intrinseco che all'uso pratico del campione-detector. Lo strato SCD drogato agisce, invece, come stadio collettore di carica (lacune), ovvero come "buffer layer" e, in combinazione con il contatto metallico evaporato sulla superficie del diamante intrinseco, determina il confinamento del campo elettrico all'interno dell'SCD-i CVD: il segnale di output del rivelatore, quindi, è dato unicamente dal diamante intrinseco "electronic grade", determinando così la completa esclusione del substrato HPHT dai meccanismi di funzionamento del dispositivo. La presenza del film drogato con boro, inoltre, altera profondamente la simmetria elettrica del rivelatore: rispetto a una tipica struttura free-standing costituita da diamante intrinseco racchiuso tra due elettrodi metallici, il sistema M/SCD-i/SCD-p non è altro che un diodo M-i-p dove il metallo (M) crea una giunzione Schottky con il diamante intrinseco, lo strato SCD-i agisce da drift layer e il film SCD-p, iniettore di lacune, determina l'unipolarità del dispositivo in regime di polarizzazione diretta. A tal proposito, in Fig.4.2 è riportata la caratteristica IV, misurata in polarizzazione sia diretta che inversa e acquisita, in aria, a temperatura ambiente (T=298 K), di un tipico rivelatore M/SCD-i/SCD-p costituito da un film di diamante monocristallino intrinseco di spessore ≈24μm, un film drogato con boro

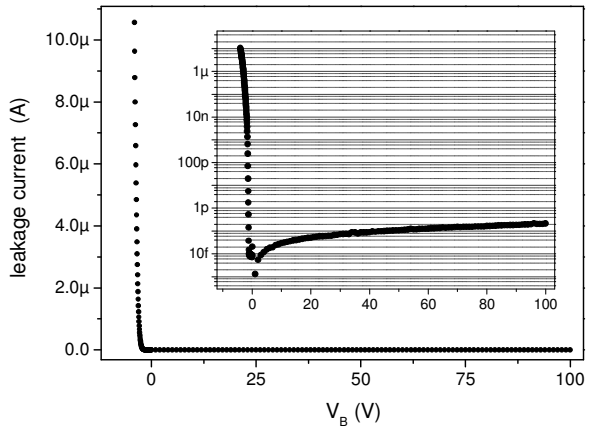
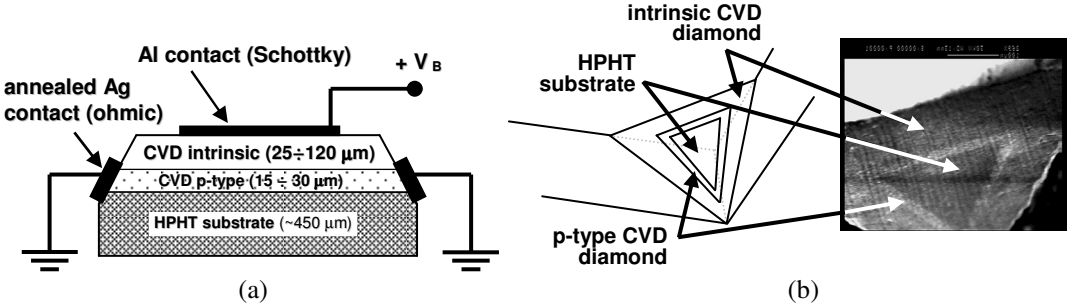


Fig.4.2. Tipica caratteristica I-V di un rivelatore di particelle M/SCD-i/SCD-p misurata, a ~300 K, tra il contatto metallico Schottky (Al) evaporato sul film di diamante intrinseco ($\varphi_{Al}=V_B$) e quello ohmico (Ag) sullo strato drogato (posto a massa, $\varphi_{Ag}=0$ V), riportata in scala lineare e semilogaritmica (inset).

spesso ≈26μm e un contatto Schottky in Al di diametro pari a 2.5 mm. I valori di tensione sono riferiti alla differenza di potenziale applicata tra l'elettrodo superiore di alluminio ($\varphi_{Al}=V_B$) e il contatto ohmico in Ag realizzato sul film borato (posto a massa, $\varphi_{Ag}=0$ V). Si può subito chiaramente osservare la netta asimmetria tra i rami dell'IV ottenuti in polarizzazione inversa ($V_B>0$ V) e diretta ($V_B<0$ V), tipica degli SBDs ("Schottky Barrier Diodes") di tipo m-i-p^+, da attribuire all'unipolarità del sistema M/SCD-i/SCD-p ovvero all'iniezione di lacune dallo strato-p (il buffer layer di h^+) nel bulk del diamante intrinseco, raccolte poi dall'elettrodo superiore di Al. Il rapporto di rettificazione ("rectification ratio", RR) a ±3 V è dell'ordine di 10^8 e le proprietà bloccanti della giunzione, in combinazione con l'alto campo di breakdown dell'SCD-i, consentono di ottenere correnti di buio inferiori al pA anche per tensioni di bias, in polarizzazione inversa, relativamente elevate (›120 V su 24 μm, ›0.05 MV/cm). In modo del tutto analogo ai fotorivelatori tradizionali p-i-n sono ammesse due modalità di funzionamento: "photoconductive mode", in polarizzazione inversa ($V_B>0$ V), e "photovoltaic mode", sfruttando in tal caso il potenziale di built-in della giunzione M-i-p ($V_B=0$ V, $V_{Bi}\approx1.35$ V). In condizioni operative, per la spettroscopia e la rivelazione di particelle, la configurazione tipica è quella fotoconduttiva: lo strato SCD-p è posto a massa, il metallo è polarizzato positivamente e il drift layer intrinseco opera in condizioni di completo svuotamento.

Una rappresentazione schematica del sistema M/SCD-i/SCD-p/SCD-HPHT configurato per la rivelazione di particelle (per rivelare fotoni UV e raggi X la configurazione adottata è esattamente la stessa) è riportata in Fig.4.3(a). Sullo strato SCD-i (spesso 25÷120 μm) si realizza, per evaporazione termica, un contatto circolare in Al, mentre il film SCD-p (15÷30 μm) è posto a massa e contattato ohmicamente tramite una resina conduttiva d'Ag sottoposta ad annealing, alla temperatura di 500 °C, per circa un'ora. Poiché, al termine della deposizione dello strato intrinseco, il film drogato con boro è completamente coperto



(a) (b)

Fig.4.3. (a) Schema della struttura "M/SCD-i/SCD-p/substrato-HPHT" nella configurazione-tipo per la rivelazione di radiazione ionizzante: sono indicati anche i contatti elettrici e in particolare il contatto Schottky in Al sul film di diamante intrinseco e quello ohmico in Ag sullo strato borato. (b) Fotografia SEM, con relativa illustrazione esplicativa, di uno degli angoli del dispositivo in cui parte del diamante è stata rimossa per evidenziare lo strato SCD-p.

da uno strato di diamante isolante, è necessaria una parziale rimozione di quest'ultimo lungo il bordo del campione (solitamente ci si limita ai quattro angoli) affinché l'SCD-p possa essere messo in evidenza e reso quindi elettricamente contattabile. Le resistenze tipiche, misurate tra due angoli opposti, sono inferiori alla decina di KΩ. Una foto SEM di uno dei quattro angoli, infine, è mostrata in Fig.4.3(b): si notano molto chiaramente i tre strati di diamante (il substrato HPHT e i due film CVD) che costituiscono il rivelatore.

4.1.2. Rivelatori sandwich M/SCD-i/SCD-p vs soluzioni standard

Un confronto diretto, in termini di prestazioni spettroscopiche, tra le varie soluzioni adottate nel corso degli anni presso i laboratori del Dipartimento di Ing. Meccanica dell'Università di Roma "Tor Vergata" per la produzione di rivelatori di particelle basati su film di diamante poli- e mono- cristallini è riportato in Fig.4.4. In particolare, sono mostrati i tipici spettri ottenuti sottoponendo a irraggiamento con particelle α da 5.5 MeV, prodotte da una sorgente di ^{241}Am, detectors di tipo M/PCD-i/Si-p basati su diamante policristallino (Fig.4.4(a)), M/SCD-i/SCD-HPHT in configurazione sandwich (Fig.4.4(b)), M/SCD-i a sviluppo planare, con contatti interdigitati sulla superficie (Fig.4.4(c)), e, infine, *M/SCD-i/SCD-p* (Fig.4.4(d)) nella configurazione mostrata in Fig.4.3.

Considerando che gli spettri scelti rappresentano le qualità spettroscopiche medie delle rispettive tipologie di detectors, essi danno quindi una chiara indicazione delle prestazioni ottenibili con le diverse configurazioni adottate. È evidente che la soluzione migliore sia

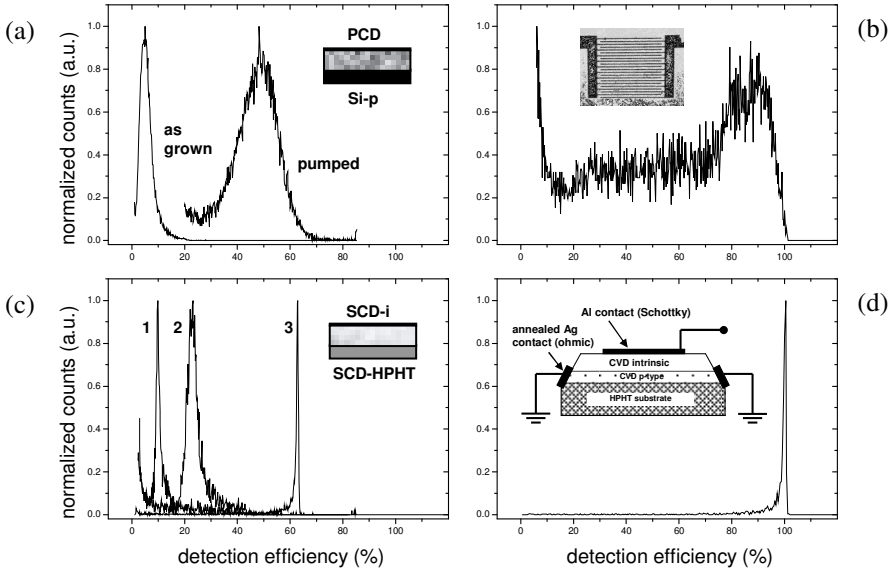


Fig.4.4. Confronto tra le prestazioni spettroscopiche medie dei rivelatori realizzati, nel corso degli anni, attraverso i reattori di crescita MW-PECVD utilizzati durante il periodo di Dottorato. Sono riportati gli spettri tipici ottenuti sottoponendo a irraggiamento con particelle α da 5.5 MeV rivelatori (a) in diamante policristallino, (b) SCD intrinseco con contatti planari, (c) SCD-i/substrato HPHT e (d) M/SCD-i/SCD-p.

quella basata sul sistema M/SCD-i/SCD-p: l'eccellente qualità dei film intrinseci prodotti garantisce, grazie anche alla completa rimozione "elettrica" del substrato HPHT, un'alta efficienza di rivelazione (100%), un'ottima risoluzione spettrale (‹1%) e un'elevatissima riproducibilità. Al contrario, i rivelatori in diamante policristallino (PCD), a causa dell'alta densità di difetti dovuta alla struttura granulare del materiale (difetti sia "intra-grano" che di "bordo-grano"), mostrano efficienze e risoluzioni spettrali mediocri, parzialmente migliorabili ricorrendo a tecniche di "priming" mediante raggi-X o particelle β (efficienza massima ‹60% e risoluzione ›10%). Per quanto riguarda le altre due configurazioni, basate su film di diamante a singolo cristallo, come sottolineato nel paragrafo precedente e come si osserva chiaramente nelle Figg.4.4(b)(c), la soluzione planare con contatti interdigitati è affetta da una distribuzione di campo elettrico fortemente disomogenea e ciò determina un consistente allargamento del picco-α, con conteggi quasi uniformemente distribuiti tra il 100% e lo 0%; la configurazione sandwich M/SCD-i/SCD-HPHT/M, invece, consente di ottenere risultati soddisfacenti, in termini spettroscopici, (spettro 3) qualora il substrato HPHT sia di buona qualità, tuttavia l'efficienza di rivelazione è degradata e nel complesso esiste una dipendenza dal substrato troppo forte, che pone seri limiti alla riproducibilità del processo di fabbricazione dei rivelatori.

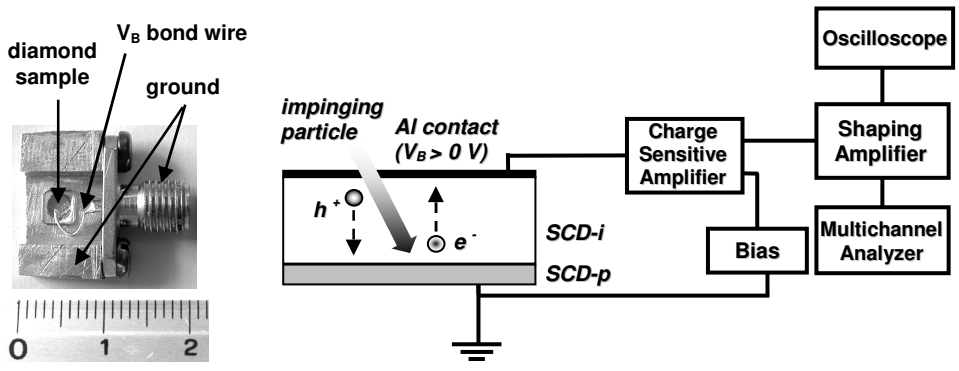
4.2. Caratterizzazione spettroscopica

Nel precedente paragrafo 4.1.2 è stato proposto un confronto qualitativo tra i rivelatori di particelle discussi in questo lavoro di tesi, basati sul sistema M/SCD-i/SCD-p, e le soluzioni standard o tradizionali, basate su film CVD di diamante policristallino ovvero su diamanti a singolo cristallo HPHT o CVD nella configurazione classica M/(SCD-i/)/SCD-HPHT/M; sono stati anche evidenziati, in termini generali, i principali vantaggi offerti dall'adozione di una struttura di tipo m-i-p^+ per la rivelazione di particelle: un'efficienza di rivelazione elevata (100%), un'alta risoluzione spettrale (≤1%) e la possibilità di produrre batch di detectors fortemente riproducibili. In questo paragrafo tutti questi aspetti saranno trattati in dettaglio, nel quadro generale dello studio delle proprietà spettroscopiche dei rivelatori realizzati. Una tale caratterizzazione, svolta tramite irraggiamento con particelle α da 5.48 MeV emesse da una sorgente ^{241}Am, non solo consente di indagare in profondità le proprietà fisiche e la qualità dei film di diamante monocristallino CVD sintetizzati ma rappresenta anche un fondamentale strumento di test e calibrazione per le successive

applicazioni pratiche, quali, ad esempio, la rivelazione di neutroni termici e veloci e, più in generale, la spettroscopia di radiazione ionizzante.

4.2.1. Efficienza e risoluzione sotto irraggiamento con particelle α

§**1**. Il setup sperimentale impiegato per testare le proprietà spettroscopiche dei rivelatori M/SCD-i/SCD-p e una foto del tipico montaggio utilizzato per la rivelazione di particelle cariche e neutroni sono riportati in Fig.4.5. Per quanto riguarda quest'ultimo (Fig.4.5(a)), il campione è inserito in una scatolina metallica, realizzata "ad-hoc", su cui è fissato un connettore SMA per il collegamento alla catena di elaborazione elettronica del segnale. Come più volte ricordato, in condizioni operative il detector è polarizzato inversamente, con una differenza di potenziale positiva tra il contatto Schottky di Al ($\varphi_{Al}=V_B>0$ V) e lo strato-p, il buffer layer, posto a massa tramite la stessa carcassa del supporto portacampioni ($\varphi_p=0$ V). Ciò è evidenziato anche nella Fig.4.5(b); il campo elettrico risultante separa le coppie elettrone/lacuna (e^-/h^+) generate all'interno del drift layer SCD-i dalle particelle incidenti: gli elettroni sono raccolti dall'elettrodo superiore (Al su SCD-i), le lacune da quello inferiore (Ag annealata su SCD-p). La carica indotta nel circuito esterno viene processata attraverso un'elettronica di lettura costituita da un preamplificatore di carica (Ortec 142) seguito da uno "shaping amplifier" (Ortec 570), tipicamente impostato con un tempo di integrazione di 6 μs e un guadagno pari a 200, e da un analizzatore multicanale (multichannel PHA, "Pulse Height Analyzer"); un oscilloscopio è utilizzato per monitorare in tempo reale il segnale amplificato. Tutte le misure, infine, vengono condotte irraggiando il rivelatore in vuoto, in modo tale che le particelle non perdano parte della loro energia, in aria, prima di incidere sul contatto di Al.



(a) (b)

Fig.4.5. (a) Foto di un rivelatore m-i-p^+ basato su film di diamante monocristallino CVD nel tipico montaggio per la rivelazione di particelle cariche e neutroni e (b) schema del set-up sperimentale utilizzato per la caratterizzazione spettroscopica sotto irraggiamento con particelle α da 5.5 MeV. È anche evidenziata la modalità di raccolta delle coppie e^-/h^+ generate dalla radiazione incidente, con il rivelatore configurato in polarizzazione inversa.

§**2**. Il sistema di acquisizione è stato calibrato tramite un detector commerciale di silicio con il 100% di efficienza di raccolta di carica, assumendo per il diamante un'energia media per la creazione di una singola coppia elettrone/lacuna pari a ε_D=13.1 eV/e^--h^+ [3-5]. Una tale calibrazione consente allora di misurare, in maniera affidabile, l'efficienza dei rivelatori caratterizzati. In particolare, si possono definire tre fondamentali parametri per la valutazione quantitativa delle prestazioni spettroscopiche dei detectors testati: l'efficienza di raccolta di carica (la cosiddetta CCE, "Charge Collection Efficiency"), la lunghezza di raccolta (CCD,"Charge Collection Distance") e la risoluzione spettrale [6][7].

• La CCE è definita come il rapporto tra la carica rivelata Q_C, che corrisponde alla carica indotta sul circuito esterno, e la carica Q_0 generata dalla particella ionizzante all'interno del volume sensibile del rivelatore:

$$CCE = \eta = \frac{Q_C}{Q_0} \tag{4.1}$$

Nell'ipotesi che lo spessore utile del detector sia maggiore della profondità di penetrazione delle particelle α (che nel diamante è pari a circa 13.6 μm), queste vengono completamente assorbite nel materiale rilasciandovi tutta la loro energia E_α (≈5.486 MeV). La carica totale Q_0 è allora pari al prodotto $q\cdot(E_\alpha/\varepsilon_D)$, dove q è la carica elementare e il rapporto E_α/ε_D non è altro che il numero di coppie e^-/h^+ prodotte dalla singola particella α. Sostituendo i valori numerici si ottiene $Q_0=q\cdot(4.18\cdot10^5\ e^-/h^+)\approx$+67.1 fC. È bene sottolineare che il sopracitato fattore di conversione ε_D è stato calcolato dallo studio di rivelatori basati su diamante naturale IIa. Nella Ref.[8] si dimostra che per detectors in diamante SCD-CVD di altissima qualità ε_D non è più 13.1 eV/e^--h^+ ma $\varepsilon_D\approx$12.85 eV/e^--h^+. Utilizzando tale nuovo valore, la carica totale Q_0 è allora pari a +68.4 fC.

La carica indotta dalla singola particella, Q_C, è determinata dalla somma delle cariche indotte sul circuito esterno da tutte le coppie elettrone/lacuna che si muovono verso i rispettivi elettrodi sotto l'azione del campo elettrico. Si può dimostrare (cfr. teorema di Ramo [9][10]) che per ogni elettrone o lacuna che si sposta di un tratto χ all'interno di un rivelatore di spessore D si induce sul circuito esterno una carica pari a

$$q_C = q\cdot\chi/D \tag{4.2}$$

Tale risultato è valido indipendentemente dall'uniformità o meno del campo elettrico E(x) all'interno del volume sensibile del detector, anche in presenza, quindi, di una densità di carica spaziale ρ [11]. Qualora $Q_C=Q_0$ l'efficienza di raccolta di carica è pari al 100% e η=1: ciò significa che tutta la carica generata viene raccolta agli elettrodi. Se invece $Q_C<Q_0$

allora la CCE è ‹1: parte dei portatori, prima di raggiungere i rispettivi elettrodi è soggetta a fenomeni di intrappolamento o ricombinazione.

