

Fotoluminescenza e fotonica: dalle sorgenti di luce miniaturizzate ai rivelatori di radiazione

La fotonica è il campo della scienza e tecnologia che abbraccia la generazione, la rivelazione nonché la gestione della luce mediante confinamento, manipolazione ed amplificazione. I fenomeni di luminescenza sono ampiamente utilizzati in sorgenti di luce e rivelatori di radiazione a stato solido basati su difetti puntiformi in materiali isolanti. Tra questi, i centri di colore aggregati F_2 ed F_3^+ , indotti nel fluoruro di litio (LiF) tramite radiazioni ionizzanti di varia natura e laser attivi nell'intervallo spettrale del visibile, sono stati studiati ed utilizzati con successo al Centro Ricerche ENEA Frascati per la realizzazione di sorgenti luminose miniaturizzate prototipali in configurazione di guida d'onda e di microcavità ottiche verticali per l'ottica integrata, nonché come nuovi rivelatori di immagini per raggi-X, basati sulla lettura ottica della fotoluminescenza dei difetti localmente indotti. L'elevatissima risoluzione spaziale intrinseca su un largo campo di vista e la versatilità offerta dall'abilità nella crescita mediante evaporazione termica di film sottili di LiF consentono applicazioni nei settori della nanofotonica, scienza della vita, energia. Recentemente l'uso è stato esteso anche alla diagnostica avanzata di fasci di protoni, con promettenti risultati per imaging e dosimetria tramite fotoluminescenza

DOI 10.12910/EAI2015-093

■ R.M. Montereali, F. Bonfigli, E. Nichelatti, M. Piccinini, M.A. Vincenti

Fotoluminescenza e fotonica: alcune definizioni

La luminescenza, o emissione di luce, è un fenomeno che presentano alcune sostanze capaci di emettere, sotto forma di radiazione elettromagnetica (e.m.), una frazione dell'energia assorbita precedentemente in varie forme [1]. Essa può consistere di radiazioni e.m. di qualsiasi frequenza, dall'infrarosso (NIR, Near Infra-Red) ai raggi gamma, e si verifica nei gas, nei liquidi e nei solidi; tuttavia alcune delle applicazioni più comuni sfruttano l'emissione di luce visibile dei materiali solidi. A seconda delle cause di eccitazione si distinguono varie specie di luminescenza, p.es. l'elettroluminescenza è dovuta dall'azione di un campo elettrico ed è alla base del funzionamento dei LED (Light Emitting Diodes) inorganici [2] ed organici (OLED) [3]; la termoluminescenza, ampiamente utilizzata per datazione e

dosimetria, è causata dal riscaldamento del materiale ecc. Nel caso di emissione di luce provocata da processi di assorbimento della radiazione e.m. si usa spesso la parola *fotoluminescenza* [4].

Il termine *fotonica* fu coniato per la prima volta nel 1967 dallo scienziato francese Pierre Aigrain, che ne diede la seguente definizione: "*Photonics is the science of the harnessing of light. Photonics encompasses the generation of light, the detection of light, the management of light*

Contact person: Rosa Maria Montereali
rosa.montereali@enea.it



through guidance, manipulation, and amplification, and most importantly, its utilisation for the benefit of mankind" [5]. La fotonica è quindi il campo della Scienza e Tecnologia che abbraccia la generazione, la rivelazione nonché la gestione della luce (radiazione e.m.) mediante confinamento, manipolazione ed amplificazione, ossia attraverso lo studio delle proprietà della luce e delle sue interazioni con la materia.

La *miniaturizzazione dei dispositivi ottici passivi ed attivi* è tra gli obiettivi fondamentali della fotonica [6], che è una delle tecnologie abilitanti dell'attuale Programma Quadro Europeo H2020; la fotonica, che fa parte dell'ICT (Information and Communication Technologies) è stata anche definita la microelettronica del 21° secolo, per il positivo impatto previsto sulla crescita del sistema produttivo industriale e sulla qualità della vita dei cittadini.

Fotoluminescenza di difetti puntiformi e centri di colore nel fluoruro di litio

I fenomeni di fotoluminescenza sono ampiamente utilizzati in sorgenti di luce, amplificatori, laser e rivelatori di radiazione a stato solido basati su difetti puntiformi in materiali isolanti. Con il termine *difetti elettronici puntiformi* vengono chiamati ioni, atomi, molecole, lacune di atomi o ioni, e altre imperfezioni localizzate che distruggono l'ordine di una struttura cristallina perfetta. Tra essi, i *Centri di Colore (CC)* negli alogenuri alcalini furono i primi ad essere studiati sistematicamente [7] e furono utilizzati per la realizzazione di laser a stato solido a pompaggio ottico accordabili nel NIR, stabili ad 80 K, a seguito delle loro peculiari proprietà di assorbimento ed emissione alle lunghezze d'onda ottiche (200-1200 nm) secondo un tipico schema a 4 livelli.

Tra gli alogenuri alcalini, il *fluoruro di litio (LiF)* è un materiale dielettrico particolarmente interessante e promettente per numerose applicazioni in virtù delle sue peculiari proprietà chimico-fisiche ed ottiche, utilizzato sia per dosimetri termoluminescenti [8] che come mezzo attivo in laser a stato solido accordabili a pompaggio ottico [9], stabili a temperatura ambiente (RT, Room Temperature). I cristalli di LiF sono duri, praticamente non igroscopici, otticamente trasparenti nella regione spettrale da 120 nm a 7 μm e, se irrag-

giati con radiazioni ionizzanti di varia natura (raggi-X, gamma, elettroni, ioni ecc.), ospitano numerosi tipi di CC stabili. Tra essi, il centro primario F (un elettrone legato ad una vacanza anionica) presenta una banda di assorbimento ottico (banda F) la cui intensità è massima a 248 nm, mentre la fotoluminescenza, ad oggi non osservata con certezza, è teoricamente prevista debole e centrata a circa 900 nm. I centri aggregati F_2 ed F_3^+ (due elettroni legati rispettivamente a due e tre vacanze anioniche adiacenti) presentano bande di assorbimento quasi sovrapposte che complessivamente danno luogo ad una larga banda di assorbimento (banda M) posizionata a circa 450 nm, nel blu [10]. Pompando otticamente in questa regione spettrale, i centri F_2 emettono a RT un'intensa fotoluminescenza nel rosso, con massimo d'intensità a 678 nm, mentre i centri F_3^+ nel verde, a 541 nm [10]. Il loro utilizzo è stato esteso alla realizzazione di dispositivi ottici attivi miniaturizzati [11,12] e di rivelatori di immagini per radiazioni ionizzanti ad elevata risoluzione spaziale [13].

