



**UNIVERSITA' DEL SALENTO**

FACOLTA' DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN FISICA

---

**TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN FISICA**

**Realizzazione e Caratterizzazione di Contatti  
Grafitici su Diamante Mediante Laser**

**Relatrice:**

Chiar.ma Dott.ssa Anna Paola Caricato

**Correlatore:**

Chiar.mo Prof. Maurizio Martino

**Laureanda:**

Mary De Feudis

---

ANNO ACCADEMICO 2012/2013

“Al fascino che un diamante infonde  
fra le mani di una donna di scienza.”

Mary De Feudis

“We especially need imagination in science.

It is not all mathematics, nor all logic,  
but it is somewhat beauty and poetry.”

Maria Mitchell

# Indice

<b>Introduzione</b> .....	1
Riferimenti Bibliografici.....	3
<b>Capitolo 1 Diamante: Proprietà, Sintesi ed Applicazioni</b> .....	4
1.1 Introduzione.....	5
1.2 Diamante: Descrizione e Proprietà.....	5
1.3 Sintesi del Diamante.....	9
1.3.1 Genesi Naturale del Diamante.....	9
1.3.2 Tecnica di Sintesi ad Alta Pressione.....	11
1.3.3 Tecnica di Sintesi a Bassa Pressione.....	12
1.4 Rivelatori a Diamante e Differenze con quelli al Si.....	19
1.4.1 Fisica delle Alte Energie.....	20
1.4.2 Rivelatori a Diamante: Caratteristiche, Principio di Funzionamento e Applicazioni.....	21
Riferimenti Bibliografici.....	28
<b>Capitolo 2 Metodi di Sintesi dei Contatti su Diamante</b> .....	29
2.2 Introduzione.....	30
2.2 Metodologia Standard.....	30
2.3 Metodologia di Grafitizzazione del Diamante Mediante Laser.....	32
2.3.1 Meccanismi di Grafitizzazione del Diamante in Superficie.....	33
2.3.2 Ablazione Superficiale da Evaporazione.....	40
2.3.3 Cenni di Grafitizzazione del Diamante nel Bulk.....	48
2.3.4 Formazione di Strutture Conduttive nel Diamante.....	51
2.3.5 Realizzazione di Strutture in Superficie.....	54
Riferimenti Bibliografici.....	57

<b>Capitolo 3 Apparato Sperimentale e Tecniche di Caratterizzazione</b> .....	60
3.1 Apparato Sperimentale.....	61
3.1.1 Sorgente Laser.....	62
3.1.2 Sistema di Movimentazione 2D.....	62
3.2 Campioni di Diamante da Grafitizzare.....	63
3.2.1 Misure di Trasmittanza.....	64
3.3 Metodologia di Lavoro.....	66
3.3.1 Progettazione delle Strutture Grafitiche.....	66
3.4 Tecniche di Analisi.....	70
3.4.1 Spettroscopia micro-Raman e di Fotoluminescenza.....	71
3.4.2 Microscopia a Forza Atomica.....	73
3.4.3 Misure Elettriche.....	76
Riferimenti Bibliografici.....	79
<b>Capitolo 4 Risultati Sperimentali</b> .....	80
4.1 Spettroscopia micro-Raman e di Fotoluminescenza.....	81
4.1.1 Richiami delle Caratteristiche Principali.....	81
4.1.2 Risultati e Discussioni.....	84
4.2 Microscopia a Forza Atomica.....	101
4.2.1 Spessore Strato Grafitico: Stime Sperimentali e Confronto con Stime Teoriche per Spot ad 1 Impulso Laser.....	102
4.2.2 Spessore Strato Grafitico: Stime Sperimentali per Strisce.....	107
4.2.3 Spessore Strato Grafitico: Stime Sperimentali per Spot.....	110
4.3 Misure Elettriche.....	114
Riferimenti Bibliografici.....	122
<b>Conclusioni</b> .....	124
<b>Ringraziamenti</b> .....	126

# Introduzione

Fin dall'antichità il diamante è stato considerato un materiale di straordinario interesse. Simbolo di bellezza e ricchezza nei secoli, il prestigio del diamante nasce dalla sua notevole durezza e brillantezza nonché dalla sua rarità, sposando bene nel tempo simbolismi quali potere, forza e purezza. Il fascino di tale pietra ha interessato trasversalmente le antiche culture sia per la sua bellezza che per la sua resistenza rispetto ad ogni altro qualsivoglia materiale terrestre, tanto da spingere gli antichi greci a definire queste pietre come “lacrime degli Dei”, e gli antichi romani a credere fossero “frammenti di stelle cadute”. Ad oggi, al di là della suggestiva interpretazione mitologica, il fascino di tale pietra resta ancora intatto, non soltanto per la sua preziosità in chiave d'arte orafa, ma soprattutto in prospettiva tecnologica.

Difatti, il diamante possiede straordinarie proprietà rivendibili per applicazioni scientifiche ed industriali: non solo esso è il materiale più duro presente in natura, ma risulta anche essere al contempo un isolante elettrico ed un ottimo conduttore termico. Esso inoltre presenta preziose proprietà ottiche ed un'elevata inerzia chimica. Queste ed altre proprietà hanno motivato, in un contesto socio-culturale più recente, l'interesse scientifico mondiale per interi decenni, permettendo un grande sviluppo sia nelle applicazioni tecnologiche sia nelle tecniche di sintesi, e aprendo così svariate tematiche di ricerca ad oggi in continua evoluzione [1]. In tale ottica va presentato questo lavoro di tesi, il quale verte sullo studio della realizzazione e caratterizzazione di contatti grafici su diamante mediante laser al fine di ottimizzare il processo ed ottenere contatti ohmici di buona qualità per la successiva realizzazione di rivelatori di particelle [2] da utilizzare nell'ambito della fisica delle alte energie.

In passato, per la realizzazione di contatti sul diamante erano necessari diversi step e alte temperatura di processo [3]. Una promettente alternativa sta prendendo piede ed è quella che utilizza la radiazione laser per indurre la trasformazione di una parte del diamante in grafite, detta “grafitizzazione” [4], così da realizzare elettrodi ohmici perfettamente solidali al diamante stesso. I vantaggi di tale procedura sono molteplici in quanto i contatti sono realizzati in aria, a temperatura ambiente, in un'unica operazione (irraggiamento laser), ed il risultato è di indiscussa qualità: contatti perfettamente aderenti, con buona iniezione di carica, stabili e soprattutto resistenti alle radiazioni ionizzanti [5]. Pertanto, scopo di questo lavoro di tesi è la realizzazione di molteplici strutture grafiche su diamante, differenziate dalla variabilità dei parametri sperimentali di interazione radiazione-materia, e la caratterizzazione delle medesime al fine di individuare le strutture che meglio possano adempiere al ruolo di

elettrodo su diamante. In particolare, la tesi è strutturata nel modo seguente: il Capitolo 1 presenta le proprietà del diamante (con maggior risalto a quelle affini allo sviluppo della tesi), le tecniche di sintesi di tale materiale e una descrizione dell'applicazione come rivelatore. Il Capitolo 2 prevede la discussione delle tecniche per contattare il diamante, dalla metodologia standard di deposizione di elettrodi metallici a quella più recente di grafitizzazione del diamante mediante irraggiamento laser. Quest'ultima è accompagnata da una approfondita trattazione dei processi fisici associati all'interazione radiazione-materia: grafitizzazione del diamante e ablazione della materia "grafitata". Il Capitolo 3 presenta sia l'apparato sperimentale che le proprietà dei campioni di diamante utilizzati. Inoltre è discussa in dettaglio la metodologia lavorativa, a partire dal progetto delle strutture grafite da realizzare, alla scelta di quali caratterizzare successivamente. Si descrivono anche le tecniche sperimentali per la caratterizzazione degli elettrodi. Infine, il Capitolo 4 raccoglie tutti i risultati sperimentali con la relativa discussione: caratterizzazione mediante Spettroscopia micro-Raman e di Fotoluminescenza, Microscopia a Forza Atomica e caratterizzazioni Elettriche.

## Riferimenti Bibliografici

- [1] R. S. Balmer, J. R. Brandon, S. L. Clewes, H. K. Dhillon, J. M. Dodson, I. Friel, P. N. Inglis, T. D. Madgwick, M. L. Markham, T. P. Mollart, N. Perkins, G. A. Scarsbrook, D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, J. J. Wiliam and S. M. Woollard, *Chemical vapour deposition synthetic diamond: materials, technology and applications*, Journal of Physics: Condensed Matter 21, 364221-1 – 364221-23 (2009).
- [2] S. N. Ahmed, *Physics and Engineering of Radiation Detection*, Academic Press (2007).
- [3] A. Galbiati, S. Lynn, K. Oliver, F. Schirru, T. Nowak, B. Marczevska, J. A. Dueñas, R. Berjillos, I. Martel, L. Lavergne, *Performance of Monocrystalline Diamond Radiation Detectors Fabricated Using TiW, Cr/Au and a Novel Ohmic DLC/Pt/Au Electrical Contact*, IEEE Transactions on Nuclear Science 56, 1863-1874 (2009).
- [4] V. I. Konov, *Laser in micro and nanoprocessing of diamond materials*, Laser Photonics Review 6, 739-766 (2012).
- [5] E. Alemanno, A.P. Caricato, G. Chiodini, A. Corvaglia, G.A.P. Cirrone, G. Cuttone, M. Dinardo, P. Dangelo, M. De Napoli, G. Fiore, S.Kwan, S. Malvezzi, A. Leone, M. Martino, D. Menasce, L. Moroni, D. Pedrini, R. Perrino, N. Randazzo, C. Pinto, R. Rivera, S. Spagnolo, V. Sipala, C. Tuvè, L. Uplegger, *Radiation damage of polycrystalline diamond exposed to 62 MeV protons*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 730, 152-154 (2013).

# **Capitolo 1**

## **Diamante: Proprietà, Sintesi ed Applicazioni**

## **1.1 Introduzione**

Il diamante è considerato un materiale unico tra quelli presenti in natura in quanto caratterizzato da proprietà estreme. Esso presenta, ad esempio, valori elevati di durezza e conducibilità termica a temperatura ambiente e costituisce un eccellente isolante che può diventare anche un ottimo semiconduttore di tipo “p” se opportunamente drogato. Un'altra peculiarità del diamante è quella di essere isolante dal punto di vista elettrico ma estremamente conduttivo dal punto di vista termico. Esso inoltre è resistente ad alte temperature ed è un materiale chimicamente inerte e biocompatibile. Inoltre, il diamante si presenta trasparente in diverse regioni dello spettro elettromagnetico quali ultravioletto, visibile, infrarosso e nella regione delle micro-onde [1].

Tutte queste straordinarie proprietà rendono il diamante un materiale importante dal punto di vista tecnologico. Difatti, esso ha trovato numerose applicazioni nel corso dei decenni: dai primi utilizzi come abrasivo e strumento chirurgico alle successive applicazioni come dissipatore per il raffreddamento di componenti elettronici, come semiconduttore se opportunamente drogato, fino ad arrivare alle più recenti e molto affascinanti applicazioni nella fisica delle alte energie come rivelatore di particelle [2].

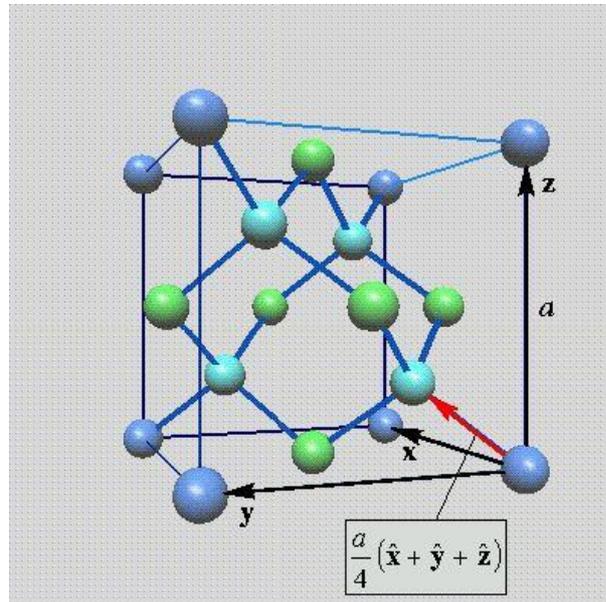
Nel corso di questo primo capitolo si presentano la sua struttura e le principali proprietà del diamante (meccaniche, elettriche, ottiche e termiche). Successivamente si discute la genesi naturale del diamante e le tecniche sviluppate per la sua sintesi artificiale. Infine, si argomentano le proprietà del diamante enfatizzate nelle applicazioni tecnologiche con particolare rilievo allo sviluppo delle tecnologie di rivelazione a diamante destinate alla fisica delle alte energie.

## **1.2 Diamante: descrizione e proprietà**

Le qualità del diamante sono da attribuire alla sua struttura cristallografica e al particolare stato di legame in cui si organizzano i suoi atomi di carbonio.

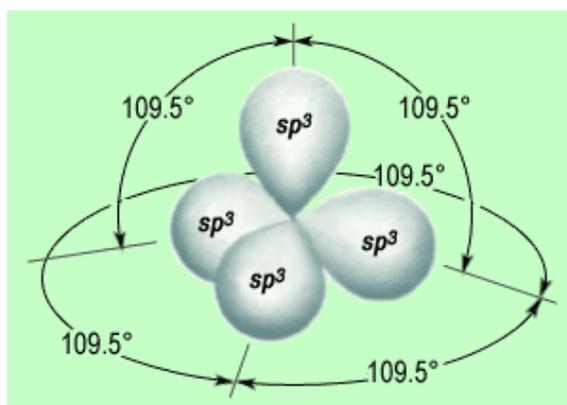
La struttura del cristallo di diamante consta di due reticoli cubici a facce centrate (fcc) interpenetranti, spostati uno rispetto all'altro di un quarto di diagonale della cella cubica. Esso può anche essere considerato come un reticolo cubico a facce centrate con una base di due

atomi di carbonio a  $0$  e  $(a/4)(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ , dove  $a$  è la costante reticolare pari a  $3.57 \text{ \AA}$  [3]. In Fig. 1.1 si riporta la cella unitaria cubica del reticolo di diamante.



**Figura 1.1:** Cella unitaria del diamante. I siti blu e verdi e quelli celesti corrispondono ai due reticoli cubici fcc interpenetranti.

I legami tra gli atomi di carbonio sono di natura covalente e lunghi  $1.54 \text{ \AA}$ ; la configurazione che essi assumono è determinata dalla ibridizzazione del carbonio di tipo  $sp^3$  (a partire dalla configurazione elettronica del carbonio nello stato fondamentale  $1s^2 2s^2 2p^2$ ), che mette a disposizione quattro elettroni di valenza. Gli orbitali ibridi  $sp^3$  si dispongono tra loro lungo i vertici di un tetraedro regolare, formando angoli di  $109.5^\circ$ , come riportato in figura 1.2. Tale configurazione geometrica permette la massima distanza tra gli orbitali e quindi la massima stabilità della struttura cristallina.



**Figura 1.2:** Configurazione tetraedrica degli orbitali  $sp^3$  del carbonio nel diamante.

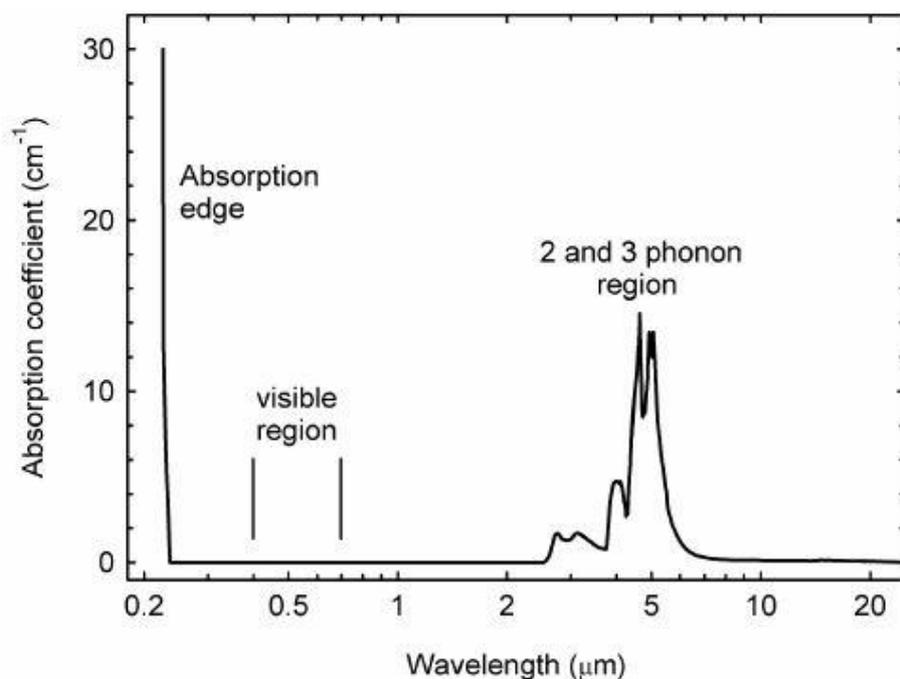
Come detto nell'introduzione, il diamante presenta una serie di proprietà fisiche estreme: dalla più alta densità atomica ( $1.76 \times 10^{23}$  atomi/cm<sup>3</sup>) e maggiore durezza rispetto ad ogni altro materiale terrestre, alla più alta velocità del suono e più bassa compressibilità. Esso possiede anche la maggiore conduttività termica a temperatura ambiente (24 W/(cm K), quasi cinque volte il rame) e la più alta mobilità dei portatori. Tutte queste proprietà rendono il diamante particolarmente interessante per diverse applicazioni. In tabella 1.1 sono sintetizzate le proprietà salienti del diamante con le rispettive applicazioni [1].

**Tabella 1.1:** Proprietà e applicazioni del diamante [1].

Proprietà	Valore	Applicazione
Ampiezza di banda, eV	5.5	Elettroniche ad alte temperature
Mobilità portatori, cm <sup>2</sup> /(V s)	3800 buche,	Rivelatori resistenti alle radiazioni
	4500 elettroni	Commutatori optoelettronici
Resistività, ohm cm	$10^{13} - 10^{15}$	
Conduttività termica, W/(cm K)	24	Dissipatori di calore
Costante dielettrica	5.7	
Intervallo di trasmissione ottica	225 nm - RF	Dispositivi fotonici e MW
Durezza, GPa	81±18	Strumenti, lamine chirurgiche
Velocità onda acustica, Km/s	18.4 lungo <111>	Dispositivi di onde acustiche di superficie
Coefficiente di espansione termica, $10^{-6} K^{-1}$	0.8 @293K	Dispositivi fotonici e MW
Resistenza alla corrosione	Stabile in HF	Elettrochimica
Affinità elettronegativa		Emettitore di elettroni
Biocompatibilità		Biomedicina

Si osserva che il diamante è anche caratterizzato da un elevato valore di ampiezza di banda proibita (*bandgap*) pari a 5.5 eV, il quale lo classifica come un eccellente isolante che non

presenta alcun assorbimento di radiazione per energie inferiori al valore della banda stessa, ovvero alla corrispondente lunghezza d'onda di 225 nm. Tuttavia spostandosi nell'intervallo dell'infrarosso, si osservano proprietà interessanti: se da un lato, l'assorbimento nella regione ad un fonone è proibito poiché, a causa della simmetria cubica, i modi fononici del reticolo sono inattivi per la frequenza vibrazionale atomica fondamentale, dall'altro il diamante esibisce due bande di assorbimento intrinseche localizzate tra circa i 4000 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ , corrispondenti alle bande di assorbimento a due fononi (3.75 – 7.51  $\mu\text{m}$ ) e a tre fononi (2.50 – 3.75  $\mu\text{m}$ ). Dunque, dal momento che il diamante può essere considerato un semiconduttore a *gap* indiretta, l'assorbimento elettronico banda-a-banda può avvenire solo con la partecipazione dei fononi. Una schematica rappresentazione dell'assorbimento intrinseco del diamante a temperatura ambiente dall'ultravioletto al medio-infrarosso, è visualizzato in figura 1.3 [4]. L'assorbimento a 225 nm corrisponde all'ampiezza di banda indiretta del diamante, mentre la banda di assorbimento nell'infrarosso, tra 2.5 – 6.5  $\mu\text{m}$ , è associata all'eccitazione a due e a tre fononi; infine è evidente come nessun assorbimento sia presente per la regione del visibile, tra i 0.4 e 0.7  $\mu\text{m}$ , motivo per cui un diamante puro è completamente incolore.



**Figura 1.3:** Spettro di assorbimento di un diamante puro nell'intervallo ultravioletto - visibile - medio-infrarosso [4].

## 1.3 Sintesi del Diamante

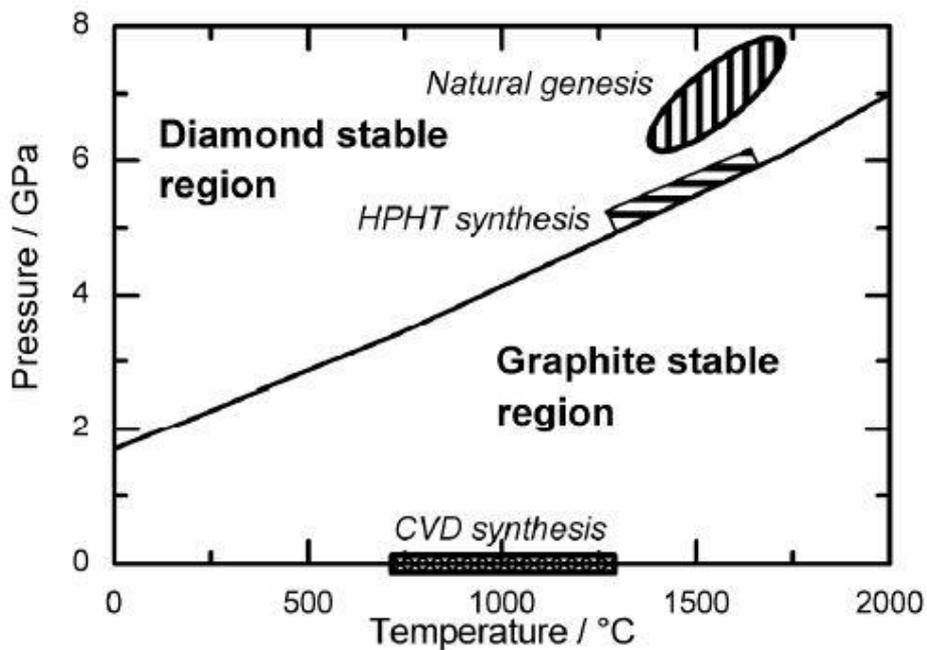
Il diamante, come già discusso in precedenza, presenta una struttura cristallina costituita interamente da atomi di C, e rappresenta una delle forme allotropiche di carbonio più diffuse in natura. Il carbonio, a sua volta, possiede proprietà notevolmente differenti a seconda del tipo di legami che caratterizzano la sua struttura e che pertanto ne differenziano le forme allotropiche: dalla più comune grafite, alle più ricercate e negli ultimi decenni scoperte quali fullereni, nanotubi e grafene che sono tutt'oggi oggetto di ricerca per le interessanti proprietà e le potenziali applicazioni.

L'interesse scientifico mondiale verso un materiale come il diamante, da un lato così ricco di molteplici proprietà straordinarie e dunque dalle grandi potenzialità tecnologiche, ma dall'altro così costoso per via delle condizioni estreme di formazione naturale nonché per la sua rarità, è stato fautore di interi decenni di ricerca volti inizialmente allo sviluppo di nuove tecniche per sintetizzare il diamante artificiale e successivamente all'affinamento delle stesse.

Di seguito, si illustra la formazione naturale del diamante e le sue tecniche di sintesi ad alta e bassa pressione, con particolare attenzione verso quest'ultima.

### 1.3.1 Genesi Naturale del Diamante

Il diamante ha origine in natura nel mantello terrestre, a profondità attorno i 200 Km dove si raggiungono pressioni e temperature tra i circa 7 – 8 GPa e 1400 – 1600 °C rispettivamente. In tali condizioni ambientali così estreme, il diamante diviene la fase di carbonio termodinamicamente stabile. Al contrario, per temperature e pressioni ordinarie la forma stabile di carbonio è la grafite, come si evince dalla figura 1.4 [5].



**Figura 1.4:** Diagramma di fase del carbonio. Sono indicate le principali regioni dello spazio temperatura-pressione nelle quali avviene la crescita del diamante [5].

I diamanti naturali si vengono dunque a formare in una varietà di condizioni ambientali incontrollate, e pertanto la loro composizione e i loro parametri di crescita divengono molto significativi.

Storicamente, i diamanti sono stati classificati in base alle loro proprietà di assorbimento ottico: denominati diamanti di tipo I e II. E' opportuno osservare che, se si considera da un lato che il diamante possiede un'ampia banda di trasparenza per un intervallo che va dal vicino UV al lontano IR (come illustrato in Fig. 1.3), e dall'altro lato che l'eventuale presenza di impurezze nel reticolo ne condiziona fortemente le proprietà ottiche (basti pensare ai livelli energetici introdotti dalle impurezze all'interno della banda proibita tali da consentire assorbimento fotonico ad esempio nel visibile), appare dunque evidente come una prima classificazione dei diamanti possa essere fatta in base alla loro purezza. In tabella 1.2 è riportata una classificazione dei diamanti naturali in base alla concentrazione del principale elemento chimico che funge da impurità, l'azoto [3].

**Tabella 1.2:** Classificazione del diamante naturale in base alla presenza di azoto [3].

<b>Tipo</b>	<b>Abbondanza</b>	<b>Concentrazione di azoto (ppm)</b>
Ia	≈ 98%	valori alti, fino a 3000
Ib	≈ 0.1%	≈ 40
IIa	≈ 2%	< 10
IIb *	molto raro	molto bassa: ≈ $5 \times 10^{15}$ atomi/cm <sup>3</sup> donori di azoto

\*contiene anche boro (≈  $5 \times 10^{16}$  atomi/cm<sup>3</sup>, (< 1ppm)).

### 1.3.2 Tecnica di Sintesi ad Alta Pressione

Il primo metodo industrializzato di sintesi del diamante, sviluppato negli anni cinquanta, è stato il metodo ad alta pressione e ad alta temperatura (*High Pressure High Temperature* o HPHT) per trasformare la grafite in diamante. Infatti, dallo studio del diagramma di fase del carbonio (figura 1.4) si evince come in condizioni ordinarie la grafite sia la forma più stabile del carbonio, mentre in condizione di notevole pressione e temperatura il diamante sia la fase termodinamica più stabile.

Nei processi di accrescimento HPHT il diamante viene prodotto in un regime termodinamicamente stabile da carbonio disciolto in un metallo di transizione fuso che funge allo stesso tempo da solvente e da catalizzatore, così da innescare la nucleazione e la crescita di cristalli di diamante. Al contrario della formazione naturale, la presenza di un solvente metallico, quale ferro, cobalto o nichel, risultava essere essenziale per un processo attuabile [5].

La tecnica di crescita HPHT offre ad oggi un alto livello di controllo della qualità e della geometria dei diamanti ottenuti. La maggior parte dei diamanti così sintetizzati sono piccoli grani di tipo Ib principalmente utilizzati come abrasivi. Inoltre, in corrispondenza di tempi di crescita controllata maggiori, la produzione di singoli cristalli Ib di diamanti arriva a dimensioni fino a circa 8 mm, anch'essi tipicamente utilizzati come abrasivi.

Il suddetto processo, se da un lato ha il vantaggio di essere veloce, dall'altro ha lo svantaggio di originare diamanti non completamente puri. Infatti, l'azoto, che rappresenta la principale impurità di questo processo, si colloca in modo sostituzionale nel reticolo carbonaceo introducendo una banda di assorbimento nel blu e dando origine pertanto a diamanti HPHT tipicamente gialli (come illustrato in tabella 1.2).

### 1.3.3 Tecnica di Sintesi a Bassa Pressione

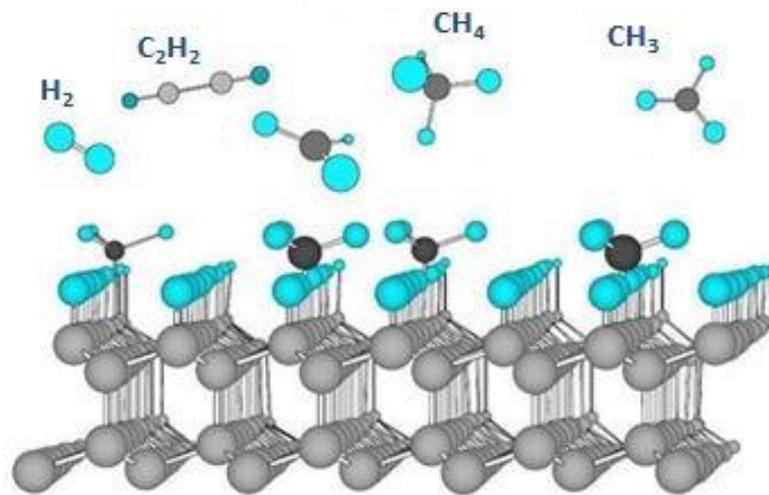
#### CONDIZIONE DI METASTABILITA'

Mentre venivano perfezionate le tecniche ad alta pressione (HPHT) per la crescita del diamante, molti studiosi consideravano la sintesi a basse pressioni una violazione dei principi termodinamici fondamentali. Il loro ragionamento prevedeva che, poiché a basse pressioni la grafite è più stabile del diamante, quest'ultimo non dovrebbe formarsi o comunque si convertirebbe immediatamente in grafite. Ma, di fatto, l'esistenza di una forma più stabile di carbonio (la grafite) non impedisce la crescita di una forma metastabile (il diamante). La metastabilità si verifica comunemente in natura: ad esempio, lo stesso carbonio che costituisce il nerofumo di una candela è metastabile, e si trova in uno stato energetico più alto del diamante. Un materiale può rimanere in uno stato metastabile per tempo indefinito, almeno finché le barriere di energia che devono essere superate per raggiungere uno stato più stabile sono sufficientemente alte. Infatti, per trasformare il diamante in grafite occorre fornire energia sufficiente per spezzare pressoché tutti i legami: il diamante deve essere in pratica trasformato in vapore. Pertanto, un cristallo di diamante formatosi da un gas a basse pressioni non si converte facilmente in grafite [2].

Da ciò è nata la deposizione chimica da fase vapore (*Chemical Vapor Deposition* o CVD) del diamante, abbondantemente sviluppata nell'ultimo trentennio. Essa è un processo di non-equilibrio che si basa sulla deposizione di un idrocarburo (ad esempio metano  $\text{CH}_4$ ) su una superficie solida, a basse pressioni e attraverso reazioni chimiche in fase gassosa (si veda la regione di sintesi CVD in figura 1.4). Peculiarità della tecnica è dunque la crescita del diamante in condizioni di metastabilità, resa possibile dall'osservazione che le fasi metastabili possono essere formate da una reazione di precursori gassosi adeguati se le barriere energetiche di attivazione verso le fasi più stabili sono sufficientemente alte. I precursori preparati in stati energetici eccitati, possono infatti decadere seguendo particolari canali di reazione e possono essere intrappolati in configurazioni metastabili, con un tempo di rilassamento praticamente infinito verso configurazioni più stabili.

Storicamente, nei primi risultati sperimentali della sintesi del diamante a basse pressioni, risultava esserci un grosso inconveniente: la velocità di crescita era di gran lunga troppo bassa per avere interesse commerciale. La causa di queste basse velocità di crescita era un problema in apparenza insolubile: qualsiasi cambiamento di temperatura o pressione che favorisse la

deposizione del diamante, avrebbe favorito ancor più quella della grafite. Un progresso fondamentale è stato quindi compiuto trovando il modo di inibire la formazione della grafite, ad esempio con idrogeno atomico. Questo reagisce con qualsiasi precursore di struttura simile alla grafite, formando strutture che assomigliano maggiormente a quella del diamante; reagisce anche con i legami liberi alla superficie del diamante (chimicamente detti “legami pendenti”), dando origine a una configurazione di atomi più simile a quella dell’interno del reticolo cristallino, come illustrato in figura 1.5. L’idrogeno atomico dunque aumenta la probabilità che i nuovi atomi di carbonio che si depositano alla superficie si inseriscano in questa struttura cristallina, anziché disporsi in modo amorfo oppure formare fasi grafitiche.



**Figura 1.5:** Superficie di un cristallo di diamante in crescita, ricoperta quasi interamente da atomi di idrogeno. In alto, idrocarburi semplici che condensano sul diamante [2].

A causa del ruolo determinante dell'idrogeno atomico nel sopprimerne la crescita della grafite, tutti i metodi di deposizione del diamante hanno in comune la produzione di idrogeno atomico in prossimità della superficie.

La sintesi del diamante mediante CVD è dunque tipicamente eseguita utilizzando una piccola frazione di carbonio (<5%) in un ambiente ricco di idrogeno. Se l'idrogeno molecolare è riscaldato a temperature superiori ai 2000 K, c'è una dissociazione significativa in idrogeno atomico [5].

Le tecniche utilizzate per una rapida crescita del diamante in condizioni di metastabilità sono [3]:

- la CVD a filamento caldo (HFCVD);
- CVD assistito da plasma a bassa o alta frequenza (MWCVD, e RFCVD);
- CVD con scarica a bagliore a corrente continua (DC glow discharge CVD);
- Plasma Jet a corrente continua (DCPJ);
- CVD con fiamma di combustione.

Fra questi, i metodi al plasma e in particolare quello a microonde, sono indubbiamente tra i più efficienti in termini di velocità di crescita, consumo di energia, controllo della microstruttura, purezza, etc. Si anticipa a tal proposito che i diamanti utilizzati in questo lavoro di tesi di ricerca sono ottenuti da MWCVD.

La tecnica di sintesi a basse pressioni, presenta notevoli vantaggi. Il primo è senz'altro la qualità del diamante in termini di purezza. Infatti, i gas necessari per la miscela sono commercialmente disponibili con meno dell'1 ppm di impurezze totali, appare chiaro quindi come i diamanti da essi sintetizzati presentino un grado di purezza eccezionalmente alto, spendibile quindi su applicazioni elettroniche e quantistiche. Un altro aspetto molto importante è la “grande” area di diamante che può essere ottenuta. Mentre pochissime gemme di diamante naturale a singolo cristallo superano le dimensioni di 15 mm, con la tecnica CVD si ottengono *wafer* di diamante policristallino *freestanding* con dimensioni superiori a 100 mm per applicazioni, ad esempio, in rivestimenti di diamante. Infine, di contro ai diamanti HPHT o naturali, i diamanti sintetizzati CVD possono essere depositati adattandosi al substrato.