• La CCD, la lunghezza di raccolta, è definita come la distanza media di separazione, rispetto al punto di generazione, della generica coppia e^-/h^+ prodotta nel materiale dalla radiazione ionizzante ed è quindi data dalla somma dei cammini liberi medi $\lambda_{e,h}=\mu_{e,h}\tau_{e,h}E$ dei singoli portatori, dove $\mu_{e,h}$ e $\tau_{e,h}$ indicano, rispettivamente, la mobilità e il tempo di vita medio di elettroni e lacune ed E il campo elettrico:

$$CCD = \delta = \lambda_e + \lambda_h = (\mu_e \tau_e + \mu_h \tau_h) E \tag{4.3}$$

Essendo $v_{e,h}(E)=\mu_{e,h}E$ la velocità di deriva dei portatori, la CCD può essere così riscritta:

$$CCD = v_e(E)\tau_e + v_h(E)\tau_h \tag{4.4}$$

Osservando l'equazione (4.3) potrebbe sembrare che la CCD cresca illimitatamente e in modo lineare all'aumentare del campo elettrico, ovvero della tensione di bias applicata ai capi degli elettrodi. In realtà ciò è valido solo per campi elettrici relativamente bassi. In generale, infatti, le velocità di deriva dei portatori sono espresse dalla seguente relazione empirica [12]:

$$v_{e,h}(E) = \mu_{e,h}(E) \cdot E = \frac{\mu_{0(e,h)}}{1 + \dfrac{E}{(v_{s(e,h)}/\mu_{0(e,h)})}} \cdot E = v_{s(e,h)} \cdot \frac{E/E_{c(e,h)}}{1 + E/E_{c(e.h)}} \tag{4.5}$$

dove μ_0 è la cosiddetta mobilità a campo-debole ("low-field mobility"), v_s è la velocità di saturazione ed E_c è un campo "critico" dato dal rapporto v_s/μ_0. Per campi deboli, se E/E_c‹1, la velocità di deriva varia linearmente con il campo elettrico e la mobilità è costante, pari a μ_0: $v_{e,h}(E)=\mu_{0(e,h)}E$. Per campi elevati, invece, (E/E_c»1) a causa dello scattering fononico la velocità di trascinamento satura a un valore costante: la velocità di saturazione $v_{s(e,h)}$.

Dalla (4.2), se N è il numero totale di coppie e^-/h^+ generate nel rivelatore, l'efficienza di raccolta di carica può essere espressa nel modo seguente

$$CCE = \frac{Q_C}{Q_0} = \frac{1}{Q_0}\sum_{i=1}^{N} q_{C,i}^{e,h} = \frac{1}{Q_0}\sum_{i=1}^{N} q_i \cdot \frac{(\chi_i^e + \chi_i^h)}{\mathrm{D}} \tag{4.6}$$

Ovviamente se per tutte le coppie di portatori, ovvero ∀ i, si ha $\chi^e_i+\chi^h_i\equiv D$ allora la CCE=1. Inoltre, nel caso in cui 1) il campo elettrico sia uniforme, 2) la distribuzione dei difetti sia omogenea, 3) i portatori di carica intrappolati non siano rilasciati e 4) si abbia D›CCD (rivelatore di spessore idealmente infinito) dall'equazione (4.6) risulta [13]

$$CCE \approx \frac{CCD}{D} \equiv \frac{\lambda_e + \lambda_h}{D} \tag{4.7}$$

Se una delle suddette ipotesi non è verificata, tale relazione tra l'efficienza η e la CCD non è più valida. In particolare, nel caso generale di un rivelatore finito (D non necessariamente maggiore della CCD) e non omogeneo e con una deposizione di energia non uniforme da parte della particella ionizzante la (4.7) va sostituita con una formulazione più articolata, per la cui trattazione si rimanda alle referenze [14-16]

• Per quanto riguarda la risoluzione spettrale, considerando uno spettro PHA (conteggi vs canali, ovvero conteggi vs energia rivelata, o, ancora, conteggi vs efficienza di raccolta di carica) acquisito, ad esempio, sotto irraggiamento con particelle α, essa è definita come il rapporto $\Delta E/\langle\eta\rangle$ tra la larghezza a mezz'altezza (la cosiddetta FWHM, "Full Width at Half Maximum") del picco corrispondente all'energia delle particelle incidenti e il valor medio dell'efficienza di raccolta di carica relativo a quel picco. La risoluzione energetica è tanto migliore quanto più vicina allo zero; convenzionalmente si parla di "alta" risoluzione o di un "aumento" di risoluzione se il suo valore è piccolo o diminuisce, avvicinandosi cioè alla risoluzione ideale ≈0. Tale parametro, infine, dipende sia dalla purezza della sorgente e dal suo stato di conservazione che, in particolare, dall'omogeneità a livello microscopico del materiale che costituisce il rivelatore, dall'uniformità del campo al suo interno e, in generale, dalle dinamiche dei portatori di carica. È chiaro, dalla (4.6), che quante più sono, delle N generate, le coppie e^-/h^+ con somma di cammini medi $\chi^e_i+\chi^h_i$ tra loro simili tanto migliore è la risoluzione spettrale, ovvero lo spread in efficienza del picco registrato.

In Fig.4.6 sono riportati due spettri ottenuti irraggiando un rivelatore commerciale di silicio, dotato del 100% di efficienza di raccolta di carica, e un tipico rivelatore m-i-p^+ in diamante monocristallino CVD, caratterizzato da un drift layer SCD-i di spessore D=25

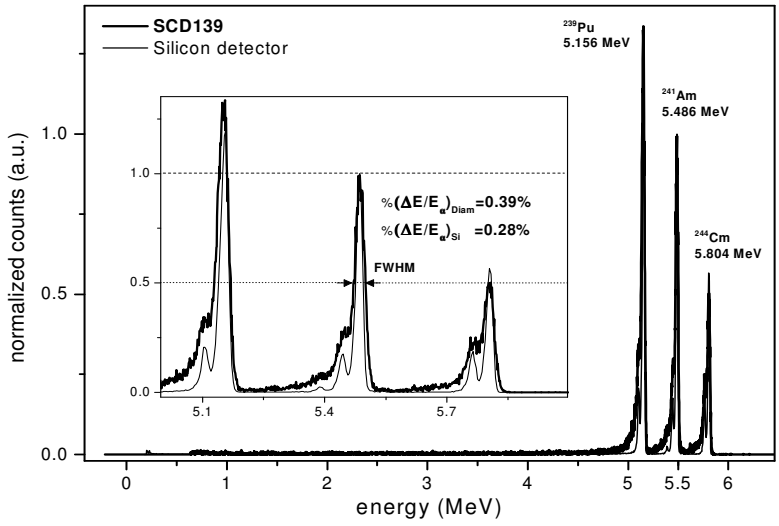


Fig.4.6. Confronto tra gli spettri ottenuti sottoponendo un rivelatore commerciale di silicio e un tipico detector in diamante di tipo M/SCD-i/SCD-p a irraggiamento con particelle α prodotte da una sorgente mista costituita da ^{239}Pu (5.156 MeV), ^{241}Am (5.486 MeV) e ^{244}Cm (5.804 MeV).

μm e polarizzato con una tensione di bias pari a +125 V (campo elettrico E≈V/D≡5 V/μm), con le particelle α prodotte da una sorgente mista costituita da ^{239}Pu ($E_{\alpha 1}$=5.156 MeV), ^{241}Am ($E_{\alpha 2}$=5.486 MeV) e ^{244}Cm ($E_{\alpha 3}$=5.804 MeV). In relazione ai tre picchi, il detector in diamante ha un'efficienza di raccolta di carica pari al 100% e lo spettro registrato segue fedelmente le proporzioni fra le rispettive altezze. Considerando, in particolare, il picco a 5.486 MeV, rispetto alla cui altezza entrambi gli spettri sono normalizzati, la risoluzione $\%(\Delta E/E_\alpha)_D$=0.39% (FWHM=21.7 keV) è comparabile con quella del Si $\%(\Delta E/E_\alpha)_{Si}$=0.3% (FWHM=15,5 keV). Si tratta chiaramente di un eccellente risultato, a conferma dell'ottima qualità del materiale sintetizzato.

§**3**. Nella seguente Fig.4.7(a) sono mostrati gli spettri PHA relativi a una sorgente ^{241}Am e alle corrispondenti particelle α da 5.486 MeV, registrati irraggiando un secondo detector M/SCD-i/SCD-p al variare della tensione di polarizzazione tra 0 e +100 V. È evidente, osservando anche gli andamenti dell'efficienza di raccolta di carica (CCE) e della risoluzione spettrale vs V_B (Fig.4.7(b)), che a un aumento della tensione di bias, ovvero del campo elettrico, corrisponde un miglioramento dell'efficienza di rivelazione in termini sia di CCE che di risoluzione spettrale. In particolare, la prima passa dal 30.5%, a 0 V (i conteggi, in questo caso, sono da attribuire al potenziale e al campo elettrico di built-in), al 100%, per $V_B \geq 100$ V, con una tendenza a saturare a tale valore massimo (CCE›95%) per V_B›50 V (cioè E›2 V/μm≡$2\cdot10^4$ V/cm). Il count-rate è pari a circa 32 cps (counts·s^{-1}) ed è praticamente costante (inset di Fig.4.7(b)) indipendentemente dalla tensione applicata. Per quanto riguarda la risoluzione spettrale, essa passa dal 6.7% (V_B=0 V) all'1.2% (V_B=100

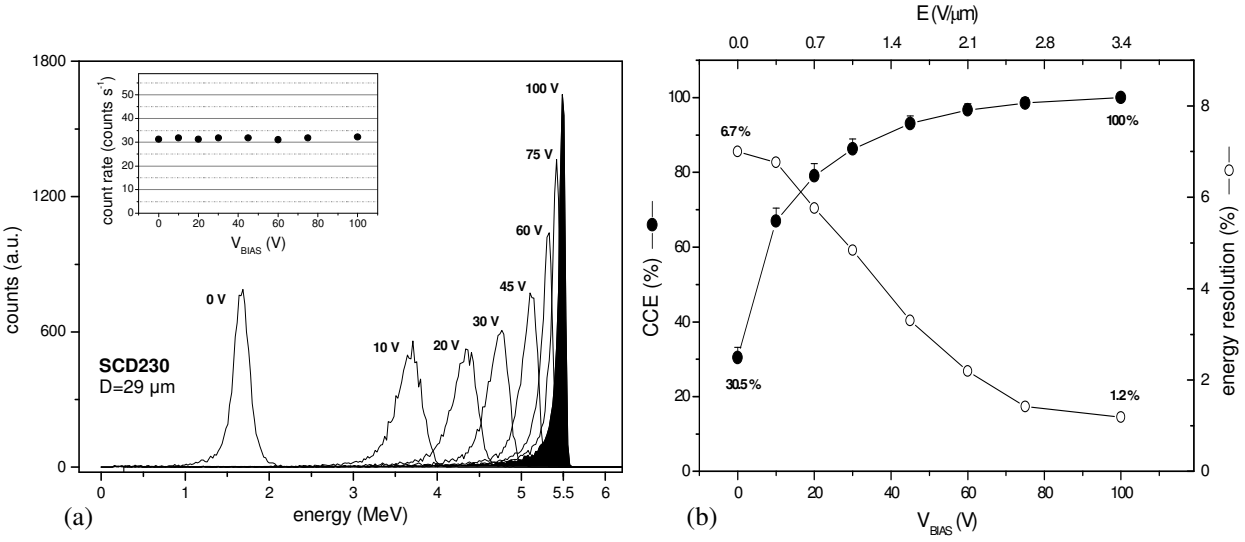


Fig.4.7. (a) Spettri PHA relativi alle particelle α da 5.48 MeV emesse da una sorgente ^{241}Am misurati, al variare della tensione di bias (V_B=0÷100 V), attraverso un tipico rivelatore M/SCD-i/SCD-p con drift layer di diamante intrinseco di spessore D=29 μm. (b) Corrispondenti curve dell'efficienza di raccolta di carica (pallini pieni) e della risoluzione spettrale (pallini vuoti) vs V_{BIAS}.

V). A tal proposito va detto che, rispetto alla sorgente multipla utilizzata in precedenza per il confronto con il rivelatore di Si (Fig.4.6), la sorgente ^{241}Am impiegata per l'acquisizione di tali spettri e di tutti quelli riportati nelle figure che seguiranno non è estremamente pura: i valori di risoluzione così calcolati sono pertanto sottostimati.

4.2.2. Riproducibilità

Come più volte sottolineato, uno dei maggiori vantaggi offerti dal processo realizzativo dei rivelatori di particelle prodotti durante il periodo di Dottorato consiste nella possibilità di ottenere un'elevatissima riproducibilità in termini di prestazioni spettroscopiche. E ciò grazie agli effetti combinati di un impianto di deposizione ottimizzato sia sotto l'aspetto costruttivo che dei parametri di crescita e di una scelta tecnologica, per quanto riguarda la struttura dei dispositivi, che esalta e sfrutta efficacemente la riproducibilità dei film di diamante monocristallino intrinseco così sintetizzati. Tale riproducibilità è analizzata in termini quantitativi in Fig.4.8. In particolare, la Fig.4.8(a) riporta una tabella con i valori di efficienza di raccolta di carica e risoluzione spettrale relativi a un batch di 12 rivelatori fabbricati tutti a parità di condizioni di deposizione, tranne la durata della crescita dei film SCD-i, che varia da un dispositivo all'altro. Nella Fig.4.8(b) la statistica di riproducibilità è estesa alla quasi totalità dei detectors realizzati durante il Dottorato, a quelli cioè prodotti in condizioni di crescita confrontabili. La risoluzione spettrale media dei 61 rivelatori presi in esame è pari all'1.37%, con una deviazione standard dello 0.92%; la CCE è il 100%,

(a)

Sample	Thckness (um)	Resolution (%)	CCE (%)
A	15	1.7	100
B	20	1	100
C	17	1.8	100
D	18	1.9	100
E	19	1.8	100
F	24	1.7	100
G	17	1.5	100
H	18	2.3	100
I	18	1.9	100
J	22	1.7	100
K	25	1.2	100
L	15	1.5	100

(b)

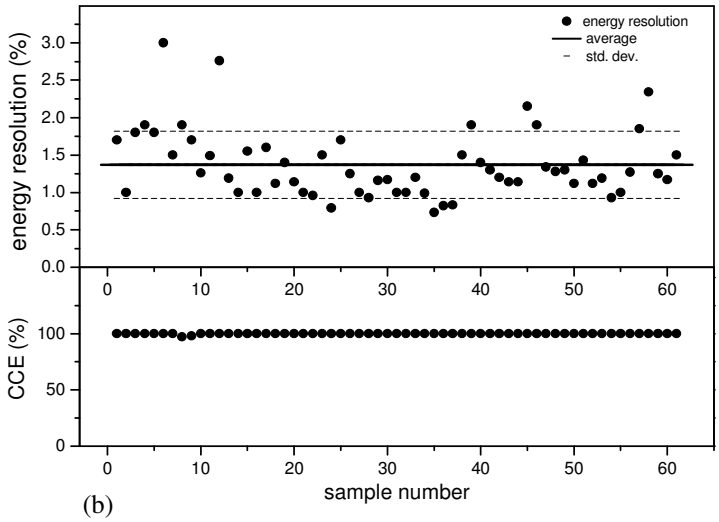


Fig.4.8. (a) Tabella con i valori delle risoluzioni e delle efficienze percentuali, misurati sotto irraggiamento con particelle α da 5.486 MeV, relative a un set di 12 rivelatori M/SCD-i/SCD-p fabbricati, eccetto che per la durata della deposizione dei film SCD-i (gli spessori riportati sono riferiti ai film di diamante intrinseco), a parità di condizioni di deposizione. (b) Statistica di riproducibilità, in termini di "energy resolution" e CCE, relativa alla totalità dei rivelatori prodotti durante il periodo di Dottorato.

senza significative variazioni. Tutti i valori riportati in Fig.4.8, infine, sono stati calcolati analizzando la risposta alle particelle α emesse dalla sopracitata sorgente ^{241}Am e operando i detectors nella zona di saturazione delle curve CCE vs V_B (Fig.4.7).

Una diretta applicazione pratica di una tale riproducibilità spettroscopica consiste nella possibilità di arrangiare insieme più rivelatori a formare una struttura a mosaico, ovvero un array 2D di m×n detectors operanti in parallelo. Il vantaggio principale sta nella possibilità di incrementare notevolmente la sensibilità del dispositivo finale, grazie all'aumento della superficie sensibile (m×n volte maggiore), senza alcuna degradazione della risoluzione spettrale. Quest'ultimo aspetto è tuttavia vincolato all'esatta coincidenza degli spettri dei singoli rivelatori alla tensione di bias in cui opera l'array. Qualora le CCE dei singoli elementi siano tutte del 100% (condizione relativamente facile da ottenere, cfr. Fig.4.8) la risoluzione risultante dell'array è pari a quella dell'elemento con lo spettro meno risolto.

In Fig.4.9(a) è mostrata la foto di un array 3×3 di 9 rivelatori M/SCD-i/ SCD-p, i cui singoli spettri, alla tensione di lavoro della matrice (V_B=90 V), sono riportati in Fig.4.9(b).

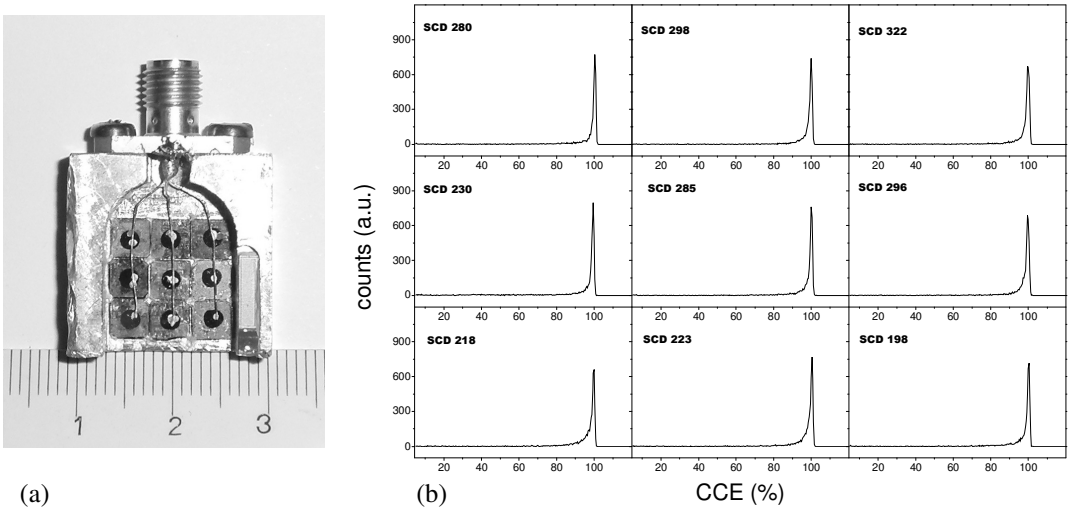


Fig.4.9. Foto (a) e spettri α dei singoli elementi (b) di un array 3×3 costituito da 9 rivelatori M/ SCD-i/SCD-p connessi in parallelo.