Guide d'onda attive prodotte mediante litografia elettronica in cristalli di LiF ed emissione spontanea amplificata

La ricerca di materiali e tecnologie per realizzare dispositivi ottici miniaturizzati, in grado di svolgere funzioni sia attive che passive, è in continuo sviluppo. In questo ambito il LiF irraggiato con tecniche di litografia elettronica, ha mostrato risultati molto promettenti. Infatti l'irraggiamento con elettroni di energia dell'ordine del keV produce efficientemente nello strato superficiale del LiF elevate concentrazioni di difetti puntiformi laser-attivi nel visibile, che posseggono alta stabilità ed elevati guadagni. Il valore della penetrazione massima degli elettroni può essere controllato variando il potenziale accelerante e per l'intervallo di energie 12-20 keV l'intervallo di penetrazione massima corrispondente è pari a 1,5-3,7 μm . Tale irraggiamento induce localmente anche un incremento della parte reale dell'indice di rifrazione del materiale nell'intervallo spettrale in cui è localizzata l'emissione dei difetti [14]. Si può così ottenere simultaneamente la formazione di centri laser attivi a RT nell'intervallo spettrale del visibile e del vicino infrarosso ed un confinamento della luce emessa [15].

In Figura 1 è riportata la fotografia dell'emissione di fotoluminescenza dei centri F_2 ed F_3^+ , visibile ad occhio nudo, in guide d'onda a canale attive realizzate in collaborazione con INFN-LNF. Nell'ambito del progetto europeo E.C. ESPRIT n. 24503 WAFFLE, "Active Waveguides tunable in the visible produced by Low energy Electrons bombardment in Alkali Fluoride Films" (1997-98), a coordinamento ENEA, si dimostrò per la prima volta al mondo la possibilità di realizzare guide d'onda attive ed a singolo modo in cristalli di LiF, basate sui centri di colore di tipo F_2 , in cui i coefficienti di guadagno erano superiori alle perdite ottiche [16], nonostante i fenomeni di "concentration quenching" presenti alle elevatissime densità di difetti necessarie per modificarne l'indice di rifrazione.

La Figura 1b riporta l'andamento supra-lineare del segnale ASE (Amplified Spontaneous Emission) dei centri F_2 , misurato in funzione della potenza di pompa, su una delle prime guide d'onda attive a canale realizzate in un cristallo di LiF tramite scrittura diretta con fasci di elettroni.

Più recentemente, mediante scrittura diretta con laser al femtosecondo, si è dimostrata la fattibilità di guide d'onda attive a canale multi-modali [17], laser distribui-

ti (DFB, Distributed Feedback) e reticoli diffrattivi basati su CC in cristalli di LiF per la progettazione di dispositivi ottici miniaturizzati non-ibridi completamente basati su cristalli di LiF e la ricerca è molto attiva in ambito internazionale (Giappone, Brasile, Cina, USA).

Microcavità ottiche verticali basate su centri di colore luminescenti in film sottili di LiF

A differenza delle guide d'onda, caratterizzate da una geometria planare, le microcavità sono risonatori verticali, che hanno almeno una dimensione paragonabile alla lunghezza d'onda della radiazione e.m. che vi si propaga. All'interno di una microcavità ottica è possibile modificare le caratteristiche dell'emissione spontanea di un materiale luminescente sfruttando le proprietà di confinamento della luce su dimensioni spaziali paragonabili con la sua lunghezza d'onda. Sulla base dei primi risultati [18] ottenuti nell'intervallo spettrale millimetrico e del vicino infrarosso (NIR), l'interesse si è rapidamente spostato su scala micro e sub micrometrica [19] per le applicazioni nel campo delle telecomunicazioni e dell'industria optoelettronica. La scienza

e l'ingegnerizzazione dell'integrazione radiazione-materia su queste scale spaziali viene anche indicata con il termine 'nanofotonica'. La peculiare conformazione fisica dei multistrati di alto e basso indice di rifrazione che costituiscono la microcavità, il cui spessore tipico è pari a multipli della metà della lunghezza d'onda di risonanza $\lambda_r/2$, modifica le caratteristiche del campo e.m. locale e di conseguenza altera le proprietà spaziali, spettrali e temporali di emissione di centri luminescenti posti al loro interno. Tale comportamento rende lo studio delle microcavità ottiche attive molto interessante sia dal punto di vista fondamentale, come test per la teoria CQED (Cavity Quantum Electro-Dynamics), che sotto

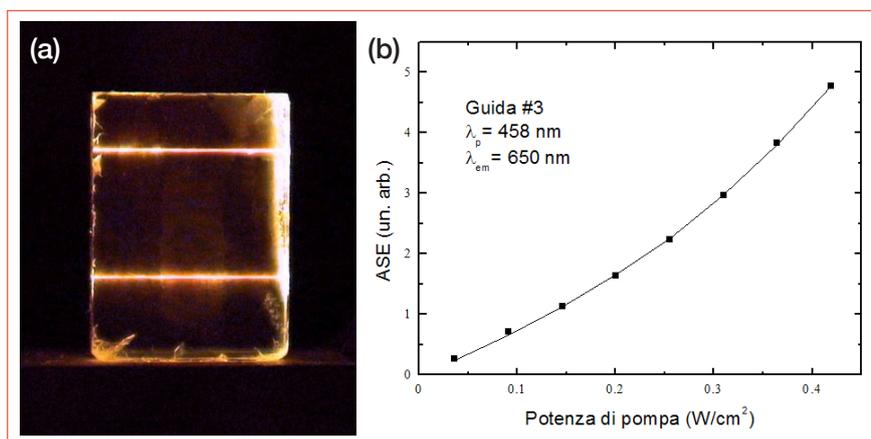


FIGURA 1 (a) Fotografia dell'emissione di fotoluminescenza dei centri F_2 ed F_3^+ in guide d'onda a canale attive colorate con elettroni di bassa energia (12 keV) in un cristallo di LiF. L'eccitazione è effettuata con un laser ad Argon a 458 nm; (b) Intensità di emissione dei centri F_2 a 650 nm per diversi valori della potenza di pompa per la guida#3, colorata con elettroni da 12 keV, pompata con la riga a 458 nm di un laser ad Argon in regime quasi continuo. La linea continua è il best-fit eseguito con la formula dell'ASE [16]