## FORME DI DIAMANTE CVD

I diamanti in natura si possono presentare sotto tre forme e suddividere dunque nelle rispettive classi: amorfi, policristallini e monocristallini; gli amorfi sono caratterizzati da una struttura reticolare priva di ordine a lungo raggio nelle posizioni degli atomi (come i DLC), i policristallini sono composti da singoli cristalli molto piccoli (grani) di varie dimensioni e orientazioni, ed infine i monocristallini sono caratterizzati da un reticolo cristallino continuo senza interruzioni di bordi di grani [5].

I diamanti sintetizzati con tecnica CVD sono policristallini o monocristallini. Ciò che ne condiziona la struttura reticolare è il substrato su cui vengono cresciuti: da un lato il diamante a singolo cristallo (altrimenti detto *single crystal* (SC)) è ottenuto mediante una crescita di

tipo omoepitassiale, dove i semi di crescita o il substrato sono a loro volta un diamante monocristallino (naturale, HPHT, o CVD); dall'altro lato un diamante policristallino (altrimenti detto *polycrystalline* (PC)) si origina tipicamente ogni volta che la crescita avviene su un substrato che non sia diamante il quale comporta la formazione di numerosi cristalli (si anticipa che i diamanti impiegati sperimentalmente in questo lavoro di tesi sono di tipo policristallino). Appare dunque intuitivo aspettarsi che i diamanti policristallini abbiano una struttura granulare non uniforme, e che i grani presentino direzioni preferenziali e spesso dimensioni molto differenti da un lato all'altro del campione stesso. Queste caratteristiche sono conseguenza del processo di crescita: considerando un'alta densità dei siti di nucleazione (fino a  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ) presenti inizialmente sul substrato, ognuno di questi siti cresce secondo non già una uniforme espansione bensì secondo canali preferenziali privilegiando quei grani con facce e orientazioni favorite. Questa competitività di crescita tra i vari siti aumenta la dimensione dei grani di circa il 10% dello spessore dello strato, ed ogni grano che sia sopravvissuto alla fine del processo può essere ricondotto ad un singolo punto di nucleazione iniziale alla superficie del substrato.

Significativi sforzi sono stati fatti anche nello studio dei substrati utilizzati nei processi di eteroepitassia. I substrati di tipo non diamante sono scelti in modo tale che i grani protagonisti della nucleazione siano allineati cristallograficamente, ed ogni tipo di stress e tensioni del reticolo siano minimizzate. Accurati controlli delle condizioni di crescita sono necessari affinché i grani restino allineati sia nel piano di crescita che nell'orientazione e possano poi coalescere.

## CONDIZIONI DI CRESCITA CVD

Le condizioni che fungono da comune denominatore per le varie tecniche di sintesi CVD sono: elevate temperature del gas (superiori a 2000 K per la dissociazione dell'idrogeno molecolare) e una piccola percentuale di carbonio in fase gassosa in un fondo ricco di idrogeno. Variazioni comuni invece possono essere l'aggiunta di ossigeno e l'aggiunta di azoto in piccole percentuali, oppure l'aggiunta di ulteriori elementi addizionali qualora si volesse esplicitamente drogare il diamante in formazione.

La frazione di carbonio in fase gassosa è tipicamente fornita in termini di idrocarburi semplici per i quali è stato dimostrato non esserci significativa differenza nel risultato finale qualora si

utilizzasse come sorgente ad esempio metano  $\text{CH}_4$  o acetilene  $\text{C}_2\text{H}_2$  poiché vi è una rapida interconversione tra le specie  $\text{C}_1$  e  $\text{C}_n$ .

L'aggiunta di ossigeno permette la deposizione a temperature del substrato più basse e, sotto alcune condizioni conferisce alta qualità del diamante. Di contro, l'ossigeno può essere responsabile di un indebolimento del policristallino stesso.

L'azoto risulta difficile da eliminare dalla crescita del diamante di tipo HPHT, in quanto esso si incorpora in differenti quantità in diversi settori di crescita. La sua quasi onnipresenza nei diamanti naturali dimostra come esso faccia tipicamente parte nel processo di formazione delle pietre naturali. Infine, nei processi di sintesi CVD, l'aggiunta di piccole percentuali (livelli di ppm) di azoto modifica la tessitura dei campioni policristallini, aumentandone la velocità di crescita ed eventualmente indebolendone i confini dei grani.

In tabella 1.3 si riportano le principali condizioni di crescita del diamante policristallino CVD, fermo restando la presenza di opportuni substrati affinché il diamante possa essere depositato e la temperatura del gas superiore ai 2000 K, in ambiente ad esempio assistito da plasma a basse frequenze (MWCVD). La condizione di plasma particolarmente caldo ha il fine di permettere una rapida interconversione tra le specie  $\text{C}_1$  e  $\text{C}_2$  tale che  $\text{CH}_4$  sia rimpiazzato da  $\text{C}_2\text{H}_2$ , ecc, inducendo risultati simili al variare del precursore [5].

**Tabella 1.3:** Riepilogo delle condizioni principali di crescita di un diamante policristallino CVD [5].

Condizioni	Intervallo accettabile
Temperatura del substrato	700 - 1300 °C
Materiali possibili per il substrato	Si, Mo, W, Ti, diamante, materiali con bassa solubilità di carbonio

$\frac{[\text{CH}_4]}{[\text{H}_2] + [\text{CO}]}$	0.1-10%
$\frac{[\text{N}_2]}{[\text{CH}_4] + [\text{H}_2] + [\text{CO}]}$	0-0.6%

A parità di tecnica di sintesi CVD, mentre il diamante policristallino può essere sintetizzato su “grandi” aree (fino a 10 mm sia lateralmente che verticalmente), simili dimensioni non possono essere ottenute per il diamante monocristallino per cui sono disponibili in commercio superfici sino ad un massimo di 8 mm<sup>2</sup>.

## DIFETTI NELLA CRESCITA DEL DIAMANTE CVD

Il diamante perfetto dovrebbe consistere interamente di atomi di carbonio legati  $sp^3$ , in ogni punto dell'intero reticolo. Nei diamanti policristallini, la più evidente deviazione da questo stato è data dalla presenza di bordi di grano. Difatti, quando il confine tra cristalli con differenti orientazioni si forma, esso diviene il risultato della presenza in gran parte di atomi di carbonio legati  $sp^3$  ma disordinati, e di atomi di idrogeno (presumibilmente in corrispondenza di legami non saturi). Tuttavia fintanto che le proprietà del *bulk* rimangono determinate dai grani piuttosto che dai loro bordi, il diamante policristallino può essere un prodotto tecnologicamente eccellente con proprietà simili a quelle di un *bulk* monocristallino.

In un diamante monocristallino, altre tipologie di difetti, quelli puntuali, vanno dai *twin*, ai *cluster* di vacanze, alle dislocazioni. Una classe di difetti puntuali che invece è raramente riportata è quella dei difetti interstiziali, poiché l'alta densità atomica e la rigidità del reticolo lasciano poco spazio per atomi esterni. Tuttavia, a dispetto delle notevole densità atomica, piccoli difetti sostituzionali possono essere presenti, come ad esempio azoto e boro, presumibilmente a causa del non-equilibrio protagonista durante la fase di crescita del diamante. Tali impurezze dunque possono agire rispettivamente come donori e accettori di elettroni. In ultimo, altri tipi di atomi che possono eventualmente trovarsi nei diamanti CVD in difetti complessi sono Si, P e S.

Infine, un'altra tipologia di difetti nel diamante è quella associata alla presenza di atomi di carbonio legati  $sp^2$  che possono essere facilmente identificati tramite la spettroscopia Raman. In particolare, come sarà ampiamente analizzato in seguito, la sensibilità della spettroscopia Raman verso il legame  $sp^2$ , e quindi verso questo tipo di difetti, aumenta con la lunghezza d'onda di eccitazione. Dunque, in un diamante di alta qualità, i picchi attribuiti al carbonio  $sp^2$  possono essere a stento rilevabili persino con un'eccitazione nell'infrarosso.

## GRADI DIFFERENTI DI DIAMANTE

Le proprietà di un diamante CVD sono fortemente influenzate dalla struttura dei grani e dalle impurezze contenute. Semplicemente, grani di maggiori dimensioni unitamente ad un alto grado di purezza del materiale, danno come risultato una più elevata conducibilità termica ed un più basso assorbimento ottico. Mentre, strati con granulometria inferiore hanno un

rendimento meccanico superiore. Questi parametri possono essere controllati mediante la gestione delle condizioni di sintesi.

In tabella 1.4 sono confrontate le proprietà dei diamanti naturali con quelli sintetici [5].

**Tabella 1.4:** Confronto delle proprietà per diamante naturale e sintetico [5].

<b>Proprietà (valori tipici)</b>	<b>Tipo IIa SC CVD</b>	<b>Tipo Ib HPHT</b>	<b>Tipo Ia Naturale</b>	<b>Tipo IIa Naturale</b>
Contenuto di azoto (ppm)	< 1	≈ 150 - 200	≈ 200 - 3000	< 10
Forma di Azoto dominante	Sostituzionale singola	Sostituzionale singola	Aggregati	Aggregati o Sostituzionale
Colore (spessore 1 mm)	Incolore	Giallo	Incolore → Sfumatura da gialla a marrone	Marrone / Incolore
Conduttività termica (W/ (m K)) @ 300 K	1800 - 2200	≈ 800 - 1200	400 - 1200	1800 - 2200
Dislocazioni (cm <sup>(-2)</sup> )	< 10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup> - 10 <sup>6</sup>	< 10 <sup>6</sup>	10 <sup>8</sup> - 10 <sup>9</sup>

## SOMMARIO E PROSPETTIVA

Il diamante è un materiale unico, con particolari proprietà che difficilmente possono essere eguagliate da altri materiali. La sua crescita mediante CVD permette l'ottimizzazione di tali proprietà, il loro controllo e utilizzo in molte applicazioni [5].

La solidità del reticolo è una delle più importanti proprietà che ne esalta le sue caratteristiche nelle applicazioni come materiali acustici o come rivelatori essendo altamente resistente alle radiazioni. Difatti, il reticolo permette il trasporto fononico che conferisce al diamante la sua eccellente conduttività termica, e la sua forza permette di creare robuste finestre ottiche nelle microonde.

La trasparenza del diamante su un ampio intervallo di lunghezze d'onda, in aggiunta, è tecnicamente molto affascinante ed estremamente vantaggiosa. In particolare, per grandi lunghezze d'onda, il diamante diventa utile quando sono necessarie grandi aree e spessori millimetrici. In un singolo cristallo di diamante, lavorando sulla riduzione delle impurezze e

dei difetti, si controlla maggiormente l'assorbimento, la fotoluminescenza e la birifrangenza, aprendo a nuove possibili applicazioni con la luce visibile.

Le proprietà di trasporto dei portatori unitamente all'ampia banda energeticamente proibita possono essere sfruttate nell'elettronica; difatti se si considera in aggiunta ad esse la ridotta concentrazione dei difetti, è possibile impiegare il diamante in operazioni ad alto voltaggio, potenza e frequenza, le quali sono solitamente conseguite da altri materiali semiconduttori. L'eventuale drogaggio controllato permette inoltre di fornire un numero maggiore di portatori e avere contatti di bassa resistenza.

La sua alta conduttività termica è la chiave per diverse applicazioni tecnologiche grazie alla notevole capacità di diffondere calore. Essa difatti consente al diamante di avere elevate prestazioni nell'elettronica ad alta potenza, nei *laser* nel visibile e nel vicino infrarosso, in aggiunta alle già note prestazioni come strumento abrasivo, e come finestra per laser a multi kilowatt e finestre per microonde ad alta potenza (megawatt).

Tutte insieme queste proprietà del diamante, partendo da quelle meccaniche, passando per quelle ottiche, elettroniche e termiche, hanno motivato l'interesse scientifico mondiale per decenni permettendo dunque un cambio di passo nello sviluppo delle sue tecniche di sintesi e nell'affinamento delle stesse, coronando così la procedura CVD come un metodo scientificamente valido e ben definito, caratterizzato da una versatilità tale da permettere la realizzazione di diamanti di alta qualità e sempre più consoni alle richieste di mercato.

## **1.4 Rivelatori a Diamante e Differenze con quelli al Si**

L'ampio sviluppo della tecnica di sintesi a basse pressioni ha portato, come già discusso, alla realizzazione di diamanti di alta qualità sia policristallini che monocristallini, con conseguenti applicazioni sempre più sofisticate. In tale ottica si affronta a seguire lo sviluppo delle tecnologie al diamante in ambito della fisica delle alte energie come rivelatori di particelle.

## 1.4.1 Fisica delle Alte Energie

Storicamente già negli anni novanta fu studiato il potenziale del diamante CVD come rivelatore di radiazione, e confrontato con quello realizzato con diamante naturale di tipo IIa. I primi film policristallini raggiungevano resistività sufficientemente alte per essere testati con voltaggi di 1 V/ $\mu\text{m}$ , e raggiungevano distanze medie di raccolta della carica (CCD) tra 1 e 45  $\mu\text{m}$ . Progressi significativi sono stati fatti nel decennio successivo con la realizzazione di rivelatori di particelle ad alto flusso da utilizzare in esperimenti all'LHC (Large Hadron Collider) a strisce e pixel fabbricati su materiale policristallino 30 x 60 mm con una CCD di 300  $\mu\text{m}$  [5].

Altri esperimenti di fisica ad alte energie quali BaBar al Stanford Linear Accelerator Center, Joint European Torus (JET), National Ignition Facility (NIF) presso i laboratori di LLNL e Gesellschaft fuer Schwerionenforschung (GSI), avevano come obiettivo quello di sviluppare rivelatori di diamante. Ad esempio, BaBar utilizzava diamante al fine di monitorare le condizioni del fascio (BCM). Il ruolo di un BCM è fornire attendibilmente un fascio rapido che interrompa i segnali in caso di una instabilità del fascio per proteggere gli altri rivelatori dal subire danneggiamento da radiazione. Le proprietà desiderate per un BCM sono risposta veloce (FWHM di impulso  $< 2$  ns) e resistenza alle radiazioni, le quali possono essere soddisfatte in parte da un diamante policristallino approssimativamente 10 x 10 mm<sup>2</sup>. I BMC di diamante, oltre che in BaBar, sono stati installati negli esperimenti ATLAS e CMS all'LHC.

Negli esperimenti JET e LLNL si è lavorato allo sviluppo di rivelatori di neutroni a diamante. In particolare, per la rilevazione di neutroni veloci (*fast*) (energie del MeV), si è utilizzata la reazione nucleare  $^{12}\text{C}(n,\alpha)^9\text{Be}$ . La produzione della risultante particella  $\alpha$  induce una carica che può essere rivelata una volta che è trasportata agli elettrodi.

Infine, per completezza sulla rivelazione di neutroni, qualora si desiderasse rivelare anche quei termici (energie di decine di meV), è possibile utilizzare la deposizione di sottili film di  $^6\text{Li}$  (di solito nella forma di  $^6\text{LiF}$ ),  $^{10}\text{B}$  (come boro *freestanding* o diamante drogato con boro) o  $^{235}\text{U}$ , i quali fungono da strati convertitori.

## 1.4.2 Rivelatori a Diamante: caratteristiche, principio di funzionamento e applicazioni

La scelta di realizzare i rivelatori a diamante è di base associata alla risoluzione di un problema cruciale per i classici rivelatori a semiconduttore, ovvero la vulnerabilità al danneggiamento da radiazione. Difatti, sebbene siano disponibili semiconduttori resistenti alla radiazione, da un lato il loro eccessivo costo di fabbricazione e dall'altro la notevole difficoltà alla loro ingegnerizzazione, ne hanno ostacolato il grande sviluppo. In sostituzione ad essi il diamante è il materiale a stato solido che non solo eguaglia bensì supera le prestazioni dei semiconduttori. In tabella 1.5 sono messe a confronto le principali proprietà del diamante con quelle del silicio (attualmente materiale principe) inerenti l'utilizzo del materiale come mezzo attivo nella rivelazione di radiazione [6]. Il diamante utilizzato per la comparazione è un diamante CVD (miscela iniziale costituita da idrogeno per il 98% e da metano per il 2%), come tipicamente previsto per la realizzazione dei rivelatori.

**Tabella 1.5:** Confronto di alcune proprietà importanti tra diamante e silicio [6].

<b>Proprietà</b>	<b>Diamante CVD</b>	<b>Silicio</b>
<i>Band Gap</i> (eV)	5.5	1.12
<i>Displacement energy</i> (eV/atm)	43	13 - 20
Densità di Massa (g/cm <sup>3</sup> )	3.52	2.33
Costante Dielettrica	5.7	11.9
Resistività ( $\Omega$ cm)	$>10^{11}$	$2.3 \times 10^5$
Conduttività Termica (W/(cm K))	24	1.5
Campo di rottura (V/cm)	$10^7$	$3 \times 10^5$
Energia per creare <i>e-h</i>	13	3.6
Mobilità elettrone (cm <sup>2</sup> /(V s))	1800	1350
Mobilità lacuna (cm <sup>2</sup> /(V s))	1200	480

Tra le proprietà descritte in tabella si noti quanto l'energia necessaria per creare un coppia elettrone-lacuna nel diamante sia maggiore rispetto a quella necessaria per il silicio, e questo a causa della più ampia banda proibita, che per il diamante è quasi cinque volte quella del silicio. Questo implica però uno svantaggio: il segnale in uscita dal diamante sarà significativamente inferiore a quello in uscita dal silicio. Tuttavia, la grande ampiezza di banda del diamante comporta anche un notevole vantaggio, ovvero una corrente di fuga (o corrente di buio) più bassa che nel semiconduttore. Questo, a sua volta, implica un rumore inferiore per il diamante a parità di tensione applicata e pertanto bisogna interpretare in

termini di un complessivo rapporto segnale-rumore che rimane accettabile tanto quanto quello del silicio.

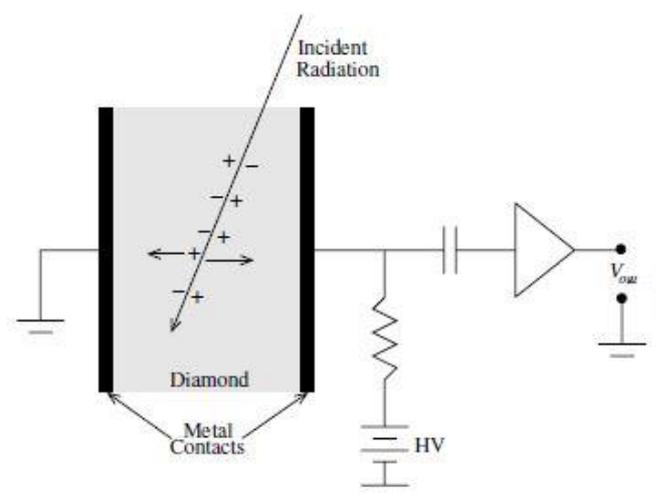
Il diamante pertanto risulta un ottimo candidato, nonostante l'eccessivo costo, come mezzo attivo per la tecnologia di rivelazione, e questo grazie anche alla sua notevole resistenza alla radiazione associata all'elevato valore di *displacement energy*, alla eccellente conducibilità termica e alla operabilità a temperatura ambiente.

### PROGETTAZIONE DEL RIVELATORE AL DIAMANTE

La progettazione di un rivelatore al diamante parte dall'importante proprietà del materiale di avere una grande banda proibita e conseguente corrente di fuga estremamente bassa. Questa peculiarità ha come diretta implicazione la perdita della necessità di avere una giunzione p-n, elemento invece caratterizzante per i rivelatori a semiconduttore. Il rivelatore a diamante risulta pertanto più semplice nel suo *design*.

Un rivelatore a diamante inoltre, può essere costruito semplicemente creando dei contatti metallici sui due lati del materiale. Questi contatti sono utilizzati per creare un campo elettrico, applicando opportune tensioni, per poi separare la carica e generare il segnale di rivelazione. Tipicamente, per realizzare tali elettrodi, si utilizzano leghe di cromo-oro e titanio-oro.

In figura 1.6 è riportato uno schema del principio di funzionamento di un rivelatore al diamante [6].



**Figura 1.6:** Schema di un semplice rivelatore a diamante. Si osserva come, in contrasto ai rivelatori a semiconduttore, non vi è alcuna regione di svuotamento [6].

## PRODUZIONE DI COPPIE DI CARICA

Il processo di produzione delle coppie di carica nel diamante è essenzialmente lo stesso che nei semiconduttori. La radiazione incidente produce coppie di elettroni e lacune al suo passaggio nel diamante; le cariche negative e positive così originate si muovono in direzioni opposte, ognuna verso l'elettrodo polarizzato con segno contrario, generando un segnale elettrico. La differenza che caratterizza i due diversi dispositivi è la maggiore energia necessaria per produrre coppie elettrone-lacuna nel diamante (maggiore nel diamante che nel silicio). Tuttavia, benché rispetto al silicio il rivelatore a diamante a parità di una stessa quantità di energia depositata produca una quantità di coppie di carica tre volte inferiore, confrontandolo poi con i rivelatori a gas, esso produrrebbe a sua volta un numero di coppie di cariche tre volte superiore a questi ultimi. Pertanto il rivelatore a diamante si pone come via di mezzo tra le opzioni a stato solido di tipo semiconduttore e a gas, con il vantaggio però che il rapporto segnale-rumore si mantiene accettabile grazie ad una estremamente bassa corrente di fuga.

## RICOMBINAZIONE

Analogamente ai materiali semiconduttori, i diamanti CVD, che presentano difetti cristallini o impurezze, posseggono livelli energetici addizionali dentro la banda energeticamente proibita. Questi livelli facilitano la ricombinazione delle coppie di carica. In aggiunta ad essa, vi è anche il classico processo di ricombinazione dalla banda di conduzione a quella di valenza. Il

tempo di vita medio di ricombinazione delle cariche mediante questi due processi dipende soprattutto dalla qualità del diamante.

La ricombinazione diretta di un elettrone in banda di conduzione con una buca in banda di valenza è nota come “ricombinazione intrinseca”, mentre quella che avviene mediante stati di energie intermedie come “ricombinazione estrinseca”. Il tempo di vita che comprende entrambi i processi si definisce come tempo di vita medio o effettivo che, come nel caso dei semiconduttori, è dato da

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{int}} + \frac{1}{\tau_{est}} \quad (1.1)$$

dove  $\tau_{eff}$  indica il tempo di vita medio effettivo,  $\tau_{int}$  quello intrinseco che va da pochi  $\mu$ s a 1 s, e  $\tau_{est}$  quello estrinseco che va da 0.1 a 10 ns [6]. Appare evidente che per il diamante CVD il tempo di vita medio è determinato principalmente da quello estrinseco, il quale dipende dai difetti del cristallo e dalle impurezze presenti. Pertanto:

$$\tau_{eff} \approx \tau_{est}. \quad (1.2)$$

## MOTO DELLE COPPIE DI CARICA

L'alta mobilità delle cariche libere, come si vede in tabella 1.5, gioca un ruolo favorevole per la rivelazione di radiazione giacché essa implica una raccolta di cariche veloce e una conseguente risposta celere di tutto il rivelatore. Il profilo delle velocità di deriva delle coppie di cariche nel diamante in funzione dell'intensità del campo elettrico è qualitativamente simile a quello dei semiconduttori: la velocità cresce all'aumentare dell'intensità del campo elettrico applicato, fino a raggiungere un valore di saturazione. Tipicamente i rivelatori a diamante lavorano a potenziali sufficientemente alti tali che i portatori di carica raggiungano rapidamente la loro velocità di saturazione una volta prodotti dalla radiazione incidente [6].

E' dimostrato inoltre che, grazie al valore più alto rispetto ai semiconduttori, le mobilità di elettroni e lacune nel diamante non presentano una forte dipendenza dalla temperatura. Sperimentalmente si trova che la mobilità degli elettroni nel diamante è del tipo

$$\mu_e \propto \frac{1}{T}. \quad (1.3)$$

dove  $\mu_e$  è la mobilità degli elettroni e T è la temperatura.

Questa proporzionalità palesa dunque una dipendenza della mobilità dalla temperatura nel diamante molto meno significativa rispetto a quella dei materiali a semiconduttore, il che semplifica notevolmente la progettazione e le condizioni di lavoro non essendo richiesto necessariamente il monitoraggio della temperatura.

Analogamente, anche per la dipendenza della mobilità delle lacune dalla temperatura nel diamante si hanno risultati più vantaggiosi rispetto a quelli dei materiali a semiconduttore. Difatti, nonostante in questo caso la dipendenza sia più forte che per gli elettroni, se però si considerano come condizioni lavorative quelle a temperatura ambiente, allora anche qui la dipendenza non è troppo forte ( $\mu_l \propto T^{-1.5}$ , per  $T < 400$  K).

Un parametro tipicamente utilizzato per caratterizzare i rivelatori a diamante CVD è la lunghezza di deriva  $d_D$  definita come

$$d_D = (\mu_e \tau_e + \mu_l \tau_l) E \quad (1.4)$$

dove  $\mu_e$ ,  $\mu_l$ ,  $\tau_e$ ,  $\tau_l$ , sono le mobilità ed i tempi di vita dovute a trappole profonde di elettroni e lacune rispettivamente ed  $E$  è l'intensità del campo elettrico (fermo restando che il tempo di vita medio dei portatori nel diamante sia dominato dalla componente estrinseca come affermato in precedenza, e dunque di tale natura sono i  $\tau_e$  e  $\tau_l$  nell'equazione sopra).

L'equazione (1.4) può essere scritta in forma più compatta

$$d_D = \mu \tau E \quad (1.5)$$

se si considera  $\mu = \mu_e + \mu_l$  e  $1/\tau = (1/\tau_e + 1/\tau_l)$ .

Una volta nota la distanza realmente percorsa dalle cariche  $d_D$ , è possibile determinare la carica indotta,  $Q_{ind}$ , all'elettrodo attraverso la relazione:

$$Q_{ind} = Q_0 \frac{d_D}{d} \quad (1.6)$$

dove  $d$  è la lunghezza fisica del materiale e  $Q_0$  rappresenta la carica totale prodotta dalla radiazione. Poiché l'efficienza  $\eta$  di raccolta di carica di un rivelatore è definita come il rapporto tra la carica reale ( $Q_{ind}$ ) e la carica totale ( $Q_0$ ) osservata, si ottiene

$$\eta = \frac{Q_{ind}}{Q_0} = \frac{d_D}{d}. \quad (1.7)$$

Si osserva che  $\eta$  può essere utilizzato per determinare lo spessore ottimale di un materiale tale che la sua efficienza sia quasi perfetta (100%).

Per completezza si annota che un diamante CVD sintetizzato in laboratorio non presenta proprietà spazialmente uniformi, ma piccole variazioni localizzate nella densità delle trappole sono state osservate nei vari campioni.

## CORRENTE DI FUGA E RESISTENZA ALLA RADIAZIONE

La resistività del diamante a temperatura ambiente è di circa sei ordini di grandezza superiore a quella del silicio, come si evince dalla tabella 1.5. A causa dell'alta resistività, unitamente alla grande banda proibita, la corrente di fuga in un diamante CVD di buona qualità è estremamente piccola.

Il principale vantaggio offerto dai rivelatori a diamante a discapito di quelli a semiconduttore è la loro resistenza alle radiazioni, cioè minore vulnerabilità al danneggiamento da irraggiamento. E' stato dimostrato che la resistenza da radiazione del rivelatore a diamante è circa un ordine di grandezza superiore a quella dei rivelatori a silicio. Per i diamanti, il principale danno causato dalla radiazione è la produzione di vacanze o livelli energetici dentro la banda proibita. Queste vacanze possono comportarsi come trappole per gli elettroni e pertanto introdurre risposte non lineari e degradate nei rivelatori.

## APPLICAZIONI

Numerose sono le applicazioni dei rivelatori a diamante, che hanno come denominatore comune quello di sfruttare la sua principale proprietà di resistenza alle radiazioni. Infatti, in primo luogo vi sono tutte quelle applicazioni dove i rivelatori a semiconduttore hanno mostrato deterioramento nel tempo a causa della eccessiva esposizione a radiazione, ad esempio negli esperimenti della fisica delle particelle con campi di radiazione particolarmente alti. In tale ambito, uno degli obiettivi è proprio quello di ottenere rivelatori a diamante in grado di sostituire completamente quelli al silicio. Un altro campo dove il danneggiamento da radiazione per rivelatori è un problema è quello della terapia con radiazioni, il quale è caratterizzato da particelle ad alta energia. Il trattamento ad alta frequenza comporta la necessità di dispositivi resistenti alle radiazioni per scopi dosimetrici. Diversi studi hanno dimostrato che i rivelatori a diamante risultano più idonei a tali scopi rispetto a quelli a semiconduttore e alle camere a ionizzazione a gas. Infine, altre possibili applicazioni per i

rivelatori a diamante sono in continua esplorazione, quali il monitoraggio dell'intensità del fascio di sincrotrone, esperimenti di collisioni di ioni pesanti, e rivelatori di neutroni in ambienti ad alta intensità di radiazione.

## Riferimenti Bibliografici

- [1] V. I. Konov, *Laser in micro and nanoprocessing of diamond materials*, Laser Photonics Review 6, 739-766 (2012).
- [2] M. W. Geis e J. C. Angus, *Semiconduttori a pellicola di diamante*, Le Scienze 292, 49-51 (1992).
- [3] S. Sciortino, *Growth, Characterization and properties of CVD diamond films for applications as radiation detectors*, Rivista del Nuovo Cimento 22, 1-89 (1998).
- [4] A.T. Collins, *The Physics of diamond*, IOS Press, Edited by A. Paoletti and A. Tucciarone, Oxford, UK (1997).
- [5] R. S. Balmer, J. R. Brandon, S. L. Clewes, H. K. Dhillon, J. M. Dodson, I. Friel, P. N. Inglis, T. D. Madgwick, M. L. Markham, T. P. Mollart, N. Perkins, G. A. Scarsbrook, D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, J. J. Wiliam and S. M. Woollard, *Chemical vapour deposition synthetic diamond: materials, technology and applications*, Journal of Physics: Condensed Matter 21, 364221-1 – 364221-23 (2009).

## **Capitolo 2**

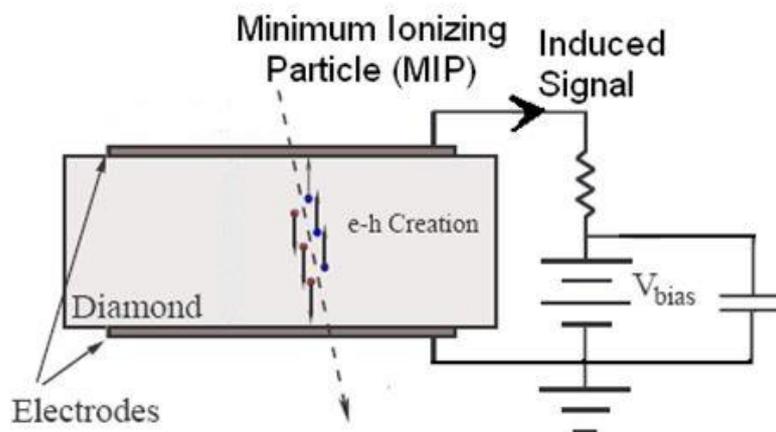
# **Metodi di Sintesi dei Contatti su Diamante**

## 2.1 Introduzione

La descrizione delle proprietà del diamante e delle sue applicazioni tecnologiche nel primo capitolo legittima l'incessante interesse scientifico internazionale di interi decenni nei confronti di questo prezioso materiale. Obiettivo di questo secondo capitolo è illustrare il passo successivo a quello della sintesi del diamante, ovvero la sintesi di contatti metallici per la realizzazione di un rivelatore di particelle. Si descrive dunque brevemente la metodologia standard di deposizione di elettrodi, per passare poi ad un'ampia e dettagliata discussione su quella che è ad oggi la migliore tecnica di contattazione per il diamante, ovvero la trasformazione di diamante in grafite mediante irraggiamento laser, descrivendone i processi fisici di interazione radiazione-materia.

## 2.2 Metodologia Standard

Storicamente, nella progettazione di un rivelatore di particelle a diamante, che tipicamente aveva una geometria di camera a ionizzazione a stato solido a forma di parallelepipedo, vi erano due principali configurazioni possibili per la realizzazione di contatti sul mezzo attivo: una con deposizione di elettrodi sul fronte e sul retro (denominata a “*sandwich*”), l'altra con elettrodi interdigitati sulla stessa superficie. Una particella carica o un fotone, con energia superiore a quella dell'ampiezza della banda proibita, passando attraverso il diamante lo ionizza generando coppie elettrone-lacuna (energia per formare coppie e-l pari a  $\approx 13$  eV), le quali vengono separate da un campo elettrico applicato. I portatori di carica sono poi raccolti dagli elettrodi contribuendo così alla corrente fotoconduttiva nel rivelatore, a sua volta rilevata da un circuito esterno [1]. In figura 2.1 è riportata una tipica configurazione di camera a ionizzazione.



**Figura 2.1:** Camera a ionizzazione a diamante con elettrodi in configurazione a “sandwich”.

In realtà, la realizzazione di contatti sul diamante non era semplice e presentava svariati problemi a causa di particolari caratteristiche del diamante stesso. E’ possibile riassumere i problemi legati alla fabbricazione dei contatti elettrici come segue:

1. difficoltà nell’adesione del contatto;
2. necessità di avere una buona iniezione di carica, polarizzazione;
3. necessità di contatti stabili e duraturi;
4. riproducibilità.

Il primo problema dunque riguarda l’adesione meccanica del metallo scelto come elettrodo sulla superficie del diamante: quando un metallo viene solo termicamente evaporato sul diamante, esso dopo un breve periodo di tempo è soggetto a staccarsi con conseguente deterioramento del segnale elettrico misurato e decrescita della vita media del dispositivo. Un altro problema poi è quello del fenomeno di polarizzazione, il quale avviene tipicamente quando, al passaggio di correnti elettriche attraverso il diamante, i suoi elettrodi risultano incapaci di estrarre ed iniettare elettroni abbastanza velocemente, cosicché non viene ristabilita la neutralità del cristallo a seguito del passaggio delle radiazioni ionizzanti nel tempo che intercorre tra due eventi consecutivi. Come risultato si ha un accumulo di cariche dentro il cristallo e tali portatori, immobili, danno origine ad un campo elettrico che agisce in direzione opposta a quello applicato esternamente.