Lo spessore medio dei film di diamante intrinseco è circa 28.5 μm (24‹D‹33 μm). Nelle Figg.4.10(a)-(d) sono mostrati: (a) gli spettri dell'array acquisiti a 0, 30, 60, 90 V, (b) i conteggi totali all'aumentare dei rivelatori connessi e il loro fit lineare (r=0.99973), (c) e (d) gli andamenti delle CCE e delle risoluzioni energetiche dei singoli elementi (pallini vuoti), rispettivamente, con, sovrapposti, quelli dell'array 3×3 (pallini pieni). Per quanto riguarda questi ultimi, la CCE risultante è una media, per ogni V_B applicata, delle efficienze dei singoli detectors che, come si può chiaramente notare, non coincidono

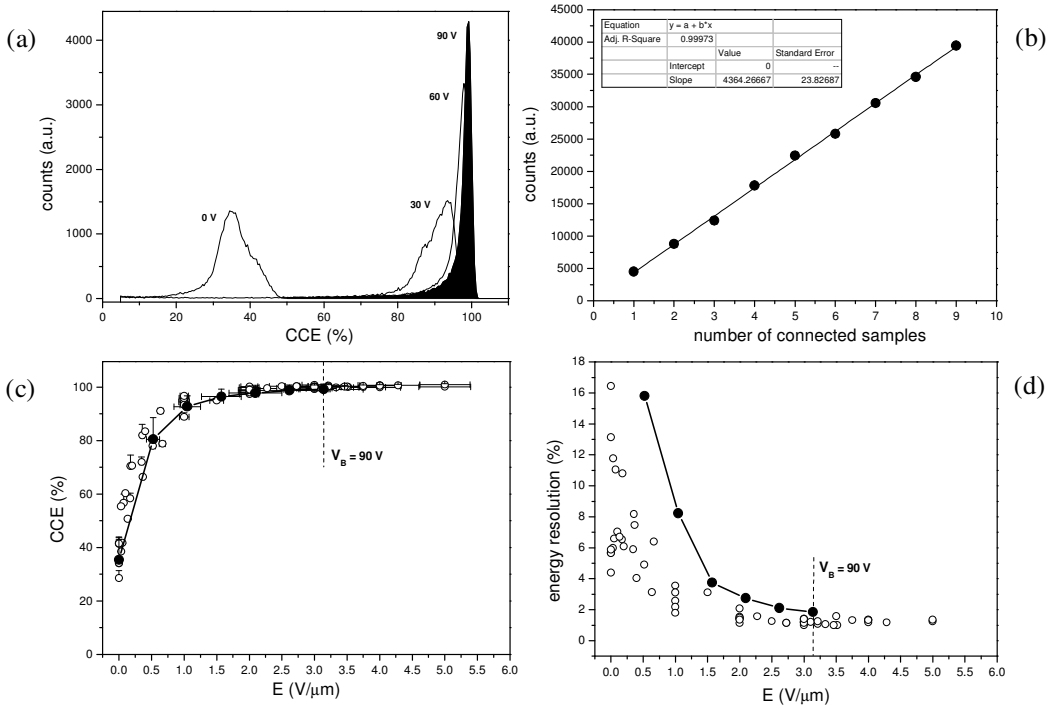


Fig.4.10. Spettri a varie tensioni acquisiti sottoponendo a irraggiamento con particelle α da 5.486 MeV un array di 3×3 rivelatori M/SCD-i/SCD-p (a); numero di conteggi vs numero di detectors connessi in parallelo e relativo fit lineare; (c) e (b) andamenti al variare del campo elettrico applicato delle CCE e delle risoluzioni spettrali dei singoli elementi (pallini vuoti) e dell'array risultante (pallini pieni).

perfettamente se non in prossimità della saturazione al 100%; proprio a causa di tali deviazioni, la risoluzione totale è sempre maggiore di quella dei vari elementi costituenti l'array e tende ad avvicinarsi a quella del rivelatore meno risolto per V≥90 V. In ogni caso, alla tensione di lavoro, le prestazioni della matrice realizzata sono più che soddisfacenti: 100% di efficienza e risoluzione pari all'1.85%. In entrambe le Figg.4.10(c)(d) il campo elettrico riportato sull'asse delle ascisse non è altro che la quantità V_B/D_i, dove D_i è lo spessore del singolo detector esaminato; per la matrice lo spessore equivalente D è il suddetto spessore medio pari a 28.5 μm.

Grazie a una tale soluzione combinata di più rivelatori, come si può osservare dalla Fig.4.10(b) il numero di conteggi è circa 9 volte maggiore di quello di un singolo elemento e si ha quindi un notevole incremento di sensibilità, con una degradazione molto contenuta della risoluzione spettrale, che resta inferiore al 2%. Tra le applicazioni possibili, oltre che la semplice costruzione di matrici sempre più estese di rivelatori connessi in parallelo, con il solo scopo di aumentare la sensibilità risultante, vi è anche la possibilità di coprire grandi superfici per operazioni di imaging bidimensionale dei prodotti di reazioni nucleari o per profilometria 2D di fasci di radiazioni ionizzanti.

4.2.3. Stabilità della risposta

La qualità delle prestazioni spettroscopiche dei rivelatori realizzati è strettamente legata a quella del materiale che ne costituisce il volume sensibile, ovvero, più precisamente, alla concentrazione e al tipo di difetti presenti nel film di diamante intrinseco. Vanno loro attribuite non solo la degradazione dell'efficienza di raccolta di carica e della risoluzione spettrale, ma anche l'insorgenza di un progressivo peggioramento di queste ultime, nel tempo, sotto irraggiamento continuativo con radiazione ionizzante e con la tensione di bias ininterrottamente applicata tra gli elettrodi. In termini spettrali, ciò che si osserva è una graduale diminuzione della CCE, che si traduce in un arretramento del picco verso basse energie, accompagnata da un aumento della FHWM, ovvero da un'analoga diminuzione della risoluzione energetica. Tale fenomeno, comunemente noto come "polarizzazione", è stato ampiamente studiato in relazione a rivelatori tradizionali basati su Si, Ge, CdTe [17-19] ed è attribuito a un accumulo di carica negativa, nel corso del tempo di applicazione della V_B, in stati-trappola profondi di tipo accettore (detti DAL, "Deep Acceptor Levels") [17,20-22]. Ciò dà luogo a un'alterazione sempre più significativa della densità di carica nella regione di carica spaziale del detector (SCR, "Space Charge Region") e, quindi, anche il campo elettrico varia nel tempo mutando la propria distribuzione nel materiale. Il risultato è il passaggio da uno stato di operazione in configurazione "full-depletion mode" (CCE≈100 %), con lo spessore sensibile del rivelatore completamente svuotato e con il campo elettrico che risulta costante e pari a ~V_B/D, a uno stato "partial-depletion mode" (CCE‹,«100 %), con la formazione di una zona di spessore crescente a campo elettrico nullo, nella quale non si ha raccolta di carica se non per diffusione e che pertanto risulta pressoché insensibile alla radiazione.

Nella seguente Fig.4.11 sono mostrati gli effetti della "polarizzazione" su un detector M/SCD-i/SCD-p, con film intrinseco di spessore D=17 μm, sottoposto a irraggiamento ininterrotto con le particelle α da 5.48 MeV e con la tensione di bias V_B continuativamente applicata ai due elettrodi (φ_{Al}=0 V e $\varphi_{SCD\text{-}p}$=-V_B). In particolare, la Fig.4.11(a) riporta gli spettri PHA acquisiti, ogni 20', in due set di misure di polarizzazione di 15 ore ciascuna eseguite a due diverse tensioni di polarizzazione: 153 V (9 V/μm) e 204 V (12 V/μm). Le corrispondenti curve CCE % vs tempo di esposizione sono graficate in Fig.4.11(b) assieme ad altri andamenti analoghi ottenuti da misure di polarizzazione eseguite a 10.5, 6, 3 V/μm (178.5, 102, 51 V, rispettivamente). Osservando i dati relativi alla misura eseguita a 9 V/μm, si nota molto chiaramente la progressiva degradazione del picco-α, con uno shift

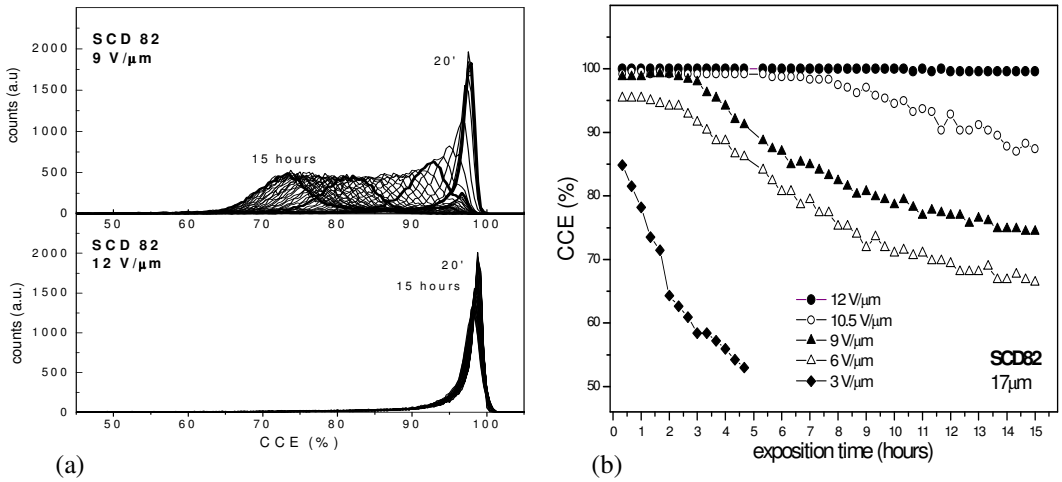


Fig.4.11. Variazioni della risposta spettrale di un rivelatore M/SCD-i/SCD-p, con strato intrinseco spesso 17 µm, sotto irraggiamento ininterrotto con particele α da 5.486 MeV e con la tensione di bias continuativamente applicata agli elettrodi. (a) Spettri PHA registrati, ogni 20', nell'arco di 15 ore di irraggiamento a due diverse tensioni di polarizzazione (153 V, 9 V/µm, e 204 V, 12 V/µm); (b) dipendenza della CCE dal tempo di esposizione totale al variare della V_B (V_B/D=12÷3 V/µm).

della CCE verso energie sempre più basse (dal 100 al 70 % circa). Anche la risoluzione subisce un forte peggioramento passando, tra 0 e 15 ore, dall'1.6 % all'11 %. Tale peggioramento nel tempo delle proprietà spettroscopiche è tanto più accentuato e rapido quanto più bassa è la tensione applicata. A 12 V/µm, invece, il rivelatore si mantiene in "full-depletion mode" e la CCE è pari al 100 % per l'intera durata del test. In tal caso, quindi, non si registra alcuna variazione rilevante né della posizione del picco né della sua FWHM e la curva CCE vs tempo è praticamente costante al 100 %, così come costanti, ma per intervalli di tempo inferiori, pari a circa 8 e 3 ore, sono gli andamenti registrati a 10.5 e 9 V/µm. Si può allora definire un tempo di operazione t_{op} che corrisponde all'istante di tempo prima del quale non si registra alcuna significativa degradazione del picco-α; per $t \rightarrow t_{op}$, invece, la CCE inizia a diminuire e la stabilità della risposta spettrale è quindi compromessa. In altri termini, tale tempo di stabilità t_{op} non è altro che il passaggio dalla configurazione "full-depletion" ($x_D \gg, >, \geq D$) a quella "partial-depletion" ($x_D \leq, <, \ll D$): ovvero all'istante in cui x_D, l'estensione della zona svuotata, è esattamente pari a D.

In Fig.4.12 sono riportate le prove stabilità effettuate, a parità di flusso di particelle α e di tempo di esposizione (15÷16 ore), su 9 rivelatori di differente spessore. Le tensioni di alimentazione applicate sono le tensioni di lavoro tipiche cui vengono fatti operare nell'uso pratico i vari detectors. Tali tensioni corrispondono tutte alla zona di saturazione delle curve CCE vs V_B e sono scelte sufficientemente elevate in modo da mantenere anche per lunghi tempi di irraggiamento una condizione di completo svuotamento. Come si può

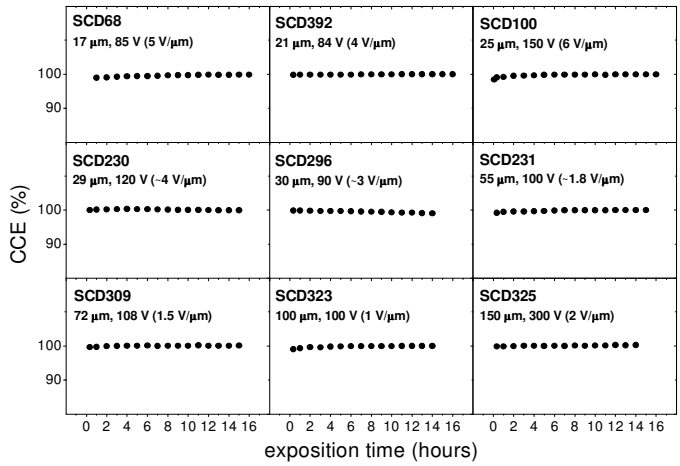


Fig.4.12. Prove di stabilità sotto irraggiamento continuativo della durata di 15÷16 ore, con particelle α da 5.48 MeV e con applicazione ininterrotta della tensione di bias, eseguite su 9 rivelatori di diverso spessore D (17÷150 μm). Le tensioni V_B applicate sono quelle tipicamente utilizzate nell'uso pratico dei vari detectors.

osservare, quanto maggiore è lo spessore D tanto minore è il minimo campo richiesto per mantenere al 100 % l'efficienza di raccolta di carica per tutta la durata dell'esposizione. Il risultato ottenuto, infine, è un'ulteriore prova dell'eccellente riproducibilità, in termini di prestazioni spettroscopiche, del processo produttivo dei rivelatori realizzati.

4.3. Distribuzione 1D della CCE: misure VIM

In quest'ultimo paragrafo viene illustrato un semplice metodo sperimentale per la stima della distribuzione unidimensionale dell'efficienza di raccolta di carica lungo la coordinata di spessore del film sensibile di diamante intrinseco, tramite il fit delle curve sperimentali CCE vs angolo di incidenza delle particelle α da 5.5 MeV (le cosiddette misure VIM, "Variable Incidence Method"). I risultati ottenuti sono stati infine interpretati nel quadro del modello elettrico semplificato del sistema M/SCD-i/SCD-p, qui di seguito discusso, consentendo di ottenere una valutazione quantitativa della concentrazione di difetti attivi presenti nel materiale.

4.3.1. Modello elettrico semplificato

Come risulta evidente da tecniche di caratterizzazione elettriche e spettroscopiche (ad es. da misure CV e dai fenomeni di polarizzazione analizzati nel precedente paragrafo 4.2.3), nel film di diamante intrinseco esiste una concentrazione non trascurabile di difetti elettricamente attivi, attorno a 10^{14} cm^{-3}, di gran lunga superiore alla concentrazione intrinseca di portatori liberi nel diamante ($n_i \approx 10^{-27}$ cm^{-3}). Il sistema Al/SCD-i può allora

essere trattato come una vera e propria giunzione Schottky, con una regione di svuotamento che si estende per una lunghezza x_d al di sotto del contatto metallico, e la cui carica spaziale è determinata dalla ionizzazione delle trappole nel layer di diamante intrinseco. In generale, allora, si può ritenere che il detector operi in condizioni di parziale svuotamento (x_d‹D, dove x_d è l'ampiezza della SCR) anche per tensioni V_B di polarizzazione inversa relativamente elevate. Il campo elettrico non può pertanto essere considerato costante ($E \neq V_B/D$), ma è una funzione della coordinata di spessore s ($E \equiv E(s)$). Anche la CCE che, come si è visto (cfr. paragrafo 4.2.1), è strettamente legata al campo elettrico ($CCE \equiv CCE(\lambda_{e,h}(E))$, sarà pertanto una funzione di s: $CCE = CCE(E(s)) \equiv CCE(s)$.

L'andamento del campo elettrico può essere ottenuto analiticamente ricorrendo a opportune semplificazioni, elaborando, così, un semplice modello elettrico del sistema in esame. In particolare, (1) ignorando la caduta di potenziale in corrispondenza della giunzione SCD-i/SCD-p, (2) assumendo che per l'interfaccia Al/SCD-i siano valide le ipotesi di giunzione brusca e di completo svuotamento, (3) considerando, in prima approssimazione, una distribuzione uniforme nel materiale di difetti elettricamente attivi e (4) modellando il dispositivo come un sistema 1D a elettrodi paralleli equispaziati è possibile ottenere in modo semplice e compatto le espressioni del potenziale φ(s,t) e del campo elettrico E(s,t) nel film di diamante intrinseco. Fissato, infatti, un sistema di coordinate 1D tale che sia s=0 in corrispondenza della giunzione Al/SCD-i e s=D alla giunzione SCD-i/SCD-p, e detta N_A^- la densità di carica spaziale, negativa, nel film SCD-i in corrispondenza dell'interfaccia con l'elettrodo metallico, nella SCR ($0 \leq s \leq x_d$), dall'equazione di Poisson, risulta

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{dE}{ds} = -q\frac{N_A^-}{\varepsilon_D} = +\frac{\rho}{\varepsilon_D} = -\frac{d^2\varphi}{ds^2} \qquad (4.8)$$

dove ρ è la densità di carica (in generale $\rho = q \cdot (p + N_D^+ - n - N_A^-)$), q la carica elementare ed ε_D la costante dielettrica del diamante intrinseco ($\varepsilon_D \approx 50.468 \cdot 10^{-18}$ F/μm). Per $x_d \leq s \leq D$, invece, ρ=0 ed E=0 V/μm. Imponendo le condizioni al contorno {φ(0)=0 V e $\varphi(x_d) = -V$} se $x_d \leq D$ e {φ(0)=0 V e φ(D)=-V} nel caso in cui x_d›D, con $V = V_{Bi} + V_B$, V_{Bi} a indicare il potenziale di built-in (≈1.39 V), si ottengono le seguenti formulazioni per x_d, φ(s) ed E(s) [17]:

- spessore della SCR:

$$x_d = \sqrt{\frac{2\varepsilon_D (V_{Bi} + V_B)}{qN_A^-}} \qquad (4.9)$$

- distribuzione del campo elettrico E(s):

$$E(s) = q\frac{N_A^-}{\varepsilon_D}\left(\frac{x_d}{2} - s\right) + \frac{V}{x_d} \qquad \text{se } x_d \le D$$
$$= q\frac{N_A^-}{\varepsilon_D}\left(\frac{D}{2} - s\right) + \frac{V}{D} \qquad \text{se } x_d > D \tag{4.10}$$

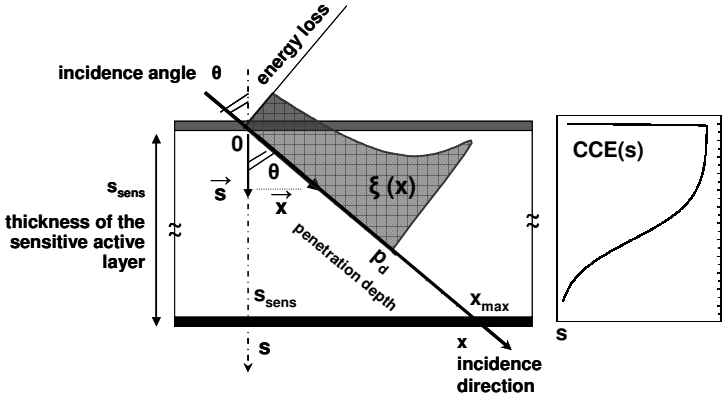
- distribuzione del potenziale φ(s):

$$\varphi(s) = q\frac{N_A^-}{\varepsilon_D}\left(\frac{x^2}{2} - \frac{x_d}{2}s\right) - \frac{V}{x_d}s \qquad \text{se } x_d \le D$$
$$= q\frac{N_A^-}{\varepsilon_D}\left(\frac{x^2}{2} - \frac{D}{2}s\right) - \frac{V}{D}s \qquad \text{se } x_d > D \tag{4.11}$$

Ovviamente, quanto più la densità di carica spaziale è piccola, tanto maggiore è l'estensione x_d della SCR, con il campo elettrico E(s) che tende a un valore costante e pari al rapporto V/D (Eq.(4.10)).