il profilo applicativo, per lo sviluppo di dispositivi ottici attivi miniaturizzati, quali diodi emettitori di luce ad alta direzionalità e sorgenti miniaturizzate di luce coerente, amplificatori e laser a bassa soglia.

Nell'ambito del programma italo-francese GALILEO n. 99090, in collaborazione con l'Università di Roma Tre, nel 1999 si avviò lo studio, la realizzazione e la caratterizzazione di microcavità ottiche planari completamente dielettriche risonanti nel rosso, basate su CC di tipo F_2 prodotti mediante litografia elettronica in film sottili di LiF depositi per evaporazione termica direttamente su specchi di Bragg, che costituivano gli estremi della cavità simmetrica [20]. Grazie alle proprietà di fotoluminescenza di questi difetti, in particolare l'accordabilità ed elevati coefficienti di guadagno, questi sistemi compatti hanno il vantaggio di emettere luce in un intervallo spettrale che si estende dal visibile (VIS) al NIR e richiedono tecnologie di preparazione più semplici rispetto a quelle richieste per la deposizione controllata di semiconduttori inorganici.

La Figura 2a mostra la fotografia dell'emissione di fotoluminescenza direzionale dei centri F_2 e la Figura 2b l'intensità della stessa emissione in funzione dell'an-

golo, misurato rispetto alla normale alla superficie del multistrato, sia per una mezza cavità che per la microcavità simmetrica, in cui l'emissione lungo la normale è più intensa di un fattore 2.5.

I diagrammi di irraggiamento, ossia la distribuzione angolare dell'energia emessa dal materiale attivo posto all'interno della struttura, mostrano in maniera più completa come il risonatore induca un restringimento spettrale dell'emissione ed un conseguente aumento della direzionalità e dell'intensità lungo l'asse della cavità. Per la cavità completa l'emissione è confinata in uno stretto cono di apertura circa 20° attorno all'asse della cavità, mentre si estende su 50° nel caso della mezza cavità. Tutte le modificazioni osservate nell'emissione spontanea dei centri F_2 sono attribuibili alla natura risonante della struttura in cui essi sono situati. Anche una riduzione del 20% del tempo di vita è stata misurata sulle stesse strutture [21] ed ulteriori esperimenti sono stati svolti su microcavità con fattori di merito più elevati, fino a 160, nonché su cavità asimmetriche. I risultati sperimentali sono stati confrontati con simulazioni numeriche basate su modelli teorici semi-classici, recentemente

sviluppati in formule analitiche, estese con successo anche a multistrati metallo-semiconduttore-dielettrico contenenti materiali organici con emissione a larga banda, quali OLED [22] ed alle microcavità basate su centri F_2 in film di LiF [23].

Rivelatori di immagini per raggi-X molli basati sulla fotoluminescenza visibile di centri di colore in film sottili di LiF

Una delle più ovvie e diffuse applicazioni della fotonica è l'imaging, le cui potenzialità si estendono anche in regioni spettrali differenti da quelle del visibile, sia per quanto riguarda le applicazioni scientifiche che quelle industriali.

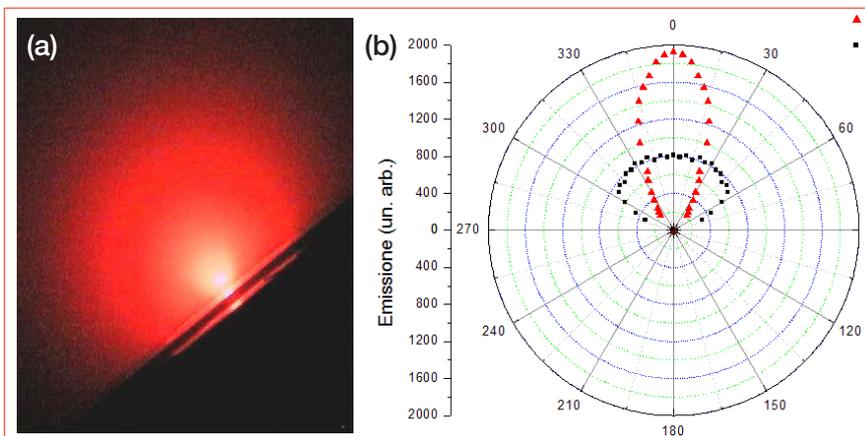


FIGURA 2 (a) Fotografia dell'emissione di fotoluminescenza direzionale dei centri F_2 in una microcavità ottica verticale simmetrica, basata su un film di LiF di spessore ottico $\lambda_r/2$ colorato con elettroni di bassa energia (3 keV) come mezzo attivo. L'eccitazione è effettuata con un laser ad Argon a 458 nm; (b) Diagramma di irraggiamento misurato alla lunghezza d'onda di risonanza $\lambda_r = 665$ nm di una mezza cavità (quadrati neri) e della microcavità simmetrica completa (triangoli rossi), basata su un film di LiF di spessore ottico $\lambda_r/2$ colorato con elettroni di bassa energia (3 keV). L'eccitazione è effettuata con un laser ad Argon a 458 nm [20]