Non ultimo, dei buoni contatti devono essere resistenti alle radiazioni ionizzanti che li attraverseranno (analogamente al mezzo attivo).

Storicamente, ci sono stati tre principali approcci per cercare di ovviare a questi problemi e quindi realizzare dei buoni contatti elettrici sul diamante:

1. danneggiare la superficie del diamante al fine di "rompere" i legami  $sp^3$ ;
2. utilizzare metalli che formassero carburi, come titanio o cromo, così da ottenere materiale di interfaccia ibrido metallo-diamante;
3. drogare il diamante durante la sua sintesi o utilizzando l'impiantazione ionica.

Kozlov *et al.*, ad esempio, per realizzare contatti con una buona iniezione di carica, hanno utilizzato diversi metalli quali Ag, Pt, o deposizione di C, impiantazione di alluminio o boro per l'iniezione di buche, mentre P, Li, o C per iniezione di elettroni [2].

## **2.3 Metodologia di Grafitizzazione del Diamante Mediante Laser**

Ad oggi, la migliore tecnica per contattare il diamante è certamente quella che utilizza la radiazione laser per indurre trasformazione di una parte del diamante in grafite, detta "grafitizzazione", così da realizzare elettrodi ohmici solidali al diamante stesso. I vantaggi di tale procedura sono molteplici: vengono meno tutte le problematiche associate alla fabbricazione dei contatti della metodologia standard precedentemente descritte e si elimina l'intero ciclo di passaggi volti alla realizzazione degli stessi: pulitura della superficie, formazione di carburi con Cr o Ti, trattamenti termici, deposizione di strati metallici quali Au e W, e successivi processi litografici, in favore dunque di contatti perfettamente aderenti, con buona iniezione, stabili e duraturi, resistenti alle radiazioni ionizzanti. A tutto ciò si aggiunge il notevole vantaggio di realizzare il tutto in un'unica operazione.

La peculiarità dell'irraggiamento laser sul diamante è che esso induce (con opportuni parametri lavorativi) un riscaldamento localizzato del materiale dovuto alla termalizzazione degli elettroni eccitati dalla radiazione, permettendo il superamento della barriera di potenziale tra la fase diamante e quella grafite. Questa transizione di fase del carbonio è un punto cruciale nella lavorazione laser dei materiali di diamante. Essa permette di passare da un materiale, il diamante, trasparente, termicamente molto conduttivo, elettricamente isolante e chimicamente inerte, ad uno, la grafite, opaco, termicamente poco conduttivo, elettricamente buon conduttore e chimicamente molto reattivo.

### 2.3.1 Meccanismi di Grafitizzazione del Diamante in Superficie

In letteratura è ben noto che per temperature locali  $T > T_g \approx 700 \text{ °C}$  (in aria), il diamante si trasforma in grafite. La grafitizzazione degli atomi di carbonio legati  $sp^3$  nel reticolo di diamante avviene quando gli atomi di carbonio raggiungono sufficienti valori di energia per passare nello stato  $sp^2$ , a sua volta con una più bassa energia di legame, in una nuova cella reticolare. Si osserva che in tale processo la distanza media tra due atomi di carbonio adiacenti aumenta, ed è pertanto intuitivo immaginare come la grafitizzazione avvenga più facilmente in concomitanza di un volume libero disponibile, per esempio vicino a difetti o in corrispondenza della superficie libera. Il materiale grafitizzato presenta una densità minore rispetto al diamante [3].

Molti studi sono stati eseguiti sulla grafitizzazione del diamante e ad oggi è possibile trarre numerose considerazioni. Punto cruciale è di certo legato ai parametri operativi del laser. Difatti, a seconda dei parametri di irraggiamento, non solo può avere inizio il processo di grafitizzazione entro un tempo più o meno breve, ma può variare anche la sua velocità.

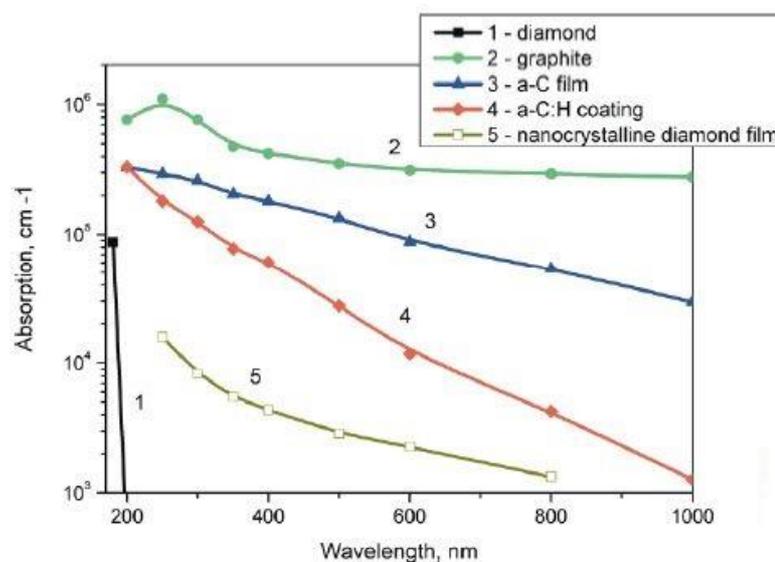
In ciò che segue si illustreranno le caratteristiche specifiche della grafitizzazione in superficie del diamante mediante laser.

Nel diamante la radiazione laser è assorbita da elettroni liberi nelle collisioni con atomi e ioni (Bremsstrahlung inverso). La concentrazione iniziale degli elettroni  $n_0$  è determinata da assorbimento multifotonico, elettroni che diffondono (*tunneling*) dentro la banda di conduzione a causa di radiazioni ad alta intensità  $W$ , o direttamente transizione interbanda per laser a corte lunghezze d'onda  $\lambda$ . Inoltre, la formazione della nuvola elettronica è data anche dalle impurezze e imperfezioni che tipicamente sono presenti nei diamanti reali, e che dunque danno luogo ad un maggiore assorbimento di radiazione laser rispetto ad un cristallo di diamante perfetto, producendo quindi elettroni liberi. Dipendentemente dalla intensità  $W$  e dalla durata dell'impulso  $\tau$ , esistono due possibilità per aumentare la temperatura dei campioni. Per basse  $W$  e impulsi laser lunghi, gli elettroni che assorbono energia dal laser sono in equilibrio termico con il reticolo e gradualmente lo riscaldano fino a  $T \approx T_g$ . Quando  $W$  è abbastanza alta invece si può sviluppare una valanga elettronica; ciò significa che la temperatura elettronica può superare facilmente quella degli atomi del reticolo e la concentrazione di elettroni può alzarsi di molto rispetto a quando è in condizioni di equilibrio. Elettroni veloci possono raggiungere energie  $\epsilon > \epsilon_a$  e perciò dare inizio alla ionizzazione di

atomi di carbonio mediante collisione diretta. L'energia dell'impulso laser assorbita nel plasma è trasferita infine al reticolo, che può raggiungere temperature  $T \geq T_g$ . Pertanto, dipendentemente dai parametri del fascio, i risultati dell'azione laser possono essere abbastanza differenti: dalla formazione di micro (nano) regioni con legame  $sp^2$  dominante, fino alla completa trasformazione del diamante in fase grafitica.

Un altro parametro di processo importante è la lunghezza d'onda del laser rispetto alle proprietà di assorbimento del materiale in questione. Come discusso nel capitolo 1 (figura 1.3), il diamante è caratterizzato da un'ampia banda proibita pari a 5.5 eV entro la quale non presenta alcun assorbimento di radiazione, ovvero per energie inferiori alla corrispondente lunghezza d'onda di 225 nm, fatta eccezione per l'assorbimento nell'infrarosso che può avvenire solo con la partecipazione fononica. In virtù di ciò una prima considerazione da fare da un punto di vista generale è che i laser caratterizzati da lunghezze d'onda inferiori a quella corrispondente alla banda di assorbimento fondamentale del diamante (225 nm), come il laser ad eccimeri ArF ( $\lambda = 193$  nm), sono preferibili a causa di un maggiore assorbimento ottico [4]. Altri laser, a lunghezze d'onda maggiori, quali ad esempio KrF ( $\lambda = 248$  nm) e XeCl ( $\lambda = 308$  nm), possono essere ugualmente utilizzati comportando però un assorbimento ottico di diversa natura, dovuto a processi multifononici e bande di impurezze [5].

In figura 2.2 è riportata la variazione del coefficiente di assorbimento della radiazione elettromagnetica  $\alpha_0$ , nell'intervallo dall'ultravioletto al vicino infrarosso, per diverse tipologie di materiali carbonacei.



**Figura 2.2:** Dipendenza del coefficiente di assorbimento ottico dalla lunghezza d'onda di radiazione per differenti materiali carbonacei: 1 - diamante, 2 - grafite, 3 - *film* di carbonio amorfo (a-C), 4 - rivestimenti di carbonio amorfo idrogenato (a-C:H), 5 - *film* di diamante nanocristallino [3].

Dal grafico si evince come  $\alpha_0$  dipenda fortemente dalla lunghezza d'onda e vari a sua volta al variare del materiale carbonaceo considerato. Mentre alcuni materiali assorbono altamente la radiazione laser, il diamante monocristallino e i *film* CVD bianchi risultano essere abbastanza trasparenti ad essa. Anche all'interno di un solo tipo di materiale, ad esempio diamante policristallino CVD, la differenza nelle proprietà ottiche può essere considerevole: per fotoni con energia  $h\nu \approx 1$  eV e diamante policristallino CVD di maggiore qualità risulta  $\alpha_0 \approx 3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ , mentre per i corrispettivi di più bassa qualità si ottiene  $\alpha_0 \approx 100 \text{ cm}^{-1}$  (questi ultimi sono diamanti CVD policristallini scuri, noti come “*dark diamond*” o “*black diamond*”).

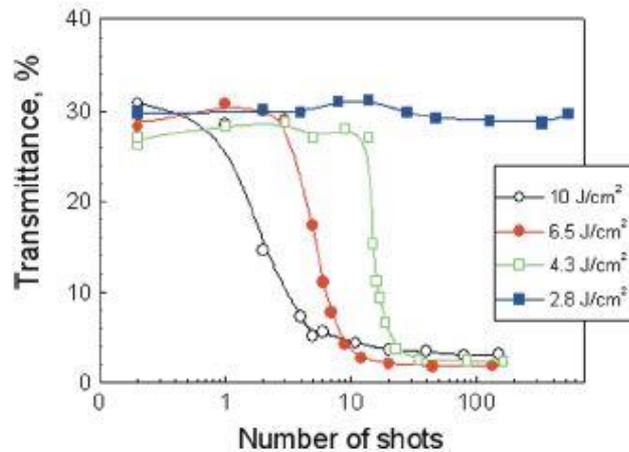
Un parametro chiave che dipende dalla purezza del diamante, e che per i *film* policristallini CVD decresce a seconda che si considerino diamanti chiari (bianco) o scuri (grigio, o nero), è la conduttività termica. La conduttività termica condiziona il riscaldamento del materiale irraggiato determinandone la risposta allo stimolo elettromagnetico. Si visualizza in tabella 2.1 il valore di  $k$  per differenti materiali.

**Tabella 2.1:** Conduttività termica di materiali di diamante a temperatura ambiente [3].

<b>Tipologia di diamante</b>	<b>k, W/(m K)</b>
Monocristallino tipo IIa	2000-2400
Policristallino CVD	400-2100
Nanocristallino CVD	26
DLC (carbonio amorfo turbostratico)	2.2-3.5
DLC (carbonio amorfo idrogenato)	0.3-0.6

Dalla Tab. 2.1 si vede che la conduttività termica è maggiore per diamanti monocristallini; seguono i diamanti policristallini con un valore di  $k$  variabile su un notevole intervallo a seconda della purezza del materiale. Si registrano i valori più bassi di conduttività termica per i diamanti di tipo *diamond-like carbon*.

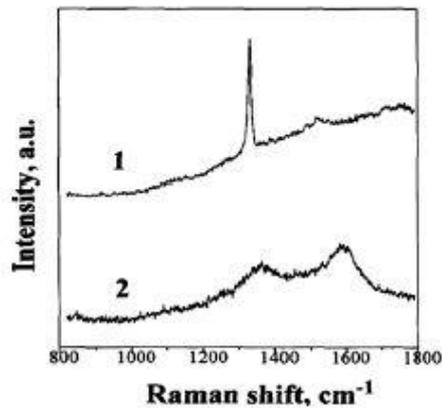
Il coefficiente di assorbimento dei materiali grafiteici  $\alpha_g \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$  risulta essere più grande rispetto alle differenti forme di diamante monocristallino e policristallino ( $\alpha_0 \ll \alpha_g$ ). Per questo motivo, la grafittizzazione del diamante è accompagnata da una diminuzione della trasmittanza ottica. In Fig. 2.3 è riportata la variazione della trasmittanza di campioni di diamante policristallino CVD in cui è stata indotta grafittizzazione mediante irraggiamento con un laser al ps ( $\tau \approx \text{ps}$  e  $\lambda = 539 \text{ nm}$ ) al variare del numero degli impulsi per diversi valori di fluensa  $F$  (energia per unità di area).



**Figura 2.3:** Variazione della trasmittanza di un diamante policristallino CVD in funzione del numero di impulsi laser per differenti fluenze. Irraggiamento a  $\lambda = 539 \text{ nm}$ ,  $\tau = 220 \text{ ps}$  [6].

Si osserva che per fluenze laser relativamente alte  $F = 10 \text{ J/cm}^2$ , la decrescita della trasmittanza inizia dal primo impulso; mentre per  $F = 4.3 \text{ J/cm}^2$  la grafitizzazione è indotta solo dopo un numero di impulsi  $N \geq 20$  (nel caso limite di energie particolarmente basse possono essere necessari anche migliaia di impulsi laser per ottenere grafitizzazione del diamante). Questo effetto con il numero degli impulsi avvalorava il modello secondo cui sono proprio i micro-difetti, come centri di assorbimento, a dare inizio al processo di grafitizzazione. Inoltre, studi microscopici dello *spot* di irradiazione hanno dimostrato che all'aumentare del numero di impulsi cresce non solo la densità ottica, ma anche il diametro delle zone grafitizzate.

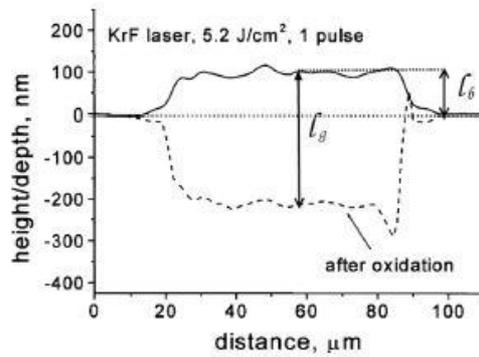
Anche la spettroscopia Raman conferma i risultati ottenuti dagli studi delle proprietà ottiche. Per valori sufficientemente alti di fluenza e numero di impulsi, una volta iniziata la grafitizzazione indotta dai difetti, viene evidenziata la comparsa di materiale simile alla grafite nanocristallina. Infatti, in figura 2.4 è riportato lo spettro Raman (curva 1) di un diamante policristallino CVD non irraggiato, e quello (curva 2), dello stesso campione, ma dopo irraggiamento con un laser a KrF ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ). Lo spettro del diamante non irraggiato è caratterizzato dal picco del diamante a  $1332 \text{ cm}^{-1}$  e da una debole banda intorno a  $1550 \text{ cm}^{-1}$  attribuita ad un fondo di carbonio amorfo legato  $\text{sp}^2$ . Lo spettro dell'irraggiato presenta due ampi picchi ben risolti a  $1350 \text{ cm}^{-1}$  e  $1580 \text{ cm}^{-1}$  (denominati *D* e *G* rispettivamente ed associati a grafite disordinata e grafite "perfetta"). Per tutti i campioni studiati una volta avvenuta la grafitizzazione sono osservati picchi simili a questi [3].



**Figura 2.4:** Spettro Raman della superficie di un campione di diamante originale (1) ed irraggiato con un laser KrF (2) [7].

Un'altra peculiarità degli strati grafite indotti su diamante mediante laser è la loro buona conduttività elettrica, caratteristica ben nota in letteratura [8, 9, 10]. Sperimentalmente si trova che per alte intensità e per un numero sufficiente di impulsi laser, la resistività specifica  $\rho$  risulta essere dell'ordine di  $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ , dunque visibilmente in calo rispetto al valore tipico dei diamanti policristallini CVD  $\rho \approx 10^{14} \Omega \text{ cm}$  [3].

Tuttavia, la determinazione di  $\rho$  richiede la conoscenza dello spessore dello strato grafite  $l_g$ . Una possibilità per ottenere un'indicazione circa lo spessore dello strato di grafite indotto dall'irraggiamento laser è quella di effettuare un trattamento termico del campione a temperatura  $T \approx 600 \text{ }^\circ\text{C}$  in aria come riportato da Pimenov *et al.* al fine di rimuovere mediante ossidazione lo strato grafite [11]. Questo metodo, necessita comunque di una correzione dovuta al fatto che bisogna tener conto della differente espansione termica della grafite rispetto al diamante. Infatti il coefficiente di dilatazione termica lineare della grafite risulta variabile tra  $2$  e  $6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  mentre, quello del diamante è di circa  $1.18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [12]. Difatti, sia per diamante CVD che per altri tipi di diamante, è stata osservata la comparsa di una protuberanza con altezza  $l_b$  su una superficie inizialmente piatta (figura 2.5) e interessata da irraggiamento laser.



**Figura 2.5:** Profili della superficie di un diamante irraggiato (tratto continuo) e dopo essere stato ossidato in aria a  $T = 600^\circ\text{C}$  (tratto discontinuo). Lo spot è stato realizzato su un diamante policristallino CVD originariamente piatto irraggiando con laser KrF per un singolo impulso a fluensa  $F = 5,2 \text{ J/cm}^2$  [6].

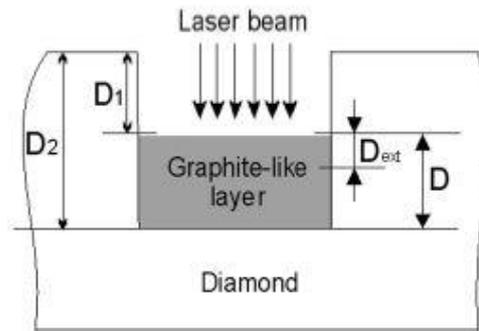
Pertanto, per calcolare lo spessore totale  $l_g$  di uno strato grafitato mediante laser si deve considerare la seguente formula:

$$l_g = \frac{\rho_d}{(\rho_d - \rho_g)} l_b \quad (2.1)$$

dove  $\rho_g = 1.9 \text{ g/cm}^3$  e  $\rho_d = 3.5 \text{ g/cm}^3$  sono le densità di massa della grafite e del diamante rispettivamente ed  $l_b$  è appunto l'altezza indotta sulla superficie in seguito ad irraggiamento con un impulso.

Lo strato grafitato è realizzato grazie alla modificazione fototermica della superficie del diamante indotta da un singolo impulso o una sequenza di impulsi. Inoltre, se la fluensa del laser è abbastanza alta, anche con un singolo impulso può accadere che una parte dell'energia induca grafitizzazione della superficie e la restante parte venga assorbita nel campione in un modo molto più efficace (come ci si aspetta a causa del divario dei coefficienti di assorbimento associati al diamante e alla grafite), tanto da indurre un riscaldamento superficiale del campione anche fino alla sua temperatura di sublimazione  $T = T_S$  ( $T_S \approx 4000^\circ\text{C}$ ). In questo caso ne risulta un'ablazione del materiale grafitico e formazione di un cratere nella zona irraggiata.

Investigando dunque il fondo dei crateri così realizzati si evince che essi sono sempre coperti da uno strato di materiale grafitico, come illustrato in figura 2.6.



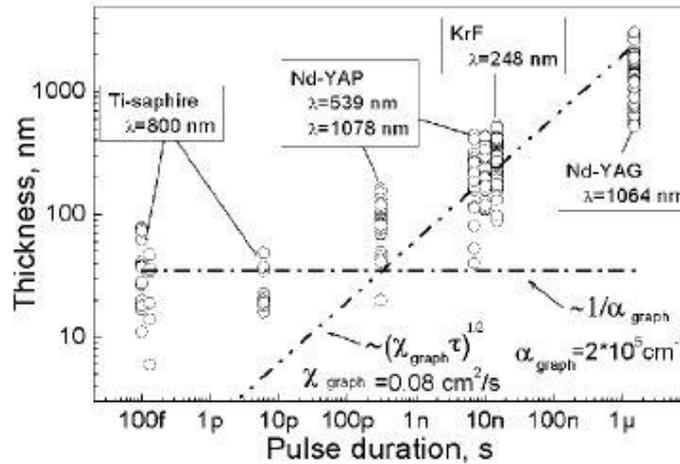
**Figura 2.6:** Sezione trasversale di un diamante irraggiato. Il risultato è in parte ablazione laser (estensione  $D_1$ ), e in parte formazione di strato grafite sul fondo del cratere (estensione  $D$ ) [3].

Le proprietà e lo spessore di questo strato sono di solito simili a quelli dello strato grafite prodotto senza ablazione. Questo è confermato da studi di spettroscopia Raman, misure di conduttività elettrica e misure di profondità del cratere prima e dopo l'irraggiamento (di quest'ultimo bisogna sempre tenere conto del cambiamento della densità di massa del materiale).

In definitiva si può affermare che esistono diversi modi di grafitare diamante mediante trattamento laser. Il primo è quello associato all'utilizzo di una radiazione laser che risulti altamente assorbita dal materiale. Ciò implica o l'impiego di radiazione ultravioletta, o l'irraggiamento con impulsi della durata del femtosecondo, e/o l'utilizzo di diamanti altamente assorbenti quali campioni di bassa qualità CVD (ad esempio i *dark CVD*, utilizzati sperimentalmente in questo lavoro di tesi), o film di diamante nanocristallino NCD o di tipo DLC. In questo caso, anche un singolo impulso laser può produrre la grafittizzazione della superficie del diamante. L'altro modo invece prevede o l'utilizzo di una sequenza di impulsi che induca l'accumulo di difetti con assorbimento graduale, o altrimenti, ancor prima di irraggiare, rivestire la superficie del diamante con un sottile materiale (metallico) altamente assorbente e poi indurlo la vaporizzazione mediante laser. Comune denominatore a queste procedure è la presenza di uno strato grafite sulla superficie del diamante a seguito del trattamento laser.

La differenza (fino a 7 - 8 ordini di grandezza) in assorbimento tra i diamanti altamente trasparenti (diamante monocristallino o diamante CVD ultrapuro) e i materiali grafite, fa sì che la grafittizzazione senza ablazione con un singolo impulso sia praticamente impossibile. Difatti, per grafitare la superficie di tali diamanti è necessaria una fluensa laser così elevata che, non appena viene formato uno strato grafite, esso viene ablatato dalla restante parte dell'impulso laser.

In letteratura, è stata anche discussa la dipendenza dello spessore dello strato di grafite indotto da irraggiamento sulla superficie di diamante CVD in funzione della durata dell'impulso (Fig. 2.7) [13].



**Figura 2.7:** Dipendenza dello spessore dello strato di grafite indotto da irraggiamento sulla superficie di diamante CVD dalla durata dell'impulso, al variare delle lunghezze d'onda laser [13].

Nonostante uno sparpagliamento considerevole dei dati dello spessore, è possibile evidenziarne un andamento ed affermare che, lo spessore dello strato grafitizzato può essere caratterizzato da una semplice espressione:

$$l_g = \max\{l_0, l_\tau\} \quad (2.2)$$

dove  $l_0 = 1/\alpha_0$  è la profondità di penetrazione della luce, e  $l_\tau = (\chi\tau)^{1/2}$  è la lunghezza di diffusione del calore (con  $\chi = k/c\rho$  la diffusività termica del materiale,  $c$  e  $\rho$  sono la capacità termica del materiale e la densità di massa, rispettivamente).

È chiaro dunque come, per impulsi lunghi ( $\tau \geq 0.1$  ns) domina la diffusione del calore e  $l_g \propto (\chi\tau)^{1/2}$ , mentre per impulsi corti ( $\tau < 0.1$  ns)  $l_g \approx 1/\alpha_0$  e non dipende dalla durata dell'impulso.

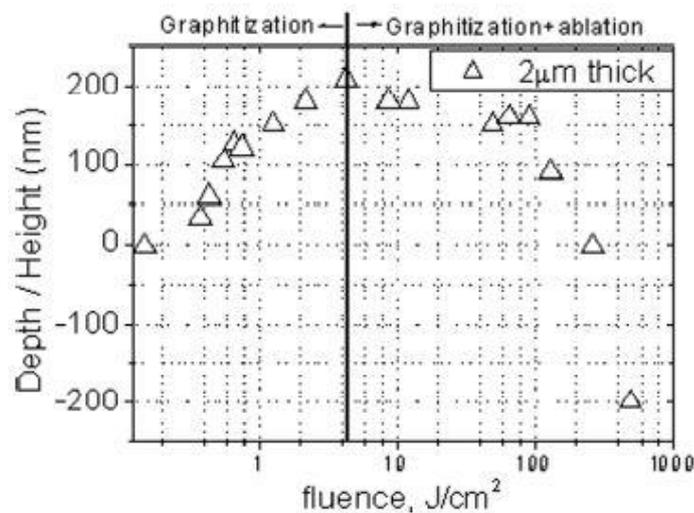
Infine, nessuna correlazione definita è stata trovata tra il valore di  $l_g$  e la lunghezza d'onda del laser in processi a più impulsi laser.

### 2.3.2 Ablazione Superficiale da Evaporazione

Non appena la grafitizzazione superficiale è indotta (sia dalla parte iniziale dell'impulso laser che da una sequenza di impulsi) e l'intensità laser è sufficientemente alta da causare

riscaldamento della superficie sino a temperature di sublimazione del carbonio  $T_S \approx 4000$  °C, ha inizio un'intensa vaporizzazione (ablazione).

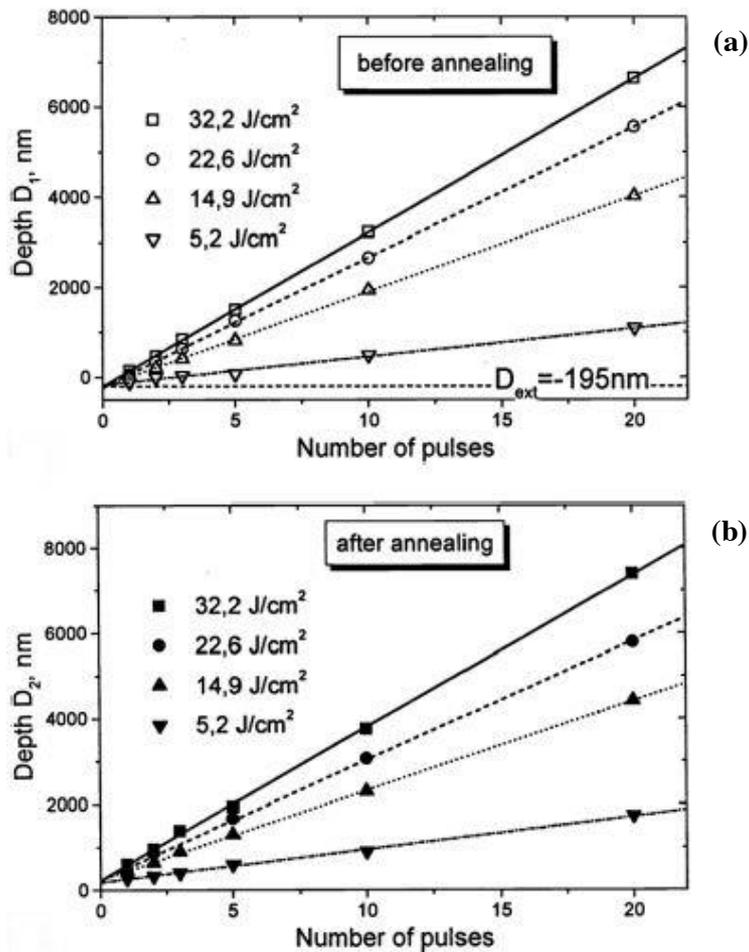
La transizione dalla fase di grafitizzazione a quella di ablazione è ben illustrata in Fig. 2.8 in cui è riportato la dipendenza della profondità/altezza del cratere/protuberanza indotto dal laser al variare della fluenza per un *film* di carbonio turbostratico (ta-C) dello spessore di  $2 \mu\text{m}$  [14].



**Figura 2.8:** Dipendenza della profondità di un cratere o dell'altezza di uno strato grafitizzato in funzione della fluenza laser (irraggiamento a singolo impulso di un film di ta-C con spessore di  $2 \mu\text{m}$ ) [14].

Dalla figura 2.8 si evince la presenza di un rigonfiamento della superficie irraggiata con un laser ad eccimeri KrF a fluenze sotto la soglia di ablazione  $F_a \approx 5 \text{ J/cm}^2$ , la cui altezza cresce all'aumentare di  $F$ . Pertanto, è possibile concludere che per fluenze comprese fra  $F_a$  ed  $F_g \approx 0.4 \text{ J/cm}^2$  il meccanismo dominante è quello di grafitizzazione. Non appena la fluenza supera la soglia di ablazione ( $F > F_a$ ) ha inizio una rimozione rilevabile dello strato grafitato, e per  $F \gg F_a$  la velocità di ablazione diviene così elevata che è possibile produrre un cratere anche con un solo impulso.

Per crateri poco profondi, la loro profondità cresce linearmente con il numero di impulsi  $N$  come è possibile vedere dal grafico di figura 2.9.



**Figura 2.9:** Variazione della profondità di ablazione con il numero di impulsi prima (a) e dopo (b) trattamento termico [15].

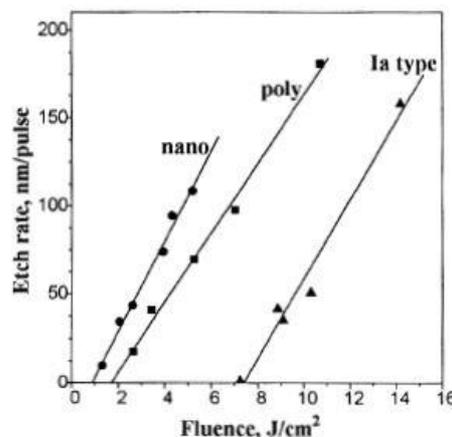
In particolare, in figura 2.9.a è riportata la profondità del cratere  $D = D_1$  per differenti fluenze di un laser KrF ( $\tau = 20$  ns). In questo caso, i campioni sono diamanti CVD rivestiti con film di oro spessi 5 nm affinché la grafitizzazione avesse inizio dal primo impulso. Le pendenze delle curve sperimentali permettono di determinare il valore medio della velocità di ablazione  $V$  (nm/impulso). Da tale grafico si nota un'intersezione negativa delle curve di ablazione con l'asse  $y$ ,  $D = D_{ext} = 195$  nm. Poiché la densità di massa della fase grafiteica è minore rispetto a quella della fase diamantata, sia il valore negativo osservato  $D = D_{ext}$  che il comportamento delle curve di ablazione possono essere spiegati mediante l'effetto di espansione del materiale carbonaceo. Il significato di  $D_{ext}$  è meglio illustrato in Fig. 2.6 in cui si riporta la differenza tra la misura della profondità del cratere  $D_1$  e lo spessore totale del materiale rimosso  $D_1 + D_{ext}$ .

Da un successivo trattamento termico in aria a temperatura di  $T \approx 600 \text{ }^\circ\text{C}$  dei campioni di diamante irraggiati è possibile determinare la profondità del cratere  $D_2$  (Fig. 2.9.b) e quindi lo spessore  $l_g = D_2 - D_1$ .

Un altro aspetto da considerare è la velocità di ablazione del materiale grafítico che è strettamente correlata alla fluensa del laser. Dunque, dipendentemente dai parametri del laser oltre che dal materiale irraggiato, esistono due modelli per descrivere la velocità di ablazione in funzione della fluensa. Per grandi durate dell'impulso laser, ed alta conduttività termica del materiale irraggiato (come per il diamante), quando  $(\chi\tau)^{1/2} \gg \alpha_0^{-1} \approx l_g$ , la profondità di ablazione è determinata dalla penetrazione del calore nel campione. Inoltre, se la temperatura della superficie del campione è mantenuta a  $T = T_s$ , allora si ha conduzione del calore e vaporizzazione del materiale, e la velocità effettiva (profondità per impulso) di ablazione può essere descritta come

$$V \approx \frac{A W}{\rho_g L_b} \quad (2.3)$$

dove  $A$  è l'assorbidività del campione,  $W$  è l'intensità del fascio,  $L_b$  il calore specifico di trasformazione del diamante in grafite con conseguente vaporizzazione e  $\rho_g$  è la densità della grafite. Tuttavia, se da un lato l'assenza di informazioni relativamente ai valori di  $A$  e  $L_b$  rende difficoltoso un calcolo teorico mediante l'Eq. (2.3), dall'altro i risultati sperimentali supportano fortemente la dipendenza del tipo  $V \propto F$  (derivabile dalla formula (2.3)) come mostrato dai dati riportati in figura 2.10.



**Figura 2.10:** Velocità di ablazione in funzione della fluensa per differenti campioni irraggiati con laser KrF impulsato al nanosecondo: nanocristallino, policristallino CVD e diamante naturale di tipo Ia monocristallino [16].

Dalla Fig. 2.10 si può vedere dunque che per tre campioni di natura differente di diamante, la velocità di ablazione cresce linearmente con  $F$ . Solo la pendenza delle curve, determinata dal rapporto  $A/(\rho_g L_b)$ , differenzia un campione dall'altro.