4.3.2. Misure VIM: risultati sperimentali e discussione

Al fine di ottenere una stima approssimata dell'andamento della CCE vs *s* sono state eseguite misure di efficienza di raccolta di carica sotto irraggiamento con particelle α da 5.485 MeV al variare dell'angolo d'incidenza della radiazione incidente (l'angolo di incidenza θ è riferito alla normale relativa alla superficie dell'SCD-i). In tal modo è possibile "scansionare" lo spessore del drift-layer passando da una profondità di penetrazione delle particelle α pari a ~13.6 μm, per θ=0 °, a una di ~2.3 μm in condizioni di incidenza radente (θ=80 °). Qui di seguito è riportata un'illustrazione schematica del sistema in esame e delle grandezze utilizzate per l'elaborazione del modello teorico per l'interpretazione dei risultati sperimentali:



dove *s* e *x* indicano le coordinate relative allo spessore del film SCD-i e alla direzione di propagazione della particella α incidente, rispettivamente, $\xi_{loss}(x)$ (≡u(x)) è la funzione di

ionizzazione di Bragg e CCE(s) è il profilo dell'efficienza di raccolta di carica lungo la direzione s. Considerando la perdita di energia della particella α tra la generica posizione x e x+dx risulta: $dE_{lost}(x)=\xi_{loss}(x)\cdot dx$ ovvero, proiettando lungo la direzione di spessore s ed essendo $s=x\cdot\cos\theta$,

$$dE_{lost}(s) = \xi_{loss}(x)\Big|_{x=\frac{s}{\cos\theta}} \frac{ds}{\cos\theta}$$

Essendo la CCE la frazione di energia persa dalla particella che viene rivelata ($0\leq CCE\leq 1$),

$$dE_{detected}(s) = CCE(s)\cdot dE_{lost}(s) = CCE(s)\cdot \xi_{loss}(x)\Big|_{x=\frac{s}{\cos\theta}} \frac{ds}{\cos\theta} \qquad (4.12)$$

Integrando la (4.12) si ottiene quindi l'espressione finale dell'energia rivelata $E_{detected}(\theta)$:

$$E_{detected}(\theta) = \int_0^D \frac{CCE(s)}{\cos\theta}\cdot \xi_{loss}(x)\Big|_{x=\frac{s}{\cos\theta}} ds \qquad (4.13)$$

ovvero, cambiando asse di riferimento,

$$E_{detected}(\theta) = \int_0^{\frac{D}{\cos\theta}} CCE(s)\Big|_{s=x\cdot\cos\theta} \xi_{loss}(x)dx \qquad (4.14)$$

Per migliorare l'accuratezza del fit dei dati sperimentali la distribuzione di Bragg relativa alle particelle α utilizzate, $\xi_{loss}(x)$, è stata approssimata con la seguente funzione:

$$\xi(x) \equiv u(x) = \frac{A + Be^{Cx}}{1 + e^{\frac{x-D}{E}}} \qquad (4.15)$$

il cui andamento, sovrapposto alla curva di ionizzazione ottenuta tramite il software SRIM [23][24], è riportato nella seguente Fig.4.13.

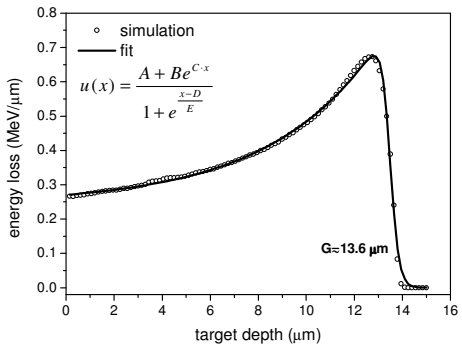


Fig.4.13. Curva di ionizzazione di Bragg relativa alla propagazione di particelle α da 5.486 MeV in un film di diamante monocristallino (pallini vuoti) e fit ottenuto tramite l'Eq.(4.15).

Per quanto riguarda, invece, la funzione CCE(s), si è scelto un andamento arbitrario del tipo funzione di Fermi:

$$CCE(s) = \frac{cce}{1 + e^{\frac{s - s_{eff}}{\Delta_s}}} \qquad (4.16)$$

dove s_{eff} è la posizione s in corrispondenza della quale la CCE=0.5·*cce* (0≤*cce*≤1), mentre Δ_s determina l'estensione della pendenza della curva CCE(s).

In Fig.4.14(a) sono mostrati gli andamenti sperimentali dell'energia rivelata registrati da un tipico rivelatore M/SCD-i/SCD-p, con D=22 μm, al variare dell'angolo di incidenza delle particelle α (θ=0÷80 °) e della tensione di bias (V_B=0÷132 V). Le linee continue sono i fit ottenuti tramite l'Eq.(4.14). I corrispondenti andamenti della CCE(s) (Eq.(4.16), con *cce*=1) sono riportati in Fig.4.14(b). Per simulare l'attenuazione delle particelle α ad angoli radenti dovuta alla perdita di energia nel contatto di Al, l'Eq.(4.16) è stata moltiplicata per un'analoga funzione Fermi opportunamente modificata. Come si può osservare, i profili così ottenuti della CCE(s) variano sensibilmente all'aumentare della tensione di bias con una progressiva estensione di una zona piatta ad efficienza unitaria. Andamenti simili, ottenuti con misure IBIC, si trovano in letteratura per detectors in Si di tipo p^+-n-n^+ [25].

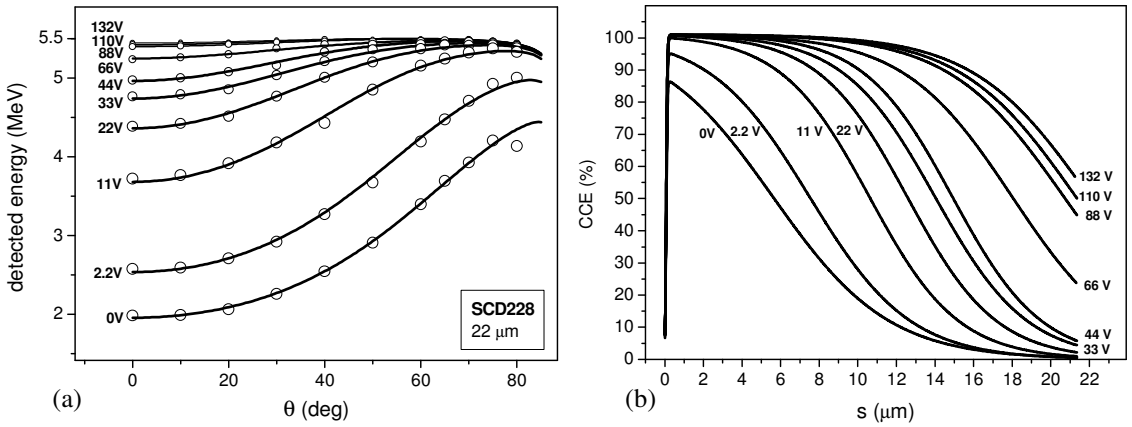


Fig.4.14. (a) Andamenti dell'energia rivelata da un rivelatore M/SCD-i/SCD-p, con D=22 μm, ottenuti al variare dell'angolo di incidenza delle particelle α da 5.5 MeV per varie tensioni di polarizzazione inversa (V_B=0÷132 V): dati sperimentali (pallini vuoti) e fit ottenuti applicando il modello teorico descritto nel testo (linee continue). (b) Corrispondenti curve CCE vs s al variare della tensione di bias.

A questo punto è interessante tentare di collegare tali andamenti dell'efficienza di raccolta di carica alla distribuzione del campo elettrico, per tensioni di polarizzazione inversa crescenti. Ricorrendo al modello elettrico semplificato della giunzione M/SCD-i descritto nel precedente paragrafo 4.3.1 e ipotizzando una densità di difetti elettricamente attivi pari a $2.1 \cdot 10^{14}$ cm^{-3} e un potenziale di built-in V_{Bi}=1.35 V (valori simili a quelli calcolati tramite misure CV su campioni analoghi) si ottengono (Eq.(4.10)) le curve campo elettrico E vs *s* (s=0 μm corrisponde alla giunzione Al/SCD-i) al variare della tensione V_B

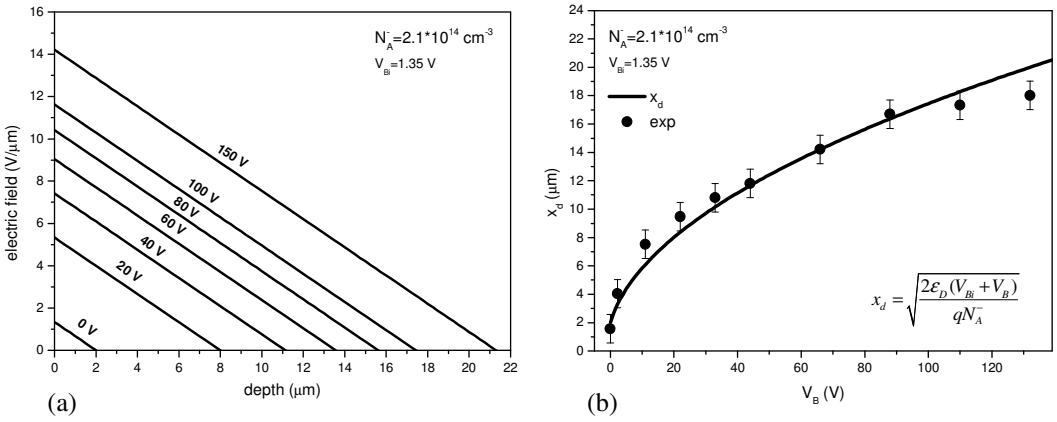


Fig.4.15. Distribuzione del campo elettrico, ottenuta attraverso il modello semplificato del sistema M/SCD-i/SCD-p descritto nel precedente paragrafo 4.3.1, al variare della tensione di bias per un rivelatore con D=22 μm, ipotizzando una concentrazione di difetti elettricamente attivi pari a $2.1 \cdot 10^{14}$ cm^{-3} e un potenziale di built-in V_{Bi}=1.35 V (a). Corrispondente curva dell'ampiezza della zona di svuotamento vs V_B (linea continua) e spessori sensibili stimati dalle curve CCE vs s mostrate in Fig.4.14(b) (pallini pieni).

mostrate in Fig.4.15(a). Il relativo andamento dell'ampiezza x_d della zona di svuotamento vs V_B è riportato in Fig.4.15(b) (linea continua) insieme ai corrispondenti valori dello spessore sensibile del rivelatore vs V_B stimati dalle curve CCE(s) (pallini pieni). È opportuno sottolineare che il valore $2.1 \cdot 10^{14}$ cm^{-3} scelto per la concentrazione N_A^- è stato determinato attraverso il fit di tali dati con l'Eq.(4.9) (x_d vs V_B). Inoltre, per via delle approssimazioni semplificative e poiché il modello proposto non consente di tener conto del contributo all'efficienza di raccolta di carica derivante, ad esempio, dalla diffusione dei portatori, i valori di x_d estrapolati dagli andamenti della CCE(s) sono riferiti alla posizioni s in cui la CCE è pari all'80%. In ogni caso, il buon accordo tra i dati sperimentali e gli andamenti teorici dimostra, nei limiti delle approssimazioni fatte, da un lato, la bontà del modello semplificato del sistema M/SCD-i/SCD-p, dall'altro, la presenza nel film di diamante intrinseco di concentrazioni non trascurabili di difetti elettricamente attivi.

Bibliografia

[1] J. Isberg, J. Hammersberg, E. Johansson, T. Wikstrőm, D.J. Twitchen, A.J. Whitehead, S.E. Coe, G.A. Scarsbrook, *Science* **297**, 1670 (2002);

[2] G. Bogdan, M. Neslàdek, J. D'Haen, K. Haenen, M. D'Olieslaeger, *Diam. and Rel. Mat.* **15** (2006) 508– 512;

[3] G.J. Schmid, J.A. Koch, R.A. Lerche, M.J. Moran, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **527**, 554 (2004);

[4] C. Canali et al., *Nucl. Instrum. Methods* **160**, 73 (1979);

[5] J. Kaneko and M. Katagiri, *Nucl. Instrum. Methods A* **383**, 547 (1996);

[6] T. Behnke, A. Oh, A. Wagner, W. Zeuner, A. Bluhm, C.P. Klages, M. Paul, L. Schafer, *Diam. and Rel. Mat.* **7** (1998) 1553-1557;

[7] M. Marinelli, E. Milani, A. Paoletti, A. Tucciarone, G. Verona Rinati, M. Angelone, M. Pillon, *J. Appl. Phys.* **89**, 1430 (2001);

[8] M. Pomorski, E. Berdermann, M. Ciobanu, A. Martemyianov, P. Moritz, M. Rebisz, B. Marczewska*, phys. stat. sol. (a)* **202**, No. 11 (2005);

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

[10] R.J. Trapper, *Rep. Prog. Phys.* **63** (2000) 1273;

[11] P. De Visschere, *Solid St. Electronics* **33**, 4, pp.455-459 (1990);

[12] C. Jacoboni, C. Canali, G. Ottaviani, A. Alberigi Quaranta, *Solid-State Electron.* **20**, 77 (1977);

[13] L. Milazzo, A. Mainwood, *J. Appl. Phys.* **96**, 10 (2004);

[14] Marco Marinelli, E. Milani, M.E. Morgada, G. Pucella, G. Rodriguez, A. Tucciarone, G. Verona-Rinati, M. Angelone, M. Pillon, Diam. and Rel. Mat. 13 (2004) 929–933;

[15] A. Balducci, Marco Marinelli, E. Milani, M. E. Morgada, G. Pucella, G. Rodriguez, A. Tucciarone, G. Verona-Rinati, Appl. Phys. Lett. 86, 022108 (2005);

[16] M. Marinelli, E. Milani, G. Pucella, A. Tucciarone, G. Verona-Rinati, M. Angelone, M. Pillon, Appl. Phys. Lett. 82, No.26, 30 (2003);

[17] H.L. Malm, M. Martini, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol.**21**, pp.322-330 (1974);

[18] B. Dezillie, V. Eremin, Z. Li, E. Verbitskaya, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **52** (2000) 440-453;

[19] H. Toyama, A. Higa, M. Yamazato, T. Maehama, R. Ohno, M. Toguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) 11;

[20] R. O. Bell, G. Entine and H. B. Serreze, *Nucl. Instrum. Methods* **117** (1974) 267;

[21] P. Siffert, J. Berger, C. Scharager, A. Cornet and R. Stuck, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **23** (1976) 159

[22] M. Hage-Ali, C. Scharager, J.M. Koebel and P. Siffert, *Nucl. Instrum. Methods* **176** (1980) 499;

[23] P. Biersack and L. G. Haggmark, *Nucl. Instrum. Methods* **174**, 257 (1980);

[24] F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark, "*The Stopping and Range of Ions in Solids"* (Pergamon, New York, 1985);

[25] E. Vittone, F. Fizzotti, E. Gargioni, R. Lu, P. Polesello, A. LoGiudice, C. Manfredotti, S. Galassini, M. Jaksic, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **158** (1999) 476-480.

5

Rivelazione di neutroni termici e veloci

Una delle applicazioni più promettenti dei rivelatori basati su film CVD di diamante monocristallino consiste nella rivelazione di neutroni termici e veloci e, più in generale, nell'integrazione di tali dispositivi in sistemi di diagnostica complessi installati in reattori di nuova generazione sia a fissione che a fusione nucleare. In vista di applicazioni innovative emergenti in campo radioterapico, quali ad esempio la "Boron Neutron Capture Therapy" (BNCT) e la "Fast Neutron Therapy" (FNT), inoltre, saranno richieste geometrie sempre più compatte, innescando così quei processi di miniaturizzazione che probabilmente porteranno presto all'introduzione di veri e propri microsistemi, per la dosimetria neutronica, anche in tali campi di biomedicina nucleare. Come si è visto nei precedenti capitoli 3 e 4, l'eccellente qualità dei materiali sintetizzati e l'adozione di processi realizzativi ben controllabili e adattabili di volta in volta alle specifiche richieste tecnologiche hanno consentito di produrre, con un elevato livello di riproducibilità, un gran numero di rivelatori "spectroscopic-grade" basati sul sistema multilayer M/SCD-i/SCD-p. Grazie alla caratterizzazione con particelle α ^{241}Am da 5.5 MeV, ne sono state evidenziate le ottime qualità in termini sia di prestazioni spettroscopiche (100 % di efficienza di raccolta di carica e risoluzioni spettrali dell'ordine dell'1%) che di stabilità temporale della risposta. In questo capitolo si discuterà in dettaglio dell'applicazione di tali rivelatori m-i-p$^+$ in diamante monocristallino CVD per la rivelazione simultanea di neutroni veloci e termici. I primi ($E_{tip.}$=14.8 MeV) direttamente rivelabili dal generico detector M/SCD-i/SCD-p a seguito delle interazioni dei neutroni nel bulk del drift-layer di diamante intrinseco (reazioni $^{12}C(n,\alpha)^9Be$, Q-value=-5.7 MeV); i secondi ($E_{tip.}$<500 meV), invece, tramite la deposizione sull'elettrodo metallico di un film sottile (di spessore dell'ordine del μm) di un materiale convertitore (ad esempio ^{6}LiF o ^{10}B) grazie al quale i neutroni incidenti sono convertiti in particelle cariche altamente ionizzanti facilmente rivelabili. Nel caso specifico dei rivelatori esaminati in questo capitolo, il convertitore utilizzato è ^{6}LiF arricchito al 95 % e la relativa reazione di assorbimento dei neutroni lenti è $^6Li(n,\alpha)T$ (Q-value=+4.8 MeV). Una volta descritti, in termini generali, il principio di funzionamento del risultante sistema ^{6}LiF–M/SCD-i/SCD-p e il ruolo nelle prestazioni dei parametri realizzativi, saranno discussi i risultati sperimentali ottenuti in fase di caratterizzazione preliminare presso il "Frascati Neutron Generator" (FNG) e l'applicazione di tali detectors per la diagnostica dell'emissione di neutroni in reattori a fissione (TRIGA) e fusione (JET) nucleare.

5.1. Rivelatori ^{6}LiF – M/SCD-i/SCD-p: principio di funzionamento

Come accennato nel precedente capitolo 2 (cfr. paragrafo 2.5), i rivelatori di neutroni realizzati durante il periodo di Dottorato e oggetto di questo lavoro di tesi non sono altro

che la combinazione di un "thin-film-coated detector" e di un "bulk detector": ciò che ne risulta è allora un dispositivo sensibile simultaneamente ai neutroni lenti, o termici, di energia inferiore a 500 meV, e ai neutroni veloci, di energia dell'ordine dei 14 MeV [1]. La sensibilità a questi ultimi è fornita, infatti, dallo stesso volume del materiale che costituisce il dispositivo, ovvero dagli atomi di carbonio, le cui interazioni con i neutroni incidenti, di scattering e assorbimento, producono le coppie e^-/h^+ grazie alle quali si ottiene un segnale elettrico rivelabile. La reazione di maggiore interesse per applicazioni spettroscopiche è l'interazione $^{12}C(n,\alpha)^9Be$ (Q-value=-5.7 MeV) e il generico rivelatore M/SCD-i/SCD-p, studiato nel precedente capitolo 4 per la rivelazione di particelle α, è già di per sé anche un rivelatore di neutroni veloci. Per ottenere sensibilità anche ai neutroni lenti è necessario un ulteriore step nel processo realizzativo consistente nella deposizione di un film sottile di materiale convertitore di spessore dell'ordine del μm, che risulta trasparente, ovviamente, ai neutroni veloci. I materiali tipicamente utilizzati (cfr. paragrafo 2.5.1) sono ^{6}LiF e ^{10}B e le reazioni di conversione "neutrone → particelle cariche" sono $^6Li(n,\alpha)T$ (T indica il trizio, ^{3}H) e $^{10}B(n,\alpha)^7Li$, rispettivamente; nel caso dei detectors discussi in questo capitolo è stato impiegato il ^{6}LiF arricchito al 95 %. Ciò che ne risulta è allora un sistema ^{6}LiF–M/SCD-i/SCD-p nel quale i processi di rivelazione, i meccanismi di trasporto dei portatori e le proprietà elettriche sono del tutto analoghi a quelli già esaminati sotto irraggiamento con particelle α da 5.5 MeV.