Tra tutte, quelle legate alla crescente domanda di più sofisticate tecniche diagnostiche bio-mediche rappresentano un'opportunità di innovazione e, soprattutto, di miglioramento della nostra salute. Sebbene il termine 'biofotonica' sia piuttosto recente ed i suoi confini non ben definiti, le sue origini vanno sicuramente ricercate nell'uso della microscopia ottica per l'indagine dei campioni biologici. La diagnostica medica rimane uno dei campi più comuni di utilizzo dei raggi-X duri, ma oggi una delle maggiori sfide per le tecnologie dei raggi-X è l'esplorazione e la comprensione del mondo microscopico vivente. In particolare, la possibilità di ottenere immagini nell'intervallo spettrale dei raggi-X molli (SXR, Soft X-Rays), che coprono la regione che si estende da circa 200 eV a 2 keV, è considerato estremamente significativo per le scienze della vita. Queste radiazioni sono attualmente utilizzate da fisici e biologi per ottenere immagini di campioni viventi spessi fino a qualche decina di micrometri con una risoluzione spaziale inferiore a 100 nm, che è un valore intermedio tra la microscopia ottica convenzionale e quella elettronica. La microscopia a raggi-X molli combina la capacità di ingrandimento della microscopia ottica con il potere penetrante dei raggi-X, per ottenere immagini bidimensionali di dettagli interni estremamente piccoli, anche per campioni *in vivo*.

Presso il Centro Ricerche ENEA di Frascati sono stati proposti [24,25] ed attualmente in sviluppo [26, 13] rivelatori di immagini innovativi per raggi-X basati sulla fotoluminescenza di difetti elettronici puntiformi in strati sottili di LiF. Essi sono stati utilizzati come lastra radiografica ad altissima risoluzione spaziale (< 300 nm) ed elevata dinamica di contrasto, anche su un ampio campo di vista (> 10 cm²), facilmente leggibile con un microscopio ottico operante in fluorescenza. Il rivelatore risulta versatile, maneggevole, compatto e la sua semplicità d'uso lo rende adatto per numerose applicazioni in settori quali scienze della vita, nanotecnologie, ingegneria dei materiali ecc.

Alcune caratteristiche dei CC nel LiF rendono questo materiale ideale per essere usato quale rivelatore di immagini per raggi-X molli, la cui penetrazione nei solidi è molto bassa, dalle decine di nanometri [27] a pochi micrometri. I CC, infatti, hanno una dimensione spaziale tipica inferiore al nm, che permette di ottenere immagini ad altissima risoluzione spaziale su un lar-

go campo di vista, limitata praticamente dal sistema di lettura adoperato. Inoltre, i CC nel LiF sono stabili a RT e non possono essere generati né cancellati dalla luce ambientale, per cui il rivelatore può essere maneggiato facilmente, senza il rischio di esposizioni accidentali, come invece avviene per le pellicole fotografiche. I CC possono essere distrutti con riscaldamento a temperatura $T > 400^{\circ}\text{C}$, permettendo l'eventuale riutilizzo del rivelatore. Infine, il LiF può essere cresciuto per evaporazione termica sotto forma di film policristallino [12, 13] su diversi substrati, rendendolo compatibile con differenti configurazioni sperimentali. L'intervallo spettrale visibile in cui cade la fotoluminescenza di alcuni CC, l'ampiezza delle loro bande di emissione e la possibilità di pomparli otticamente con una singola lunghezza d'onda, semplificano il processo di lettura, attraverso microscopi ottici convenzionali, confocali o a campo prossimo (SNOM, Scanning Near Field Optical Microscope) operanti in modalità fluorescenza, che risulta molto efficiente, anche data l'elevata sensibilità dei fotorivelatori nella regione spettrale del visibile.

In particolare, la regione tra 0,28 e 0,53 keV (4,4-2,3 nm), che prende il nome di "finestra dell'acqua" (ww, water window) svolge un ruolo peculiare in ambito biologico, in quanto l'acqua risulta sostanzialmente trasparente alla radiazione rispetto al carbonio, costituente fondamentale delle cellule, fornendo un naturale contrasto in assorbimento per i composti organici in soluzione acquosa. Essa viene usata per la microradiografia e la microscopia a raggi-X molli di campioni biologici, utilizzando prevalentemente sorgenti laser-plasma, che emettono impulsi intensi e di breve durata in questo intervallo di energie.

Una tra le prime microradiografie a raggi-X di campioni biologici realizzate su rivelatori a film sottile di LiF luminescenti è quella di un'ala di zanzara (*Diptera*) immagazzinata in un film di LiF di spessore inferiore a 200 nm depositato tramite evaporazione termica su un substrato di silicio, in condizioni controllate di temperatura del substrato e di velocità di deposizione, che è riportata in Figura 3. L'ala, posta a contatto con la superficie del rivelatore di LiF, fu irraggiata con raggi-X molli prodotti da una sorgente laser-plasma sviluppata presso il Centro Ricerche ENEA Frascati [28]. La microradiografia-X sul rivelatore di LiF in Figura 3 è stata letta sia con un microscopio ottico confocale a scansione laser in mo-

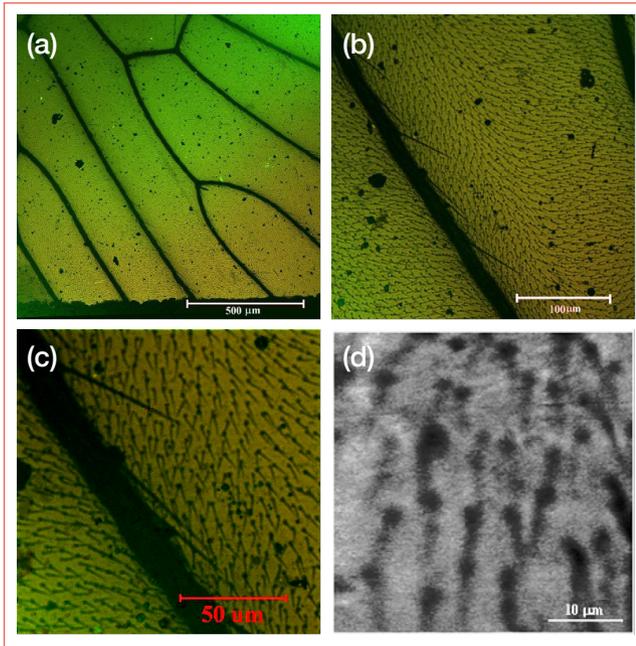


FIGURA 3 Microradiografia a raggi-X di una ala di zanzara (*Diptera*) immagazzinata da un film sottile di LiF cresciuto su un substrato di silicio e letta con un microscopio ottico confocale a scansione laser in modalità fluorescenza a tre diversi ingrandimenti, a), b) e c), e con un microscopio ottico a campo prossimo SNOM in fluorescenza (d)