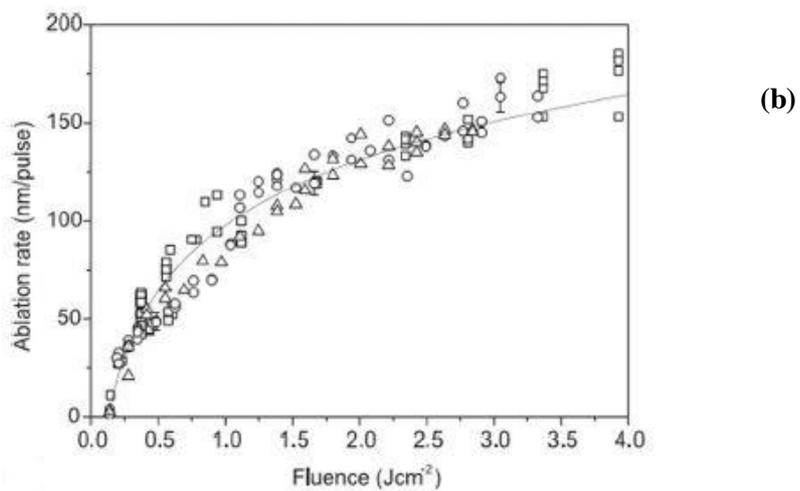
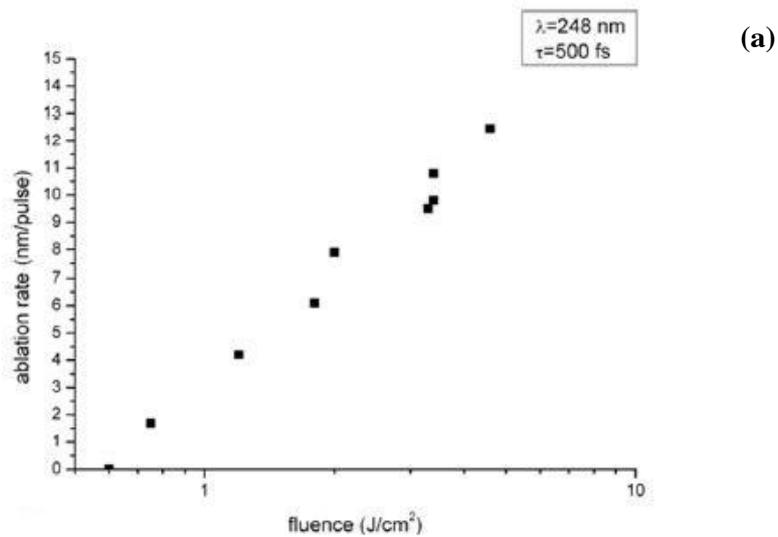
E' bene sottolineare come il tipo di diamante influenza fortemente la soglia di ablazione  $F_a$ . Ad esempio, tra i campioni presenti in Fig. 2.10, le soglie di ablazione hanno valori via via crescenti se si passa dal campione nanocristallino al policristallino, per arrivare poi a quello monocristallino. Difatti, come si evince dalla Fig. 2.2 e Tab. 2.1, al variare del materiale cambia la conduttività termica (e corrispondentemente la diffusività termica) e la profondità di penetrazione della luce. In tal modo il materiale nanocristallino risulta chiedere minor energia laser per graffitizzare e vaporizzare, al contrario del monocristallino il quale risulta essere molto più difficile da riscaldare e graffitizzare mediante laser KrF. Il campione policristallino CVD presentando un valore intermedio di  $k$  ed  $l_0$  ha una soglia di ablazione  $F_a \approx 2 \text{ J/cm}^2$  intermedia rispetto agli altri due campioni di diamante ( $F_a \approx 1 \text{ J/cm}^2$  per il nano cristallino e  $F_a \approx 7 \text{ J/cm}^2$  per il monocristallino). E' da notare che anche la temperatura di soglia di graffitizzazione termica dipende dalla natura del materiale di diamante; un esempio sono i campioni di tipo DLC, i quali presentano una più bassa temperatura di soglia rispetto ai corrispettivi cristallini.

Nel caso di impulsi corti, quando  $(\chi\tau)^{1/2} \ll l_g$ , l'energia laser rilasciata nello strato graffitizzato è impiegata solo per vaporizzare il materiale e le perdite di calore dentro il campione sono trascurabili. In tali condizioni, la velocità di ablazione può essere descritta come

$$V \approx (1/\alpha) \ln(A F/F_a) \quad (2.4)$$

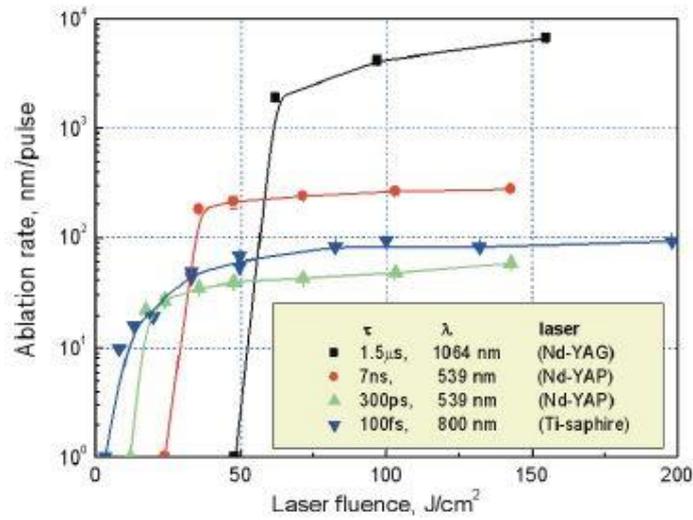
con il significato dei simboli già riportato.

Esperimenti con laser al femtosecondo effettuati persino con diamanti con elevata conduttività termica si sono dimostrati in accordo con tale modello (Fig. 2.11.a) e persino diamanti di tipo DLC, molto meno conduttivi, hanno riportato una velocità di ablazione compatibile con l'Eq. (2.4) anche per impulsi al nanosecondo (Fig. 2.11.b).



**Figura 2.11:**Dipendenze della velocità di ablazione con la fluenza laser: (a) impulsi corti ( $\tau = 500$  fs,  $\lambda = 248$ nm), diamante monocristallino [17]; (b) ablazione di un campione DLC, i punti sperimentali sono fittati con la (2.4) [18].

I modelli (2.3) e (2.4) descrivono bene l'andamento della velocità di ablazione in funzione della fluenza nell'intorno della soglia di ablazione. Difatti, a più alte fluenze la velocità di ablazione tende a saturare come si può vedere dalla figura 2.12 in cui si riportano gli andamenti della velocità di ablazione in funzione della fluenza laser al variare della durata degli impulsi.



**Figura 2.12:** Velocità di ablazione in funzione della fluenza laser al variare della durata degli impulsi [14].

Numerose considerazioni sono possibili dalla Fig. 2.12. La prima riguarda la soglia di ablazione:  $F_a$  decresce con  $\tau$  ma non tanto velocemente come predetto dal semplice modello termico

$$AF_a = \rho c T_s (\chi \tau)^{1/2} \quad (2.5)$$

Questa differenza può essere spiegata dalla transizione di fase del materiale che influenza la velocità di riscaldamento. Inoltre, per impulsi molto corti ( $l_g \gg (\chi \tau)^{1/2}$ ) la formula (2.5) diventa

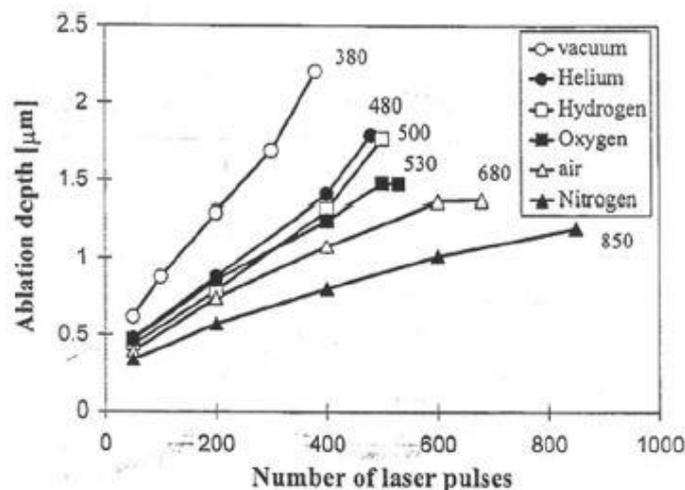
$$AF_a = \rho c T_g l_g \quad (2.6)$$

e di conseguenza  $F_a$  non dipende più da  $\tau$  come si evince dai risultati sperimentali di irraggiamenti effettuati con impulsi laser al picosecondo e femtosecondo.

Sopra la soglia di ablazione, la velocità di ablazione cresce inizialmente in accordo alle Eq. (2.3) e (2.4), mentre per fluenze sufficientemente alte si ha una saturazione delle curve  $V(F)$ . In aggiunta è opportuno notare che il valore massimo che ogni curva  $V(F)$  raggiunge per  $F \gg F_a$  cresce per impulsi laser più lunghi. In particolare, per  $\tau \approx 1 \mu$ s può raggiungere  $V \approx 5-8 \mu$ m/impulso, mentre per  $\tau$  dell'ordine del picosecondo  $V$  è sotto i 100 nm/impulso. Questa dipendenza può essere spiegata analogamente all'interpretazione data per stimare lo spessore dello strato grafitizzato mediante laser: per impulsi laser più lunghi, la zona influenzata dal calore diviene più profonda.

La saturazione delle curve  $V(F)$  ad alte fluenze, in generale, può essere giustificata mediante il surriscaldamento del materiale bersaglio e conseguente formazione di flusso di vapore di plasma che ne scherma l'azione laser. In particolare, nel caso del laser a femtosecondo, l'espulsione del materiale bersaglio avviene solo dopo che l'impulso laser si sia interrotto. Questa può essere la spiegazione per i più alti valori di  $V(F)$  nel regime di saturazione per il femtosecondo piuttosto che per il laser impulsato al picosecondo.

Infine, è stato studiato anche il contributo dell'atmosfera durante gli irraggiamenti. In figura 2.13 è riportata la profondità di ablazione in funzione del numero di impulsi al variare dell'atmosfera. Gli irraggiamenti sono stati effettuati con un laser ad eccimeri ArF con impulsi della durata dei ns su campioni di diamante CVD (spessi  $5\ \mu\text{m}$ ).



**Figura 2.13:** Profondità di ablazione in funzione del numero degli impulsi per differenti atmosfere. Il numero accanto ad ogni curva indica il numero totale di impulsi che possono essere applicati prima che il campione di diamante CVD spesso  $5\ \mu\text{m}$  sia danneggiato [19].

Si osserva che in vuoto e in ambienti di gas leggeri (He e  $\text{H}_2$ ) le velocità di ablazioni sono più alte che in altri gas. Questo deriva dal fatto che il vapore prodotto dal laser si espande radialmente più velocemente in elio ed idrogeno (oltre che in vuoto) piuttosto che in aria, ossigeno o azoto a parità di pressione. Difatti, nell'ultimo caso, il plasma di vapore dovrebbe permanere più a lungo ed avere temperature più alte, così da proteggere la superficie del campione (bersaglio) più efficacemente. Infine, più alte velocità di ablazione in ossigeno piuttosto che aria e azoto, possono essere giustificate da un attacco chimico competitivo dello strato grafitizzato mediante reazione di ossidazione.

Proprio quest'ultima soluzione, quella dell'attacco chimico mediante reazione di ossidazione, diviene dunque non solo una valida tecnica sperimentale per stimare la profondità della zona

grafitata trattando termicamente il campione a seguito dell'irraggiamento (come discusso in precedenza, Fig. 2.5), ma anche una buona condizione operativa durante la quale eseguire la grafitizzazione del diamante: questo perché, una volta raggiunta localmente la temperatura di soglia per la grafitizzazione  $T_g$ , diviene possibile la reazione di ossidazione della grafite con seguente formazione di prodotti volatili quali  $CO_2$  e  $CO$ . Tale effetto, tuttavia, risulta particolarmente pronunciato quando il campione di diamante è irraggiato con un laser che produce un'emissione continua di radiazione (CW) e quando la temperatura superficiale locale si mantiene sotto la soglia di sublimazione della grafite ( $T_s$ ).

### 2.3.3 Cenni di Grafitizzazione del Diamante nel Bulk

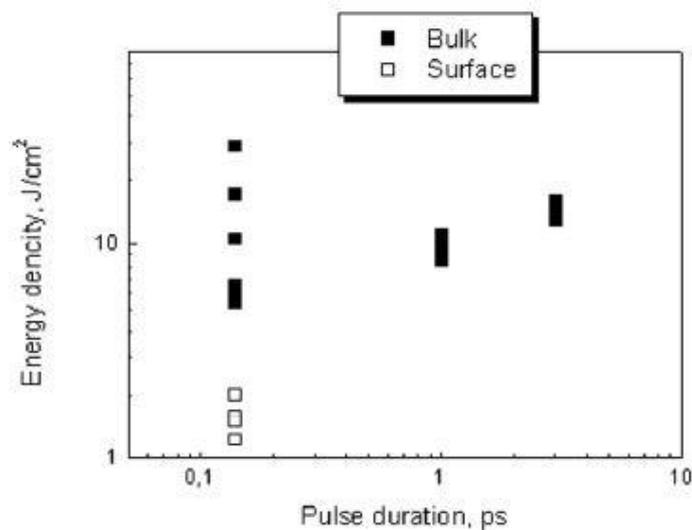
E' ben noto in letteratura come la grafitizzazione del diamante mediante irraggiamento laser possa essere realizzata non solo in superficie ma anche nel volume, *bulk* [19÷24]. Essendo in questo lavoro di tesi interessati alla grafitizzazione in superficie, si discute brevemente l'attività che interessa il *bulk*.

Per grafitare il diamante in profondità, è necessario che siano verificate le seguenti condizioni:

- il diamante deve essere trasparente a radiazioni laser a bassa potenza ( $\alpha_0 x \ll 1$ , con  $x$  spessore del campione);
- il fascio laser deve avere una forma convergente, cosicché la fluena  $F$  del laser possa essere molto più alta nel volume focale piuttosto che nella sua parte iniziale;
- un meccanismo di assorbimento radiativo non lineare deve indurre un crescita notevole del coefficiente di assorbimento nel volume focale ( $\alpha \gg \alpha_0$ ) in modo che la fluena del fascio possa superare un valore di soglia;
- le trasformazioni strutturali o di fase del materiale devono avvenire nella zona di interazione;
- per localizzare l'effetto desiderato, è necessario minimizzare l'energia dell'impulso laser  $\epsilon$  mantenendo livelli di alta intensità (questo può essere ottenuto riducendo la durata degli impulsi);
- per produrre strutture complesse nel *bulk* del diamante deve essere organizzato un movimento del volume focale nel campione.

Sperimentalmente è possibile ottenere tali condizioni utilizzando laser operanti con impulsi della durata del femtosecondo o di pochi picosecondi, in un intervallo spettrale del Visibile e del NIR, con diamanti di alta qualità policristallini o monocristallini.

Analogamente al processo di grafitizzazione in superficie, anche per realizzare strutture grafittiche nel *bulk* è necessario superare dei valori di fluensa di soglia. In figura 2.14 sono riportati valori sperimentali di fluensa di soglia di grafitizzazione in superficie  $F_g$  e nel *bulk*  $F_g^b$  per un diamante irraggiato mediante laser impulsati, in funzione della durata degli impulsi ( $\tau = 130$  fs, 1 e 3 ps).



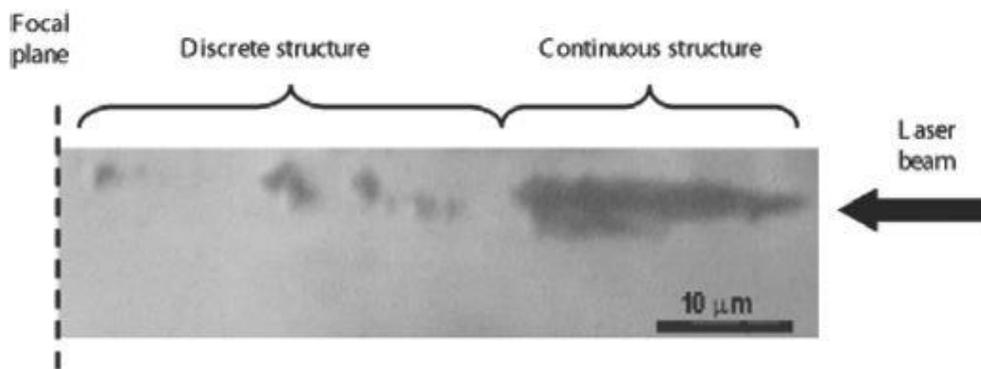
**Figura 2.14:** Soglie di grafitizzazione della superficie e del *bulk* per un diamante monocristallino in funzione della durata degli impulsi laser ( $\lambda = 800$  nm) [20].

Dalla Fig. 2.14 si possono trarre due importanti conclusioni. La prima è che  $F_g^b \gg F_g$ ; ad esempio, per impulsi al femtosecondo  $F_g^b \approx 7-30$  J/cm<sup>2</sup>, mentre  $F_g \approx 1-2$  J/cm<sup>2</sup>. La seconda è un carattere altamente statistico dell'effetto di induzione della trasformazione di fase. Si osserva, inoltre, la debole dipendenza di  $F_g^b$  dalla durata dell'impulso laser.

Similmente alla grafitizzazione in superficie, anche quella nel *bulk* presenta un effetto pronunciato di “incubazione”, generalmente riconosciuto come la presenza e l'accumulazione di micro-difetti e nano-difetti stabili, che assorbono la radiazione meglio di un diamante puro, e che possono produrre elettroni necessari per favorire il riscaldamento del materiale e la trasformazione di fase.

Quando  $F \approx F_g^b$ , dopo un certo numero di impulsi, risulta visibile il volume grafitato nel piano focale. Per tali valori di fluensa, la dimensione di questo volume è piccola e la sua sezione è più piccola rispetto alla dimensione del fascio. Ulteriori impulsi laser hanno come effetto una rapida espansione dei siti grafitati sino a raggiungere dimensioni confrontabili con

il diametro del fascio per poi formare gocce di grafite pressoché sferiche (allungate nella direzione del fascio). Per fluenze  $F > F_g^b$ , si formano spot scuri, irregolari e separati tra loro nella direzione del fascio (Fig. 2.15, lato sinistro): il primo vicino al piano focale, e gli altri appaiono uno dopo l'altro a diverse distanze dal piano nella direzione del laser al crescere del numero degli impulsi. Ciò si giustifica con la considerazione che, a più grandi distanze dal piano focale, l'intensità del fascio decresce e molti più impulsi sono necessari per realizzare la transizione di fase. Si osserva che la presenza di un nuovo sito grafítico permette la conservazione dei precedenti e questo perché la grafite essendo altamente assorbente, scherma i siti più lontani dal fascio laser.

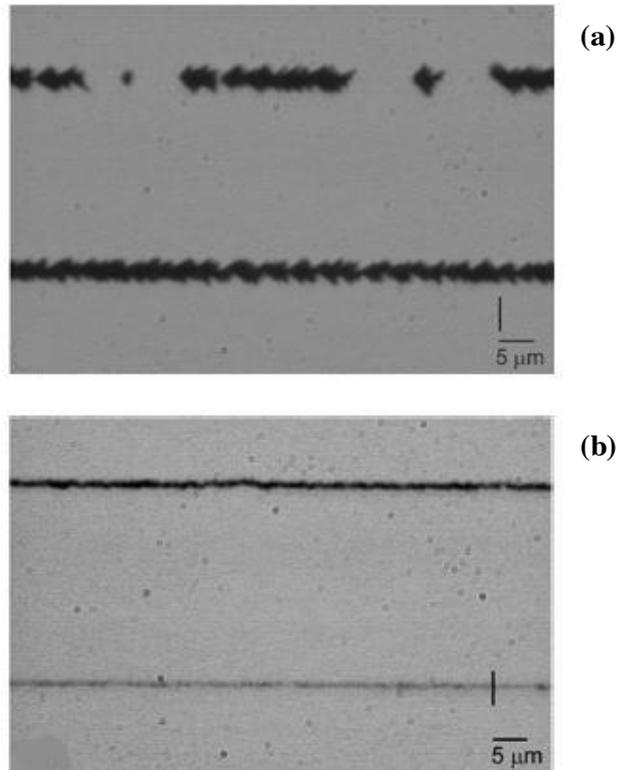


**Figura 2.15:** Immagine al microscopio ottico della regione interna di un bulk di diamante modificata mediante irraggiamento laser (impulsi con energia pari a 320 nJ, diametro degli spot 3  $\mu\text{m}$ , durata 120 fs). In figura sono anche indicate le posizioni del piano focale e della direzione di propagazione del fascio laser [20].

La peculiarità della grafittizzazione del *bulk* di diamante è che, una volta dato inizio al cambiamento di fase e per fluenze  $F \leq F_g^b$ , la regione grafittizzata può estendersi impulso dopo impulso nella direzione del fascio del laser (Fig. 2.15, lato destro). Difatti, il sito grafítico prodotto inizialmente, essendo irraggiato dal successivo impulso laser, è riscaldato e può promuovere la grafittizzazione dello strato di diamante adiacente (nella direzione del fascio laser) a fluenze più basse rispetto a quella di soglia  $F_g^b$ , producendo una striscia di grafite continua. Ne consegue che il fronte di grafittizzazione può muoversi dentro un fascio maggiormente focalizzato a distanze relativamente grandi dal piano focale. Questo regime è noto come “onda di grafittizzazione supportata dal laser”. Infine, se la posizione del piano focale viene cambiata (ad esempio muovendo il campione rispetto al fascio) il volume grafittizzato seguirà lo spot focale del laser.

Al fine di aumentare la lunghezza delle strutture grafítiche all'interno del volume di diamante, gioca dunque un ruolo cruciale la posizione del piano focale, la quale deve essere variata

lungo la direzione del fascio. La velocità di scansione con cui si effettua tale operazione, assieme alla fluensa del laser, determinano la qualità delle strutture grafittiche prodotte nel *bulk*, come mostrato nella figura 2.16.



**Figura 2.16:** Immagini al microscopio di linee grafittiche prodotte mediante impulsi laser della durata di 120 fs nel bulk di un diamante monocristallino sotto differenti energie  $\epsilon$  e velocità di scansione  $v$ : (a)  $\epsilon = 116$  nJ,  $v = 0.1$  mm/s (sopra) e 0.01 mm/s (sotto); (b)  $\epsilon = 35$  nJ,  $v = 10^{-3}$  mm/s (sopra) e  $2 \times 10^{-4}$  mm/s (sotto). Il fascio laser incide dal lato destro [3].

Si osserva dunque che, minimizzando  $v$  ed  $\epsilon$  (diametro dello spot focalizzato pari a  $3.5 \mu\text{m}$ ) è possibile realizzare linee grafittiche continue e di diametro submicrometrico dentro il *bulk* di diamante. Inoltre è possibile aspettarsi che, utilizzando laser a più corta lunghezza d'onda e focalizzando al meglio il fascio, possano essere prodotte strutture grafittiche ancora più piccole.

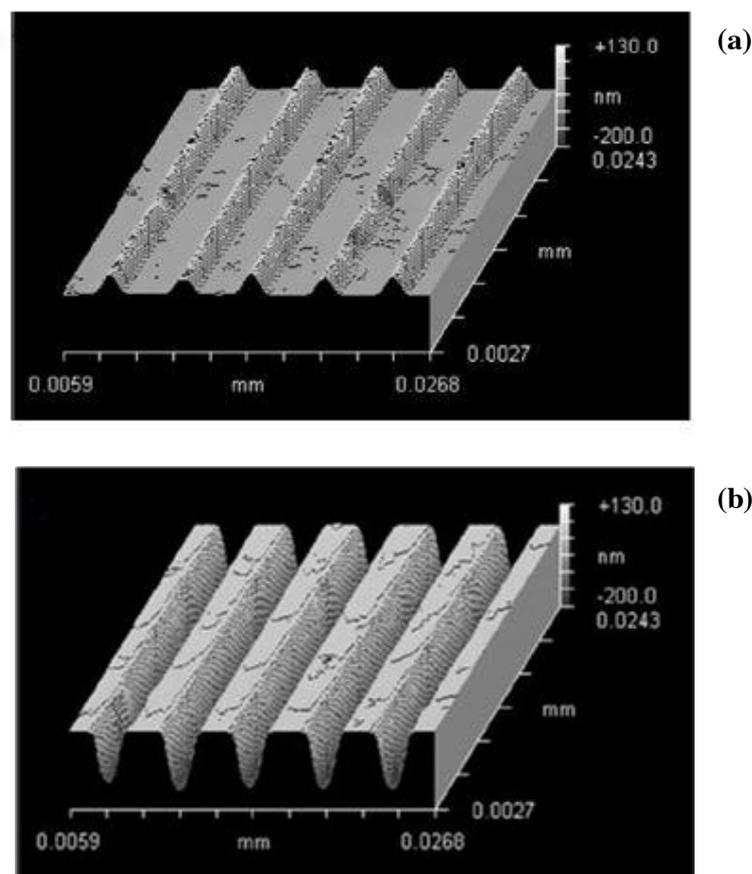
### 2.3.4 Formazione di Strutture Conduttive Nel Diamante

Come già discusso nel paragrafo 2.3.1, lo strato grafittato sulla superficie di un diamante mediante irraggiamento laser è altamente conduttivo (od equivalentemente poco resistivo); in

particolare la conduttività si avvicina, se pur più piccola, a quella propria della grafite e può essere migliorata mediante trattamenti termici aggiuntivi. Ciò permette di realizzare contatti di grandi dimensioni o di aree selettive sulla superficie del diamante. Tali strutture sono di grande interesse per le applicazioni del diamante, sia come rivelatore di radiazione (UV, Raggi-X) che di particelle ad alta energia.

Pertanto, si descrivono a seguire le principali tecniche per la realizzazione di strutture conduttive su diamante.

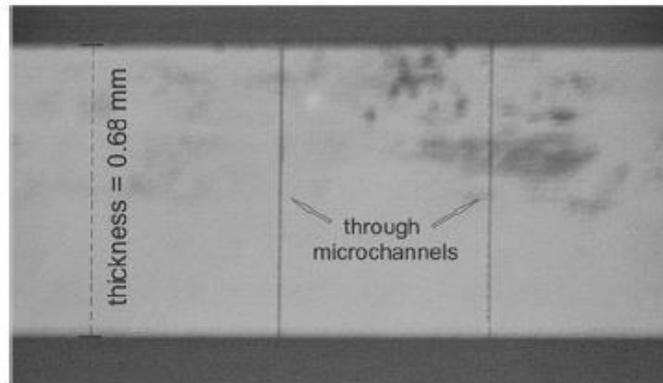
In figura 2.17 è mostrato il risultato di un campione di diamante di tipo DLC irraggiato mediante laser KrF, con un singolo impulso ( $F = 0.23 \text{ J/cm}^2$ ), utilizzando opportune maschere per la foto-proiezione. In particolare, sono state realizzate strisce di grafite con altezza di  $\approx 70 \text{ nm}$  a intervalli di  $\approx 40 \mu\text{m}$  (Fig. 2.17.a). Lo spessore delle linee, di  $\approx 200 \text{ nm}$  sotto la superficie piana del campione, è stato misurato effettuando un successivo attacco chimico (Fig. 2.17.b).



**Figura 2.17:** Microstrutture realizzate sulla superficie di un campione di tipo DLC ta-C mediante laser KrF: (a) strisce grafitiche prodotte dal laser; (b) scanalature dopo un attacco chimico del materiale grafitizzato [3].

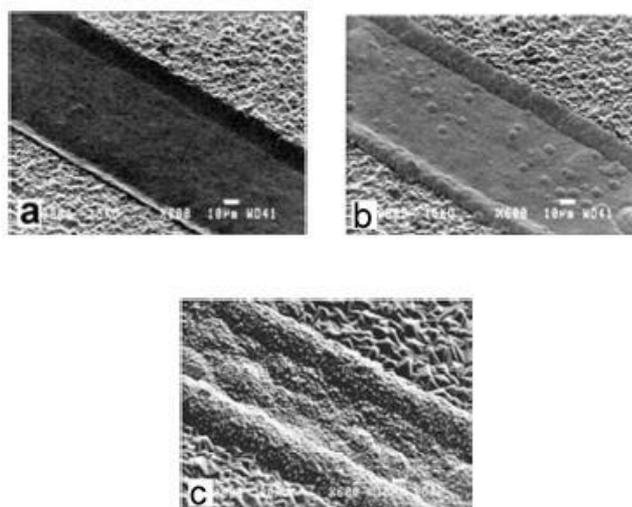
Anche laser CW possono essere utilizzati per indurre grafite sulla superficie del diamante, utilizzando ad esempio laser ad Ar o a Nd:YAG.

Un altro approccio nella fabbricazione di strutture grafite nel diamante è quello di muovere il punto focale perpendicolarmente alla direzione del fascio laser (Fig. 2.18). In questo caso, la trasformazione di fase ad ogni impulso è indipendente dal volume grafite precedentemente prodotto.



**Figura 2.18:** Immagine di due micro-canali grafite con diametro pari a circa  $1\ \mu\text{m}$  prodotti lungo tutto il sottile (0.68 mm) campione di diamante monocristallino mediante irraggiamento laser con impulsi della durata di 120 fs [21].

Una terza tecnica per produrre strutture conduttive incapsulate nel diamante è invece basata sulla combinazione del trattamento laser della superficie del diamante, di un trattamento chimico (di tipo *wet*) e della successiva deposizione di diamante CVD. In particolare, nel primo passaggio (Fig. 2.19.a) una striscia di grafite è prodotta mediante irraggiamento da laser impulsato KrF; nel secondo passaggio (Fig. 2.19.b) è eseguita la deposizione di Ni o Cu mediante galvanizzazione (è stato dimostrato che i rivestimenti metallici impiegati hanno una buona adesione solo sulle aree grafitizzate dal laser). Infine, come ultima operazione (Fig. 2.19.c) è stato depositato diamante policristallino mediante CVD dello spessore di 2-3  $\mu\text{m}$ .



**Figura 2.19:** Tre passaggi nel processo di realizzazione di strisce conduttive nel diamante: (a) irraggiamento mediante laser KrF della superficie di un campione di diamante; (b) metallizzazione delle zone attaccate dal laser; (c) deposizione di diamante CVD [3].

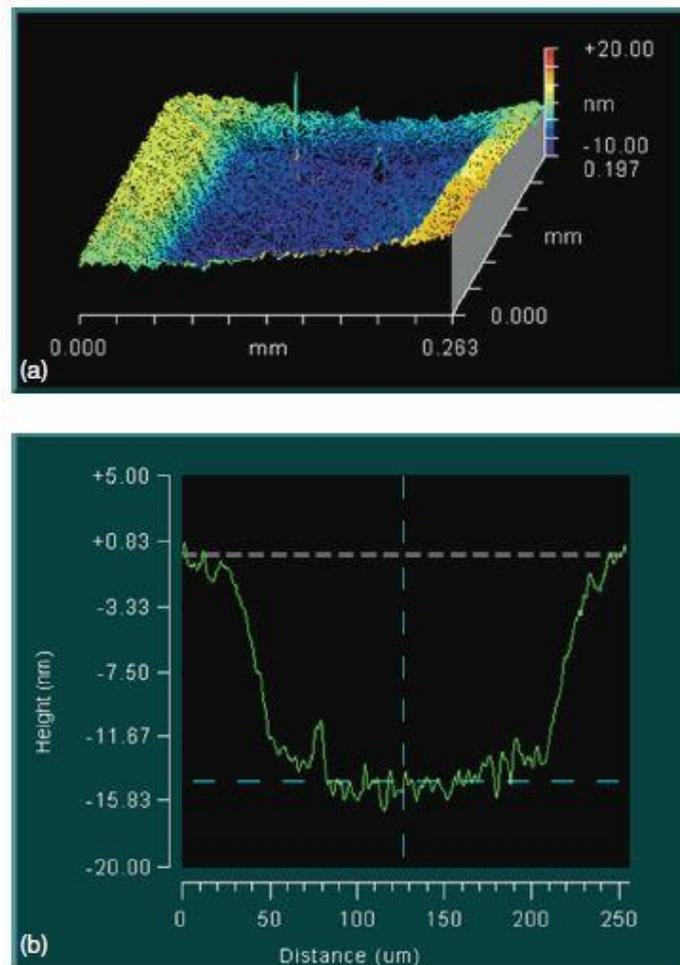
Un ultimo, approccio è la ben conosciuta tecnica di impiantazione ionica ad alte energie. Un diamante trattato con impiantazione ionica esibisce sia una trasmittanza ottica ridotta che un'espansione del volume (rigonfiamento dell'area della superficie impiantata). Questo effetto è causato dalla formazione di difetti e dalla grafitizzazione del diamante similmente a quanto accade dopo un irraggiamento laser. La peculiarità della grafitizzazione da fascio ionico è che lo strato con difetti è sepolto ad una certa profondità sotto la superficie (circa 1  $\mu\text{m}$  per ioni di deuterio). Kononenko *et al.* [6, 25] hanno dimostrato che un trattamento mediante laser impulsato a seguito della impiantazione a basse fluenze ( $F < F_g$ ) può indurre un riscaldamento dello strato superficiale, caratterizzato dalla crescita della trasmittanza nel campione (crescita non superiore al 30% del valore iniziale, e ad ogni modo notevolmente più bassa della trasmittanza del campione originale non trattato con impiantazione). Mentre, per  $F > F_g$  è facilmente indotta la grafitizzazione completa dello strato superficiale del diamante stimolata dall'irraggiamento del laser dello strato con difetti.

### 2.3.5 Realizzazione di Strutture in Superficie

Numerosi esperimenti, effettuati con diversi laser e con diversi regimi di irradiazione, sono stati effettuati per la realizzazione di micro- e nanostrutture di grafite sulla superficie del diamante.

Il regime più utilizzato è basato sulla vaporizzazione dello strato superficiale grafitato. In questo i laser impulsati risultano appropriati e consentono la produzione di strutture di varie

profondità e differenti forme. In Fig. 2.20 è riportato un esempio di un cratere poco profondo realizzato mediante irraggiamento laser su un campione di diamante monocristallino.