5.1.1. Processo di fabbricazione

Nella seguente Fig.5.1(a) è riportata la foto di un tipico rivelatore di neutroni basato sul sistema ^{6}LiF–M/SCD-i/SCD-p, con un ingrandimento della superficie del film di diamante intrinseco nel quale sono ben visibili il contatto di Al e il deposito di LiF arricchito (l'alone circolare più chiaro). È mostrata anche un'illustrazione schematica del dispositivo che ne risulta e delle connessioni elettriche nella tipica configurazione operativa (tensione di bias V_B positiva tra l'elettrodo di Al e lo strato SCD-p, posto a massa), perfettamente analoga a quella dei rivelatori M/SCD-i/SCD-p trattati nel capitolo 4 (Fig.4.3) eccetto che per la presenza del film ^{6}LiF, che può essere pensato semplicemente come una sorta di sorgente "indiretta" di particelle cariche, rivelate poi, nei modi noti, dalla giunzione m-i-p^+. La deposizione del fluoruro di Li avviene per evaporazione termica con un controllo in tempo reale dello spessore evaporato. Essendo quest'ultimo, come vedremo (paragrafo5.1.3), un parametro cruciale per la spettroscopia dei neutroni termici, una sua misura più accurata è

eseguita a posteriori attraverso semplici tecniche di caratterizzazione VIM con particelle α da 5.5 MeV [2].

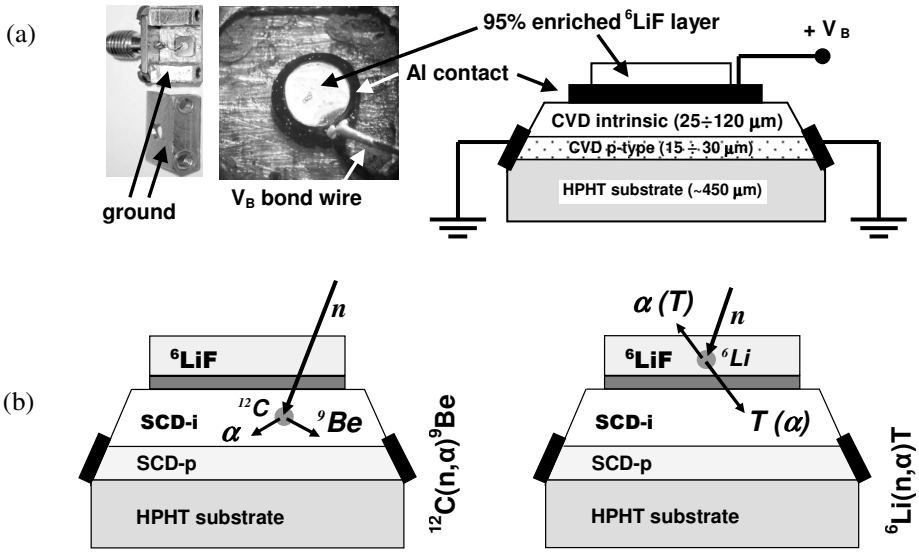


Fig.5.1. (a) Tipico rivelatore di neutroni basato sul sistema ^{6}LiF – M/SCD-i/SCD-p: foto, con ingrandimento della superficie del film di diamante intrinseco, dove sono ben visibili il contatto in Al e il deposito di ^{6}LiF, e rappresentazione schematica del dispositivo e delle connessioni elettriche. (b) Illustrazione del meccanismo di rivelazione dei neutroni veloci, all'interno del bulk del film SCD-i (reazione ^{12}C(n,α)^{9}Be), e dei neutroni termici, grazie al film convertitore ^{6}LiF (reazione ^{6}Li(n,α)T).

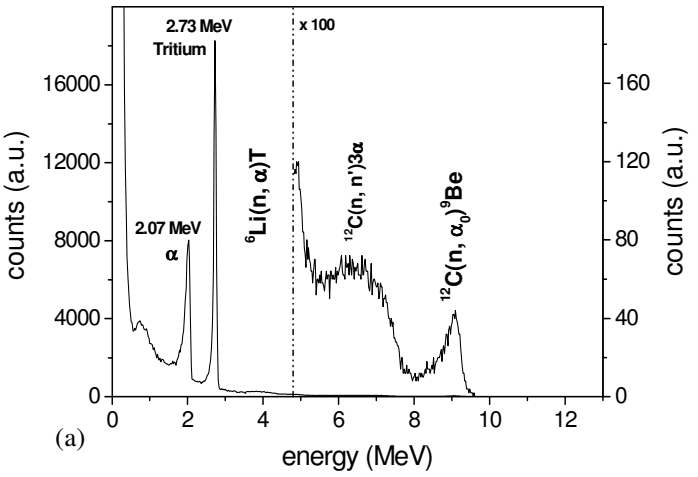
5.1.2. Rivelazione simultanea di neutroni termici e veloci

I meccanismi che sono alla base della rivelazione dei neutroni termici e veloci tramite la semplice struttura multilayer mostrata in Fig.5.1(a) sono rappresentati in Fig.5.1(b), mentre uno spettro PHA ottenuto irraggiando con neutroni da 14.8 MeV parzialmente moderati un tipico rivelatore ^{6}LiF – M/SCD-i/SCD-p, con film ^{6}LiF e strato SCD-i spessi 0.5 e 25 μm, rispettivamente, è riportato nella Fig.5.2(a).

Per quanto riguarda i neutroni veloci ($14.1 \leq E_{tip.} \leq 14.8$ MeV), una lista delle possibili reazioni indotte neutrone-carbonio, per le due varietà isotopiche ^{12}C (abbondanza isotopica 98.89 %) e ^{13}C (1.11%), e dei corrispondenti valori del Q-value e della cross-section è riportata in Fig.5.2(b) [3,4]. Tra le molteplici interazioni di scattering elastico e inelastico e reazioni (n,p) e (n,α), sono queste ultime, e in particolare la reazione ^{12}C(n,α)^{9}Be (Q-value =-5.7 MeV), quelle d'interesse per scopi spettroscopici:

$$n + {}^{12}C \rightarrow \alpha + {}^{9}Be - 5.7MeV \qquad (5.1)$$

Poiché tale reazione ha luogo all'interno del bulk del volume sensibile del rivelatore, il segnale di output è dato dalla somma delle cariche indotte dal simultaneo assorbimento nel



(b)

Neutron-induced reactions in carbon

Isotope	Natural abundance [%]	Reaction	Q-value [MeV]	Cross section [mb] for E_n = 14.6 MeV
$^{12}_6$C	98.89	^{12}C(n, p)^{12}B	−12.588	0.19
		^{12}C(n, α)^{9}Be	−5.7016	80
		^{12}C(n, 2n)^{11}C	−18.723	0
		^{12}C(n, n′3α)	−7.37	190
^{13}C	1.11	^{13}C(n, p)^{13}B	−12.654	
		^{13}C(n, α)^{10}Be	−3.836	130
		^{13}C(n, 2n)^{12}C	−4.946	
		^{13}C(n, t)^{11}B	−12.421	6.1

Fig.5.2. Spettro ottenuto irraggiando con neutroni da 14.8 MeV parzialmente moderati (contenenti neutroni sial veloci che termici) un tipico detector ^{6}LiF – M/SCD-i/SCD-p con strato SCD-i e film ^{6}LiF spessi 25 e 0.5 μm, rispettivamente. (b) Tabella delle possibili reazioni indotte-da-neutrone all'interno del bulk del film sensibile SCD-i del rivelatore [3].

materiale delle particelle α e dei nuclei di rinculo ^{9}Be: tra l'energia del neutrone incidente e il segnale di carica rivelato esiste pertanto la seguente relazione diretta [5]

$$E_{peak} = E_{\alpha+Be} = E_n - 5.7MeV \qquad (5.2)$$

dove E_{peak} è l'energia rivelata relativa al picco corrispondente, nel generico spettro PHA acquisito, alla reazione di conversione ^{12}C(n,α)^{9}Be ed E_n è l'energia media dei neutroni incidenti. Per l'acquisizione dello spettro riportato in Fig.5.2(a) (cfr. paragrafo 5.2) sono stati utilizzati neutroni di energia $E_n \approx 14.8$ MeV ($E_{\alpha+Be}$= 9.1 MeV) ed è, infatti, ben visibile, e ben distinto dal continuo risultante dalla reazione ^{12}C(n,3α), il relativo picco a 9.1 MeV.

Relativamente alla rivelazione dei neutroni termici, come illustrato in Fig.5.1(b) si tratta semplicemente della conversione, all'interno del film di ^{6}LiF, dei neutroni incidenti in particelle cariche, α e T, rivelate poi dal sistema M/SCD-i/SCD-p attraverso i ben noti processi di scattering Coulombiano e di ionizzazione del materiale. La reazione che ha luogo è ^{6}Li(n,α)T ed è caratterizzata da un Q-value positivo pari a 4.8 MeV; si tratta quindi di una reazione esotermica (vedi paragrafo 2.1.1) che può essere così riscritta:

$$n + {}^6Li \rightarrow \alpha + T + 4.8MeV \qquad (5.3)$$

Poiché l'energia del generico neutrone termico è praticamente nulla (‹100 meV) rispetto all'energia cinetica rilasciata a seguito della reazione di conversione (4.8 MeV), l'energia impartita ai prodotti di reazione è pari al Q-value stesso. Tutto ciò, da un lato, comporta l'impossibilità di risalire all'energia originaria dei neutroni termici, dall'altra, essendo il momento lineare della particella incidente molto piccolo, anche i prodotti di reazione devono avere un momento netto pressoché nullo. Ciò che ne risulta è che la particella α e il

trizio prodotti dalla reazione di conversione ^{6}Li(n,α)T devono essere emessi lungo la medesima direzione ma con versi di propagazione esattamente opposti e l'energia della reazione è condivisa sempre alla stessa maniera, indipendentemente dal particolare angolo di emissione. Risolvendo il seguente sistema di equazioni, relativo alla conservazione della quantità di moto e dell'energia cinetica [6],

$$\begin{cases} E_T + E_\alpha = Q\text{-}value = 4.8MeV \\ m_T v_T = m_\alpha v_\alpha \\ \sqrt{2m_T E_T} = \sqrt{2m_\alpha E_\alpha} \end{cases} \tag{5.4}$$

si ottengono le energie dei due prodotti di reazione:

$$E_T = 2.73\ MeV \qquad E_\alpha = 2.07\ MeV\ .$$

Come mostrato in Fig.5.1(b), per ogni singolo neutrone termico incidente viene rivelata *o* una particella α *o* un trizio dando luogo, così, nello spettro PHA riportato in Fig.5.2(a), alla comparsa dei due picchi ben distinti alle energie E_T ed E_α appena calcolate. La consistente differenza in intensità (più di due ordini di grandezza) tra la parte di spettro a più bassa energia, dovuta all'interazione con i neutroni termici, e quella a energie più alte, associata alla rivelazione dei neutroni veloci, è da ascrivere alla cross-section dei neutroni termici relativa alla reazione ^{6}Li(n,α)T, pari a ~940 b [7], molto più grande di quelle relative alle interazioni ^{12}C(n,α)^{9}Be e ^{12}C(n,n'3α) dei neutroni veloci (~80 e ~190 mb, rispettivamente).

5.1.3. Ruolo dei parametri realizzativi: simulazioni Monte-Carlo

Dalle precedenti osservazioni relative alla rivelazione simultanea di neutroni termici e veloci da parte del sistema ^{6}LiF – M/SCD-i/SCD-p è evidente che la sensibilità ai primi è fornita dal layer convertitore di ^{6}LiF arricchito, mentre i secondi sono rivelati grazie allo strato SCD-i. Gli spessori di tali film governano pertanto l'intero processo di rivelazione e rappresentano due parametri fondamentali per la progettazione di dispositivi di volta in volta adattabili a particolari specifiche di funzionamento. Per comprenderne a fondo il ruolo nelle prestazioni risultanti dei detectors realizzati sono state elaborate due simulazioni Monte-Carlo, una per i neutroni termici e una per quelli veloci, rispettivamente, e i dati teorici confrontati con quelli sperimentali.

Qui di seguito saranno discussi in termini generali i risultati di tali simulazioni; per tutti i dettagli si rimanda alle referenze [2]e [8].

• *Neutroni termici*. Osservando lo spettro PHA mostrato in Fig.5.2(a) e, in particolare, i

picchi a 2.07 e a 2.73 MeV relativi alle α e ai ^{3}H al di sotto dei quali, per l'isotropia della cinematica della reazione ^{6}Li(n,α)T, è sottesa la medesima area, si può notare chiaramente come il picco relativo alle particelle α sia meno intenso e quindi più largo di quello relativo al trizio. Tale effetto è dovuto al maggiore "stopping-power" delle α nel film di ^{6}LiF rispetto a quello degli ioni trizio: le rispettive profondità di penetrazione, calcolate tramite il software di simulazione nucleare SRIM [9], sono, infatti, pari a ~6.01 μm per le α da 2.07 MeV e ~34 μm per i ^{3}H da 2.73 MeV. È chiaro quindi che le particelle α, prima di penetrare all'interno del rivelatore M/SCD-i/SCD-p ed essere allora rivelate, perdano in media, all'interno del LiF, più energia di quella mediamente persa dagli ioni trizio, dando così luogo a un picco meno risolto e, per i motivi suddetti, anche meno intenso. Un tale allargamento del picco a 2.07 MeV è ovviamente tanto maggiore quanto più elevato è lo spessore del converter-layer. All'aumentare di quest'ultimo, d'altro canto, si incrementa la probabilità di conversione dei neutroni termici incedenti, determinando perciò un aumento del "count rate" atteso. Per spessori comparabili e superiori alla profondità di penetrazione dei prodotti di reazione nel LiF l'efficienza di conversione tende a saturare a un valore costante e a essere quindi insensibile a ulteriori aumenti di spessore. Alla luce di quanto detto è evidente che sia necessario scegliere opportunamente lo spessore *c* del converter layer, nell'ottica di un compromesso ottimale tra count-rate e risoluzione energetica. A tal fine, attraverso una simulazione Monte-Carlo della cinematica dei prodotti di reazione all'interno del film di LiF e dell'energia con cui, una volta superato il contatto metallico (di spessore pari a 100÷200 μm), tali particelle penetrano nel film SCD-i, è stato possibile simulare gli spettri PHA al variare dello spessore del layer convertitore e ottenere utili informazioni sulla dipendenza da *c* della risoluzione spettrale dei picchi relativi alle α e agli ioni trizio, dell'efficienza di conteggio e della sensibilità per unità di area.

I risultati della simulazione sono mostrati nella seguente Fig.5.3(a) insieme agli spettri sperimentali registrati da rivelatori ^{6}LiF – M/SCD-i/SCD-p per vari spessori di LiF (0.5, 1.55 e 3 μm). L'unico parametro di fit è il numero di eventi, ovvero l'ampiezza dello spettro simulato, ed è stato scelto in modo da ottenere la migliore corrispondenza tra l'area misurata del picco-α a 2.07 MeV e quella calcolata. Per tutti e tre gli spessori del converter layer che sono stati considerati, gli andamenti simulati seguono fedelmente quelli acquisiti ad eccezione del picco relativo al trizio misurato dal detector con c=0.5 μm. In questo caso, infatti, sebbene le aree sottese siano correttamente tra loro uguali, il picco simulato è più stretto e quindi più intenso di quello misurato: un tale disaccordo deriva semplicemente dal

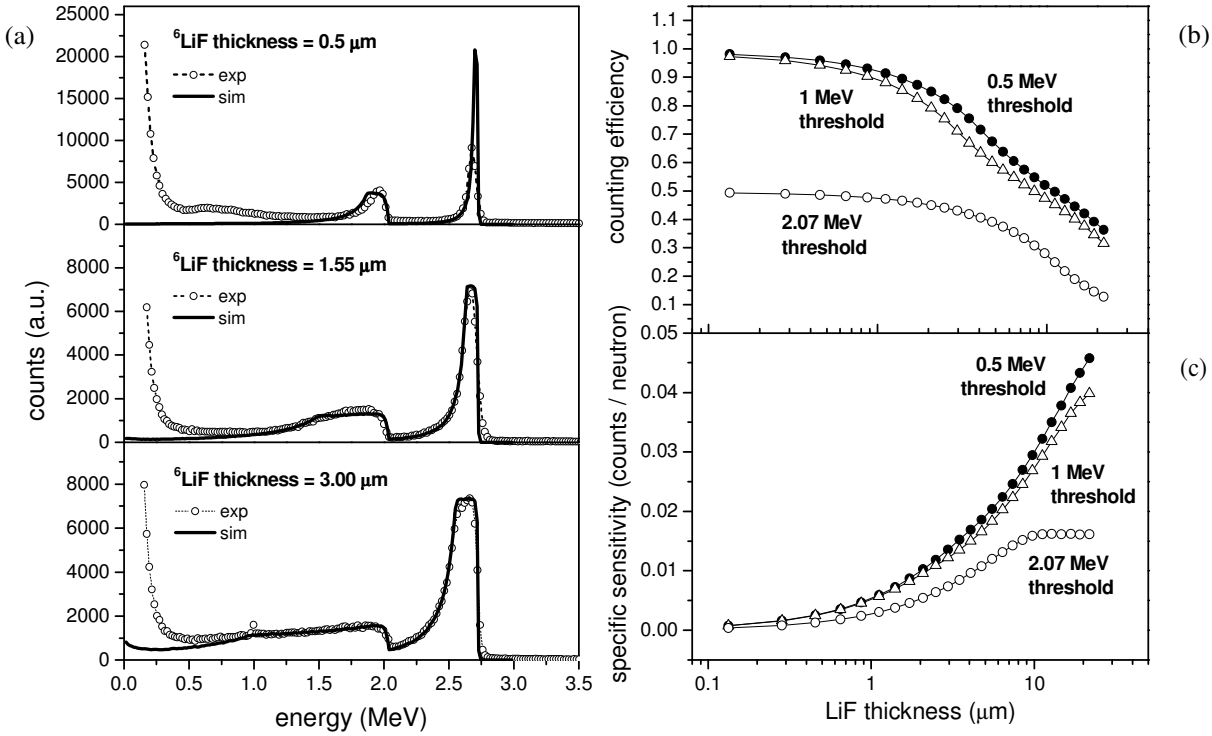


Fig.5.3. (a) Spettri sperimentali PHA (pallini vuoti) ottenuti irraggiando con neutroni termici un rivelatore ^{6}LiF – M/SCD-i/SCD-p per tre diversi spessori del film convertitore ^{6}LiF, confrontati con i risultati della simulazione numerica descritta nel testo. (b) Efficienza di conteggio e (c) sensibilità per unità di area simulate, per tre differenti soglie (0.5, 1, 2.07 MeV), al variare dello spessore del film di LiF.

fatto che nella simulazione è stato omesso il contributo del rumore associato al rivelatore e alla catena di elaborazione elettronica. Come si può chiaramente notare entrambi i picchi relativi ai prodotti della reazione di conversione dei neutroni termici ^{6}Li(n,α)T esibiscono un progressivo allargamento all'aumentare dello spessore di ^{6}LiF e tale degradazione della risoluzione energetica è, per i motivi suddetti, molto più evidente per le particelle α che per gli ioni trizio. Attraverso la simulazione è possibile allora calcolare la FWHM di tali picchi per qualsiasi spessore del converter layer; gli andamenti che ne risultano sono strettamente crescenti per entrambi e la FWHM del picco dei ^{3}H è circa un ordine di grandezza più piccola di quella relativa al picco delle particelle α, che risulta sufficientemente risolto solo per spessori di LiF inferiori a 2 μm.