dalità fluorescenza a tre diversi ingrandimenti (Figura 3a), b) e c)) che con uno SNOM in fluorescenza (Figura 3d), dove i dettagli della peluria dell'ala sono ben definiti. In collaborazione con il CNR-ISM di Roma Tor Vergata, sono state dimostrate risoluzioni spaziali fino a 30 nm [29]. Brillanti risultati di microscopia X su LiF sia di cellule vegetali [30] che animali [31] *in vivo* sono stati successivamente ottenuti.

Sulla base delle sue caratteristiche, il LiF si candida come un promettente materiale per la rivelazione di immagini ad alta risoluzione ed elevata dinamica di contrasto, basato sulla lettura della fotoluminescenza, per sorgenti di radiazione-X di varia natura, che spaziano dai tubi compatti a raggi-X di alcuni keV [32,33], ai fasci di raggi-X di alcune decine di keV nei sincrotroni [34], ai fasci ultracorti nei FEL-X (Free Electron Laser) [35].

Aumento dell'efficienza dei rivelatori di radiazione luminescenti basati su centri di colore in film sottili di LiF

I rivelatori di radiazioni ionizzanti a lettura ottica basati sulla fotoluminescenza di centri di colore in film di LiF, cresciuti per evaporazione termica in condizioni sperimentali controllate su differenti tipi di substrato (vetro, silicio, quarzo fuso, plastica ecc.), sono caratterizzati da un'elevata versatilità in quanto è possibile scegliere spessore del film di LiF, geometria e dimensioni del rivelatore in base alle caratteristiche della radiazione ionizzante utilizzata ed al tipo di esperimento da realizzare.

I film di LiF cresciuti per evaporazione termica sono otticamente trasparenti e policristallini. Le loro proprietà ottiche, morfologiche e strutturali (grado di cristallinità, dimensioni dei cristalliti, compattezza ecc.) sono dipendenti dai principali parametri di deposizione ed in particolare dal tipo di substrato e dalla sua temperatura durante il processo di deposizione, dallo spessore totale e dalla velocità di crescita del film [12]. I parametri di deposizione influenzano anche l'efficienza di formazione dei CC primari ed aggregati indotti dall'irraggiamento del film con radiazioni ionizzanti. Infatti il rapporto superficie-volume e la compattezza del film di LiF giocano un ruolo fondamentale determinando la densità dei bordi di grano, che agisce come sorgente di vacanze durante i processi di formazione e stabilizzazione dei CC. Come conseguenza, a parità di dose di irraggiamento, la sensibilità ai raggi-X dei rivelatori basati su film di LiF è maggiore di quella dei cristalli di LiF [12,36] per la stessa profondità di colorazione.

La sensibilità dei rivelatori basati su film di LiF può essere migliorata, fino ad un ordine di grandezza, anche aumentando l'efficienza di emissione del segnale di fotoluminescenza dei CC durante il processo di lettura del rivelatore. A tal fine vengono opportunamente individuati il materiale del substrato, in base all'indice di rifrazione complesso ed alla compatibilità chimico-fisica col LiF, e lo spessore del film di LiF, utilizzando il modello matematico appositamente sviluppato per OLED e microcavità basati su film sottili con emissione a larga banda [23] per tenere conto degli effetti di confinamento della luce nel rivelatore multistrato.

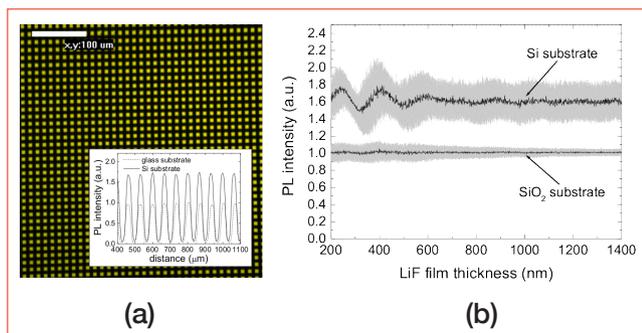


FIGURA 4 Immagine in fluorescenza, acquisita con un microscopio ottico confocale, della micro-radiografia X a contatto di una mesh di nickel immagazzinata in un rivelatore a film di LiF depositato su un substrato di Si. Il riquadro confronta il profilo di intensità di PL degli spot luminosi acquisiti lungo una linea orizzontale per la micro-radiografia X immagazzinata nel rivelatore cresciuto su Si con quello ottenuto utilizzando un film di LiF cresciuto su vetro nello stesso run di deposizione ed irraggiato nelle medesime condizioni sperimentali (a). Andamento teorico del segnale di PL di un film di LiF cresciuto su Si e di uno cresciuto su SiO₂ in funzione dello spessore del film (b)