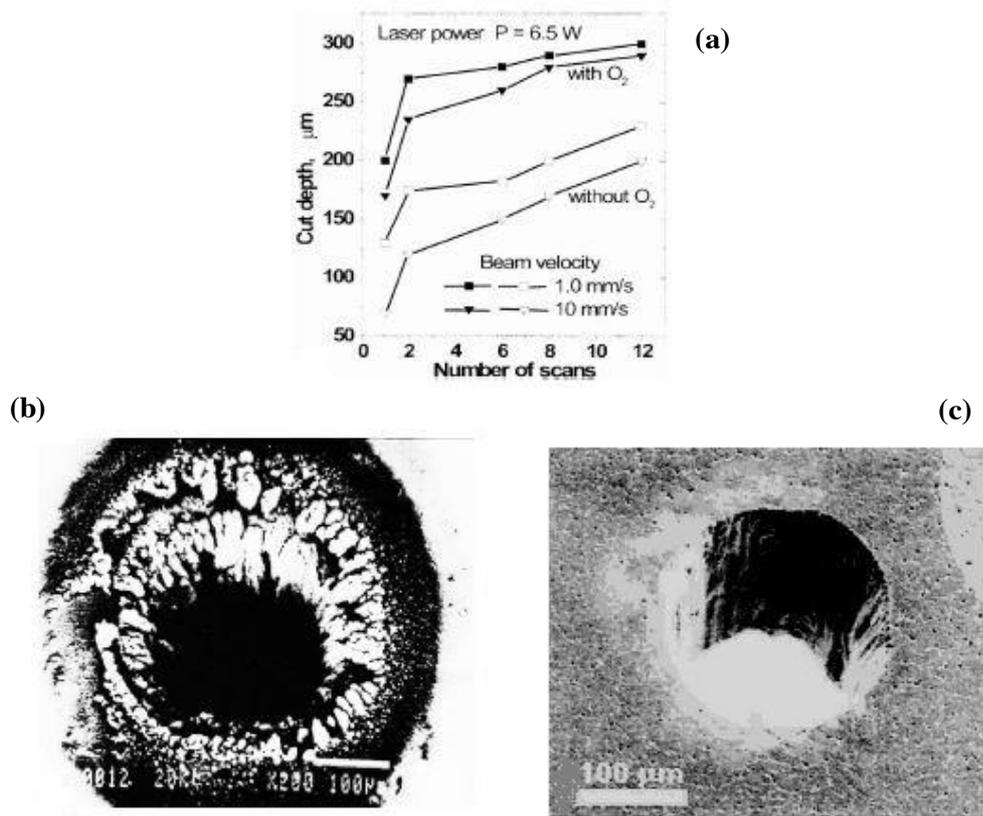


**Figura 2.20:** Immagine interferometrica a luce bianca (a) e profilo (b) di un cratere poco profondo formato in conseguenza all'irraggiamento mediante KrF di un diamante di tipo IIa (irraggiamento in aria mediante  $3 \times 10^5$  impulsi laser con  $F = 15 \text{ J/cm}^2$ ) [26].

Un'altra possibilità è quella che prevede un attacco chimico. I campioni di diamante CVD sono irraggiati in aria mediante un laser convenzionale CW ad Ar con potenza di 1 W (diametro dello spot focale  $2 \mu\text{m}$ ). Poiché la conduttività termica dei *film* di diamante DLC o nanocristallini è molto più bassa, è possibile utilizzare in questi casi, per l'attacco chimico, una radiazione laser meno intensa.

Infine, la terza possibilità è la combinazione della vaporizzazione (fisica) e della ablazione chimica. Tale approccio è stato sperimentato da Migulin *et al.* [27] utilizzando un laser impulsato a Nd:YAG, che combina una potenza medio alta, a causa dell'alta velocità di ripetizione degli impulsi ( $f = 10 \text{ kHz}$ ), e alta intensità degli impulsi (durata impulsi 10 ns). In particolare, i risultati sperimentali sono migliori in presenza di un flusso di gas di ossigeno

che ha permesso di aumentare le velocità di attacco (Fig. 2.21.a). Lo spot (diametro 30  $\mu\text{m}$ ) veniva rapidamente scansionato lungo la superficie del campione così da realizzare molteplici operazioni quali taglio del diamante, foratura, modellatura dei bordi (Fig. 2.21.b e 2.21.c). In figura 2.21.c è messo in evidenza come rispetto a quanto ottenuto in Fig. 2.21.b, la presenza dell'ossigeno migliori la qualità dei fori.



**Figura 2.21:** Profondità dei fori prodotti mediante irraggiamento laser (Nd:YAG, potenza 6.5 W) in funzione del numero di scansioni, in presenza o assenza del flusso di  $\text{O}_2$  e per differenti velocità del fascio (a). Fori di diametro pari a 200  $\mu\text{m}$  realizzati su campioni di diamante spessi 0.5 mm senza e con il flusso di  $\text{O}_2$ , (b) e (c) rispettivamente [27].

## Riferimenti Bibliografici

- [1] A. Galbiati, S. Lynn, K. Oliver, F. Schirru, T. Nowak, B. Marczewska, J. A. Dueñas, R. Berjillos, I. Martel, L. Lavergne, *Performance of Monocrystalline Diamond Radiation Detectors Fabricated Using TiW, Cr/Au and a Novel Ohmic DLC/Pt/Au Electrical Contact*, IEEE Transactions on Nuclear Science 56, 1863-1874 (2009).
- [2] S. F. Kozlov, E. A. Koronova, *Nuclear Radiation detector and method for manufacturing same*, U. K. Patent, G. B. 1205115 (1970).
- [3] V. I. Konov, *Laser in micro and nanoprocessing of diamond materials*, Laser Photonics Rev. 6, 739-766 (2012).
- [4] T. V. Kononenko, V. G. Ralchenko, I. I. Vlasov, S. V. Garnov, V. I. Konov, *Ablation of CVD diamond with nanosecond laser pulses of UV-IR range*, Diamond and Related Materials 7, 1623-1627 (1998).
- [5] S. S. M. Chan, M. D. Whitfield, R. B. Jackman, G. Arthur, F. Goodall, R. A. Lawes, *The effect of excimer laser etching on thin film diamond*, Institute of Physics Publishing Semiconductor Science and Technology 18, S47-S58 (2003).
- [6] V.V. Kononenko, T.V. Kononenko, S. M. Pimenov, V. I. Konov, P. Fischer, V. Romano, H. P. Weber, A.V. Khomich, R. A. Khmel'nikskiy, V. N. Strel'kov, *Laser-induced structure transformations of diamonds*, Proceedings SPIE 5121, 259-270 (2003).
- [7] S. M. Pimenov, G. A. Shafeev, V. I. Konov, E. N. Loubnin, *Electroless metallization of diamond films*, Diamond and Related Materials 5, 1042-1047 (1996)
- [8] E. Alemanno, M. Martino, A.P. Caricato, M. Corrado, C. Pinto, S. Spagnolo, G. Chiodini, R. Perrino, G. Fiore, *Laser induced nano-graphite electrical contacts on synthetic polycrystalline CVD diamond for nuclear radiation detection*, Diamond and Related Materials 38, 32-35, (2013).
- [9] G. Parrini, F. Fabbrizzi, S. Lagomarsino, L. Nunziati, S. Sciortino, A. Scorzoni, *Laser graphitization for polarization of diamond sensors*, Proceedings of Science, 10th International Conference on Large Scale Applications and Radiation Hardness of Semiconductor Detectors Firenze, Italy July 6-8, (2011).

- [10] P. J. Sellin, A. Galbiati, *Performance of a diamond x-ray sensor fabricated with metal-less graphitic contacts*, Applied Physics Letters 87, 093502 (2005).
- [11] S. M. Pimenov, V. I. Konov, T. V. Kononenko, S. V. Garnov, A. Blatter, M. Maillat, U. Bogli, V. Romano, H. P. Weber, H. E. Hintermann, E. N. Loubnin, *Laser applications in tribology of hard materials and coatings*, New Diamond and Frontier Carbon Technology 10, 123-136 (2000).
- [12] [http://www.engineeringtoolbox.com/linear-expansion-coefficients-d\\_95.html](http://www.engineeringtoolbox.com/linear-expansion-coefficients-d_95.html)
- [13] V.V.Kononenko, T. V. Kononenko, S. M. Pimenov, M. N. Sinyavaskii, V. I. Konov, F. Dausinger, *Effect of the pulse duration on graphitisation of diamond during laser ablation*, Quantum Electronics 35, 252-256 (2005).
- [14] M. S. Komlenok, S. M. Pimenov, V. V. Kononenko, V. I. Konov, H. J. Scheibe, *Laser microstructuring of the surface of ta-C films*, Nano/Microsystem Technology 3, 48-53 (2008).
- [15] V.V. Kononenko, V. I. Konov, S. M. Pimenov, A. M. Prokhorov, A. P. Bolshakov, S. A. Uglov, V. S. Pavelyev, V. A. Soifer, B. Ludge, M. Duparre, *Laser shaping of diamond for IR diffractive optical elements*, RIKEN Review 43, 49–55 (2002).
- [16] V. G. Ralchenko, S. M. Pimenov, T.V. Kononenko, K. G. Korotoushenko, A. A. Smolin, E. D. Obratsova, V. I. Konov, *Processing of CVD diamond with UV and green lasers*, Proceedings of the Applied Diamond Conference, Gaithersburg, MD, NIST special publication 885, pp. 225–232 (1995).
- [17] S. Preuss and M. Stuke, *Subpicosecond ultraviolet laser ablation of diamond: nonlinear properties at 248 nm and time-resolved characterization of ablation dynamics*, Applied Physics Letters 67, 338–340 (1995).
- [18] R. Danyi and T. Szoreny, *KrF excimer laser processing of thick diamond-like carbon films*, Applied Physics A 79, 1373–1376 (2004).
- [19] Y. Shimotsuma, M. Sakakura, S. Kanehira, J. Qiu, P. G. Kazansky, K. Miura, K. Fujita, K. Hirao, *Three-dimensional Nanostructuring of Transparent Materials by the Femtosecond Laser Irradiation*, Laser Micro/Nanoengineering 1, 181–184 (2006).

- [20] T.V. Kononenko, M. Meier, M. S. Komlenok, S. M. Pimenov, V. Romano, V. P. Pashinin, e V. I. Konov, *Microstructuring of diamond bulk by IR femtosecond laser pulses*, Applied Physics A 90, 645–651 (2008).
- [21] T.V. Kononenko, M. S. Komlenok, V. P. Pashinin, S. M. Pimenov, V. I. Konov, M. Neff, V. Romano, W. Luthy, *Femtosecond laser microstructuring in the bulk of diamond*, Diamond and Related Materials 18, 196–199 (2009).
- [22] M. Neff, T.V. Kononenko, S. M. Pimenov, V. Romano, W. Luthy, V. I. Konov, *Femtosecond laser writing of buried graphitic structures in bulk diamond*, Applied Physics A 97, 543–547(2009).
- [23] T.V. Kononenko, V. I. Konov, S. M. Pimenov, N. M. Rossukanyi, A. I. Rukovichnikov, V. Romano, *Three-dimensional laser writing in diamond bulk*, Diamond and Related Materials 20, 264–268 (2011).
- [24] H. Suzuki, M. Yoshikawa, and H. Tokura, *Excimer laser processing of diamond film*, Advances in New Diamond Science and Technology, 501–504 (1994).
- [25] V.V. Kononenko, S. M. Pimenov, T.V. Kononenko, V. I. Konov, P. Fisher, V. Romano, H. P. Weber, A.V. Khomich, R. A. Khmel'nitsky, *Laser-induced phase transitions in ion-implanted diamond*, Diamond and Related Materials 12, 277–282 (2003).
- [27] V.V. Migulin, V. G. Ralchenko, and Y. J. Baik, *Oxygen-assisted laser cutting and drilling of CVD diamond plates*, Proceedings SPIE 3484, 175–179 (1997).
- [26] V. N. Strekalov, V. I. Konov, V.V. Kononenko, and S. M. Pimenov, *Early stages of laser graphitization of diamond*, Applied Physics A 76, 603–607 (2003).

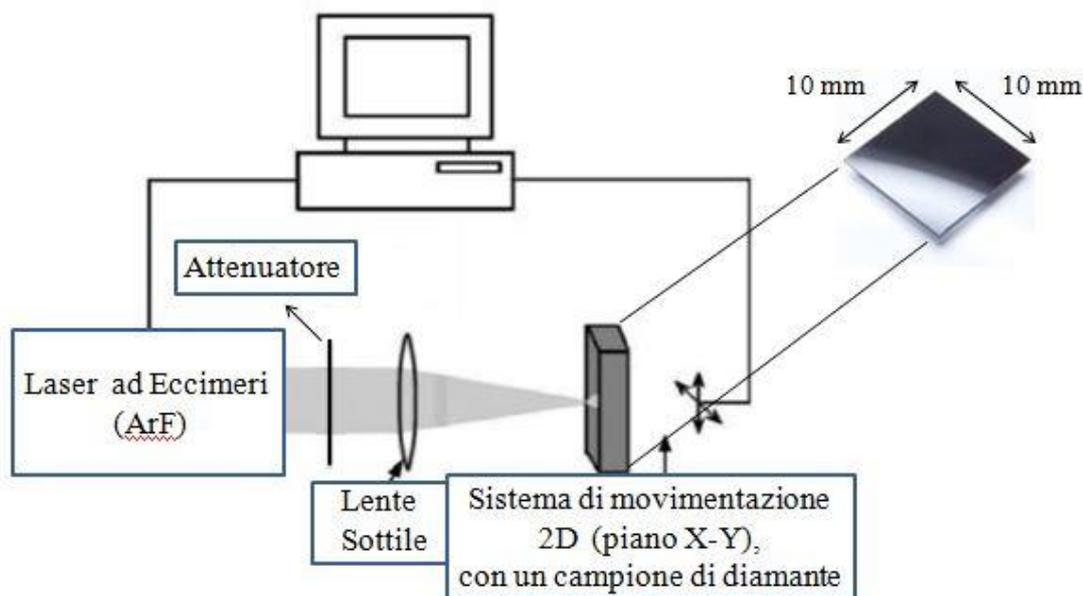
**Capitolo 3**  
**Apparato Sperimentale**  
**e**  
**Tecniche di Caratterizzazione**

In questo capitolo si descriverà l'apparato sperimentale utilizzato per lo studio del processo di grafitizzazione e la realizzazione dei contatti grafici su diamante mediante laser, seguito da un breve presentazione delle tecniche di caratterizzazione impiegate per le analisi di tali strutture.

### 3.1 Apparato Sperimentale

L'apparato sperimentale utilizzato per realizzare contatti grafici su diamante è riportato in figura 3.1. Componenti principali di tale set up sono:

- Un laser ad eccimeri;
- Un sistema ottico per la focalizzazione e l'attenuazione del fascio laser;
- Un sistema di movimentazione 2D del campione di diamante da irraggiare.



**Figura 3.1:** Schema dell'apparato sperimentale utilizzato per irraggiare campioni di diamante.

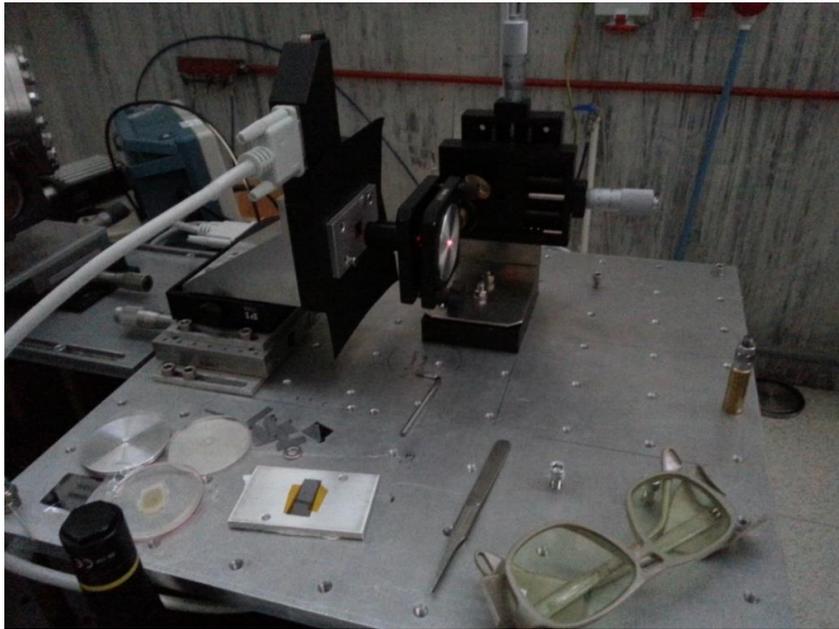
### 3.1.1 Sorgente Laser

La sorgente della radiazione in questo set-up sperimentale è un laser ad eccimeri. Questa classe di laser molecolari coinvolge transizioni tra due stati elettronici, ed utilizza come mezzo attivo miscele costituite da atomi di un gas raro (ad esempio Ar, Kr, Xe) e da atomi di un elemento alogeno (ad esempio F, Cl). Le molecole, per queste tipologie di atomi, possono esistere solo nello stato eccitato (eccimeri) poiché quello fondamentale risulta essere repulsivo. Da questa peculiarità ne consegue che lo stato fondamentale è sempre vuoto e risulta quindi abbastanza facile creare l'inversione di popolazione tra i livelli interessati alla transizione, condizione essenziale per il funzionamento di un laser.

Dunque, la sorgente laser utilizzata per irraggiare le superfici dei campioni di diamante è un laser ad eccimeri impulsato, modello LPX305i della Lambda Physik, interfacciato ad un computer il quale ne comanda le funzioni. Il laser è stato utilizzato con una miscela attiva di ArF caratterizzata da una lunghezza d'onda nell'UV di 193 nm, e durata degli impulsi di 20 ns. L'energia massima del fascio è di circa 500 mJ per impulso. La dimensione del fascio laser è stata ridotta mediante un diaframma in plexiglass.

### 3.1.2 Sistema di Movimentazione 2D

Il sistema di movimentazione 2D, illustrato in figura 3.1 e utilizzato per questo lavoro, è della Physik Instrument. Esso consiste di un supporto che ospita il campione di diamante e di due slitte motorizzate collegate ad un computer il quale ne comanda le funzioni. In particolare, è possibile effettuare spostamenti nel piano del supporto (X-Y) con una risoluzione sub-micrometrica (0.1  $\mu\text{m}$ ) durante gli irraggiamenti laser in modo da realizzare strutture grafiche bidimensionali. Il tutto è coadiuvato da un sistema software in grado di gestire svariati parametri relativi alla movimentazione 2D, quali lunghezze e velocità degli spostamenti. E' inoltre possibile effettuare spostamenti micrometrici (manuali) nella direzione Z per permettere la focalizzazione del fascio laser sulla superficie del campione.

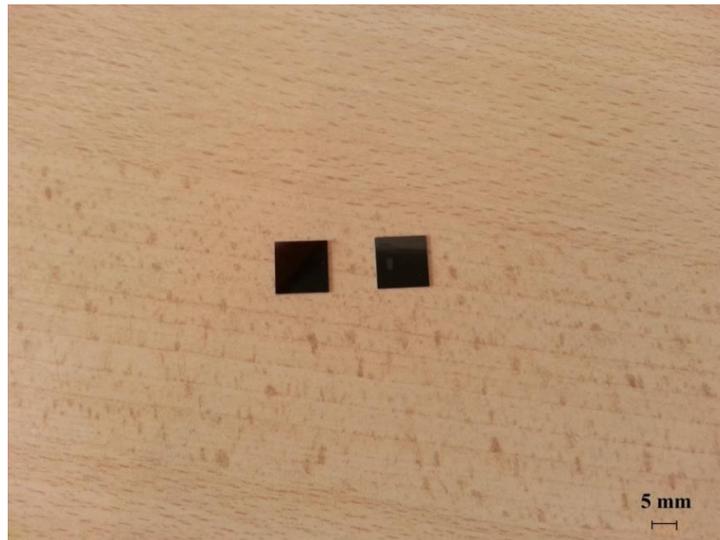


**Figura 3.2:** Set-up sperimentale utilizzato per l'irraggiamento del diamante.

## 3.2 Campioni di Diamante da Grafitizzare

In questo lavoro di tesi sono stati utilizzati due campioni di diamante sintetizzati artificialmente mediante la tecnica CVD classificati come diamanti policristallini di tipo *thermal grade*, comunemente noti come “*dark diamond*” a causa del loro colore scuro. Entrambi i campioni hanno dimensioni di  $10 \times 10 \times 0.25 \text{ mm}^3$  (Fig. 3.3), e appartengono alla stessa matrice di fabbricazione, per cui presentano le medesime caratteristiche [1]:

- Tolleranze:
  - $+0.2 / -0.0$  mm sulle dimensioni laterali,  $\pm 0.05$  mm sullo spessore;
  - Rifinitura della superficie: un lato lucidato con rugosità (Ra)  $< 50$  nm, un lato lappato con rugosità (Ra)  $< 250$  nm;
  - Taglio laser con variazioni dell'angolo retto  $< 3^\circ$ ;
- Proprietà:
  - Conduttività termica  $> 1000 \text{ W/(m}\times\text{K)}$ ;
  - Resistività del *Bulk* (Rv)  $> 10^{12} \text{ ohm}\times\text{cm}$ ;
  - Resistività della Superficie (Rs)  $> 10^{10} \text{ ohm}\times\text{cm}$ ;
  - Bordi tagliati mediante laser, caratteristiche dei bordi  $< 200 \mu\text{m}$

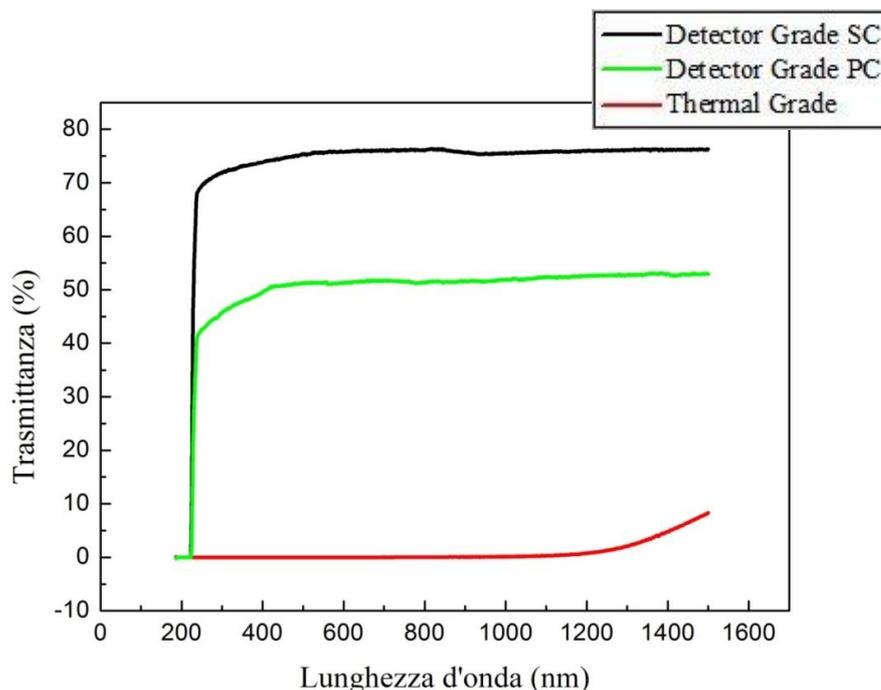


**Figura 3.3:** Diamanti CVD policristallini *thermal grade* utilizzati in questo lavoro di tesi.

### 3.2.1 Misure di Trasmittanza

Sperimentalmente, prima di procedere con l'irraggiamento laser, è stata effettuata un'indagine preliminare di trasmittanza su uno dei due campioni vergini (risulta sufficiente investigarne preliminarmente solo uno in quanto i diamanti originariamente appartengono alla stessa matrice di fabbricazione).

In Fig. 3.4 sono riportati gli spettri di trasmittanza del campione di diamante tipo *thermal grade* in questione, e di altri due diamanti sintetizzati CVD di maggiore qualità (in termini di cristallinità, impurezze e difetti), uno di tipo monocristallino e l'altro di tipo policristallino, noti rispettivamente come “*detector grade SC*” e “*detector grade PC*”.



**Figura 3.4:** Trasmittanza nell'intervallo spettrale UV/Visibile/NIR per tre diamanti differenti: *detector grade* monocristallino (linea nera), *detector grade* policristallino (linea verde), *thermal grade* (linea rossa).

Dagli spettri in figura 3.4 si evince la notevole differenza tra i tre diamanti in termini di trasmittanza ottica (quindi indirettamente di assorbimento ottico). Una prima considerazione va fatta alla luce delle proprietà già discusse nel primo capitolo relativamente alla Fig. 1.3: mentre per un diamante puro l'assorbimento deve essere nullo in un intervallo spettrale che va dall'ultravioletto al vicino infrarosso con conseguenti alti valori di trasmittanza (diamante incolore), nel caso dei diamanti *thermal grade* utilizzati in laboratorio, si evince come la trasmittanza sia circa zero fino al vicino infrarosso, con conseguente notevole assorbimento in tale regione dello spettro. Si spiega così il colore scuro di questo tipo di diamante, caratterizzato dalla presenza di difetti e impurità incorporate durante il processo di sintesi che, se da un lato conferiscono una qualità inferiore al diamante, dall'altro presentano il duplice vantaggio di poter usufruire di aree più grandi e minor costi di fabbricazione. Una seconda considerazione può essere fatta confrontando tra loro i due diamanti *detector grade*. Dallo spettro si evince come al variare della natura della struttura cristallina (monocristallo o policristallo) vari la percentuale di trasmittanza lungo tutto l'intervallo spettrale, rispettivamente passando da circa il 70% a circa il 50%. Tali risultati sono concordi con i *trend* attesi in quanto, come noto da letteratura [2], la trasmittanza di un diamante idealmente perfetto, ovvero cristallino e libero da impurezze e difetti, presenta un massimo teorico circa pari al 70% limitato dalla sola riflettanza.

### 3.3 Metodologia di lavoro

Illustrate dunque le componenti attive dell'apparato sperimentale nel paragrafo 3.1, si discute a seguire la metodologia di lavoro.

La dimensione del fascio laser in uscita ( $\approx 2 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ ), una volta attenuata in energia mediante un assorbitore variabile in modo da ottenere le fluenze di irraggiamento desiderate, è stata ridotta mediante diaframmi a ridosso dell'obiettivo focalizzante di cui era possibile variare l'apertura in base alle differenti esigenze di lavoro. Infine, il fascio laser così ottenuto è stato inviato su un obiettivo ottico 15× con apertura numerica pari a 0.32, per poi essere focalizzato sulla superficie del campione di diamante montato a sua volta sulla pedana del sistema di movimentazione 2D.

L'energia di picco del laser è stata di volta in volta ricavata dalla misura della tensione di uscita di un *Joulemeter* Gentec mediante un oscilloscopio digitale modello Tektronix TDS 220.

La frequenza di ripetizione degli impulsi laser mantenuta utilizzata è stata pari a 10 Hz.

Tutti gli irraggiamenti sono stati effettuati in aria.

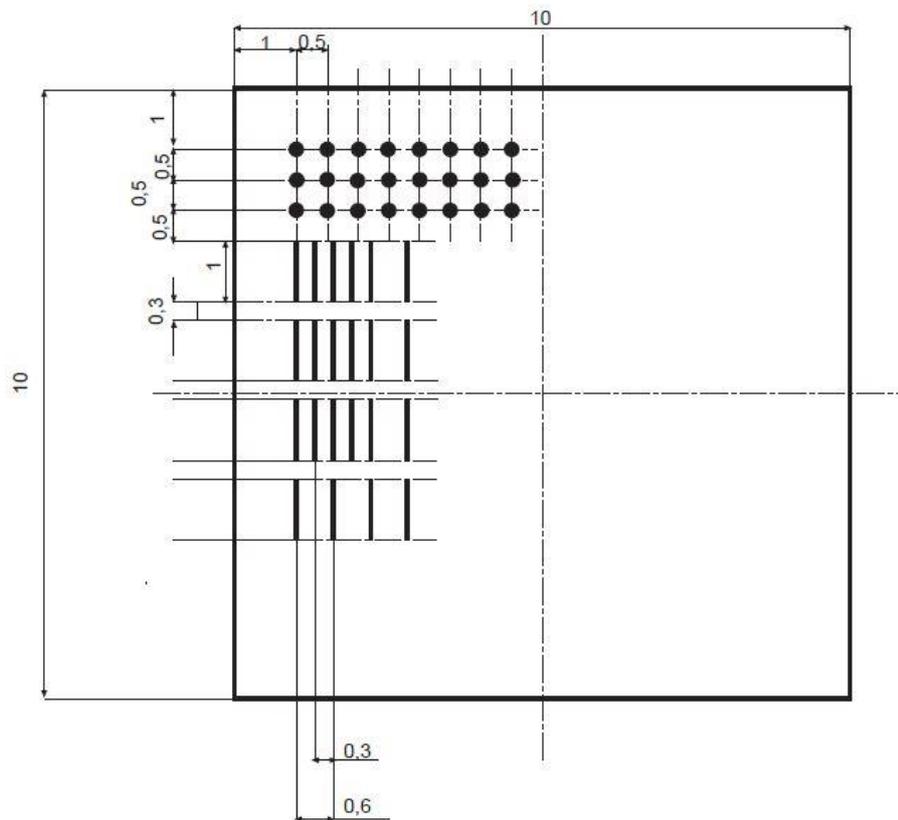
#### 3.3.1 Progettazione delle strutture grafite

Un accurato lavoro di progettazione è stato effettuato prima di iniziare la vera e propria fase di irraggiamento dei diamanti. Su entrambi i campioni sono state realizzate due tipologie di strutture grafite differenti, così da avere a disposizione due diamanti grafitizzati gemelli. Successivamente uno dei due campioni è stato trattato termicamente al fine di evaporare le strutture grafite realizzate mediante ossidazione.

Scopo della realizzazione di due campioni gemelli e del successivo processo di riscaldamento (su uno dei due campioni) è di condurre la caratterizzazione dei diamanti in parallelo, per studiare i cambiamenti strutturali, morfologici e resistivi delle aree di grafite realizzate con il laser, e al contempo studiare lo spessore e le proprietà strutturali di crateri prodotti una volta trattato il campione termicamente, ovvero rimosso lo strato di grafite.

Nella fase di progettazione dunque una prima scelta è stata quella di realizzare due tipologie di strutture grafittiche bidimensionali. In particolare, si è deciso di realizzare delle strutture a forma circolare ed altre a forma rettangolare (denominate nel corso di questo lavoro di tesi come “spot” e “strisce” rispettivamente), dove ciascuna tipologia sarà caratterizzata da un ben definito obiettivo di ricerca. Infatti, se da un lato scopo comune a tutte le strutture realizzate è quello di studiare i cambiamenti strutturali, morfologici e resistivi del diamante grafitato al variare delle condizioni di irraggiamento, gli spot sono stati realizzati a diverse combinazioni di fluensa e numero impulsi laser col fine di studiare l’evoluzione fisica del processo di induzione della fase grafittica, mentre le strisce, caratterizzate dalle diverse combinazioni di fluensa e scansioni laser, hanno avuto il fine di far emergere quali siano i parametri sperimentali ottimali per la realizzazione di contatti ohmici di grafite su diamante, in vista di successive applicazioni nella fisica delle alte energie.

In Fig. 3.5 è riportato lo schema degli irraggiamenti dei due diamanti *thermal grade*.



**Figura 3.5:** Progetto in scala 10:1 delle strutture grafittiche realizzate sulle superfici di ambedue i diamanti di tipo *thermal grade* (le unità sono espresse in mm).

Dalla figura si evince la presenza di un *set* di spot (in alto a sinistra) di tre righe per otto colonne, ed un *set* di strisce (al di sotto degli spot, a sinistra) di sei colonne per quattro righe. Si discutono a seguire le differenti condizioni di irraggiamento che discriminano le strutture realizzate.

#### SPOT:

Ognuna delle tre righe di spot è stata realizzata ad una fissata fluensa, e all'interno della stessa riga gli spot differiscono tra loro per il numero di impulsi con cui sono stati realizzati. In particolare:

- Prima riga: fluensa  $F = 7 \text{ J/cm}^2$ ; numero di impulsi  $N = 40, 1, 2, 4, 8, 25, 50, 100$ ;
- Seconda riga: fluensa  $F = 5 \text{ J/cm}^2$ ; numero di impulsi  $N = 40, 1, 2, 4, 8, 25, 50, 100$ ;
- Terza riga: fluensa  $F = 2 \text{ J/cm}^2$ ; numero di impulsi  $N = 40, 1, 2, 4, 8, 25, 50, 100$ .

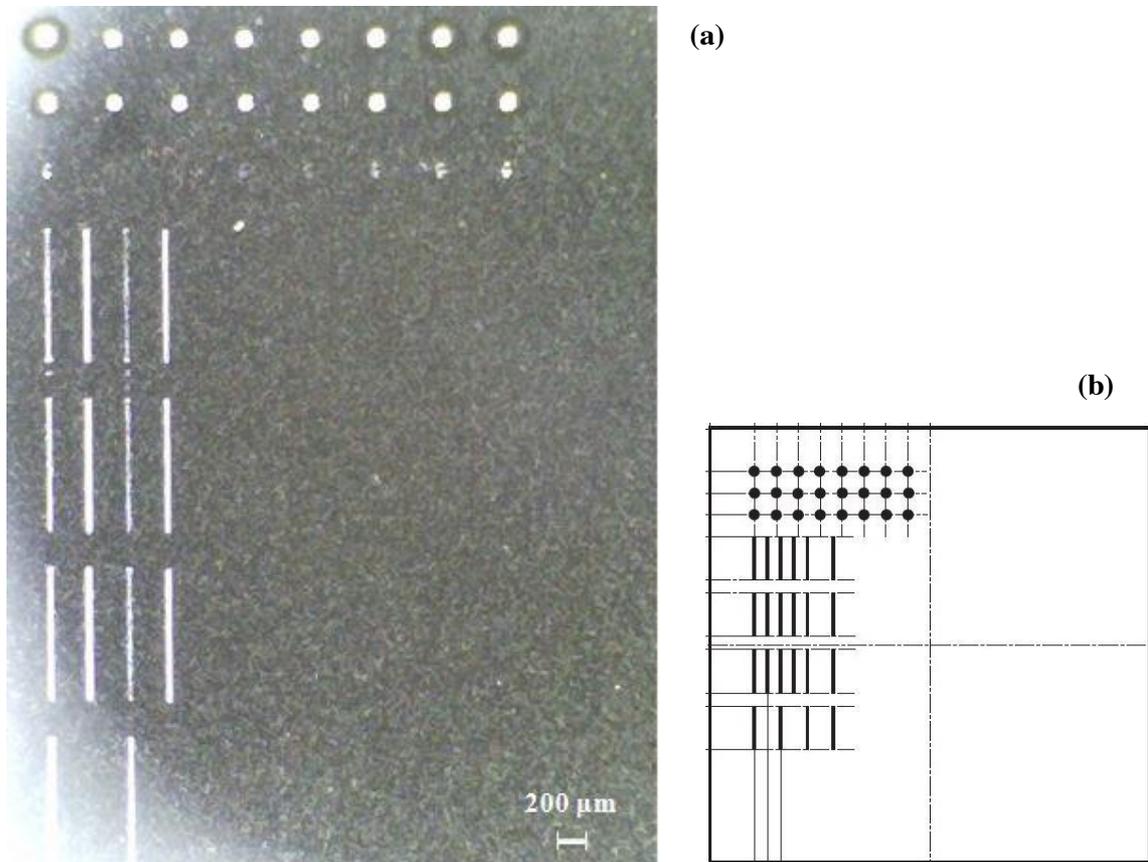
#### STRISCE:

Ognuna delle sei colonne di strisce è stata realizzata ad una fissata fluensa, e all'interno della stessa colonna le strisce differiscono tra loro per il numero dei cicli di scansioni laser con cui sono state realizzate, intendendo per 1 ciclo (C) una doppia (*up* e *down*) scansione laser sulla medesima struttura. In particolare:

- Prima colonna: fluensa  $F = 7 \text{ J/cm}^2$ ; numero di cicli  $C = 1/2, 1, 2, 6$ ;
- Seconda colonna: fluensa  $F = 7 \text{ J/cm}^2$ ; numero di cicli  $C = 8, 10, 12$ ;
- Terza colonna: fluensa  $F = 5 \text{ J/cm}^2$ ; numero di cicli  $C = 1/2, 1, 2, 6$ ;
- Quarta colonna: fluensa  $F = 5 \text{ J/cm}^2$ ; numero di cicli  $C = 8, 10, 12$ ;
- Quinta colonna: fluensa  $F = 2 \text{ J/cm}^2$ ; numero di cicli  $C = 1/2, 1, 2, 6$ ;
- Sesta colonna: fluensa  $F = 3 \text{ J/cm}^2$ ; numero di cicli  $C = 1/2, 1, 2, 6$ .