Attraverso le simulazioni è possibile anche studiare le prestazioni del dispositivo come contatore di neutroni termici. I risultati di tali analisi sono riportati nelle Figg.5.3(b) e (c) dove sono mostrati gli andamenti dell'efficienza di conteggio e della sensibilità per unità di area, al variare dello spessore di LiF, per tre diverse soglie: 0.5, 1, 2.07 MeV. Quest'ultimo valore è scelto in modo tale che i conteggi "rivelati" siano solo quelli relativi al contributo degli ioni trizio, mentre il valore più basso corrisponde alla coda di conteggi a bassa

energia determinati dallo scattering elastico dei neutroni veloci con gli atomi di carbonio, dai protoni emessi dal moderatore e dal rumore elettronico. Gli andamenti (Fig.5.3(b)) dell'efficienza di conteggio (che è definita dal rapporto tra gli eventi "contati" e il numero totale di reazioni di conversione ^{6}Li(n,α)T prodotte nel film di LiF) mostrano, per le due soglie più basse, un appiattimento al 100 % per spessori di LiF molto piccoli (‹0.5 μm) mentre, nel caso della soglia più alta, il limite massimo è in corrispondenza del 50 %. Ciò è spiegabile ricordando la cinematica isotropa del processo di generazione delle coppie α - T: per ogni neutrone termico convertito le probabilità che uno ione trizio sia diretto nel verso entrante o uscente rispetto al film sensibile SCD-i sono tra loro uguali e pari, appunto, al 50 %. Per tutte le soglie esaminate, infine, aumentando lo spessore del LiF si osserva una diminuzione dell'efficienza di conteggio, giustificabile considerando che, per spessori *c* crescenti, un numero sempre maggiore di reazioni ha luogo lontano dalla regione sensibile (l'interfaccia LiF – sistema M/SCD-i/SCD-p) e, quindi, sempre meno prodotti di razione riescono a raggiungere tale interfaccia con un'energia superiore alla soglia. Gli andamenti relativi alle tre soglie di energia della sensibilità *S* per unità di area, definita come il numero di conteggi registrati per unità di neutrone incidente, sono riportati in Fig.5.3(c) e sono stati ottenuti utilizzando una cross-section pari a 950 b, corrispondente alla cross-section del ^{6}Li relativa a neutroni completamente termalizzati ($E_n \approx 25$ meV). Come si può osservare, e come ci si aspetta, *S* aumenta all'aumentare dello spessore del converter layer. Tutti gli andamenti mostrati tendono a saturare a un valore costante qualora lo spessore di LiF sia tale da ridurre l'energia dei prodotti di reazione a valori sotto-soglia e, in ogni caso, quando *c* è comparabile, o superiore, alla lunghezza di penetrazione delle particelle α e degli ioni ^{3}H. Nel caso della curva relativa alla soglia pari a 2.07 MeV, tale saturazione è ben visibile per *c* superiori a circa 10 μm, spessore in corrispondenza del quale gli ioni trizio riducono la loro energia a valori inferiori all'energia-soglia.

• *Neutroni veloci*. Come già evidenziato nel precedente paragrafo 5.1.2, l'interazione fondamentale per la rivelazione dei neutroni veloci ha luogo nel bulk del film SCD-i ed è basata sulla reazione ^{12}C(n,α)^{9}Be, i cui due prodotti, la particella α e gli ioni ^{9}Be, hanno un'energia risultante pari a $E_\alpha + E_{Be} = E_n - 5.7$ MeV (nei test sperimentali, e nelle simulazioni, $E_n = 14.8$ MeV). In questo caso, quindi, il processo di rivelazione è fortemente condizionato dallo spessore *D* del drift-layer di diamante intrinseco ed è interessante comprendere quale ruolo gioca tale parametro, soprattutto per *D* piccoli, nelle prestazioni risultanti del sistema ^{6}LiF - M/SCD-i/SCD-p, relativamente alla rivelazione dei neutroni veloci. A tal fine, anche

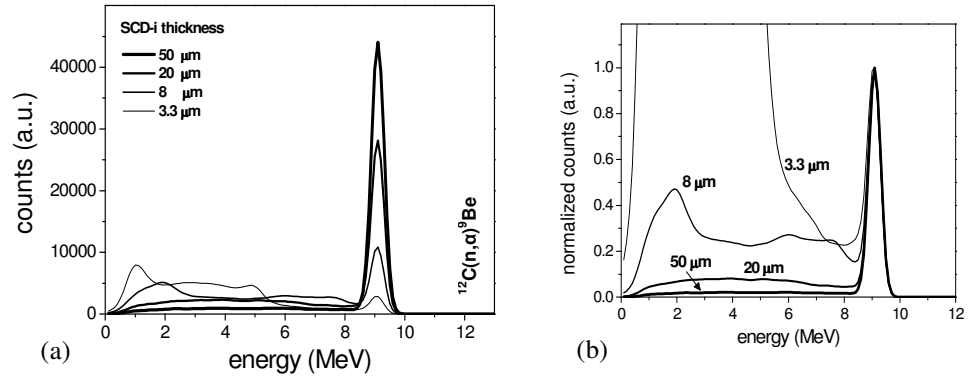


Fig.5.4. Simulazione degli spettri PHA acquisiti sotto irraggiamento con neutroni veloci da 14.8 MeV, relativi all'interazione ^{12}C(n,α)^{9}Be, al variare dello spessore del drift-layer di diamante intrinseco (a) e zoom degli andamenti ottenuti, normalizzati all'ampiezza del picco a 9.1 MeV (b).

per tali processi è stata elaborata una simulazione Monte-Carlo tenendo conto delle curve di ionizzazione di Bragg delle particelle α e degli ioni ^{9}Be nel diamante (le rispettive profondità di penetrazione variano tra 3 e 30 μm, per le particelle α, e tra 0.5 e 6 μm per i ^{9}Be, a seconda delle rispettive energie, che dipendono dal particolare angolo di emissione), della cinematica della reazione ^{12}C(n,α)^{9}Be con neutroni veloci da 14.8 MeV e della sua sezione d'urto differenziale [10], per scegliere in modo opportuno la distribuzione degli angoli di emissione delle particelle α. Per ciascun evento ^{12}C(n,α)^{9}Be generato all'interno del film SCD-i, infine, è stata calcolata l'energia $E_{\alpha+Be}$ rilasciata nello strato di diamante intrinseco. Gli spettri PHA riportati in Fig.5.4(a) per diversi valori di *D* (50, 20, 8, 3.3 μm) sono stati ottenuti dalla convoluzione dei risultati della simulazione Monte-Carlo con una funzione gaussiana caratterizzata da una FWHM pari a 0.5 MeV, per tener conto dello spread in energia dei neutroni da 14.8 MeV prodotti dal generatore FNG (cfr. paragrafo seguente) utilizzato per il test dei rivelatori realizzati. L'aspetto più interessante è che i risultati sperimentali mostrano, anche per spessori D relativamente piccoli, dell'ordine dei 25 μm (Fig.5.2(a)), la rivelazione di un picco relativo alla reazione ^{12}C(n,α)^{9}Be (che per neutroni da 14.8 MeV è a ~9.1 MeV) inaspettatamente molto ben definito, la cui ampiezza è esattamente pari alla FWHM dell'energy-spread dei neutroni rivelati. Ci si aspetterebbe, infatti, un picco molto largo, essendo lo spessore *D* comparabile, se non inferiore, alle profondità di penetrazione nel diamante degli ioni ^{9}Be e delle particelle α, che non vi rilascerebbero, quindi, la loro intera energia. Al contrario, invece, i risultati sperimentali dimostrano, e quelli ottenuti con le simulazioni ne sono una conferma, che la riduzione in spessore del film SCD-i provoca come unico effetto solo un progressivo abbassamento dell'intensità del picco a 9.1 MeV, ovvero della sua efficienza di conteggio, con una

dilatazione della FWHM praticamente trascurabile e un aumento contenuto dei conteggi a basse energie. Tutto ciò è ben visibile osservando anche la Fig.5.4(b), nella quale gli spettri riportati in Fig.5.4(a) sono normalizzati rispetto all'altezza del picco a 9.1 MeV. Ciò che si deduce è che al diminuire dello spessore *D* dell'SCD-i, un numero sempre maggiore di conteggi sono sottratti al picco a 9.1 MeV, senza deteriorarne la risoluzione, ma andandosi a distribuire quasi uniformemente nel background a più basse energie. Chiaramente aumentando *D* è possibile ridurre tale coda a basse energie e incrementare l'efficienza di conteggio del picco a 9.1 MeV, tuttavia la possibilità di ottenere una buona risoluzione energetica e, in generale, prestazioni soddisfacenti già per piccoli spessori, dell'ordine dei 10 μm, rappresenta una soluzione vantaggiosa anche sotto l'aspetto dei costi di produzione.

5.2. Caratterizzazione preliminare presso FNG

Gli spettri PHA mostrati nelle precedenti Figg.5.2 e 5.3 sono stati ottenuti irraggiando i rivelatori realizzati durante il periodo di Dottorato attraverso una sorgente mista di neutroni termici e veloci prodotti presso il "Frascati Neutron Generator" (FNG) del centro ricerche ENEA di Frascati. Il meccanismo di generazione dei neutroni è basato sulla reazione D-T (deuterio-trizio) descritta nel precedente paragrafo 2.1.5 (Eq.(2.6)); i neutroni prodotti, di energia pari a 14.1÷14.8 MeV, sono parzialmente termalizzati tramite un moderatore di polimetilmetacrilato (PMMA) ed è possibile, in tal modo, eseguire test di irraggiamento disponendo di neutroni sia termici che veloci. La possibilità di accedere a una simile sorgente è risultata di fondamentale importanza non solo per una migliore comprensione dei processi fisici alla base del funzionamento dei detectors basati sul sistema ^{6}LiF – M/SCD-i/SCD-p e del ruolo dei parametri realizzativi nelle prestazioni risultanti, ma anche per analizzare la resistenza alla radiazione dei materiali utilizzati e, soprattutto, per eseguire un'utile caratterizzazione preliminare prima dell'impiego di tali rivelatori in impianti complessi quali, ad esempio, i reattori a fissione e fusione nucleare TRIGA e JET.

5.2.1. Setup sperimentale

Una rappresentazione schematica del "Frascati Neutron Generator" è riportata in Fig.5.5(a). FNG è costituito da un acceleratore lineare elettrostatico che accelera un fascio di deuterio a 260 keV; tale fascio incide su un bersaglio contenente trizio (circa 370 GBq) dando luogo alla reazione di fusione T(d,n)α e alla conseguente produzione di neutroni da

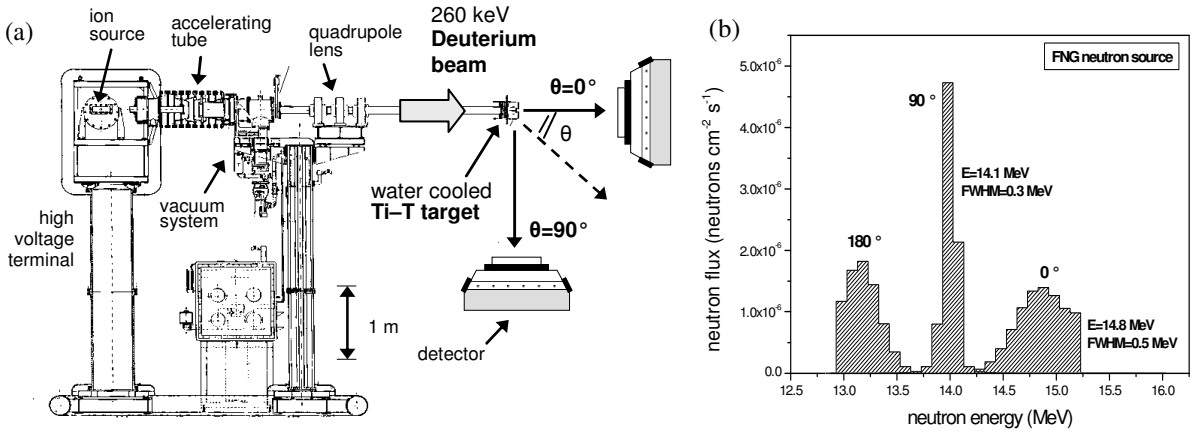


Fig.5.5. (a) Rappresentazione schematica del generatore di neutroni D-T "FNG" e del setup sperimentale per la rivelazione di neutroni veloci a 0 e 90° rispetto alla direzione di propagazione del fascio di deuterio. (b) Dipendenza dall'angolo di emissione dell'energia e dello spread energetico dei neutroni generati [12].

14.8 MeV [11][12]. Lo spettro energetico dei neutroni emessi e lo spread in energia attorno alle energie nominali mostrano una dipendenza non trascurabile dall'angolo di emissione θ rispetto alla direzione di propagazione del fascio di ioni deuterio. La distribuzione in angolo di tali spettri (cfr. Ref.[12]) è riportata nella Fig.5.5(b). L'intensità massima della sorgente è 1×10^{11} n/s e il flusso massimo di neutroni è ottenuto in posizione frontale, in prossimità del target, con un valore tipico di $(1\div5)\times10^{9}$ n·cm^{-2}·s^{-1}.

5.2.2. Spettri PHA

Come detto in precedenza, tutti gli spettri finora mostrati sono stati ottenuti irraggiando i rivelatori presso FNG. In particolare, i detectors sono stati posizionati in una cavità verticale posta al centro del moderatore cilindrico di PMMA (di raggio 10 cm). Per via dello spessore relativamente piccolo del moderatore, solo una frazione dei neutroni incidenti è rallentata e, tramite una simulazione Monte-Carlo del trasporto neutronico, si è dimostrato [1] che solo il ~10 % dei neutroni incidenti termalizzano a energie ‹100 meV. La restante parte è, quindi, di neutroni veloci pressoché monocromatici e di energia pari a 14.1 MeV per θ=90 ° e 14.8 MeV per θ=0 °. Nella seguente Fig.5.6 sono riportati gli spettri PHA ottenuti irraggiando nelle due configurazioni mostrate in Fig.5.5(a) (θ=0 e 90°) un rivelatore M/SCD-i/SCD-p con $D\approx110$ μm. Non essendo presente alcuno strato di materiale convertitore non si osservano i picchi associati ai neutroni termici, mentre sono ben distinti dal continuo a più bassa energia i picchi relativi alle reazioni $^{12}C(n,\alpha_0)^{9}Be$. Tali picchi registrati a 90 (Fig.5.6(a)) e 0 ° (Fig.5.6(b)) rispettano perfettamente quanto previsto dalle simulazioni dell'emissione neutronica (Fig.5.5(b)) sia per quanto riguarda l'energia media $E_{\alpha+Be}$=14.1(14.8)-5.7 MeV, pari a 8.4 e 9.7 MeV, rispettivamente, che per quanto

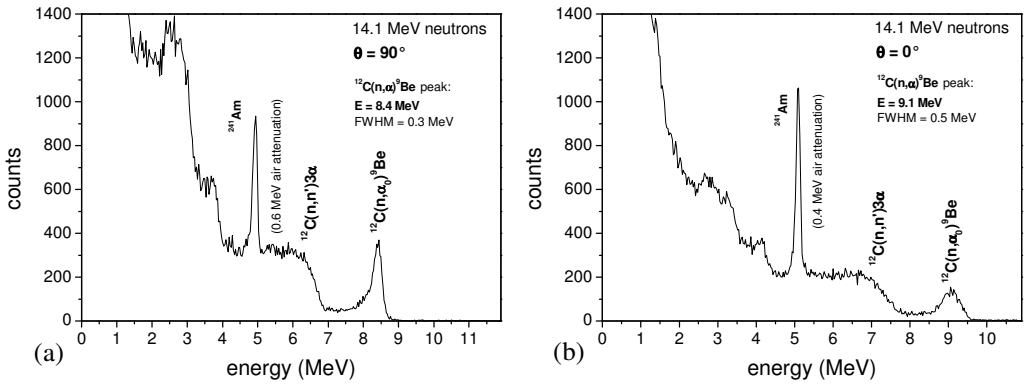


Fig.5.6. Spettri PHA ottenuti irraggiando con i neutroni veloci emessi da FNG un rivelatore M/SCD-i/SCD-p, con strato intrinseco spesso 110μm, posizionato a 90 ° (a) e a 0 ° (b) rispetto alla direzione di propagazione del fascio di ^{2}H accelerati.

concerne la FWHM, 0.3 MeV a 90 ° e 0.5 MeV a 0°. Relativamente alla rivelazione dei neutroni termici, già ampiamente discussa nel precedente paragrafo 5.1.3, in Fig.5.7(a) è riportato uno spettro ottenuto irraggiando un rivelatore basato sul sistema ^{6}LiF – M/SCD-i/SCD-p (*c*=2 μm e *D*=22 μm) con i neutroni parzialmente moderati di FNG. Ovviamente, in questo caso, sia i neutroni lenti che quelli veloci (inset) sono rivelati e si notano distintamente i picchi relativi ai prodotti delle reazioni ^{6}Li(n,α)T e ^{12}C(n,α)^{9}Be.

La linearità della risposta del detector è stata studiata in funzione dell'intensità del flusso di neutroni termici incidenti variando la corrente del fascio di ioni deuterio di FNG. Il count-rate del rivelatore in diamante è stato acquisito usando un'energia-soglia pari a circa 1 MeV e confrontato con quello di una camera a fissione. I risultati sono mostrati in Fig.5.7(b) e si può chiaramente osservare un'ottima linearità con un coefficiente di correlazione lineare pari a 0.9999.

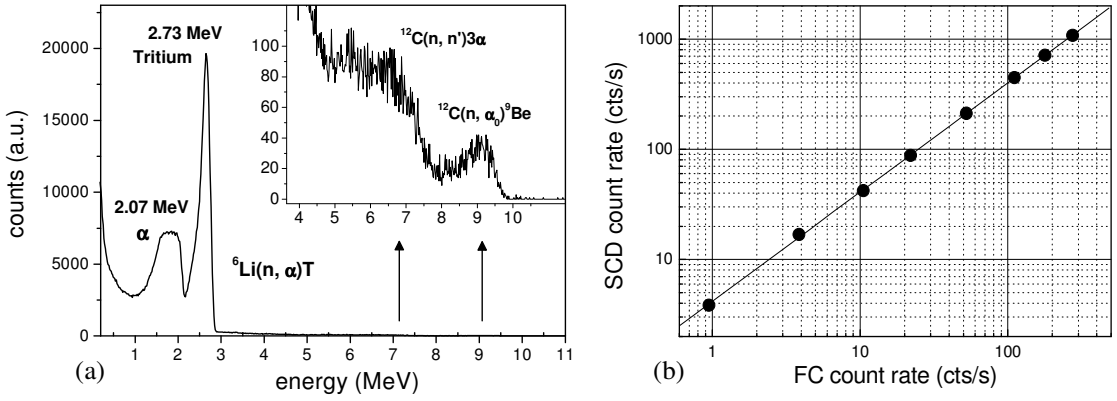


Fig.5.7. (a) Spettro PHA acquisito sottoponendo a un irraggiamento con i neutroni parzialmente termalizzati di FNG un detector ^{6}LiF – M/SCD-i/SCD-p con strato di diamante intrinseco e layer convertitore di spessore pari, rispettivamente, a 22 e 2 μm. (b) Linearità della risposta in funzione dell'intensità del flusso dei neutroni termici misurata in termini di confronto tra il count rate del rivelatore e quello della fission chamber.

5.2.3. Test di "radiation hardness"

Una delle motivazioni fondamentali alla base del crescente interesse verso il diamante quale materiale con cui realizzare dispositivi elettronici e rivelatori di particelle e fotoni adatti a operare in ambienti ostili e in condizioni operative critiche, come ad esempio nei reattori a fissione e a fusione nucleare di nuova generazione, è la sua eccellente resistenza alla radiazione. Vari studi sono stati già compiuti sulla "radiation hardness" di diamanti naturali e sintetici [13-18], tuttavia, per quanto riguarda questi ultimi, si tratta per lo più di rivelatori in diamante CVD [14,15][17] o HPHT [18].