La Figura 4a mostra l'immagine in fluorescenza, acquisita con un microscopio ottico confocale laser Nikon Eclipse 80i-C1, della micro-radiografia-X a contatto di una mesh di nichel, immagazzinata in un rivelatore a film di LiF, di spessore 1 μm, depositato su substrato di Si, irraggiata con raggi-X molli presso la sorgente laser plasma sviluppata all'Università Tor Vergata [37]. Con lo scopo di evidenziare l'effetto del tipo di substrato sulla sensibilità del rivelatore, il riquadro di Figura 4a confronta il profilo di intensità di PL degli spot luminosi acquisiti lungo una linea orizzontale per la micro-radiografia X immagazzinata nel rivelatore cresciuto su Si con quello ottenuto utilizzando un film di LiF cresciuto su vetro nella stessa deposizione ed irraggiato nelle medesime condizioni sperimentali. Il segnale di PL dovuto ai CC F₂ ed F₃⁺ relativo al film cresciuto su Si è più elevato di quello cresciuto su vetro: il rapporto fra le loro intensità è $1,76 \pm 0,11$. La Figura 4b riporta l'andamento teorico del segnale di PL di un film di LiF cresciuto su Si e di uno depositato su SiO₂ in funzione dello spessore del film [23]. Le bande in grigio di ciascuna curva rappresentano la deviazione standard. L'intensità

di PL prevista teoricamente per film di LiF di spessore 1 μm cresciuti su Si e SiO₂ sono di $(1,60 \pm 0,22)$ a.u. e di $(1,00 \pm 0,05)$ a.u., rispettivamente. L'intensità di PL per il film di LiF cresciuto su Si è quindi $1,60 \pm 0,30$ volte maggiore di quella del film di LiF cresciuto su SiO₂, in buon accordo con quanto ottenuto sperimentalmente comparando il profilo d'intensità di PL delle micro-radiografie X delle mesh di nichel.

Rivelatori luminescenti a film sottile di LiF per diagnostica e dosimetria di fasci di protoni

Recentemente l'uso di cristalli e di rivelatori a film sottile di LiF è stato sperimentato per fasci di protoni di energia 3 e 7 MeV [38], prodotti da un acceleratore lineare in fase di sviluppo presso il Centro Ricerche ENEA Frascati per applicazioni di protonterapia [39]. L'interazione di queste particelle con la matrice cristallina del LiF è complessa, in quanto coinvolge sia processi elettronici che gli ioni del reticolo [38]; la distribuzione dell'energia depositata in funzione della profondità presenta un picco in prossimità della penetrazione massima dei protoni, noto come picco di Bragg. Gli spettri di fotoluminescenza nel visibile dei CC F₂, F₃⁺ indotti da questo tipo di particelle in film di LiF, mostrati in Figura 5a, consistono nella sovrapposizione delle ben note larghe bande di emissione piccate rispettivamente nel rosso e nel verde. È interessante notare che il segnale è più alto nel film irraggiato con protoni di energia minore, in quanto la profondità di penetrazione, alcune decine di micrometri, è superiore allo spessore del film utilizzato (1 μm), e la deposizione lineare dell'energia a inizio traccia è inversamente proporzionale alla velocità della particella. Il segnale di fotoluminescenza integrato presenta un andamento lineare in funzione della dose nell'intervallo 10³-10⁶ Gy [40]. L'elevata dinamica della risposta di fotoluminescenza in funzione della dose in film sottili di LiF consente anche di ottenere immagini bidimensionali con risoluzione spaziale submicrometrica della distribuzione trasversale d'intensità del fascio e di identificare la posizione del picco di Bragg, esponendo in aria i film di LiF al fascio di protoni in differenti geometrie ed acquisendo successivamente l'immagine dell'area irraggiata tramite un microscopio ottico convenzionale in fluorescenza, come mostrato in Figura 5b [38].

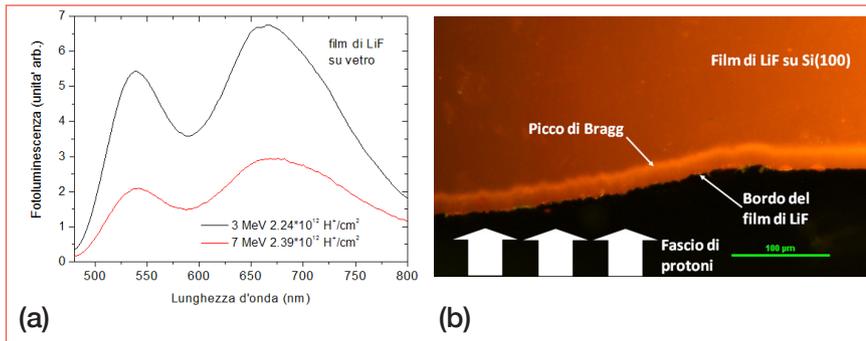


FIGURA 5 (a) Spettri di fotoluminescenza a RT dei centri F_2 ed F_3^+ in film di LiF di spessore 1 μm colorati con protoni da 3 e 7 MeV in aria alla stessa fluensa. L'eccitazione è effettuata con un laser ad Argon a 458 nm; (b) Immagine in fluorescenza della superficie di un film di LiF di spessore 1 μm cresciuto su substrato di Si(100), in cui l'intensità di emissione dei centri F_2 ed F_3^+ è proporzionale all'energia rilasciata dai protoni in funzione della profondità di penetrazione

Futuri sviluppi e conclusioni

In conclusione, al Centro Ricerche ENEA Frascati le peculiari proprietà di fotoluminescenza dei centri di colore indotti da radiazione in film sottili di LiF sono state proposte e studiate per la realizzazione di nuove sorgenti di luce miniaturizzate con emissione a larga banda e di rivelatori di radiazioni ionizzanti innovativi ad elevatissima risoluzione spaziale per imaging di raggi-X e do-

simetria di fasci di protoni, basati sulla lettura ottica, aprendo interessanti opportunità di sviluppo nelle applicazioni industriali della fotonica, che spaziano dalla scienza dei materiali alla biomedicina. Le strutture a multistrato a bassa dimensionalità offrono l'opportunità di migliorare le prestazioni di questi dispositivi a stato solido e di funzionalizzarne le proprietà in specifici ambiti di ricerca e sviluppo, cercando di sfruttare l'esperienza e l'eccellenza finora raggiunte e riconosciute a livello internazionale in un contesto sempre più competitivo.