Coerentemente con gli obiettivi di indagine prefissati, nella fabbricazione delle due tipologie di strutture grafiche appena descritte si è optato per la realizzazione di spot e strisce con le seguenti dimensioni spaziali: spot con diametro superiore ai  $100 \mu\text{m}$ , e strisce con lunghezza fissata a  $1 \text{ mm}$  e larghezza variabile purché inferiore ai  $50 \mu\text{m}$ . In tal modo, durante la fase di progettazione, si è tenuto conto sia di quelle che sarebbero state le dimensioni minime necessarie per una buona caratterizzazione delle strutture grafiche con la strumentazione a disposizione, sia degli obiettivi di ricerca relazionati alle richieste di mercato per l'ultima generazione di rivelatori di particelle (elettrodi a forma di strisce con larghezza  $\leq 50 \mu\text{m}$ ).

In figura 3.6 è riportata una fotografia della superficie del campione, una volta completata la fase di irraggiamento laser, realizzata con un microscopio digitale a ingrandimenti variabili, con a fianco il progetto discusso in Fig. 3.5.



**Figura 3.6:** Immagine al microscopio ottico digitale della superficie dei campioni di diamante *thermal grade* irraggiato con un laser ArF (a); corrispondente progetto in scala delle strutture realizzate (b).

In figura 3.6, si osservano subito delle differenze tra l'immagine al microscopio digitale (a) e il suo progetto di partenza (b). L'immagine ottenuta al microscopio ottico presenta, in riflettenza, in modo evidente due righe di spot e quattro colonne di strisce, mentre mostra una, appena percettibile, terza riga di spot. Al contrario non lascia vedere alcuna traccia delle altre due colonne di strisce mancanti. In particolare, mentre per fluenze pari a 7 e 5 J/cm<sup>2</sup> sia gli spot che le strisce sono ben visibili, per fluenze  $\leq 3$  J/cm<sup>2</sup> per gli spot risultano appena visibili solo quelli a maggior numero di impulsi, e per le strisce realizzate a 2 e 3 J/cm<sup>2</sup> non appaiono strutture definite per nessuno dei cicli di scansioni laser. Queste prime osservazioni trovano giustificazione nel fatto che il carbonio per passare dalla fase diamante a quella grafite (come già discusso nei capitoli precedenti), deve ricevere energie sufficientemente alte per rompere i legami; dunque sperimentalmente, per energie in superficie (fluenze) non

sufficientemente alte (in relazione a molteplici parametri quali la natura del diamante, le condizioni ambientali, ecc.), non è possibile ottenere la trasformazione di fase (con i parametri utilizzati). Ciò è confermato anche dalle indagini effettuate mediante il microscopio a forza atomica (AFM): non solo tutte le strutture qui non percettibili non presentano, in indagine AFM, alcuna zona micrometrica grafitata, ma anche quelle strutture qui appena visibili quali spot (con  $F = 3 \text{ J/cm}^2$ ) unitamente ad alcune strisce realizzate con un numero basso di cicli di scansioni laser ( $F = 5 \text{ J/cm}^2$  con  $C = 1/2, 1, 2$  e  $F = 7 \text{ J/cm}^2$  con  $C = 1/2, 1$ ) non possono essere ritenute zone significative in quanto caratterizzate da marcate disomogeneità lungo la superficie irraggiata.

Si fa presente, infine, che le strutture grafitiche realizzate con elevato numero di impulsi o, cicli di scansioni laser, sono servite da riferimenti o per scopi di calibrazione, e pertanto esulano dal fine prefissato dalle successive caratterizzazioni.

In questo lavoro di tesi quindi saranno discusse e caratterizzate solo quelle strutture grafitiche significative per ciò che si è prefissato:

#### SPOT:

- fluenza  $F = 5 \text{ J/cm}^2$  e numero di impulsi  $N = 1, 2, 4, 8$ ;
- fluenza  $F = 7 \text{ J/cm}^2$  e numero di impulsi  $N = 1, 2, 4, 8$ ;

#### STRISCE:

- fluenza  $F = 5 \text{ J/cm}^2$  e numero di cicli  $C = 6, 8$ ;
- fluenza  $F = 7 \text{ J/cm}^2$  e numero di cicli  $C = 2, 6, 8$ .

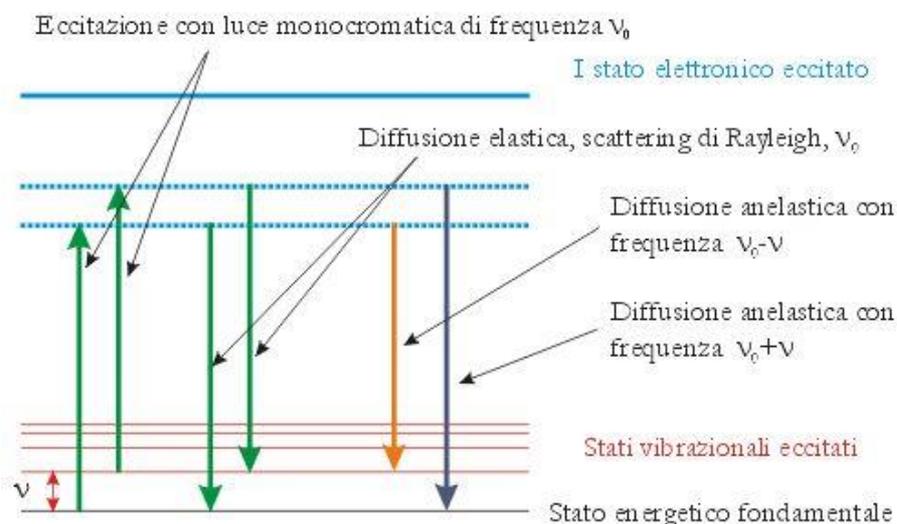
### **3.4 Tecniche di Analisi**

Allo scopo di analizzare le strutture grafitiche su diamante, studiandone i cambiamenti strutturali, morfologici ed elettrici al variare delle condizioni di irraggiamento, i campioni sono stati caratterizzati con opportune tecniche di analisi quali Spettroscopia micro-Raman e di Fotoluminescenza (PL), Microscopia a Forza Atomica (AFM) e misure elettriche. In questo paragrafo è brevemente descritto il principio di funzionamento di tali tecniche.

### 3.4.1 Spettroscopia micro-Raman e di Fotoluminescenza (PL)

La spettroscopia Raman è una tecnica spettroscopica basata sull'effetto Raman, la quale induce vibrazioni molecolari e del reticolo cristallino per questo, tale tecnica è molto sensibile alla composizione, al legame e alla struttura cristallina del materiale in ogni sua forma, gassosa, liquida, solida cristallina e amorfa.

Poiché la spettroscopia Raman è una spettroscopia di scattering, la tecnica prevede che una radiazione elettromagnetica monocromatica di intensità e frequenza note, tipicamente nel Visibile o nel vicino IR o UV, incida sul campione al fine di eccitare i livelli energetici vibro-rotazionali delle sue molecole. In particolare, quando un campione è irraggiato con della luce e se ne analizza la componente diffusa, si osserva che la maggior parte dei fotoni che costituiscono tale radiazione hanno subito una collisione elastica con le molecole, e quindi la frequenza di tale radiazione è uguale a quella della luce incidente e pertanto denominata “radiazione diffusa di tipo Rayleigh”. Una parte dei fotoni invece subisce delle collisioni anelastiche e sono perciò in grado di acquisire o cedere dell'energia corrispondentemente alle transizioni energetiche vibrazionali; tale radiazione è denominata “radiazione diffusa di tipo Raman”. L'intensità della luce “scatterata” di tipo Raman è tuttavia molto più debole di quella Rayleigh, ed è tipicamente  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  quella del fascio incidente. In figura 3.7 è riportata una rappresentazione esemplificativa delle transizioni energetiche.



**Figura 3.7:** Rappresentazione delle transizioni energetiche a seguito di interazione radiazione-materia.

Dalla figura si evince che, assegnata una frequenza  $\nu_0$  alla radiazione incidente, se essa interagisce con una molecola tale da originare un'eccitazione al primo livello vibrazionale (dunque con una differenza di energia proporzionale alla frequenza vibrazionale  $\nu$ ), allora la

luce diffusa avrà una frequenza  $\nu_0 - \nu$ , e la riga spettrale cui darà origine viene chiamata linea Stokes. Se invece il fotone collide con una molecola che si trova già nel primo livello vibrazionale eccitato, si può avere trasferimento di energia al fotone e quindi la radiazione diffusa avrà una frequenza  $\nu_0 + \nu$ , e la corrispondente riga spettrale viene detta linea anti-Stokes. Poiché le molecole che si trovano nel primo livello vibrazionale eccitato sono meno numerose di quelle che si trovano nello stato energetico fondamentale, le righe anti-Stokes sono molto più deboli delle linee Stokes pertanto sperimentalmente sono queste ultime ad essere tipicamente misurate [2, 3].

In questo lavoro di tesi le indagini di Spettroscopia micro-Raman e di Fotoluminescenza sono state eseguite mediante un Renishaw InVia Raman Microscope presso il Centro Studi Nucleari “Enrico Fermi” del Politecnico di Milano (Fig. 3.8). Per tali misure è stato utilizzato un laser ad  $\text{Ar}^+$  (lunghezza d’onda  $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ ) focalizzato sulla zona di interesse mediante un obiettivo ottico  $50\times$  e con apertura numerica di circa 0.75. Il diametro dello spot laser era nominalmente pari a  $1 \mu\text{m}$  (motivo per cui si parla di “micro”-Raman) e la potenza era fissata a 1 mW sulla superficie del campione, per minimizzare il danneggiamento da esposizione al laser. La luce retro-diffusa veniva raccolta dal medesimo obiettivo e, depauperata dalle componenti di scattering elastico grazie ad un filtro olografico Notch, inviata su un reticolo di diffrazione 1800 linee/mm e quindi su un rivelatore CCD RenCam raffreddato termoelettricamente. La risoluzione era di  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  nell’intervallo di numero d’onda che va da  $100 \text{ cm}^{-1}$  a  $8000 \text{ cm}^{-1}$ .



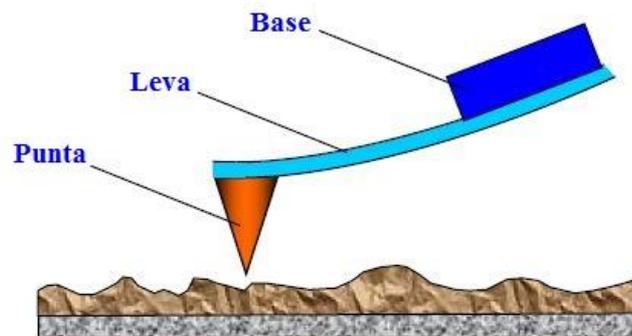
**Figura 3.8:** Renishaw InVia Raman Microscope (Centro Studi Nucleari “Enrico Fermi”, Politecnico di Milano).

### 3.4.2 Microscopia a Forza Atomica (AFM)

Il microscopio a forza atomica è un potente strumento di indagine, a scansione di sonda, della superficie di campioni su scala nanometrica oltre che uno strumento che consente la manipolazione della materia sempre su scala nanometrica.

Il microscopio a forza atomica consiste di una microleva (*cantilever*) alla cui estremità è montata una punta acuminata (*tip*), che presenta un raggio di curvatura dell'ordine dei nanometri.

Il principio di funzionamento della AFM consiste nella misura della forza di interazione tra la punta ed il campione da analizzare (Fig. 3.9). Nella sua configurazione più semplice, dalla misura di questa forza d'interazione è possibile risalire alla topografia del campione [4].

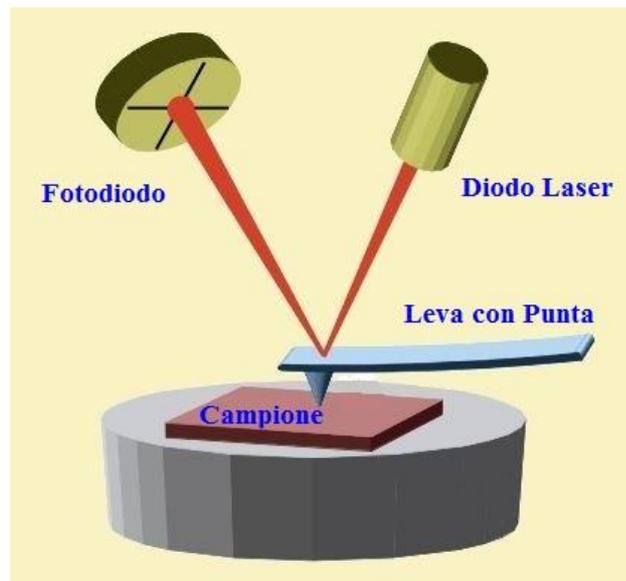


**Figura 3.9:** Schema di una sonda AFM [4].

In particolare, la punta investigatrice viene collocata nelle strette vicinanze della superficie (distanza variabile tra qualche Å e un centinaio di Å) del campione di cui si vuole effettuare la scansione. La Forza di van der Waals che agisce tra la punta ed il campione provoca una deflessione della microleva.

In generale, la forza di interazione ha sia una componente normale alla superficie che una laterale (giacente nel piano della superficie del campione), ed è tale che la punta AFM risulta attratta a grandi distanze e respinta a brevi distanze dal campione.

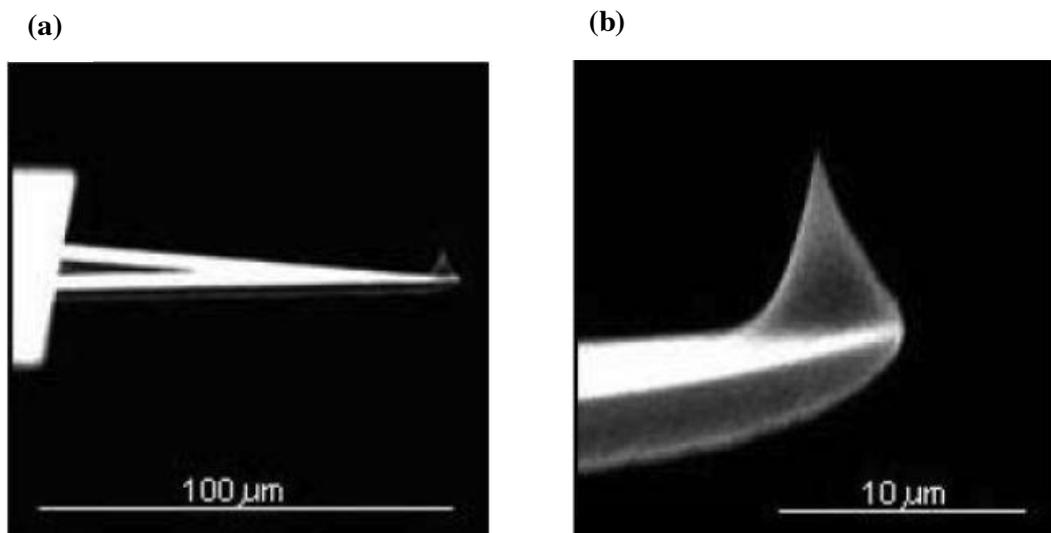
La deflessione della leva viene misurata utilizzando un fascio laser riflesso dalla sommità della microleva verso una matrice di fotodiodi che fungono da sensori ottici e registrano l'ampiezza della deflessione in corrispondenza di ogni punto (x,y) e ne traducono tale valore in informazioni sulla topografia (z) del campione in esame (Fig. 3.10).



**Figura 3.10:** Schema per rilevare le flessioni della leva con metodo ottico.

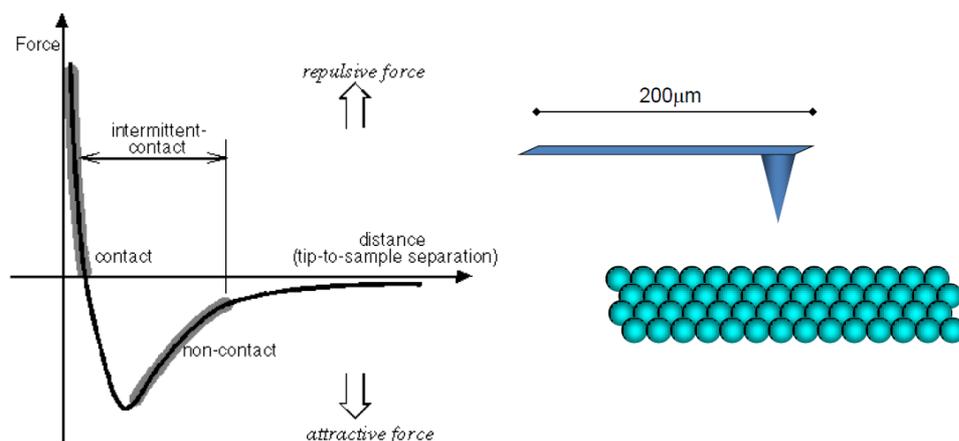
Le sonde AFM sono di solito microscopiche leve rettangolari o triangolari ed elastiche, dotate di una sottile punta all'estremità prodotta mediante fotolitografia ed attacco chimico di strati di silicio,  $\text{SiO}_2$  o  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , depositati su wafer di silicio.

Come rappresentato in figura 3.9, una estremità della leva è bloccata alla base di silicio, mentre la punta è collocata alla estremità libera. Il raggio di curvatura dell'apice della punta è dell'ordine di  $1 \div 50 \text{ nm}$  a seconda del tipo di punta e di tecnologia di produzione. L'angolo di apertura all'apice è circa  $10 \div 20^\circ$ . In figura 3.11 sono riportate due immagini acquisite mediante un microscopio elettronico a scansione (SEM) di una leva triangolare.



**Figura 3.11:** Immagine al SEM di leva triangolare (a) e dettagli di punta (b) [4].

Sperimentalmente, le metodologie utilizzate per acquisire immagini AFM si distinguono in: “modalità a contatto statico” (*contact mode*), modalità di non contatto (*non-contact mode*) e “modalità a contatto dinamico” (*dynamic mode*). Nella modalità a contatto statico, la punta è in contatto diretto con il campione e la forza che agisce fra gli atomi della punta e del campione è bilanciata dalla forza elastica generata dalla flessione della leva. Nella modalità a non contatto la punta ed il campione non sono in contatto diretto e la microleva viene fatta oscillare dall'esterno. Tale oscillazione viene modificata dalle forze di interazione tra la punta e la superficie campione; queste variazioni dell'oscillazione in rapporto all'oscillazione esterna di riferimento forniscono informazioni riguardo alle caratteristiche topografiche del campione. Infine, nel funzionamento a contatto dinamico l'interazione è, sia pur istantaneamente, un'interazione di contatto. In figura 3.12 è riportato il tipo di interazione nei diversi modi di funzionamento dell'AFM.



**Figura 3.12:** Forza di interazione punta-campione nei diversi regimi di funzionamento dell'AFM.

Durante la misura, la punta viene scansionata sulla superficie del campione mediante un sistema di piezoelettrici per ricostruire l'immagine tridimensionale con risoluzioni su scala atomica ( $< 0.6$  nm).

In questo lavoro di tesi si è utilizzata un AFM della Park System modello Xe-70 (Fig. 3.13), al fine di investigare le strutture grafittiche su diamante. A tal scopo nessuna particolare preparazione del campione è richiesta. Le misure AFM sono state eseguite in modalità di non contatto (*non-contact mode*) utilizzando una punta di nitruro di silicio con raggio di curvatura  $< 10$  nm, costante della forza pari a circa 42 N/m e frequenza di risonanza pari a 330 KHz. Le scansioni sono state eseguite su aree di dimensioni pari a  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ , con una velocità di scansione pari a 0.6 Hz.

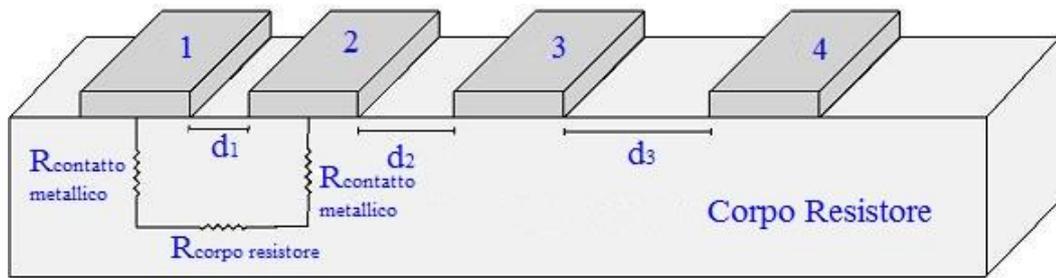


**Figura 3.13:** Microscopio a forza atomica PARK XE-70.

### 3.4.3 Misure Elettriche

La tecnica utilizzata per caratterizzare elettricamente le strutture grafite dei campioni di diamante è la Transmission Line Model (TLM), tipicamente utilizzata per determinare la resistività di un materiale (generalmente semiconduttore) e la resistenza di contatto degli elettrodi fabbricati su di esso. Questo metodo è uno dei più utilizzati in quanto ha il vantaggio di avere un basso errore di misura e consente di ottenere la resistività di un dato materiale con poche misure I-V registrate al variare della distanza tra i contatti [5, 6].

In Fig. 3.14 è riportata una rappresentazione schematica di un materiale semiconduttore con delle strutture metalliche che fungono da contatti ohmici preparati per l'analisi TLM.



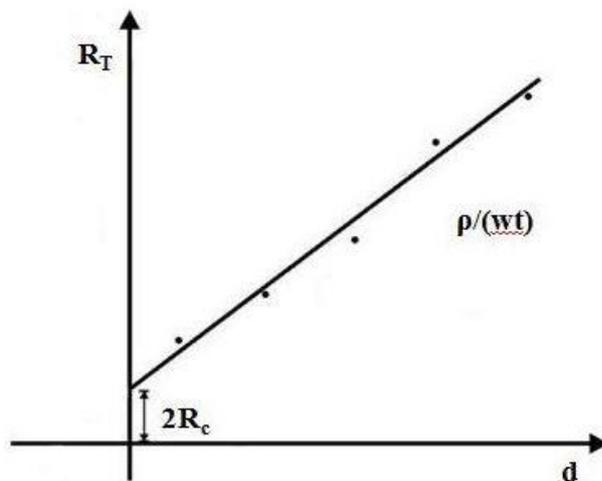
**Figura 3.14:** rappresentazione schematica della struttura utilizzata per le misure TLM.

Dalla figura 3.14 si evince come i contatti metallici (numerati con 1, 2, 3, 4) siano disposti sul semiconduttore con una spaziatura crescente linearmente e tale che  $d_1 < d_2 < d_3$ .

Sperimentalmente, attraverso la misura della caratteristica corrente-tensione (I-V) per ogni coppia di elettrodi aventi distanza crescente, si ricava la resistenza totale  $R_T$  per ognuna di esse. Da tali valori è possibile stimare la dipendenza della resistenza totale dalla distanza tra i contatti mediante la seguente relazione:

$$R_T = 2R_C + \frac{\rho}{tw} d \quad (3.1)$$

dove  $R_C$  è la resistenza del contatto,  $\rho$  è la resistività del materiale da investigare,  $d$  la distanza tra i contatti,  $w$  la larghezza dell'elettrodo e  $t$  lo spessore del corpo resistore. Si visualizza in figura 3.15 la dipendenza della resistenza totale  $R_T$  in funzione della distanza  $d$ .



**Figura 3.15:** Tipico andamento della resistenza totale in funzione della distanza tra i contatti della TLM [6].

Pertanto, dalle misure sperimentali di  $R_T$  e dalla conoscenza delle distanze fra le coppie di contatti, nota inoltre la larghezza dell'elettrodo  $w$  e lo spessore  $t$  del corpo resistore, è

possibile ricavare la resistività  $\rho$  del materiale sotto analisi e la resistenza di contatto  $R_C$  degli elettrodi metallici rispettivamente dalla pendenza e intercetta del fit lineare effettuato utilizzando l'equazione 3.1.

Sperimentalmente, le misure sono state eseguite utilizzando due punte di tungsteno aventi diametro di 40  $\mu\text{m}$ , agganciate a due micromanipolatori per la movimentazione lungo le tre dimensioni spaziali. La tensione è stata applicata mediante la sorgente DC (Yokogawa 7651 programmable DC source) mentre la corrente, amplificata mediante il preamplificatore (FEMTO, model DLPCA-200), è stata registrata con un multimetro digitale (Agilent HP34410). I dati sono stati acquisiti ed elaborati con un software in LabVIEW (Fig. 3.16). In particolare, nel caso dei campioni di diamante grafitati per questo lavoro di tesi la resistività della grafite è stata misurata considerando le due punte (l'equivalente dei contatti metallici della figura 3.14) a distanza variabile e controllata poste sulla superficie della grafite). Le misure sono state eseguite presso il CNR NANO – NNL, Istituto di Nanoscienze, Lecce.



**Figura 3.16:** Set-up sperimentale per le misure elettriche (CNR NANO – NNL, Istituto di Nanoscienze, Lecce).

## Riferimenti Bibliografici

[1] <http://www.e6cvd.com/cvd/page.jsp?pageid=309&prod=16>

[2] S. Sciortino, *Growth, Characterization and properties of CVD diamond films for applications as radiation detectors*, Rivista del Nuovo Cimento 22, 1-89 (1998).

[3] A.T. Collins, *The Physics of diamond*, IOS Press, Edited by A. Paoletti and A. Tucciarone, Oxford, UK (1997).

[4] V. L. Mironov, *Fondamenti di microscopia a scansione di sonda*, Accademia russa delle scienze (2004).

[5] S. A. Bashar, *Study of Indium Tin Oxide (ITO) for Novel Optoelectronic Devices*, PhD Thesis, King's College London (1998).

[6] G. K. Reeves, H. B. Harrison, *Obtaining the specific contact resistance from transmission line model measurements*, Electron Device Letters IEEE, 3, 111-113 (1982).

# **Capitolo 4**

## **Risultati Sperimentali**

In questo capitolo sono riportati e discussi i risultati sperimentali ottenuti a seguito della caratterizzazione dei campioni di diamante CVD policristallino di tipo *thermal grade* irraggiati mediante laser impulsato ad eccimeri, operante con una miscela ad ArF (lunghezza d'onda  $\lambda = 193$  nm) al fine di indurre strutture grafittiche sulla superficie per la realizzazione di contatti elettrici.

Le tecniche di caratterizzazione impiegate in questo lavoro di tesi, illustrate nel terzo capitolo, sono: Spettroscopia micro-Raman e di Fotoluminescenza (PL), Microscopia a Forza Atomica (AFM), misure elettriche.

## 4.1 Spettroscopia micro-Raman e di Fotoluminescenza

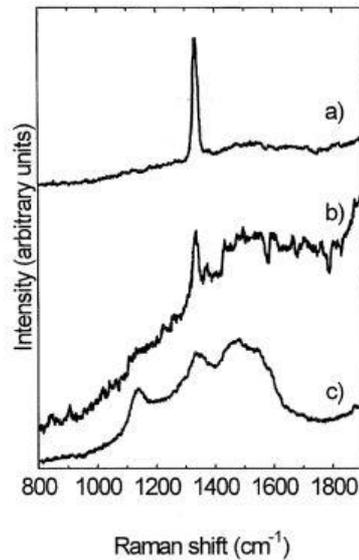
L'indagine principale eseguita per analizzare le strutture grafittiche realizzate sui campioni di diamante è la Spettroscopia micro-Raman e di Fotoluminescenza (PL).

Prima di illustrare i risultati sperimentali si richiamano di seguito le caratteristiche principali che i materiali carbonacei, quindi anche il diamante CVD, presentano nello spettro Raman e in modo più completo nello spettro PL.

### 4.1.1 Richiami delle Caratteristiche Principale

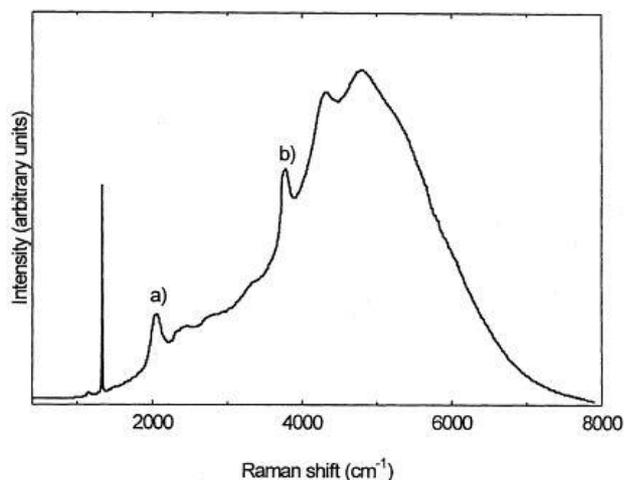
Lo spettro Raman consta per il diamante di un picco molto stretto  $d$  centrato a  $1332\text{ cm}^{-1}$ , mentre per la grafite di un ampio picco a  $1580\text{ cm}^{-1}$  noto come grafite  $G$  [1]. Il rapporto delle intensità di questi due picchi dà una misura di quanto ognuna delle due fasi sia presente, fermo restando la dipendenza dalla lunghezza d'onda di eccitazione. Inoltre, la larghezza del picco  $d$  rappresenta quanto stress casuale sia presente, ed ogni tipo di stress direzionale può dare origine ad uno spostamento od ad uno sdoppiamento del picco. I *film* possono anche contenere carbonio amorfo legato  $sp^2$  (grafitico) e legato  $sp^3$  (*diamond-like*); questi danno origine ad ampie bande non ben definite con una alta frequenza di taglio vicina ai  $1332\text{ cm}^{-1}$  per il carbonio legato  $sp^3$ , e attorno a  $1580\text{ cm}^{-1}$  per il carbonio legato  $sp^2$ . In figura 4.1 sono rappresentati gli spettri Raman di tre campioni di diamante policristallino CVD, eccitati a lunghezza d'onda  $\lambda = 532$  nm, i quali differiscono tra loro per una maggiore o minore qualità (cristallinità, impurezze e difetti). Il film a) ha la più alta qualità e mostra principalmente la presenza di un picco molto stretto a  $1332\text{ cm}^{-1}$ , ovvero diamante, accompagnato da un debole *scattering* del carbonio legato  $sp^2$  attorno a  $1580\text{ cm}^{-1}$ ; il film b) è di più bassa qualità e contiene un'ampia banda relativa al carbonio in fase grafittica, in aggiunta al picco  $d$ ; infine, il

film c) vede crescere ulteriormente il fondo di luminescenza e presenta un'ampia banda in corrispondenza del diamante tale che esso sia a stento percettibile, per questo indice di qualità molto bassa.



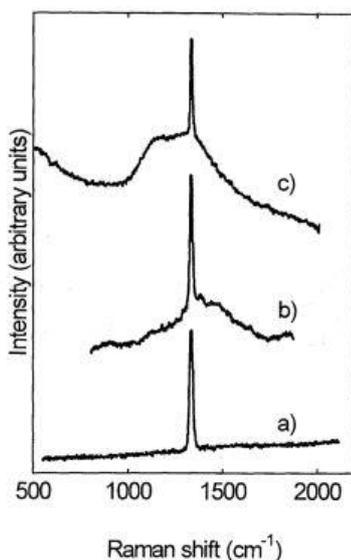
**Figura 4.1:** Spettri Raman di tre campioni di diamante CVD eccitati a 532nm; a) film di più qualità, b) film di qualità intermedia, c) film di più bassa qualità [2].

In ogni materiale carbonaceo, la presenza di grafite è spesso accompagnata dalla presenza di un picco attorno a  $1350\text{ cm}^{-1}$ , noto come picco della grafite disordinata *D*, e dalla presenza di un picco attorno a  $2700\text{ cm}^{-1}$ , noto come picco *2D* essendo associato al secondo ordine. Di qui l'importanza di visualizzare anche l'intero spettro di fotoluminescenza. In aggiunta a questo, l'indagine PL consente di rivelare la presenza di impurezze o particolari difetti (figura 4.2), e di dare informazioni semi-quantitative circa la concentrazione dei medesimi. Un esempio è mostrato in figura 4.2, in cui, oltre al picco Raman del diamante a  $1332\text{ cm}^{-1}$ , è ben visibile un'intensa banda di luminescenza. Lo spettro presenta anche picchi di fotoluminescenza, nelle linee a zero-fononi ad a)  $2040\text{ cm}^{-1}$  e b)  $3740\text{ cm}^{-1}$ , relativi alla presenza di azoto sostituzionale, introdotto probabilmente durante la crescita.



**Figura 4.2:** Spettro Raman – PL di un diamante omoepitassiale eccitato con laser  $\text{Ar}^+$  ( $\lambda = 514.5$ ) a temperatura ambiente [3].