Il concetto di resistenza alla radiazione è di per sé vago, senza precisi riferimenti al particolare tipo di particelle rivelate, alla loro energia e alla dose assorbita dai detectors esaminati. Nel campo della rivelazione di neutroni veloci (E_n=14.1÷14.8 MeV) essa viene solitamente definita come il flusso oltre il quale si registra una significativa degradazione delle proprietà spettroscopiche del rivelatore. I dati pubblicati in letteratura prevedono una "radiation hardness" fino a flussi di neutroni da 14 MeV dell'ordine di 3×10^{16} n/cm^2 per detectors in diamante naturale [16] e di 5.5×10^{13} n/cm^2 per rivelatori in diamante HPHT [18]. La resistenza alla radiazione dei rivelatori di particelle M/SCD-i/SCD-p realizzati durante il periodo di Dottorato, basati su film di diamante monocristallino CVD, è stata studiata in dettaglio attraverso irraggiamenti sequenziali con i neutroni veloci da 14.8 MeV prodotti da FNG, fino al raggiungimento di una fluenza totale pari a 2×10^{14} n/cm^2. Tale valore è circa un ordine di grandezza maggiore del flusso-limite di neutroni per i rivelatori convenzionali in Si [19,20]. Entrando nello specifico (per tutti i dettagli cfr. Ref.[21]), un detector con film SCD-i di spessore pari a 25 μm è stato posto lungo la direzione di propagazione del fascio dei ^{2}H accelerati (θ=0°), in posizione molto vicina al target di trizio e con un flusso di neutroni dell'ordine di $(1\div5)\times10^9$ n·cm^{-2}·s^{-1}. Il flusso totale è stato raggiunto tramite 7 sessioni di irraggiamento, al termine di ciascuna delle quali sono stati acquisiti uno spettro PHA con particelle α emesse da una sorgente mista ^{239}Pu^{241}Am^{244}Cm e uno irraggiando il rivelatore con i neutroni da 14.1 MeV. Per l'intera durata del test il dispositivo è stato mantenuto a temperatura ambiente, senza alcun annealing tra una sessione e l'altra. Gli spettri PHA così ottenuti, confrontati con quelli a zero-dose, sono riportati nelle seguenti Figg.5.8(a)(b). Come si può chiaramente osservare, non si ha alcun segno di degradazione delle prestazioni spettroscopiche ma, al contrario, a seguito della prima dose di neutroni si ha un evidente miglioramento della risoluzione spettrale: dallo 0.9÷1.1 allo 0.4÷0.5 %, relativamente ai picchi registrati con le particelle α (Fig.5.8(c)), e

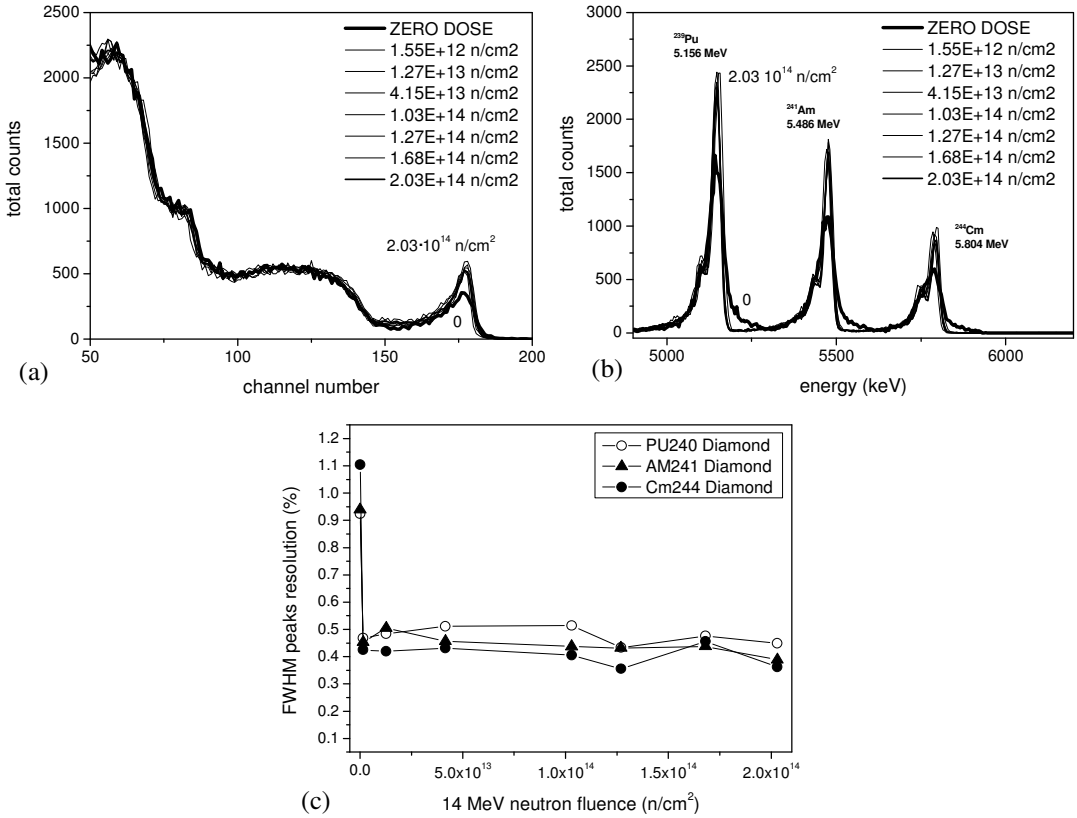


Fig.5.8. Test di "radiation hardness" eseguito irraggiando con neutroni da 14.8 MeV un tipico rivelatore M/SCD-i/SCD-p (D=25 μm) con cicli di irraggiamento sequenziali dell'ordine di 10^{13} neutroni/cm^2, fino al raggiungimento di un flusso totale pari a 2.03×10^{14} n/cm^2: spettri PHA ottenuti, al termine di ogni ciclo di irraggiamento, (a) con neutroni da 14.1 MeV e (b) con una sorgente tripla ^{239}Pu^{241}Am^{244}Cm di particelle α. (c) Relativamente a questi ultimi, sono anche riportati gli andamenti della risoluzione spettrale al variare del flusso totale di neutroni per i vari cicli di irraggiamento eseguiti.

FWHM da 0.67 a 0.34 MeV per quanto riguarda il picco a 8.4 MeV dei neutroni da 14.1 MeV. Tale risoluzione, assieme a un'efficienza costantemente pari al 100 %, si mantiene stabilmente invariata fino all'ultimo ciclo di irraggiamento confermando l'eccezionale resistenza alla radiazione dei rivelatori realizzati e la possibilità di un loro impiego in ambienti ostili in regime di alti flussi di neutroni. Da recenti misure, infine, è emerso che una degradazione significativa dell'efficienza di rivelazione (ridotta del 50 % circa) si registra per flussi di neutroni veloci attorno a 2×10^{16} n·cm^{-2}, un valore molto simile a quello stimato per i rivelatori in diamante naturale.

5.3. Rivelazione di neutroni presso i reattori nucleari TRIGA e JET

Una significativa conferma dell'ottimo livello raggiunto nella produzione di detectors stabili e resistenti alla radiazione, ovvero della potenzialità dei rivelatori prodotti di essere efficacemente impiegati per la diagnostica neutronica anche in impianti nucleari di grandi

dimensioni e in presenza di alti flussi di radiazione è stata ottenuta grazie ai test condotti presso il reattore di ricerca a fissione nucleare TRIGA RC-1 (Dipartimento Fusione e Presidio Nucleare ENEA, Casaccia) [22,23] e il reattore a fusione nucleare a confinamento magnetico JET ("Joint European Torus", Culham (UK)) [24,25]. In quest'ultimo paragrafo saranno esaminati in termini qualitativi gli importanti risultati sperimentali ottenuti, senza entrare nello specifico di descrizioni approfondite degli apparati utilizzati o di valutazioni quantitative sui dati acquisiti. Per quanto riguarda i test al reattore TRIGA, si è trattato di un insieme di misure eseguite, in tempi relativamente brevi, in condizioni critiche di alti flussi di neutroni e raggi-γ, mentre nel caso del JET è stato condotto un test a lungo termine con uno dei rivelatori installati fatto operare continuativamente per un intero anno senza che si sia mai osservata alcuna degradazione delle prestazioni, dimostrando così un'elevatissima riproducibilità della risposta e un'eccellente stabilità.

5.3.1. Test dei rivelatori al reattore a fissione nucleare "TRIGA"

Il reattore nucleare di ricerca TRIGA Mark II, denominato RC-1, ossia "Reattore Casaccia 1", è stato costruito agli inizi degli anni '60 dalla General Atomics, con una potenza originale di 100 kW, aumentata a 1 MW nel 1966. Si tratta di un reattore del tipo a piscina con il nocciolo contenuto in un recipiente di alluminio e collocato all'interno di un cilindro riflettore di grafite, contornato da schermi di piombo. Il diametro del nocciolo è 56.5 cm e la sua altezza è 72 cm; l'altezza complessiva del contenitore è circa 7 m, pertanto il nocciolo è schermato da circa 6 metri di acqua. Il rivelatore testato, un tipico detector ^{6}LiF - M/SCD-i/SCD-p, è stato connesso a un cavo lungo 10 m e posizionato circa 80 cm al di sopra del "midplane" del nocciolo, dove il flusso di neutroni, alla massima potenza del reattore (1 MW), è pari a ~2.2×10^{9} neutroni/cm^{2}s. Per quanto riguarda la catena elettronica di elaborazione dei segnali, si tratta del tipico setup con un preamplificatore di carica Ortec 142A, uno "shaping amplifier" (1 μs di shaping time) e un "multichannel scaler" (MCS) e un "multichannel analyzer" (MCA) per l'acquisizione delle tracce temporali e degli spettri PHA, rispettivamente. Tutto ciò è rappresentato nella seguente Fig.5.9, dove sono anche mostrati gli spettri PHA normalizzati acquisiti al variare della potenza del reattore tra 10 kW e 1 MW. Il taglio a bassa energia è dovuto a una soglia di discriminazione impostata per ridurre il contributo del rumore e il tempo morto dell'ADC. Alla potenza di 10 kW i due picchi relativi ai prodotti della reazione ^{6}Li(n,α)T (E_α= 2.06 MeV, E_T=2.73 MeV) sono ben visibili e chiaramente risolti, nonostante il cavo lungo 10 metri tra il detector e il

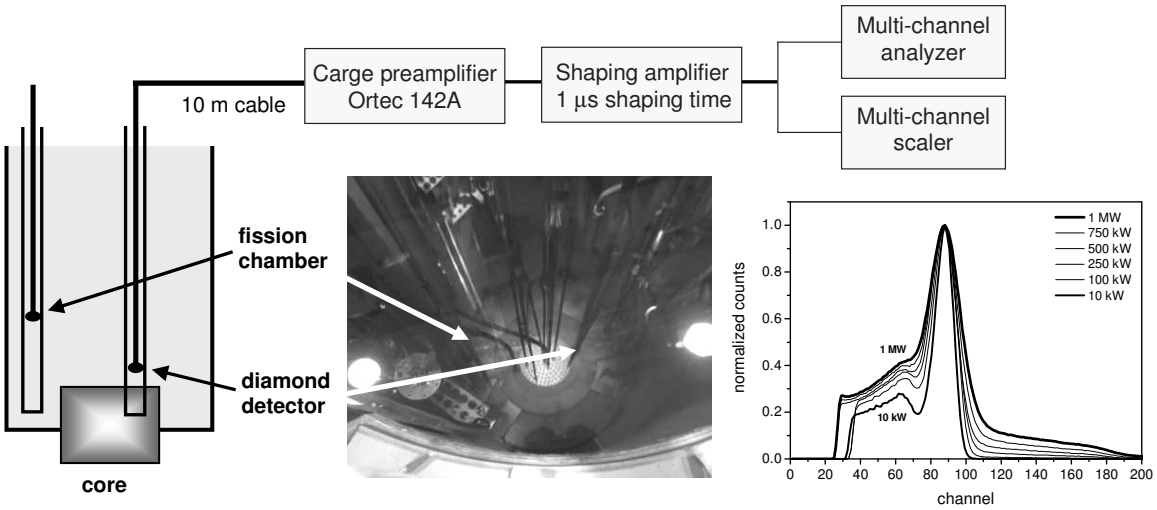


Fig.5.9. Test di un rivelatore ^{6}LiF – M/SCD-i/SCD-p presso il reattore nucleare TRIGA. Sono riportate una foto della vasca e del "core" del reattore, la rappresentazione schematica del setup sperimentale per l'irraggiamento del detector e gli spettri PHA normalizzati ottenuti variando la potenza del reattore tra 10 kW e 1 MW.

preamplificatore di carica. Per potenze maggiori di 250 kW e count-rates superiori a 50000 conteggi/s si può chiaramente osservare un progressivo allargamento di tali picchi, con un numero crescente di conteggi distribuiti in una coda a più alte energie. Un tale fenomeno è determinato dal cosiddetto effetto di "pile-up" ed è ben visibile considerando la traccia temporale del count-rate del segnale misurato mostrata in Fig.5.10(a), dove sono riportati anche gli andamenti del segnale di output della fission chamber di riferimento e quello direttamente acquisito dal rivelatore in diamante. La linea continua più scura, che segue perfettamente la traccia della FC, come si può notare osservando anche lo zoom riportato nell'inset, non è altro che l'andamento del count-rate del detector in esame corretto per il pile-up. Il minor numero di conteggi della FC è dovuto al fatto che, per la sua eccessiva sensibilità, la camera a fissione è stata posizionata in una posizione differente rispetto a quella del rivelatore in diamante, più lontano dal nocciolo, e sottoposta quindi a un flusso di neutroni più basso. Alla massima potenza il count-rate del diamante è pari a 150×10^{3} cps e, noto il flusso totale (2.2×10^{9} neutroni/cm^{2}s), si ricava una sensibilità del dispositivo pari a 6.8×10^{-5} conteggi·cm^{2}/neutrone. Dagli andamenti riportati in Fig.5.10(a), inoltre, è possibile determinare le curve di correlazione SCD-FC sia prima che dopo la correzione per gli effetti di pile-up (Fig.5.10(b)). Il legame tra i count-rates è perfettamente lineare, dimostrando così la possibilità di utilizzare con successo in reattori a fissione nucleare i rivelatori prodotti, almeno fino a count-rates dell'ordine di 150×10^{3} cps.

Per quanto riguarda, infine, la correzione del pile-up, essa è stata ottenuta elaborando i dati sperimentali nel quadro della ben nota teoria dei sistemi paralizzabili [26]: una buona

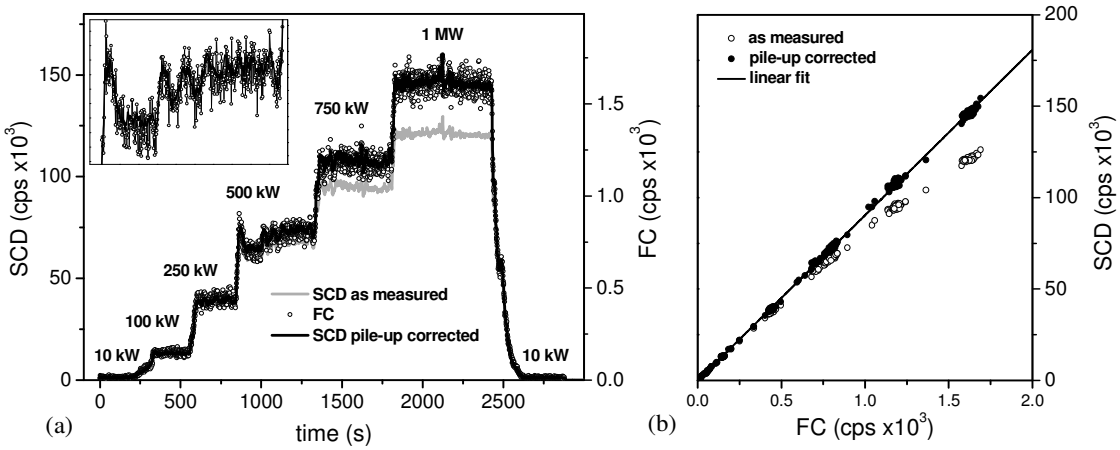


Fig.5.10. (a) Confronto fra le tracce temporali (spettri MCS) acquisite, durante il tempo totale di irraggiamento e variando la potenza del reattore tra 10 kW e 1 MW, dalla fission chamber (pallini vuoti) e dal rivelatore in diamante. Per quest'ultimo sono riportati sia l'andamento direttamente misurato (linea grigia) che quello corretto per il pile-up (linea nera). (b) Count-rate del detector esaminato (come - misurato (pallini vuoti) e corretto per il pile-up (pallini pieni)) in funzione della risposta della fission chamber. La linea continua è il best fit lineare dei dati sperimentali.

approssimazione del comportamento elettrico dell'ADC utilizzato per eseguire le misure descritte. In particolare [23], detto *n* il vero numero di neutroni rivelati dal detector in diamante per unità di tempo, di questi solo *m* sono correttamente misurati dall'elettronica di acquisizione, mentre la restante parte sarà affetta da pile-up. La relazione tra n ed m, nel caso suddetto di sistemi paralizzabili, è data da

$$m = n \cdot e^{-n\tau} \tag{5.5}$$

dove il tempo di risoluzione del pile-up τ non è altro che la minima separazione temporale richiesta dall'elettronica per la rivelazione di due eventi adiacenti. Qualora risulti $n \cdot \tau \ll 1$ è possibile approssimare l'Eq.(5.5) al primo ordine ed esplicitare quindi la dipendenza del vero numero di conteggi per unità di tempo *n* da quello misurato *m*:

$$n = \frac{1 - \sqrt{1 - 4m\tau}}{2\tau} \tag{5.6}$$

Gli andamenti corretti per il pile-up, mostrati nella precedente Fig.5.10, sono stati ottenuti applicando la (5.6) ai dati sperimentali e assumendo τ pari alla FWHM degli impulsi osservati in uscita dallo "shaping amplifier" (~1.36 μs).

5.3.2. Diagnostica dei neutroni presso il reattore a fusione nucleare JET

La rivelazione di neutroni è una delle più importanti diagnostiche dei processi di fusione: il flusso totale e l'evoluzione temporale dell'emissione neutronica così come l'energia dei neutroni prodotti forniscono, infatti, informazioni fondamentali sui parametri

alla base dei fenomeni che si sviluppano all'interno del plasma di fusione. Una delle maggiori difficoltà per monitorare in modo affidabile le radiazioni emesse da tali processi consiste principalmente nella scarsa resistenza alla radiazione dei rivelatori convenzionali, soprattutto agli alti livelli di flussi di neutroni e raggi-γ attesi per i futuri impianti di fusione nucleare attualmente in costruzione (per primo ITER, International Thermonuclear Experimental Reactor). La possibilità di poter utilizzare in ambienti così ostili i rivelatori (^{6}LiF–)M/SCD-i/SCD-p oggetto di questo lavoro di tesi è stata verificata con eccellenti risultati tramite un test a lungo termine, in condizione operative di funzionamento standard, eseguito presso il reattore di fusione a confinamento magnetico JET (Joint European Torus, Culham Science Centre (UK)). Un tipico detector, con un film di convertitore ^{6}LiF, posizionato a una distanza di 4 m circa dal centro del plasma e connesso al sistema di acquisizione CODAS del JET, è stato continuativamente sottoposto a una polarizzazione pari a 3 V/μm ed esposto alle radiazioni emesse dal JET per l'intera durata della campagna sperimentale Aprile 2006/Aprile 2007 [25]. Per quanto riguarda la catena di acquisizione, il preamplificatore di carica è stato montato assieme al rivelatore in una scatola metallica, mentre lo shaping amplifier e il discriminatore sono localizzati al di fuori della torus hall, presso la "diagnostic area", e connessi al detector tramite un cavo coassiale da 50 Ω lungo circa 100 m. Sono state impostate, inoltre, due soglie: una per la rivelazione del segnale totale e l'altra, a energia più alta, per acquisire principalmente i conteggi dovuti ai neutroni da 14 MeV e ai prodotti della conseguente reazione ^{12}C(n,α)^{9}Be. Una rappresentazione illustrativa del JET, con un'indicazione approssimativa della posizione del rivelatore esaminato, è proposta nella Fig.5.11(a). La Fig.5.11(b), invece, riporta un esempio della risposta temporale dell'SCD relativamente alle due soglie suddette ("total" e 14 MeV),

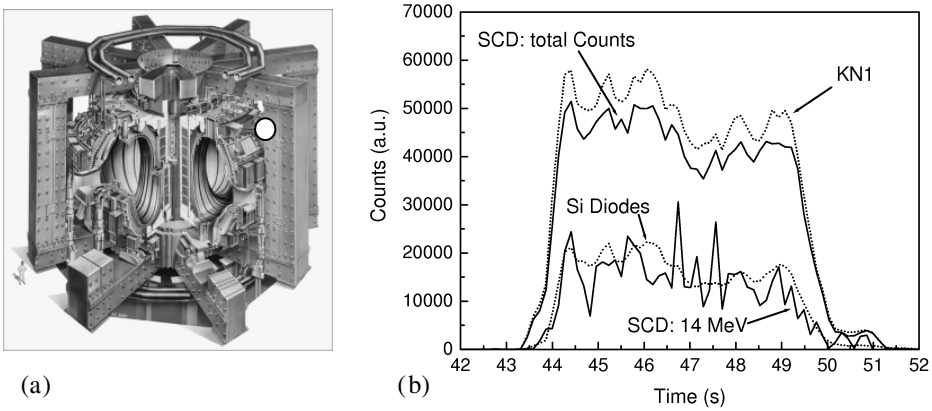


Fig.5.11. (a) Rappresentazione della torus hall del Joint European Torus (JET) e indicazione approssimativa della posizione del rivelatore testato (pallino bianco). (b) Andamenti al variare del tempo dell'emissione totale e dei neutroni da 14 MeV misurata da un rivelatore M/SCD-i/SCD-p e confronto con le acquisizioni della diagnostica KN1 e di un diodo in silicio.

entrambe confrontate con le analoghe quantità misurate dalla diagnostica ufficiale KN1, utilizzata dal JET per quantificare la "total neutron yield" prodotta durante ogni singolo evento [27], e da un diodo commerciale in silicio. Tali risultati hanno dimostrato, per la prima volta, come sia possibile discriminare, dal flusso totale, la porzione di neutroni da 14 MeV prodotta dal "burn-up" del trizio, utilizzando un singolo e compatto rivelatore a stato solido con un layer di materiale convertitore per la rivelazione simultanea di entrambi i contributi e della loro evoluzione temporale.