Ringraziamenti

Gli autori ringraziano per il supporto tecnico e morale e per il loro prezioso contributo Stefano Libera e Angelo Pace, dell'ENEA di Frascati, ed Antonio Grilli ed Agostino Raco, dell'INFN-LNF. Un ringraziamento particolare va ai numerosi laureandi, borsisti, ospiti e collaboratori italiani e stranieri, coautori dei lavori citati in bibliografia. ●

Rosa Maria Montereali, Francesca Bonfigli, Enrico Nichelatti, Massimo Piccinini, Maria Aurora Vincenti
ENEA, Dipartimento Fusione e tecnologie per la Sicurezza Nucleare,
Divisione Tecnologie Fisiche per la Sicurezza e la Salute

Photoluminescence and Photonics: from miniaturised light sources to radiation detectors

Photonics is the science of the harnessing of light. Photonics encompasses the generation of light, the detection of light, the management of light through guidance, manipulation, and amplification. Luminescence phenomena are widely used in solid state light sources and radiation detectors based on point defects in insulators. Among them, F_2 ed F_3^+ aggregate colour centres are induced in lithium fluoride (LiF) by various kinds of ionizing radiation and are laser active in the visible spectral region. They have been studied and successfully used at Frascati ENEA Research Centre for realizing prototypes of both miniaturized light sources, in the form of waveguides and vertical optical microcavities for integrated optics, and of novel X-ray imaging detectors, based on the optical reading of photoluminescence of the locally induced defects. The highest intrinsic spatial resolution on a wide field of view and their versatility, achieved by the growth of LiF thin films by thermal evaporation, allow using such detectors in the frameworks of nanophotonics, life science and energy. Recently, they have been also used in the advanced diagnostics of proton beams, with promising results in imaging and dosimetry based on photoluminescence.

- [1] Enciclopedia della Scienza e della Tecnica, A.Mondadori ed., Milano (1976), 777
- [2] http://www.lescienze.it/news/2014/10/07/news/nobel_fisica_2014-2321542
- [3] G. Baldacchini, S. Gagliardi, S. Gambino, S. Loreti, R.M. Montoreali, A. Pace (2003), *Diodi Organici Luminescenti*, Energia, Ambiente e Innovazione 4, 83-84
- [4] R.M. Montoreali, T. Marolo, S. Gagliardi, S. Gambino (2002), *Spettroscopia Combinata di Emissione ed Eccitazione (CEES): una Tecnica Promettente per lo Studio di Nuovi Materiali Emittitori di Luce*, ENEA Technical Report RT/2002/57/FIS
- [5] http://cordis.europa.eu/fp7/ict/photonics/home_en.html
- [6] *The Handbook of Photonics*, M.C. Gupta, J. Ballato (2007), eds., CRC Press, Boca Raton
- [7] G. Baldacchini, *La Doppia Luminescenza dei Centri di Colore*, in questo stesso numero EAI e referenze ivi citate
- [8] *Phosphor Handbook*, S. Shionoya, W.M. Yen, eds., CRC Press, Boca Raton, 1998 T
- [9] T.T. Basiev, S.B. Mirov, V.V. Osiko (1988), IEEE J. Quantum Electron. 24, 1052
- [10] J. Nahum, D. A. Wiegand (1967), Phys. Rev. 154, 817
- [11] V.V. Ter-Mikirychev, T. Tsuboi (1996), Prog. Quant. Electr. 20 (3), 219
- [12] R.M. Montoreali (2002), *Point Defects in Thin Insulating Films of Lithium Fluoride for Optical Microsystems*, in Handbook of Thin Film Materials, H.S.Nalwa ed., Vol.3: Ferroelectric and Dielectric Thin Films, Academic Press, Ch.7, 399-431
- [13] R.M. Montoreali, F. Bonfigli, M.A. Vincenti, and E. Nichelatti (2013), *Versatile Lithium Fluoride Thin-Film Solid-State Detectors for Nanoscale Radiation Imaging*, Nuovo Cimento, 36, 35-42
- [14] M. Montecchi, E. Nichelatti, A. Mancini, R.M. Montoreali (1999), *Optical Characterization of Low-Energy Electron-Beam-Colored LiF Crystals by Spectral Transmittance Measurements*, J. Appl. Phys., 86, 3745
- [15] R.M. Montoreali, A. Mancini, G.C. Righini, S. Pelli (1998), *Active Stripe Waveguides Produced by Electron Beam Lithography in LiF Crystals*, Opt. Comm. 153, 223-225
- [16] R.M. Montoreali, M. Piccinini, E. Burattini (2001), *Amplified Spontaneous Emission in Active Channel Waveguides Produced by Electron Beam Lithography in LiF Crystals*, Appl. Phys. Lett. 78, 26, 4082-4084
- [17] I. Chiamenti, F. Bonfigli, A.S.L. Gomes, F. Michelotti, R.M. Montoreali, and H.J. Kalinowski (2014), *Optical characterization of femtosecond laser induced active channel waveguides in lithium fluoride crystals*, Journal of Applied Physics 115, 2, 023108-1-7
- [18] P. Goy, J.M. Raimond, M. Gross, and S. Haroche, Phys. Rev. Lett. 50, 1903 (1983)
- [19] F. De Martini, G. Innocenti, G.R. Jacobovitz and P. Mataloni (1987), Phys. Rev. Lett. 59, 2995
- [20] A. Belarouci, F. Menchini, H. Rigneault, B. Jacquier, R.M. Montoreali, F. Somma, P. Moretti, M.Cathelinaud (2001), *Control of F₂ Color Centers Spontaneous Emission in LiF Thin Films inside Optical Microcavities*, Optical Materials 16, 63-67
- [21] F. Bonfigli, B. Jacquier, R.M. Montoreali, P. Moretti, M. Piccinini, H. Rigneault, F. Somma (2001), *Color Center Luminescence Decay Times in Optical Microcavities based on LiF Films*, J. Lumin. 94-95, 811-814
- [22] E. Nichelatti, F. Bonfigli, M.A. Vincenti, and R.M. Montoreali (2011), *Optical Modelling of an Alq₃-based Organic Light-Emitting Diode*, Journal of Optical Technology 78, 7, 424-429
- [23] E. Nichelatti and R.M. Montoreali (2012), *Photoluminescence from a homogeneous volume source within an optical multilayer: analytical formulas*, J. Opt. Soc. Am. A 29, 3, 303-312
- [24] G. Baldacchini, F. Bonfigli, A. Faenov, F. Flora, R.M. Montoreali, A. Pace, T. Pikuz, L. Reale (2003), *Lithium Fluoride as a Novel X-Ray Image Detector for Biological μ -World Capture*, J. Nanoscience and Nanotechnology 3, 6, 483-486
- [25] G. Baldacchini, S. Bollanti, F. Bonfigli, F. Flora, P. Di Lazzaro, A. Lai, T. Marolo, R.M. Montoreali, D. Murra, A. Faenov, T. Pikuz, E. Nichelatti, G. Tomassetti, A. Reale, L. Reale, A. Ritucci, T. Limongi, L. Palladino, M. Francucci, S. Martellucci and G. Petrocelli (2005), *A Novel Soft X-Ray Submicron Imaging Detector Based on Point Defects in LiF*, Review Scientific Instruments 76, 113104-1,12 (Also selected for publication in the Virtual Journal of Biological Physics Research 10(11), December 1, 2005)
- [26] Rosa Maria Montoreali, Francesca Bonfigli, Enrico Nichelatti, Maria Aurora Vincenti, Brevetto RM2013A000123 del 01/03/2013, numero di riferimento ENEA 773, "Dispositivo semplice ad elevata efficienza per la rivelazione di radiazione ionizzante basato su film sottile di fluoruro di litio luminescente, e relativi metodi di preparazione e lettura del dispositivo"
- [27] E. Nichelatti, F. Bonfigli, A.Y. Faenov, F. Flora, T. Marolo, M. Montecchi, R.M. Montoreali, T. Pikuz, G. Baldacchini (2005), *Surface Generation of Color Centers in Lithium Fluoride by EUV-Irradiation*, J. Non-Crystalline Solids 351, 1774-1779
- [28] S. Bollanti, P. Albertano, M. Belli, P. Di Lazzaro, A.Ya. Faenov, F. Flora, G. Giordano, A. Grilli, F. Ianzini, S.V. Kukhlevsky, T. Letardi, A. Nottola, L. Palladino, T. Pikuz, A. Reale, L. Reale, A. Scafati, M.A. Tabocchini, I.C.E. Turcu, K. Vigi-Papadaki, and G. Schina (1998), *Il Nuovo Cimento D* 20, 1685
- [29] A. Ustione, A. Cricenti F. Bonfigli, F. Flora, A. Lai, T. Marolo, R.M. Montoreali, G. Baldacchini, A. Faenov, T. Pikuz, L. Reale (2006), *Scanning Near-Field Optical Microscopy Images of Microradiographs Stored in Lithium Fluoride Films with an Optical Resolution of $\lambda/12$* , Appl. Phys. Lett. 88, 141107-9