Non ultima l'importanza della lunghezza d'onda di eccitazione. Wagner *et al.* [2], hanno mostrato che la forma dello spettro Raman per campioni di diamante CVD è fortemente influenzata dalla lunghezza d'onda della luce laser utilizzata per l'eccitazione. Questo fenomeno è illustrato nella figura 4.3, dove il film di più alta qualità discusso nella figura 4.1 (spettro a) è stato irraggiato a diverse lunghezze d'onda. Si evince che, con eccitazione pari a 480 nm (spettro a) di Fig. 4.3), il film sia di buona qualità (come per eccitazione a 532 nm nella precedente Fig. 4.1); mentre per lunghezze d'onda di eccitazione via via crescenti, ovvero 569 nm (spettro b) di Fig. 4.3) e 1096 nm (spettro c) di Fig. 4.3), altre componenti cominciano ad emergere ed a farsi rispettivamente sempre più pronunciate.



**Figura 4.3:** Spettro Raman di un campione di diamante eccitato a diverse lunghezze d'onda: a) 482 nm, b) 569 nm, c) 1069 nm [2].

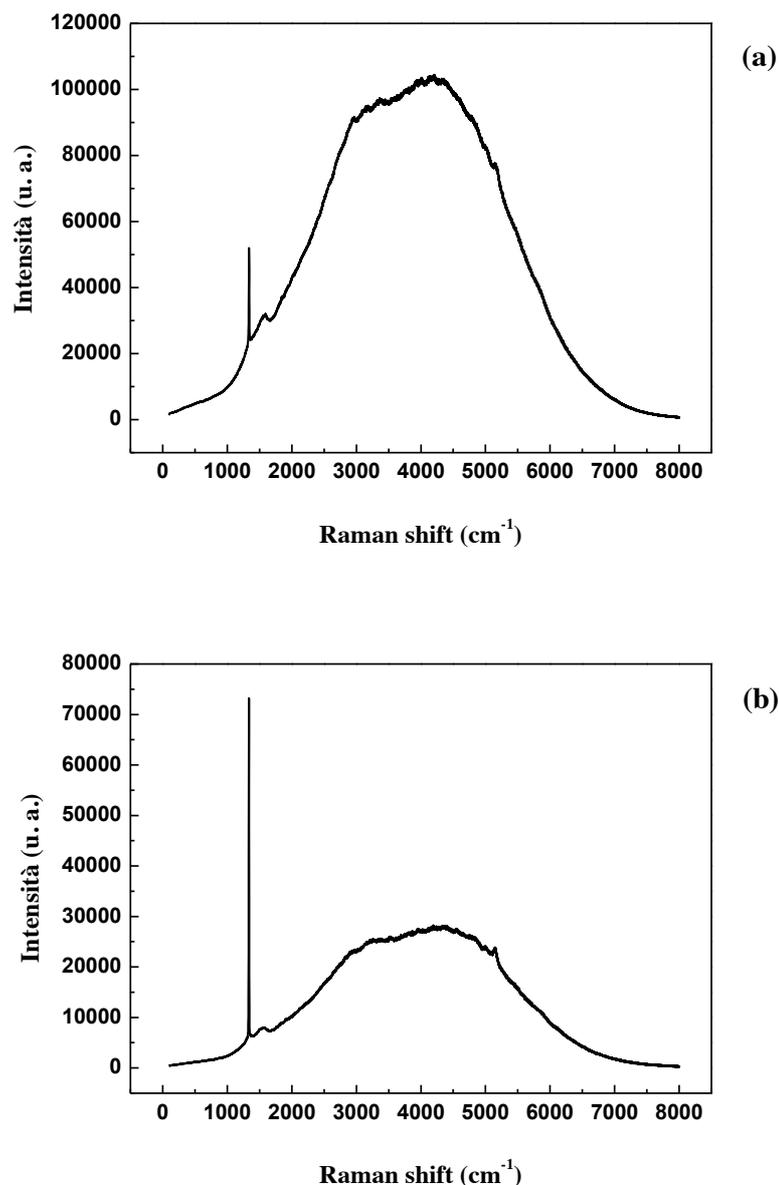
Si attribuisce questo fenomeno ad effetti di risonanza, nel quale le varie forme di carbonio legate  $sp^2$  rispondono più efficacemente del carbonio legato  $sp^3$  se stimolate a più lunghe lunghezze d'onda di eccitazione. Viceversa, se venisse utilizzata una lunghezza d'onda di eccitazione più corta, come ad esempio 275 nm (UV), persino il campione di bassa qualità c) in Fig. 4.1 presenterebbe un ben definito picco Raman del diamante. E' chiaro dunque che, se i campioni in esame sono ad esempio di qualità non ben definita, appare opportuno effettuare una microscopia Raman "più severa" utilizzando lunghezze d'onda di eccitazione nell'IR (ad esempio YAG laser, a 1.06  $\mu\text{m}$ ), dove sia quindi molto pronunciata la risposta del materiale legato  $sp^2$ . Viceversa, se è nota la qualità dei campioni e si desidera evidenziare la risposta della componente  $sp^3$ , è possibile utilizzare sorgenti di eccitazione nell'UV o Visibile (ad esempio verde, come nel nostro caso).

## 4.1.2 Risultati e Discussioni

Gli spettri Raman e PL sono stati acquisiti sulle strutture realizzate, spot e strisce, con e senza trattamento termico allo scopo di studiarne i cambiamenti strutturali al variare delle condizioni di irraggiamento: fluensa laser e numero di impulsi. Si ricorda che il trattamento termico è stato effettuato al fine di rimuovere il volume indotto di grafite e quindi avere informazioni sulle profondità in cui è avvenuta la trasformazione di fase. Le misure sono state eseguite nel centro di ogni spot e striscia (di queste ultime si considera il centro nella metà in lunghezza ed in larghezza della medesima).

La peculiarità di tali indagini è strettamente correlata al fine delle medesime, che assume un significato differente a seconda che si stia investigando spot o strisce. Come già discusso nel capitolo precedente, si richiama che lo scopo di realizzare spot a diverse combinazioni di fluensa ed impulsi è quello di studiare l'evoluzione fisica del processo di induzione della fase grafite; mentre le diverse combinazioni di fluensa e scansioni laser, che caratterizzano le strisce realizzate, hanno il fine di far emergere quali siano i parametri sperimentali ottimali per la realizzazione di contatti ohmici di grafite su diamante, per successive applicazioni in fisica nucleare. Alla luce di questo è interessante esaminare gli spettri Raman e PL raggruppandoli in due grandi famiglie a seconda che si stia parlando di spot o di strisce, e successivamente esaminare, a parità di parametri operativi, i risultati ottenuti per il campione che in più abbia subito il processo di trattamento termico.

In Fig. 4.4 si riportano anzitutto gli spettri Raman e di PL del diamante non irraggiato, così come ricevuto dalla casa produttrice (Fig. 4.4.a), e dopo aver subito un trattamento termico convenzionale in forno a 600 °C per 150 minuti (Fig. 4.4.b).



**Figura 4.4:** Spettri Raman e PL del diamante *thermal grade* non irraggiato, prima (a) e dopo (b) il trattamento termico.

Entrambi gli spettri presentano picchi Raman associati al diamante (picco *d* a  $1332\text{ cm}^{-1}$  ben definito) ed alla grafite (picco *G* a  $1580\text{ cm}^{-1}$  debole). La banda di PL è presente in tutti e due spettri accompagnata da un piccolo picco a circa  $5150\text{ cm}^{-1}$ , la cui interpretazione sarà data in seguito. Dal rapporto tra l'intensità del picco di diamante su quello della grafite per ognuno dei due campioni emerge una sostanziale differenza: il campione che ha subito il trattamento termico presenta una risposta di carbonio legato  $\text{sp}^3$  superiore e una del carbonio legato  $\text{sp}^2$  inferiore rispetto a quella del campione non trattato termicamente con un rapporto *d/G* quasi sei volte maggiore (come mostrato in tabella 4.1). Tutto questo è perfettamente in accordo con

i risultati attesi da letteratura: il processo di riscaldamento a  $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  in aria rimuove gli strati grafittici mediante ossidazione [4], evidenziando quindi la risposta del carbonio in fase diamante contro quello in fase grafitate.

**Tabella 4.1:** Valori delle intensità dei picchi  $d$ ,  $G$ , e rapporto delle medesime ( $d/G$ ) per il campione non irraggiato, prima e dopo il trattamento termico

<b>CAMPIONE NON IRRAGGIATO</b>	<b>Intensità <math>d</math> (u.a.)</b>	<b>Intensità <math>G</math> (u.a.)</b>	<b>Intensità <math>d/G</math> (u.a.)</b>
<b>Senza trattamento termico</b>	5,1 E+04	3,1 E+04	1,7 E+00
<b>Con trattamento termico</b>	7,3 E+04	8,0 E+03	9,1 E+00

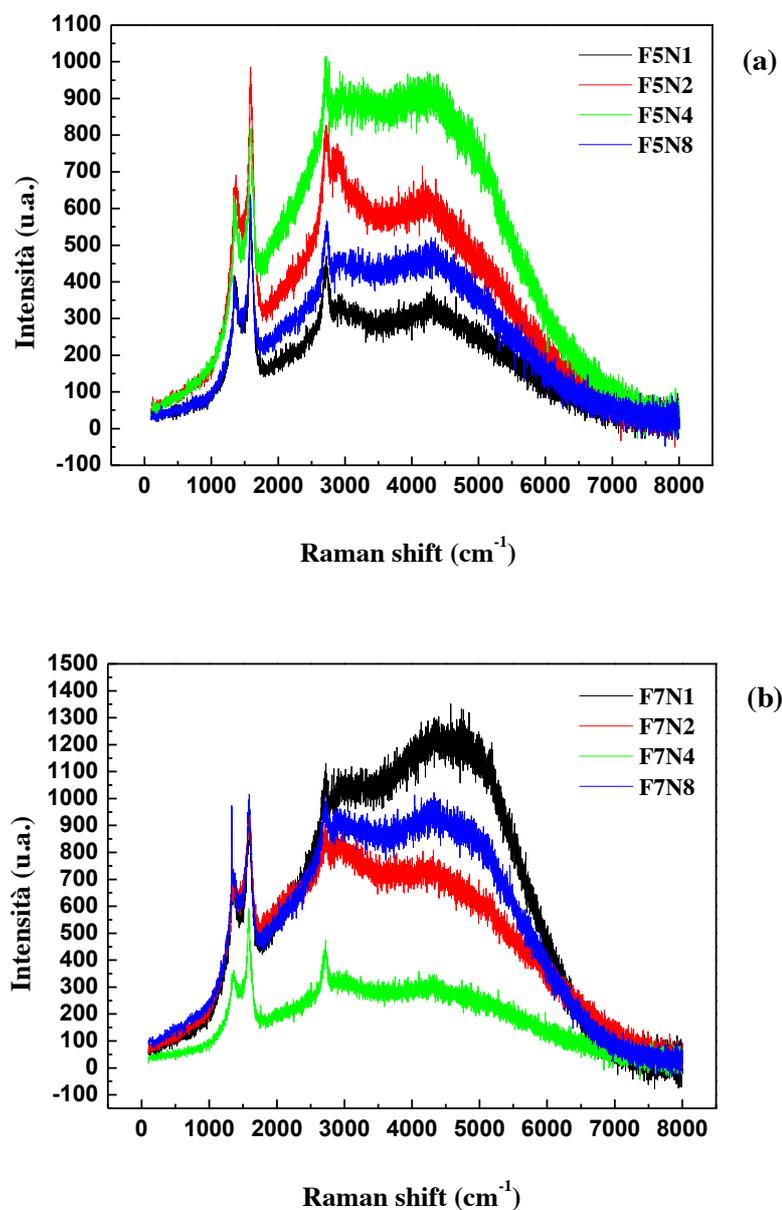
Un'ultima considerazione è che lo spettro in Fig. 4.4.a, presenta un piccolo picco in corrispondenza di  $\lambda = 2945\text{ cm}^{-1}$ : tale picco nel diamante CVD corrisponde ad una banda addizionale attribuita all'idrogeno, ovvero alla risposta di *stretching* fra atomi C-H dovuta a sollecitazione da radiazione esterna incidente [5]. E' bene sottolineare che, per tutti gli spettri dove questo picco non apparirà in modo chiaro (si veda Fig. 4.4.b) esso sarà ad ogni modo presente in quanto proprietà intrinseca del diamante CVD, essendo quest'ultimo continuamente esposto alla presenza di idrogeno durante il suo processo di sintesi.

Si procede di seguito analizzando gli spettri dei campioni di diamante dopo essere stati irraggiati, suddividendo la discussione per tipologia di strutture grafittiche realizzate (spot e strisce). Tutta l'analisi è fatta prima per il campione di diamante non trattato termicamente e successivamente per quello riscaldato in forno.

### CAMPIONE NON TRATTATO TERMICAMENTE: ANALISI SPOT

Le diverse combinazioni tra i parametri variabili, fluensa e numero di impulsi, danno origine a differenze strutturali di notevole interesse. Si esaminano di seguito i risultati ottenuti per il campione non trattato termicamente, irraggiato a fissate fluense  $F = 5\text{ J/cm}^2$  e  $F = 7\text{ J/cm}^2$ , al variare degli impulsi  $N = 1, 2, 4, 8$ .

In figura 4.5. sono riportati gli spettri del campione irraggiato a fissate fluense  $F = 5\text{ J/cm}^2$  (Fig. 4.5.a) e  $F = 7\text{ J/cm}^2$  (Fig. 4.5.b) rispettivamente, al variare del numero di impulsi  $N = 1, 2, 4, 8$ .



**Figura 4.5:** Spettri Raman e di PL del campione di diamante CVD irraggiato con fluenza  $F = 5 \text{ J/cm}^2$  (a) e  $F = 7 \text{ J/cm}^2$  (b) al variare del numero degli impulsi laser ( $N = 1, 2, 4, 8$ ).

Da un'analisi degli spettri si evince che, a fissata fluenza, la forma della banda di fotoluminescenza resta grosso modo la stessa al variare del numero di impulsi variando solo le intensità relative. In particolare, si osserva in merito alla Fig. 4.5.a un aumento della risposta di PL al crescere del numero degli impulsi da  $N = 1$  a  $N = 4$ . La banda di PL relativa alla zona irraggiata con  $N = 8$  impulsi presenta una diminuzione in intensità che verrà in seguito giustificata. Evidente risulta invece la variazione delle intensità dei picchi  $d$ ,  $G$  e  $2D$  al variare del numero degli impulsi. In tabella 4.2 sono riportate le intensità dei principali picchi di interesse ed il rapporto tra l'intensità del diamante e quello della grafite ( $G$ ).

**Tabella 4.2:** Valori delle intensità dei picchi  $d$ ,  $G$ ,  $2D$ , e del rapporto delle intensità  $d/G$ , per le strutture grafittiche di tipo spot realizzate sul campione di diamante.

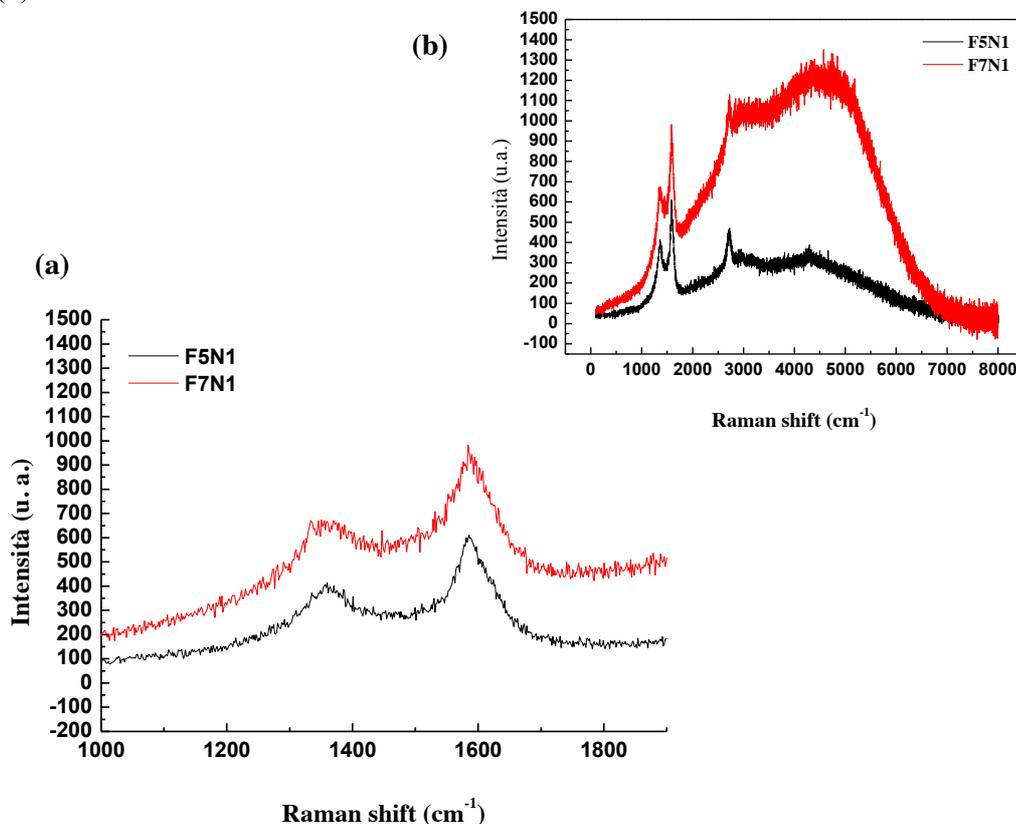
SPOT	Intensità $d$ (u.a.)	Intensità $G$ (u.a.)	Intensità $2D$ (u.a.)	Intensità $d/G$ (u.a.)
F5N1	$\approx 0$	6,0 E+02	4,7 E+02	$\approx 0$
F5N2	$\approx 0$	1,0 E+03	8,0 E+02	$\approx 0$
F5N4	6,5 E+02	8 E+02	1,0 E+03	8,1 E-01
F5N8	4,0 E+02	6,5 E+02	5,7 E+02	6,2 E-01
F7N1	$\approx 0$	9,5 E+02	1,1 E+03	$\approx 0$
F7N2	8,5 E+02	9,8 E+02	9,0 E+02	8,7 E-01
F7N4	3,5 E+02	6,0 E+02	4,7 E+02	5,9 E-01
F7N8	9,5 E+02	1,0 E+03	1,0 E+03	9,5 E-01

In particolare, se si considera il rapporto tra le intensità del segnale del diamante (a  $1332\text{ cm}^{-1}$ ) rispetto a quello della grafite (a  $1580\text{ cm}^{-1}$ ), si osserva per  $N = 1$  ed  $N = 2$  una dominanza del segnale della grafite su quello del diamante, ( $d/G \approx 0$ ). Tale rapporto aumenta per  $N = 4$  ( $d/G \approx 0.8$ ) per poi diminuire nuovamente per  $N = 8$  ( $d/G \approx 0.6$ ). Anche per gli irraggiamenti effettuati a  $7\text{ J/cm}^2$  la forma della banda di PL non cambia al variare del numero degli impulsi (Fig. 4.5.b), mentre dall'osservazione delle intensità relative dei picchi  $d$ ,  $G$  e  $2D$  e dei rapporti  $d/G$ , si ha che tale rapporto risulta diverso da zero già per  $N = 2$ . Per  $N = 4$  si ha una diminuzione del rapporto delle intensità del diamante e della grafite ( $d/G \approx 0.6$ ) rispetto ad un irraggiamento a due impulsi, mentre si osserva un successivo incremento per  $N = 8$  ( $d/G \approx 0.9$ ). Gli andamenti riportati sono il risultato di complessi fenomeni che avvengono sulla superficie del diamante come risultato dell'interazione con il laser:

- Processo foto-termico che comporta la trasformazione del carbonio legato  $sp^3$  in carbonio legato  $sp^2$  (trasformazione di diamante in grafite);
- Differenza dei coefficienti di espansione termica di diamante e grafite,  $1.18 \times 10^{-6}$  e da  $2$  a  $6 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$  rispettivamente [6] (questo, come dettagliato in seguito, è tale da indurre per  $N = 1$  un "rigonfiamento" della zona irraggiata);
- Ablazione dello strato di grafite indotto. La grafite ha proprietà fisiche diverse da quelle del diamante ed in particolare presenta un assorbimento della radiazione laser superiore e quindi una soglia di ablazione inferiore rispetto a quella del diamante.

L'induzione di uno strato grafittico e la competitività tra i processi di grafitizzazione ed ablazione è meglio evidenziata confrontando gli spettri a parità di numero di impulsi e al variare delle fluenze.

In Fig. 4.6 si visualizzino gli spettri del campione irraggiato alle fluenze di  $F = 5 \text{ J/cm}^2$  e  $F = 7 \text{ J/cm}^2$  a parità di un solo impulso, per la sola componente Raman (a), e l'intero spettro Raman-PL (b):

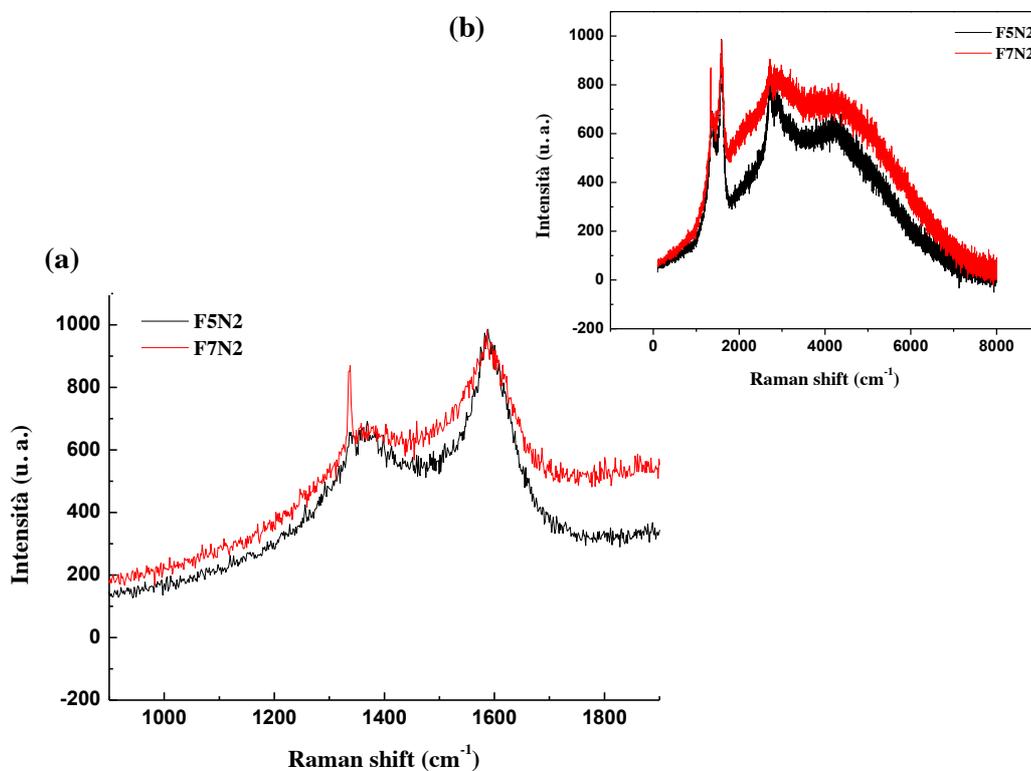


**Figura 4.6:** Spettri Raman (a) e Raman-PL (b) del campione di diamante CVD irraggiato con un solo impulso laser alle fluenze  $F = 5 \text{ J/cm}^2$  e  $F = 7 \text{ J/cm}^2$ .

Dall'analisi di questi spettri si evince subito l'assenza, in ambedue i casi, del picco pronunciato del diamante  $d$  in favore di un debole segnale a ridosso del picco  $D$  (grafite disordinata), mentre sono evidenti in entrambi i casi il picco della grafite  $G$ , e quello del secondo ordine  $2D$ . E' chiaro che l'appena percettibile presenza del segnale  $d$ , per quanto non possa essere considerato un vero e proprio picco del diamante, richiami comunque la sua presenza per via della posizione estremamente suggestiva ( $\lambda = 1332 \text{ cm}^{-1}$ ). Questo è giustificabile con l'idea che ad un solo impulso l'irraggiamento laser abbia l'effetto di indurre una grafitizzazione del diamante (per effetto foto-termico), su uno spessore almeno pari alla profondità di campionamento della radiazione di eccitazione (stimata essere pari a circa 50 nm per eccitazione nel verde [7]), con conseguente espansione termica dello stesso strato interessato (dovuto come si è detto in precedenza al fatto che diamante e grafite sono caratterizzati da diversi valori del coefficiente di dilatazione termica), fermo restando la presenza di diamante in strati più profondi. Ciò che invece differenzia e caratterizza i due

irraggiamenti sono le rispettive intensità. Si osserva subito che lo spettro associato all'irraggiamento  $F = 7 \text{ J/cm}^2$  si colloca a valori di intensità nettamente superiori rispetto a quello associato alla fluensa  $F = 5 \text{ J/cm}^2$ , indice del fatto che sia presente per fluenze maggiori una maggiore risposta alla sollecitazione da radiazione esterna, ovvero ci sia maggiore materiale "trasformato" che dunque risponda allo stimolo elettromagnetico dell'indagine Raman.

In figura 4.7 sono riportati gli spettri del campione irraggiato con due impulsi alle fluenze di  $F = 5 \text{ J/cm}^2$  e  $F = 7 \text{ J/cm}^2$ :



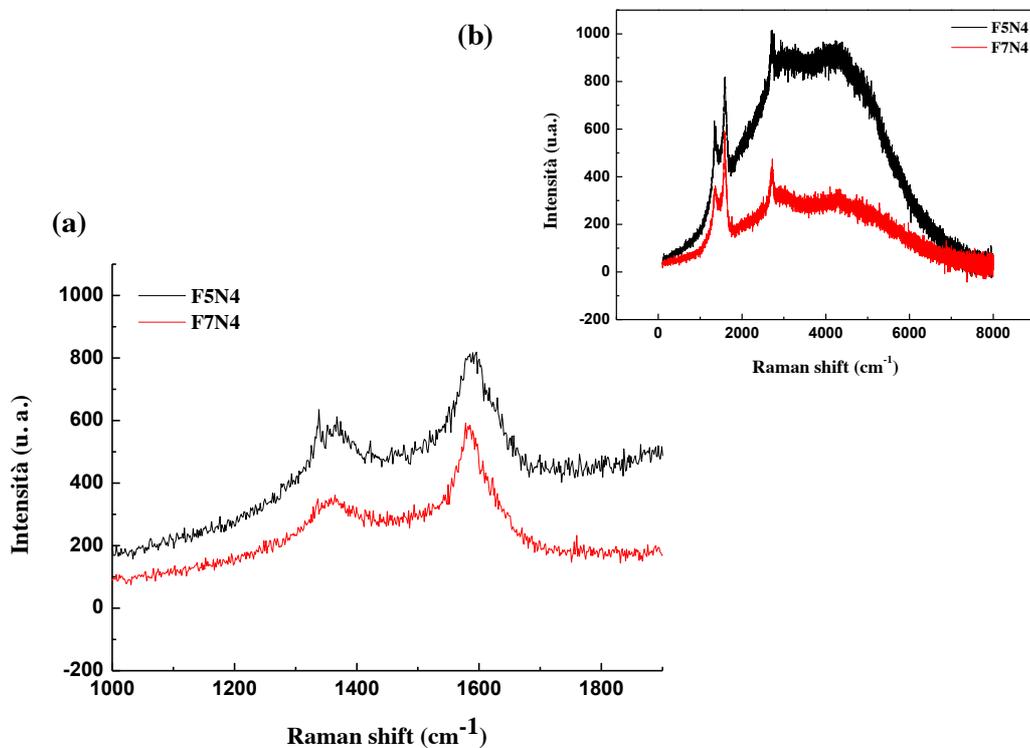
**Figura 4.7:** Spettri Raman (a) e Raman-PL (b) del campione di diamante CVD irraggiato con due impulsi laser alle fluenze  $F = 5 \text{ J/cm}^2$  e  $F = 7 \text{ J/cm}^2$ .

Lo spettro del campione irraggiato alla fluensa maggiore ( $7 \text{ J/cm}^2$ ) presenta ben visibile il picco del diamante contrariamente a quanto ottenuto per il campione irraggiato con la fluensa minore che invece fa registrare un aumento del picco del segnale della grafite. L'intensità del segnale della grafite nel campione irraggiato con uno o due impulsi a  $F = 7 \text{ J/cm}^2$  rimane pressoché uguale. Da quanto osservato, in corrispondenza della fluensa più bassa il secondo impulso sembra contribuire ad un aumento della percentuale di carbonio in fase grafite mentre a fluensa maggiore il secondo impulso è già tale da indurre il processo di ablazione

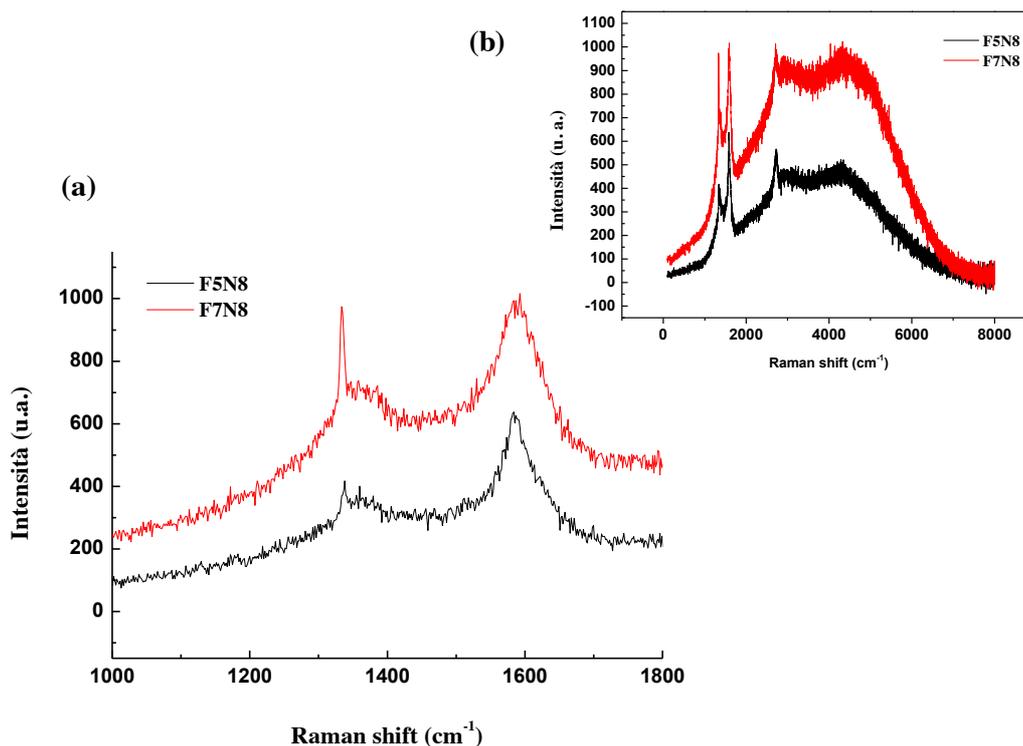
dello strato grafitato. Si parla di ablazione della grafite dal momento che essa possiede una soglia di ablazione più bassa di quella del diamante ( $F_{\text{th-grafite}} \cong 0.8 \text{ J/cm}^2$  [4];  $F_{\text{th-diamante}} \approx 2 \text{ J/cm}^2$  [8]) e più bassa della fluenza utilizzata negli irraggiamenti.

In Fig. 4.8 ed in Fig. 4.9 sono riportati a confronto gli spettri Raman dei campioni irraggiati con  $N = 4$  ed  $N = 8$  impulsi rispettivamente alle fluenze di  $F = 5 \text{ J/cm}^2$  ed  $F = 7 \text{ J/cm}^2$ .

Da questi spettri si evince che da questo momento in poi i processi di ablazione e di grafitizzazione diventano sempre più competitivi non dando quindi origine ad un trend definito ma ad una variazione casuale delle intensità dei segnali. Tali variazioni, risentono inoltre, delle inomogeneità locali nella distribuzione di energia del laser ad eccimeri a livello micrometrico (range di campionamento laterale dell'analisi micro-Raman).



**Figura 4.8:** Spettri Raman (a) e Raman-PL (b) del campione di diamante CVD irraggiato con quattro impulsi laser alle fluenze  $F = 5 \text{ J/cm}^2$  e  $F = 7 \text{ J/cm}^2$ .



**Figura 4.9:** Spettri Raman (a) e Raman-PL (b) del campione di diamante CVD irraggiato con otto impulsi laser alle fluenze  $F = 5 \text{ J/cm}^2$  e  $F = 7 \text{ J/cm}^2$ .

Va a questo punto fatta un'ultima osservazione relativa a questi irraggiamenti. Considerando le strutture grafite realizzate sul *bulk* di diamante CVD al variare delle combinazioni dei parametri operativi suddetti, si può affermare che maggiore è il numero di impulsi utilizzati, maggiore risulta l'omogeneità dell'area irraggiata. Questo va relazionato al fatto che il set-up sperimentale consta di un laser ad eccimeri e che quindi per sua natura si presenta disomogeneo nel piano dell'area irraggiata (si vedano le superfici frastagliate e altamente rugose ottenuto con AFM nel capitolo 4, ad esempio in Fig. 4.19). Dunque se da un lato sembrerebbe naturale optare per un irraggiamento che omogeneizzi le disomogeneità locali, dall'altro lato, coerentemente con quello che deve essere lo scopo applicativo della realizzazione di tali strutture, va tenuto conto che all'aumentare del numero degli impulsi il processo di ablazione si fa' via via più consistente sino a creare veri e propri crateri nel campione. Risulta pertanto opportuno cercare il giusto compromesso fra le due situazioni alla luce di quello che è l'obiettivo prefissato.