Per verificare la linearità e la stabilità del dispositivo, il numero totale di conteggi misurati dal detector in diamante per ciascuno dei 500 impulsi del JET registrati durante la campagna sperimentale 2006/2007 è stato correlato alla corrispondente "neutron yield" misurata dalla diagnostica KN1. L'andamento che ne risulta (Fig.5.12) mostra un'ottima linearità, con un coefficiente di correlazione lineare pari a 0.99957: una conferma dell'eccellente affidabilità e stabilità dei rivelatori realizzati risultante, in questo caso, dalla loro applicazione presso un grande impianto di fusione nucleare.

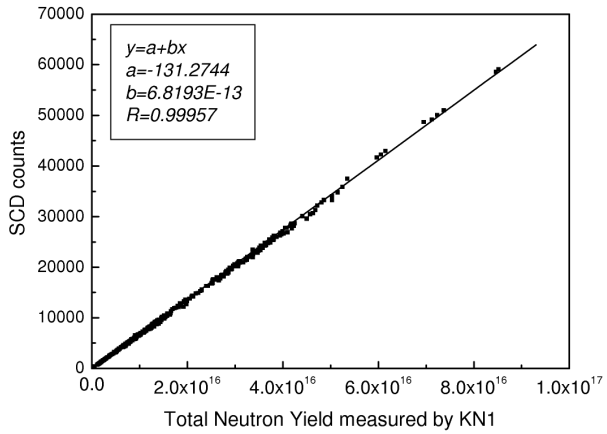


Fig.5.12. Conteggi del rivelatore in diamante vs "neutron yield" misurata dalla diagnostica KN1 del JET per ciascuno dei 500 impulsi della campagna sperimentale 2006/2007.

Un'ulteriore, eclatante conferma di una tale affidabilità dei detectors in diamante CVD è stata ottenuta, presso il JET, nel corso del 2006, in occasione dell'individuazione, grazie a due rivelatori installati, di un malfunzionamento della diagnostica ufficiale KN1. Solo a seguito di questa "scoperta" il JET ha proceduto alla correzione e alla ripubblicazione nei suoi data-base dei dati relativi agli impulsi erroneamente diagnosticati. Dal punto di vista sperimentale tale situazione ha dato luogo a una deviazione dalla linearità di diversi punti, corrispondenti, ognuno, a un ben preciso impulso del JET, della correlazione tra i conteggi dei rivelatori in diamante e la "neutron yield" misurata dalla rete di camere a fissione KN1.

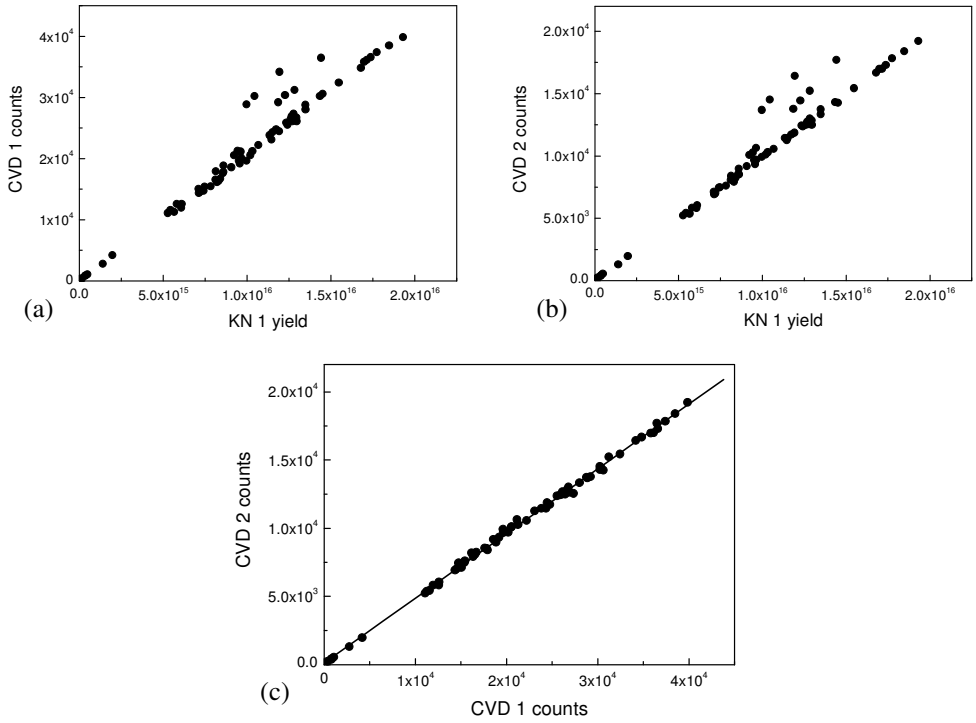


Fig.5.13. Malfunzionamento del sistema di camere a fissione della diagnostica ufficiale KN1 del JET individuato da due rivelatori in diamante durante la campagna sperimentale del 2006.

Come riportato nelle Figg.5.13(a)(b), tale deviazione è stata osservata in modo pressoché identico in entrambi i rivelatori installati. Quest'esatta corrispondenza tra i punti "anomali" registrati da due distinti rivelatori installati al JET e, ancor più, la perfetta correlazione lineare tra i loro conteggi, mostrata in Fig.5.13(c), ha portato a escludere la possibile attribuzione delle anomalie osservate ai detectors in diamante e ad ascriverle, invece, come confermato, ma solo in seguito, dal JET, alla diagnostica KN1.

Bibliografia

[1] M. Marinelli, E. Milani, G. Prestopino, M. Scoccia, A. Tucciarone, G. Verona-Rinati, M. Angelone, M. Pillon, D. Lattanzi, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 143509 (2006);

[2] S. Almaviva, M. Marinelli, E. Milani, G. Prestopino, A. Tucciarone, C. Verona, G. Verona-Rinati, M. Angelone, D. Lattanzi, M. Pillon, R.M. Montereali, M.A. Vincenti, *J. Appl. Phys.* **103**, 054501 (2008);

[3] V.D. Kovalchuk, V.I. Trotsik, V.D. Kovalchuk, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **351** (1994) 590-591;

[4] M. Pillon, M. Angelone, A.V. Krasilnikov, *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. B* **101** (1995) 473;

[5] G.J. Schmid, J.A. Koch, R.A. Lerche, M.J. Moran, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **527**, 554 (2004);

[6] G.F. Knoll, "Slow Neutron Detection Methods", chap.**14** in *Radiation detection and measurement*, 2nd ed. New York: John Wiley & Sons (1989);

[7] JANIS-1.2, *Java-based nuclear data display program*, NEA OECD, 2004;

[8] G. Verona-Rinati, "Neutron Detectors", chap. **11** in *CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors*, Ricardo S. Sussmann (2008) John Wiley & Sons, Ltd;

[9] J.F. Ziegler, "*Ion Implantation - Science and Technology*", Ion Implant Press (2006);

[10] R.C. Haight, S.M. Grimes, R.G. Johnson and H.H. Barschall, *Nucl. Sci. Eng.* **87**, 41-47 (1984);

[11] M. Martone, M. Angelone, M. Pillon, *Journ. Nucl. Mater.* **212-215** (1994) 1662-1664;

[12] M. Angelone, M. Pillon, P. Batistoni, M. Martini, M. Martone, V. Rado, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, No. 6, June 1996;

[13] V.N. Amosov, A.A. Ivanov, Yu.A. Kaschuck, A.V. Krasilnikov, *Proc. of IEEE Nuclear Science Symposium & Medical Imaging Conference* **1**, pp. 492-493 (1997);

[14] L. Allers, A.S. Howard, J.F. Hassard, A. Mainwood, *Diam. and Rel. Mat.* **6** (2-4), pp. 353-355 (1997);

[15] A. Oh, M. Moll, A. Wagner, W. Zeuner, *Diam. Rel. Mat.* **9** (11) 1897-1903 (2000);

[16] A. Alekseyev, V. Amosov, Yu. Kaschuck, A. Krasilnikov, D. Portnov, S. Tugarinov, *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. A* **476** (1-2), pp. 516-521 (2002);

[17] M. Angelone, M. Pillon, A. Balducci, M. Marinelli, E. Milani, M.E. Morgada, A. Tucciarone, G. Pucella, G. Verona-Rinati, K. Ochiai and T. Nishitani, *Radiation Rev. of Sci. Instrum.* **77** (2006) 023505;

[18] T., Tanaka, J.H. Kaneko, Y. Kasugai, M. Katagiri, H. Takeuchi, T. Nishitani, T. Iida, *Diam. and Rel. Mat.* **14** (11-12), pp. 2031-2034 (2005);

[19] E. Fretwurst, H. Herdan, G. Lindström, U. Pein, M. Rollwagen, H. Schatz, P. Thomsen and R. Wunstorf, *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. A* **288** (1990);

[20] Mara Bruzzi, *IEEE Trans. on Nuc. Sci.*, Vol. **4**8, No. 4, August 2001;

[21] M. Pillon, M. Angelone, S. Almaviva, M. Marinelli, E. Milani, G. Prestopino, A. Tucciarone, C. Verona, G. Verona-Rinati, *J. Appl. Phys.* **104**, 054513 (2008);

[22] S. Almaviva, M. Marinelli, E. Milani, G. Prestopino, A. Tucciarone, C. Verona, G. Verona-Rinati, M. Angelone, D. Lattanzi, M. Pillon, R. Rosa, *phys. stat. sol. (a)* **204**, No. 9, 2991– 2996 (2007);

[23] M. Marinelli, E. Milani, G. Prestopino, A. Tucciarone, C. Verona, G. Verona-Rinati, M. Angelone, D. Lattanzi, M. Pillon, R. Rosa, E. Santoro, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 183509 (2007);

[24] M. Angelone, D. Lattanzi, M. Pillon, M. Marinelli, E. Milani, A. Tucciarone, G. Verona-Rinati, S. Popovichev, R.M. Montereali, M.A. Vincenti, A. Murari, *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. A* **595**, n 3, p 616-22, 11 Oct. 2008;

[25] M. Pillon, M. Angelone, D. Lattanzi, M. Marinelli, E. Milani, A. Tucciarone, G. Verona-Rinati, S. Popovichev, R.M. Montereali, M.A. Vincenti, A. Murari, *Fusion Engineering and Design*, v **82**, n 5-14, p 1174-8, Oct. 2007;

[26] G.F. Knoll, *Radiation Detection and Measurement*, John Wiley & Sons, New York (2000);

[27] M.T. Swinhoe, O.N. Jarvis, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **221** (1984) 460.

Conclusioni

Questo lavoro di tesi e l'intero Dottorato di Ricerca di cui essa è frutto sono stati dedicati interamente al diamante monocristallino CVD, alla sua sintesi, al suo studio, alla realizzazione e alla caratterizzazione di rivelatori di particelle cariche e neutroni basati sul sistema multilayer (^{6}LiF-)M/SCD-i/SCD-p. Tutto ciò ben si inserisce nel quadro generale della ricerca di soluzioni innovative per l'introduzione dei microsistemi in nuovi settori applicativi nei quali le tecnologie tradizionali basate sul silicio si mostrano decisamente inadeguate al funzionamento in ambienti ostili. In particolare, entrando nello specifico dei temi oggetto del lavoro svolto, per le applicazioni di diagnostica neutronica nei reattori a fissione e a fusione nucleare, così come per la dosimetria in campo radioterapico, sono necessarie qualità di resistenza alla radiazione, stabilità, affidabilità e riproducibilità della risposta difficilmente ottenibili con i sensori convenzionali disponibili attualmente in commercio ed è per questo che la ricerca, a livello mondiale, si è indirizzata verso il diamante, il materiale più adatto, grazie alle sue eccellenti proprietà chimico-fisiche ed elettroniche, alla realizzazione di rivelatori operanti con alte prestazioni anche in condizioni operative critiche (in presenza di alti flussi di radiazione particellare e fotonica, alte temperature, stress meccanici e termici, agenti corrosivi, etc.). Il lavoro svolto nel corso degli anni da ricercatori e dottorandi presso i Laboratori del Dipartimento di Ingegneria Meccanica dell'Università degli Studi di Roma "Tor Vergata" ha portato all'ottimizzazione del processo di sintesi per i film di diamante policristallino sia intrinseci che drogati con boro, ovvero alla costruzione dei due apparati di deposizione MW-PECVD utilizzati per la crescita dei film a singolo cristallo utilizzati nel corso di questo lavoro di tesi, che si è collocata come continuazione naturale delle precedenti. L'eccellente livello dei risultati ottenuti dal gruppo di ricerca durante il periodo Dottorato non sarebbe stato possibile senza una costante, incessante e faticosa attività pratica di sintesi dei materiali, di ottimizzazione dei parametri di crescita e di analisi dei processi di deposizione tramite tecniche di monitoraggio in tempo reale. La qualità e le proprietà del diamante cresciuto sono state analizzate attraverso una molteplicità di tecniche di caratterizzazione di tipo diffrattometrico (spettri di diffrazione di Bragg), spettroscopico (spettroscopia Raman),

morfologico (microfotografia SEM), elettrico (curve resistenza vs temperatura per i film drogati con boro) e tramite catodo- e fotoluminescenza. In particolare, è stato svolto uno studio approfondito dei difetti poco profondi ("shallow traps") presenti nei film di diamante intrinseco analizzando i fenomeni di trapping-detrapping dei portatori di carica tramite lo studio, al variare della temperatura, della risposta temporale di un tipico rivelatore con contatti interdigitati sottoposto a irraggiamento con radiazione UV impulsata. Grazie al semplice modello teorico elaborato, per le trappole "shallow" coinvolte in tali processi è stata stimata un'energia di attivazione attorno a 0.39 eV. La combinazione dei film di SCD borati e intrinseci, unitamente alla possibilità di realizzare giunzioni Schottky sul diamante intrinseco con banali contatti circolari in alluminio, ha consentito, ricorrendo a semplici strutture multilayer M/SCD-i/SCD-p, di ottenere con altissimi livelli di riproducibilità dispositivi di eccellente qualità, utilizzabili efficacemente sia in ambito puramente elettrico (come diodi Schottky rettificanti) che rivelatoristico, come detectors di fotoni (UV, VUV, raggi X, gamma), particelle cariche e neutroni. La caratterizzazione di tali dispositivi, accanto alla loro realizzazione seriale, ha costituito parte integrante di questo lavoro di tesi ed è stata condotta approfonditamente al fine di indagare le proprietà, in particolare, spettroscopiche dei rivelatori prodotti. L'analisi spettroscopica è stata svolta attraverso irraggiamento con particelle α da 5.5 MeV prodotte da una sorgente ^{241}Am e si è rivelata uno strumento fondamentale per analizzare la riproducibilità, la stabilità, l'efficienza e il potere risolutivo dei rivelatori anche, e soprattutto, per la rivelazione di particelle di più alta energia e, in particolare, di neutroni termici e veloci. Tale caratterizzazione, inoltre, grazie allo sviluppo di opportuni modelli elaborati per la comprensione dei meccanismi di funzionamento del sistema M/SCD-i/SCD-p e per l'interpretazione dei dati sperimentali, ha consentito anche di ricavare interessanti informazioni sui parametri qualitativi del materiale sintetizzato e sulla distribuzione lungo la coordinata di spessore dell'SCD-i dell'efficienza di raccolta di carica. Le applicazioni rivelatoristiche nell'ambito della diagnostica di neutroni termici e veloci hanno confermato l'eccellente qualità a livello mondiale dei dispositivi realizzati. Accanto agli ottimi risultati ottenuti in fase di caratterizzazione preliminare presso il generatore di neutroni FNG e in sede di test presso il reattore a fissione nucleare TRIGA, questo livello di eccellenza è stato dimostrato in campo internazionale dall'installazione di alcuni detectors presso il JET, con prestazioni del tutto comparabili, se non superiori, a quelle della diagnostica ufficiale. Più in particolare, oltre che procedere a un'approfondita

analisi dei meccanismi d'interazione neutrone-materia e di quelli alla base del funzionamento dei dispositivi realizzati, i rivelatori sono stati progettati e "dimensionati" sfruttando i risultati, in ottimo accordo con i dati sperimentali, di due simulazioni Monte-Carlo elaborate dal gruppo di ricerca per la rivelazione sia dei neutroni veloci che di quelli lenti. Grazie alla pre-caratterizzazione presso FNG, inoltre, indispensabile per testare i detectors prima di successive installazioni in impianti nucleari di grandi dimensioni, è stato possibile studiare la resistenza alla radiazione di tali rivelatori e si è visto che fino a flussi di neutroni veloci da 14.8 MeV pari a 2×10^{14} n/cm^2 non si registra alcun segno di degradazione delle proprietà spettroscopiche.

Concludendo, un sincero ringraziamento va al Prof. Aldo Tucciarone, coordinatore di questo corso di Dottorato di Ricerca in "Ingegneria dei Microsistemi", e un ringraziamento particolare al Prof. Enrico Milani, al Prof. Marco Marinelli e al Dott. Gianluca Verona Rinati per la disponibilità mostrata nei miei confronti, per il costante supporto scientifico, tecnico e umano, per avermi accompagnato in questi anni di Dottorato con sincera cordialità, professionalità, simpatia, competenza e fiducia. Un ulteriore ringraziamento va anche ai miei due cari colleghi, Claudio Verona e Salvatore Almaviva, e alla Dott.ssa Isabella Ciancaglioni, per i preziosi consigli, per i continui stimoli reciproci all'impegno e alla fatica quotidiana, per aver contribuito a rendere l'ambiente di lavoro vivace e stimolante. Un sincero grazie, infine, al Dott. Maurizio Angelone e all'Ing. Mario Pillon del centro ENEA di Frascati per la preziosa collaborazione riguardante le misure con neutroni, per la stima mostrata nei miei confronti e per avermi dato la possibilità, grazie alle trasferte al JET, di interfacciarmi personalmente con un prestigioso ambiente di ricerca internazionale. Un ringraziamento anche al Prof. Renato Potenza e alla Prof.ssa Cristina Tuvè per la cortese ospitalità durante le trasferte ai laboratori INFN LNS di Catania e per la preziosa collaborazione nell'ambito delle misure con ioni di alta energia.