- [30] F. Bonfigli, A. Faenov, F. Flora, M. Francucci, P. Gaudio, A. Lai, S. Martellucci, R.M. Montereali, T. Pikuz, L. Reale, M. Richetta, M.A. Vincenti and G. Baldacchini (2008), *High-Resolution Water Window X-Ray Imaging of In Vivo Cells and Their Products Using LiF Crystal Detectors*, *Microscopy Research and Techniques* 71, 1, 35-41
- [31] L. Reale, F. Bonfigli, A. Lai, F. Flora, P. Albertano, M. I. Di Giorgio, L. Mezi, R.M. Montereali, A. Faenov, T. Pikuz, S. Almaviva, M. Francucci, P. Gaudio, S. Martellucci, M. Richetta and A. Poma (2015), *Contact X-ray Microscopy of Living Cells by using LiF Crystal as Imaging Detector*, *Journal of Microscopy* 258, 2, 127-129
- [32] S. Almaviva, F. Bonfigli, I. Franzini, A. Lai, R.M. Montereali, D. Pelliccia, A. Cedola, S. Lagomarsino (2006), *Hard X-Ray Contact Microscopy with 250 nm Spatial Resolution using a LiF Film Detector and a Tabletop Microsource*, *Appl. Phys. Lett.* 89, 54102-4
- [33] D. Hampai, S.B. Dabagov, G. Della Ventura, F. Bellatreccia, M. Magi, F. Bonfigli, and R.M. Montereali (2011), *High-resolution X-ray Imaging by Polycapillary Optics and Lithium Fluoride Detectors Combination*, *Europhysics Letters* 96, 60010, 1-4
- [34] S. Heidari Bateni, F. Bonfigli, A. Cecilia, T. Baumbach, D. Pelliccia, F. Somma, M.A. Vincenti and R.M. Montereali (2013), *Optical Characterization of Lithium Fluoride Detectors for Broadband X-ray Imaging*, *Nucl. Instr. Meth. A* 720, 109-112
- [35] T.A. Pikuz et al. (2013), *Applied Optics* 52, 3, 509-515
- [36] G. Baldacchini, M. Cremona, G. d'Auria, S. Martelli, R.M. Montereali, M. Montecchi, E. Burattini, A. Grilli and A. Raco (1996), *Nucl. Instrum. Methods B*, 116, 447
- [37] M. Richetta, M. Francucci, P. Gaudio, S. Martellucci, C. Bellecci, D. Toscano, A. Rydzy, M. Gelfusa, P. Ciuffa (2006), *J. Phys. Cond. Matter* 18, 2039
- [38] M. Piccinini, F. Ambrosini, A. Ampollini, M. Carpanese, L. Picardi, C. Ronsivalle, F. Bonfigli, S. Libera, M.A. Vincenti and R.M. Montereali (2014), *Solid state detectors based on point defects in lithium fluoride for advanced proton beam diagnostics*, *J. Lum.* 156, 170-174
- [39] C. Ronsivalle, et al. (2011), *Eur. Phys. J Plus* 126 (7), 68
- [40] M. Piccinini, F. Ambrosini, A. Ampollini, L. Picardi, C. Ronsivalle, F. Bonfigli, S. Libera, E. Nichelatti, M.A. Vincenti and R.M. Montereali (2015), *Photoluminescence of Radiation-Induced Color Centers in Lithium Fluoride Thin Films for Advanced Diagnostics of Proton Beams*, *App. Phys. Lett.* 106, 261108_1_4