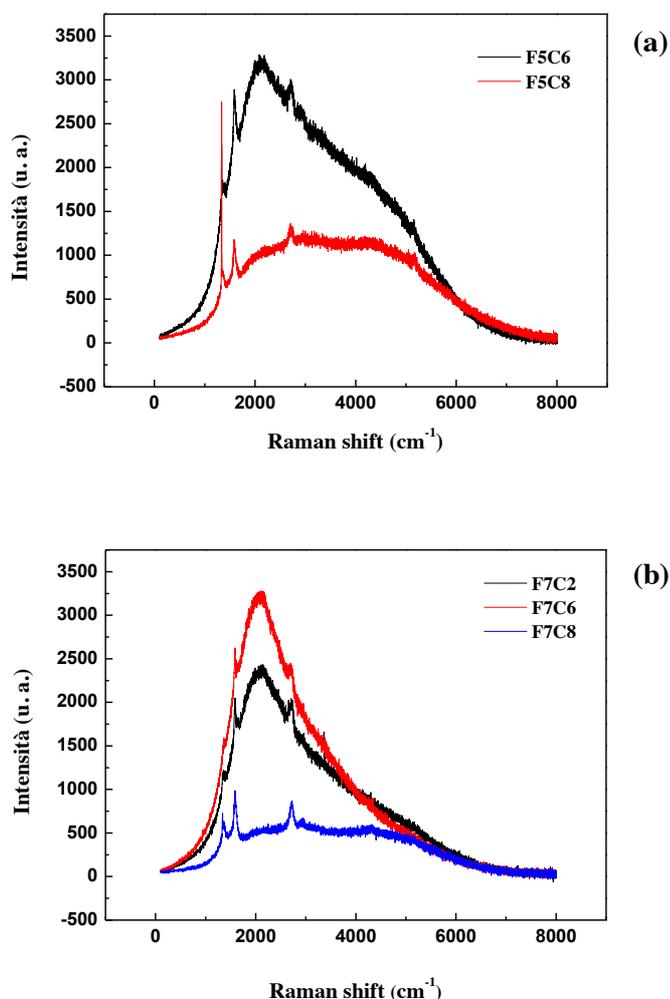
### CAMPIONE NON TRATTATO TERMICAMENTE: ANALISI STRISCE

Al fine di ottenere superfici di grafite di forma e dimensioni adeguate per la realizzazione di contatti ohmici, il fascio laser è stato scansionato sulla superficie del diamante realizzando strisce della lunghezza di 1 mm e larghezza di 30 o 40  $\mu\text{m}$ .

Durante la fase di irraggiamento il laser va a scansionare la medesima zona un determinato numero di volte. Poiché nella fase operativa di irraggiamento il laser si trova a compiere dei cicli di scansioni sulla medesima zona, del tipo *up-down*, si denota con il simbolo “C” il numero dei cicli assegnati per realizzare ogni singola struttura “grafitica”, intendendo con un ciclo (1 C) un doppio passaggio del fascio laser lungo la medesima zona di irraggiamento.

Al fine di determinare le condizioni di irraggiamento che dessero la migliore uniformità di trattamento della superficie e la minor resistenza possibile del contatto, è stato studiato l’effetto dell’irraggiamento al variare della fluensa e del numero di cicli di scansione.

In figura 4.10 si riportano gli spettri Raman e di PL delle aree irraggiate a fluense di  $F = 5 \text{ J/cm}^2$  e  $F = 7 \text{ J/cm}^2$  rispettivamente, al variare del numero di cicli di scansioni laser:



**Figura 4.10:** Spettri Raman e di PL del campione di diamante CVD irraggiato con fluensa  $F = 5 \text{ J/cm}^2$  (a) e  $F = 7 \text{ J/cm}^2$  (b) al variare del numero dei cicli di scansione laser ( $C = 2, 6, 8$ ).

Da un'analisi degli spettri micro-Raman e PL, si evince subito che la forma della banda di fotoluminescenza resta grosso modo la stessa al variare del numero dei cicli delle scansioni laser a fissata fluensa. Analogamente al caso degli spot, ciò che caratterizza i singoli spettri sono le variazioni nelle intensità delle risposte Raman del materiale stimolato.

Analizzando la figura 4.10.a si intuisce subito come i due spettri differenti sperimentalmente fra loro solo per due cicli di scansioni laser, presentino cambiamenti strutturali notevoli. Benché l'area ottenuta con sei cicli di scansione laser presenta un discreto picco  $d$ , ancor più evidenti sono i picchi associati alla presenza della grafite ( $G$ ,  $2D$ ), mentre l'area investigata relativa agli otto cicli di scansione laser presenta un notevole picco  $d$  e segnali più deboli per  $G$  e  $2D$ , in accordo alla competitività tra i processi di grafitizzazione e ablazione che si innesca al crescere del numero di impulsi o equivalentemente delle scansioni laser precedentemente discussa.

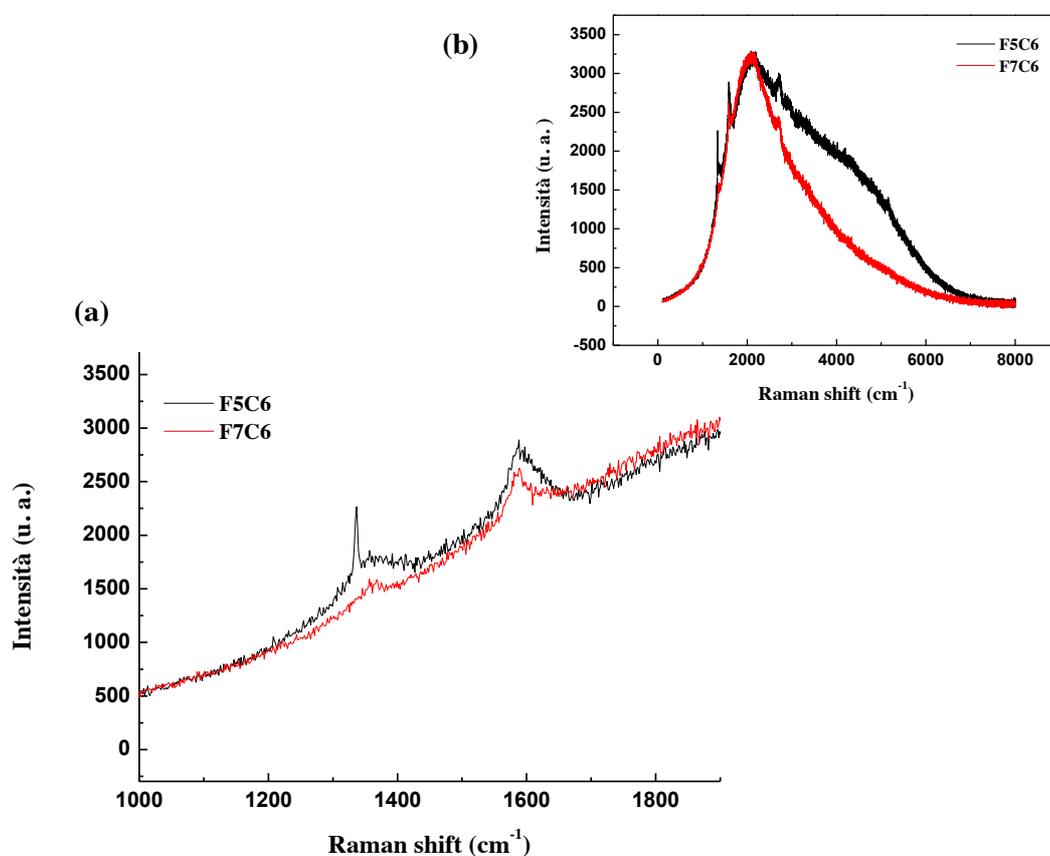
Dalla figura 4.10.b si osserva che, analogamente al caso precedente, le strisce seguono tutte un medesimo trend. In particolare, le strisce ottenute con 2 e 6 cicli di scansione risultano qualitativamente identiche giacché presentano coincidenza nei loro picchi principali sia in termini di forma che di posizione. Andando a considerare il rapporto tra le intensità del picco del diamante ( $d$ ) su quello della grafite ( $G$ ) si ottiene che esso risulta pari a 0.6 in corrispondenza di 2 cicli, è circa nullo per 6 cicli, mentre è pari a circa 0.8 per 6 cicli (Tab. 4.3). Ciò sta quindi ad indicare un processo di rigonfiamento nel passaggio da due cicli a sei, ed un successivo inizio di ablazione passando da sei cicli ad otto.

**Tabella 4.3:** Valori delle intensità dei picchi  $d$ ,  $G$ ,  $2D$ , e del rapporto delle intensità  $d/G$ , per le strutture grafitiche di tipo strisce realizzate sul campione di diamante.

STRISCE	Intensità $d$ (u.a.)	Intensità $G$ (u.a.)	Intensità $2D$ (u.a.)	Intensità $d/G$ (u.a.)
F5C6	2,3 E+03	2,8 E+03	3,0 E+03	8,2 E-01
F5C8	2,7 E+03	1,2 E+03	1,3 E+03	2,3 E+00
F7C2	1,2 E+03	2,0 E+03	2,0 E+03	6,0 E-01
F7C6	$\approx 0$	2,6 E+03	2,3 E+03	$\approx 0$
F7C8	7,5 E+02	1,0 E+03	8,5 E+02	7,5 E-01

In analogia alla trattazione per gli spot, si confrontano di seguito gli spettri Raman e di PL, per un fissato numero di cicli di scansioni laser  $C = 6$  (Fig. 11) e  $C = 8$  (Fig. 12) alle differenti fluense laser,  $F = 5 \text{ J/cm}^2$  e  $F = 7 \text{ J/cm}^2$ .

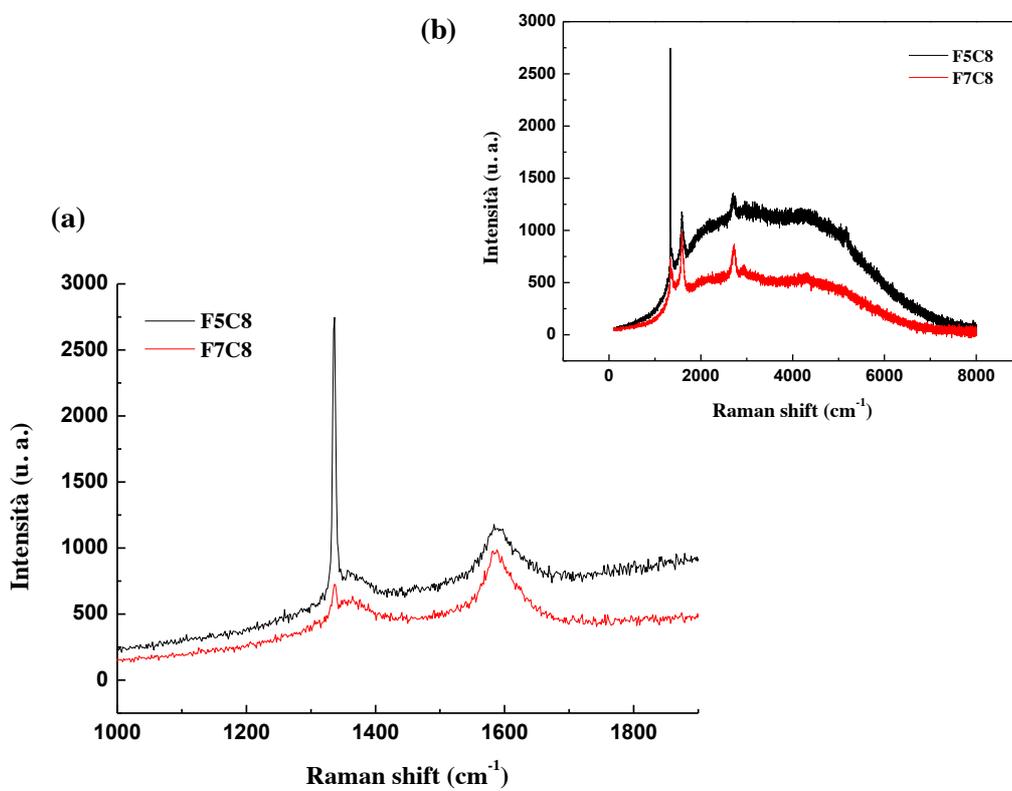
In figura 4.11 si visualizzano gli spettri per  $F = 5 \text{ J/cm}^2$  e  $F = 7 \text{ J/cm}^2$  ed  $C = 6$ :



**Figura 4.11:** Spettri Raman (a) e Raman-PL (b) del campione di diamante CVD irraggiato con sei cicli di scansioni laser alle fluenze  $F = 5 \text{ J/cm}^2$  e  $F = 7 \text{ J/cm}^2$ .

Analizzando la componente Raman si evince una sostanziale differenza tra le due fluenze di irraggiamento: benché le risposte del campione presentino un trend molto simile nella prima parte dello spettro, al punto da sovrapporsi per tratti più o meno lunghi, osservando successivamente il picco  $d$  del diamante si evince come in un caso esso sia presente e nell'altro sia completamente assente. Fermo restando invece, la compresenza in ambo gli spettri di tutte le componenti grafittiche,  $D$ ,  $G$  e  $2D$ , risulta chiaro che per questa combinazione di parametri di irraggiamento lo spessore della grafite è superiore o confrontabile con la profondità di campionamento della tecnica Raman.

In figura 4.12 si visualizzano gli spettri  $F = 5 \text{ J/cm}^2$  e  $F = 7 \text{ J/cm}^2$  ed  $C = 8$ :



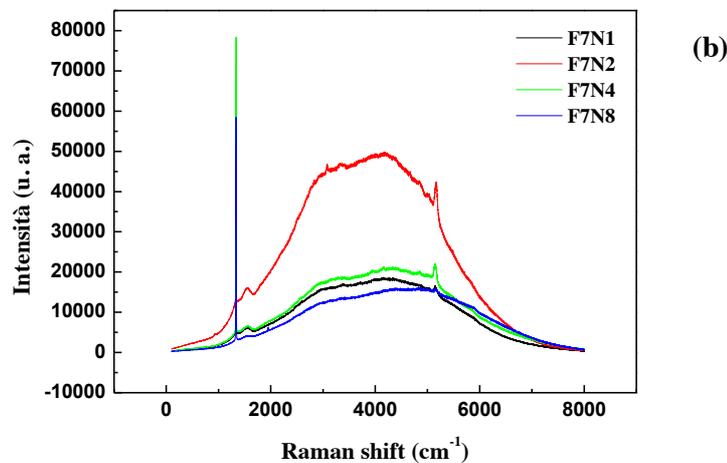
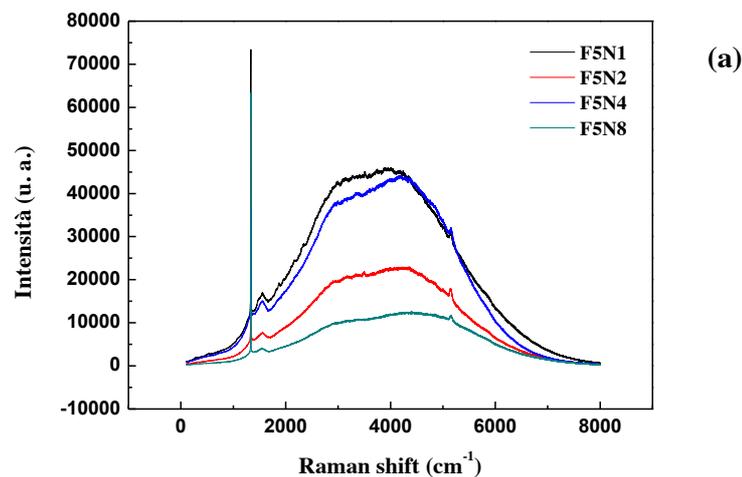
**Figura 4.12:** Spettri Raman (a) e Raman-PL (b) del campione di diamante CVD irraggiato con otto cicli di scansioni laser alle fluenze  $F = 5 \text{ J/cm}^2$  e  $F = 7 \text{ J/cm}^2$ .

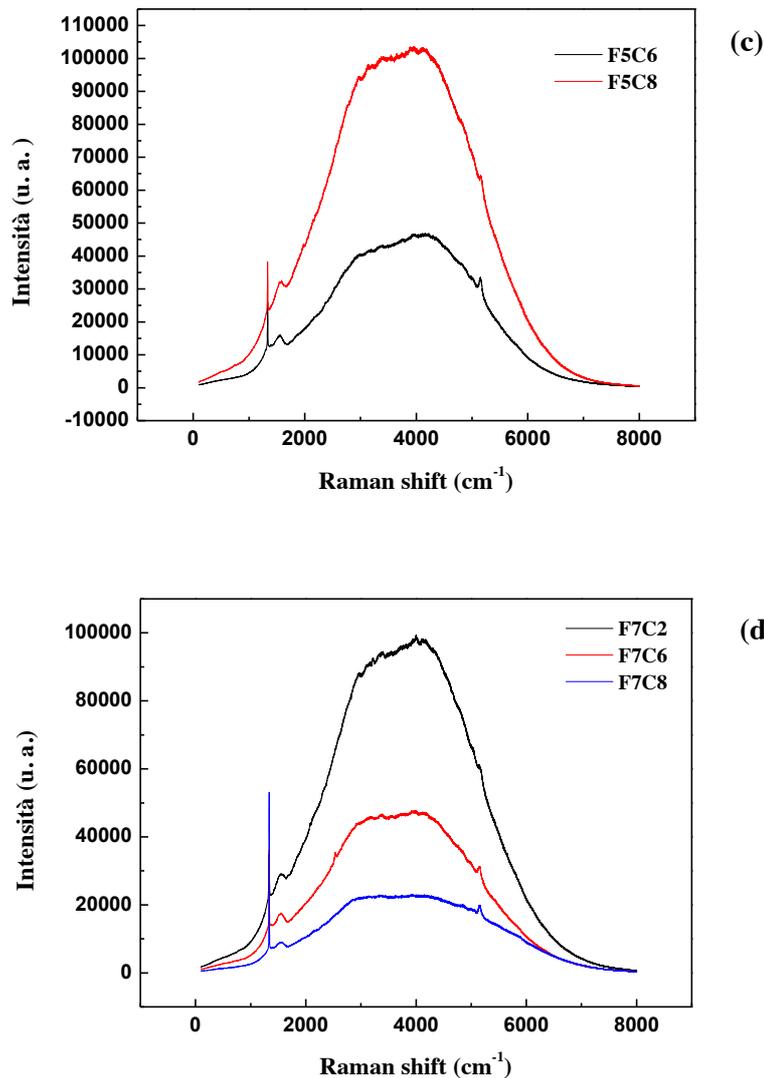
Per gli spettri associati alle strisce realizzate con otto cicli di scansioni laser si conferma di essere in una fase di dominio dell'ablazione. Difatti, non solo le intensità delle componenti grafittiche sono inferiori rispetto a quelle realizzate con un numero inferiori di cicli di scansioni (si vedano le già discusse figure 4.11.a e 4.11.b per le rispettive fluenze), ma diviene ben definibile anche la componente del diamante. Da quanto riportato emerge che lo spettro a fluenza maggiore è sovrastato da quello a fluenza minore. Ciò è giustificabile se si tengono presenti le fluttuazioni statistiche indotte da una non perfetta omogeneità in energia del laser ad eccimeri e di conseguenza che l'acquisizione di spettri sia stata effettuata su aree affette da disomogeneità intrinseche alla tipologia di laser utilizzato (come detto in precedenza). Per futuri esperimenti l'energia del laser sarà omogeneizzata mediante l'uso di un omogeneizzatore.

## CAMPIONE TRATTATO TERMICAMENTE: ANALISI SPOT E STRISCE

Il campione di diamante irraggiato è stato successivamente sottoposto ad una procedura di riscaldamento in aria, ad una temperatura  $T = 600^{\circ}\text{C}$  e per un tempo di 150 minuti, al fine di eliminare lo strato indotto di grafite per poi determinarne lo spessore ad esempio nel caso di irraggiamenti con un solo impulso, o stimare lo spessore dello strato ablatato nel caso di irraggiamenti con più impulsi. Nel caso degli irraggiamenti effettuati con un solo impulso alle fluenze di  $5 \text{ J/cm}^2$  e  $7 \text{ J/cm}^2$ , lo spessore dello strato di grafite determinato sperimentalmente è stato confrontato con il valore fornito da una stima teorica [4].

Nelle seguenti figure si riportano gli spettri Raman effettuati su spot e strisce, al variare delle condizioni sperimentali, dopo il trattamento termico.





**Figura 4.13:** Spettri Raman e di PL acquisiti sul campione di diamante CVD dopo il trattamento termico ( $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 150 minuti) per spot realizzati alla fluena (a)  $F = 5\text{ J/cm}^2$  e (b)  $F = 7\text{ J/cm}^2$  al variare del numero degli impulsi ( $N = 1, 2, 4, 8$ ), e per strisce realizzate alla fluena (c)  $F = 5\text{ J/cm}^2$  e numero dei cicli  $C (6, 8)$ , e a  $F = 7\text{ J/cm}^2$  (d) al variare del numero dei cicli  $C (2, 6, 8)$ .

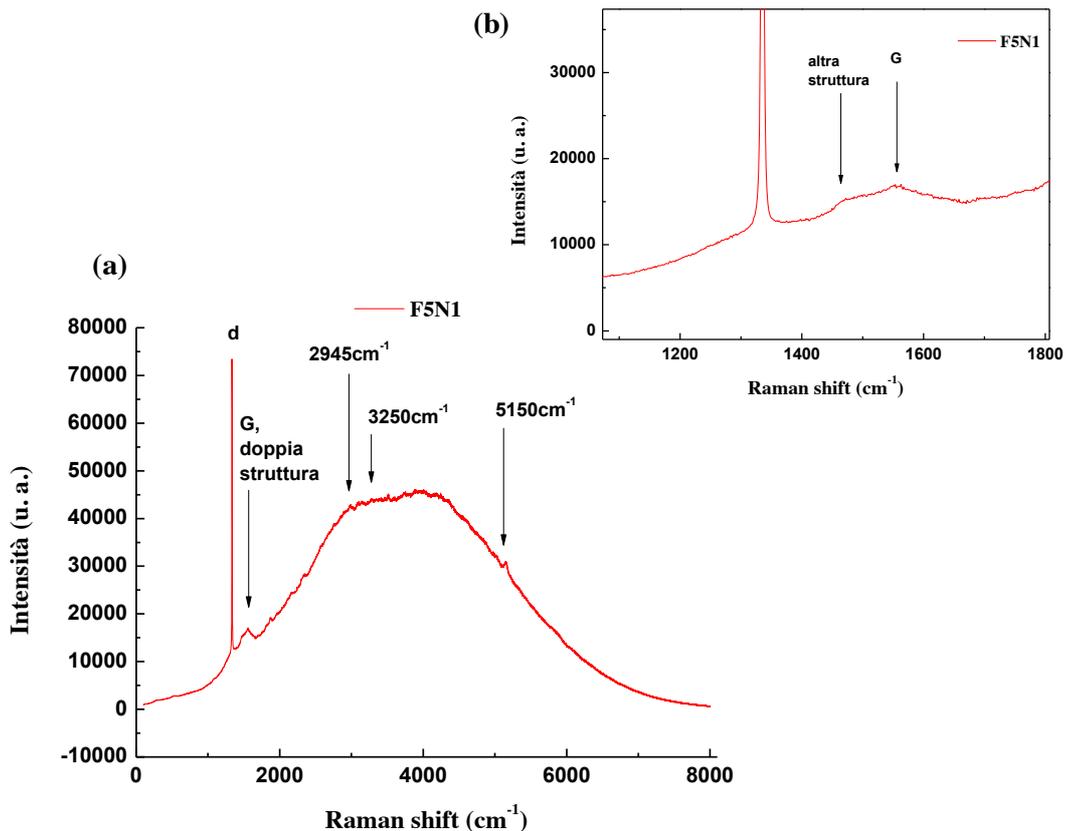
In tutti gli spettri si osserva la presenza di caratteristiche comuni. Innanzitutto si evince la presenza di un netto e ben definito picco del diamante  $d$ , indice della notevole presenza di carbonio legato  $sp^3$  che emerge dopo l'evaporazione degli strati grafite sovrastanti. Inoltre è evidente la costante presenza del picco della grafite  $G$  ma con valori di intensità modeste rispetto a quelle del picco  $d$ . Infine, sono appena percettibili se non del tutto assenti i picchi della grafite disordinata nel suo primo e secondo ordine,  $D$  e  $2D$ . E' chiaro dunque che, già da una prima analisi delle caratteristiche Raman degli spettri, il trattamento termico ha dato i risultati desiderati ed attesi.

Si riportano in tabella 4.4 i valori delle intensità dei picchi più rappresentativi,  $d$  e  $G$ , e del loro rapporto ( $d/G$ ) sia per le strutture grafittiche spot che per le strisce.

**Tabella 4.4:** Valori delle intensità dei picchi  $d$  e  $G$ , e del loro rapporto ( $d/G$ ), per le strutture grafittiche di tipo spot e strisce relative al campione di diamante grafitato e trattato termicamente.

<b>SPOT</b>	<b>Intensità <math>d</math> (u.a.)</b>	<b>Intensità <math>G</math> (u.a.)</b>	<b>Intensità <math>d/G</math> (u.a.)</b>
F5N1	7,3 E+04	1,8 E+04	4,0 E+00
F5N2	5,7 E+04	7,0 E+03	8,1 E+00
F5N4	3,7 E+04	1,5 E+04	2,5 E+00
F5N8	6,3 E+04	4,0 E+03	1,6 E+01
F7N1	4,6 E+04	6,0 E+03	7,7 E+00
F7N2	4,2 E+04	1,6 E+04	2,6 E+00
F7N4	7,8 E+04	7,0 E+03	1,1 E+00
F7N8	5,8 E+04	4,0 E+03	1,5 E+00
<b>STRISCE</b>			
F5C6	2,6 E+04	1,6 E+04	1,6 E+00
F5C8	3,8 E+04	3,2 E+04	1,2 E+00
F7C2	3,5 E+04	2,8 E+04	1,3 E+00
F7C6	3,6 E+04	1,7 E+04	2,1 E+00
F7C8	5,3 E+04	8,0 E+03	6,6 E+00

Per completezza è bene concludere facendo delle considerazioni sugli interi spettri Raman e di PL del campione trattato termicamente in quanto, a differenza del campione che non ha subito il trattamento, esso può esibire nuove caratteristiche oppure ne può esaltare altre (rispettivamente picchi nuovi o più intensi). Si visualizza dunque lo spettro più rappresentativo in tal senso: quello dello spot realizzato con un impulso a fluensa pari a 5 J/cm<sup>2</sup>.



**Figura 4.14:** Spettri Raman-PL (a) e Raman (b) dello spot realizzato a fluensa  $F = 5 \text{ J/cm}^2$  e numero di impulsi  $N = 1$  e trattato termicamente.

In Fig. 4.14.a sono indicati dunque i picchi di particolare interesse. Oltre il ben definito picco del diamante  $d$ , si osserva una doppia struttura in corrispondenza del *Raman shift* associato alla grafite  $G$ . Osservando dunque l'ingrandimento di tale regione in Fig.4.14.b si evince come a ridosso del picco  $G$  sia presente una spalla associata, con molta probabilità, a contaminazione avvenuta durante il processo di riscaldamento. Difatti, non si escludono contaminazioni del campione dovute a quegli atomi di carbonio grafítico estremamente reattivi poiché interessati dall'evaporazione di altri atomi ad essi legati, e quindi predisposti a legarsi nuovamente ma con atomi di altre specie presenti nell'ambiente (forno) dovute a progressi trattamenti termici.

In Fig. 4.14.a si osserva, inoltre, la presenza di picchi più o meno accentuati ma comuni a molte delle aree investigate dopo il trattamento termico. Il primo è quello a  $\lambda = 2945 \text{ cm}^{-1}$  (presente anche negli spettri del diamante non irraggiato, picco che corrisponde nel diamante CVD ad una banda addizionale attribuita all'idrogeno, ovvero alla risposta di *stretching* fra atomi C-H in seguito ad eccitazione con radiazione esterna [5]. E' lecito aspettarsi un tale picco sia perché il trattamento termico è avvenuto in aria (in analogia allo spettro del diamante non irraggiato ma riscaldato (Fig. 4.4.b)), sia per la natura stessa del diamante CVD,

essendo questo continuamente esposto alla presenza di idrogeno durante il suo processo di sintesi (in analogia allo spettro del diamante non irraggiato e non trattato termicamente (Fig. 4.4.a)).

Infine, i picchi a circa  $\lambda = 3250 \text{ cm}^{-1}$  e  $\lambda = 5150 \text{ cm}^{-1}$  possono essere entrambi definiti centri di colore, in quanto associati a difetti di vacanze e/o atomi di impurezze che fungono da coloranti per il diamante stesso. In particolare, se da un lato un qualunque metallo di transizione può essere considerato un buon candidato per tali impurezze, dall'altro lato ci si aspetta che sia proprio l'elemento chimico caratteristico del substrato dove il diamante *thermal grade* CVD è stato cresciuto per eteroepitassia a fungere da impurezza.

## 4.2 Microscopia a Forza Atomica (AFM)

Come discusso nel capitolo 3, le indagini effettuate mediante Microscopia a Forza Atomica sulle strutture grafittiche realizzate, hanno consentito fin da subito una prima selezione di quelle che sarebbero state le zone irraggiate di maggior interesse rispetto all'obiettivo prefissato per questo lavoro di tesi. Difatti, se da un lato le indagini AFM confermano con certezza le prime considerazioni derivate da un'analisi di microscopia ottica (come mostrato in Fig. 3.6.a), dove gli spot e le strisce realizzati in condizioni di minor fluenza laser non palesano difatti tracce di diamante che ha subito una transizione di fase, dall'altro lato esse discriminano anche quelle zone irraggiate a sufficienti fluenze affinché la grafitizzazione avvenga, ma che difatti presentano marcate disomogeneità lungo la superficie trattata perdendo così validità per le successive caratterizzazioni alla luce degli scopi prefissati.

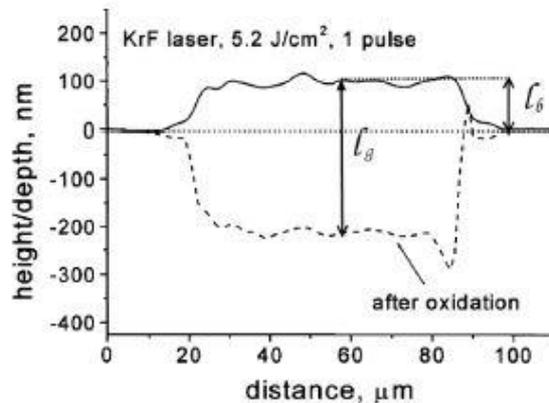
Di contro, le strutture grafittiche realizzate in condizioni di notevole irraggiamento, ovvero interessate da una fluenza e da un numero di impulsi o di cicli di scansioni laser sufficientemente alti affinché si verifichi una notevole grafitizzazione ed ablazione del diamante, sono servite da riferimenti o per scopi di calibrazione, e dunque esulano dal fine prefissato dalle successive caratterizzazioni.

Si riportano dunque i risultati sperimentali delle indagini AFM per le strutture grafittiche di interesse.

## 4.2.1 Spessore Strato Grafitato: Stime Sperimentali e Confronto con Stime Teoriche per Spot ad 1 Impulso Laser

Nel corso del capitolo 2 si è ampiamente discusso come sia possibile stimare sperimentalmente lo spessore dell'intero strato di diamante grafitizzato, effettuando le prime misure sulla zona grafitica di interesse al fine di stimare il rigonfiamento e/o l'avvallamento rispetto alla superficie piatta del campione, e successivamente realizzando nuove indagini sulla medesima struttura a seguito del trattamento termico (in modo da evaporare lo strato grafítico mediante ossidazione) per poter ricavare informazioni sulla profondità che il processo di grafitizzazione ha raggiunto. Elaborando i risultati così ottenuti è possibile stimare lo spessore totale dello strato grafítico per le varie strutture, spot e strisce.

Inoltre, come già discusso nel capitolo 2, si è visto da letteratura come lo spessore totale di una zona grafitata possa essere anche stimato mediante una relazione elaborata da Konov (Eq. 4.1 [4]) e valida per quelle strutture grafitiche realizzate mediante irraggiamento ad un solo impulso laser. In Fig. 4.15 si riporta l'immagine esemplificativa.



**Figura 4.15:** Profilo di una zona di diamante CVD irraggiata ad un solo impulso, con un laser KrF, alla fluena  $F = 5,2 \text{ J/cm}^2$  prima (tratto continuo) e dopo essere stata ossidata in aria a  $T = 600^\circ\text{C}$  (tratto discontinuo).

Dunque, l'equazione che permette di determinare la stima dello spessore dello strato di grafite è:

$$l_g = \frac{\rho_d}{(\rho_d - \rho_g)} l_b \quad (4.1)$$

dove  $l_g$  è lo spessore totale dello strato grafítico indotto da irraggiamento,  $l_b$  è lo spessore del rigonfiamento rispetto alla superficie del campione inizialmente piatta,  $\rho_g$  e  $\rho_d$  sono le densità di massa della grafite e del diamante rispettivamente.

Sperimentalmente, è interessante dunque confrontare i risultati ottenuti mediante indagini AFM con le stime numeriche derivate dall'equazione (4.1). Tale analisi è stata possibile per le strutture grafittiche di tipo spot realizzate a fluensa  $F = 7 \text{ J/cm}^2$  e  $F = 5 \text{ J/cm}^2$  e numero di impulsi  $N = 1$ .

Per poter effettuare tale confronto, si sono selezionate dalle immagini AFM di aree irraggiate  $8 \times 8 \text{ }\mu\text{m}^2$  all'interno delle quali si sono determinate le altezze (prima del trattamento termico) con i rispettivi pesi (legati al numero di volte in cui i particolari valori di altezza sono stati ottenuti) e gli avvallamenti (dopo il trattamento termico) con i rispettivi pesi.

In Tab 4.5 si riportano i set dei dati delle altezze ( $h_i$ ) delle strutture superficiali con i rispettivi pesi ( $p_i$ ), raccolti su aree di  $8 \times 8 \text{ }\mu\text{m}^2$  per lo spot realizzato a fluensa  $F = 7 \text{ J/cm}^2$  e numero di impulsi  $N = 1$ , prima e dopo il trattamento termico (T.T.).

**Tabella 4.5:** Set dei dati sperimentali delle altezze del rigonfiamento e dell'avvallamento (rispettivamente valori positivi e negativi rispetto alla superficie originariamente piatta) delle strutture superficiali rivelate mediante indagine AFM per lo spot realizzato a  $F=7\text{J/cm}^2$  e  $N=1$ , investigato prima e dopo il trattamento termico (T.T.).

<b>F7N1PrimaT.T.</b>		<b>F7N1DopoT.T.</b>	
<b><math>h_i</math> (nm)</b>	<b><math>p_i</math></b>	<b><math>h_i</math> (nm)</b>	<b><math>p_i</math></b>
28	11	-387	1
45	7	-319	1
63	9	-253	12
81	18	-185	36
98	11	-118	14
116	8	-51	9
134	10	17	14
151	19	84	13
169	8	151	1
186	2	219	1

Da tali dati è stato possibile determinare un valor medio dell'altezza di rigonfiamento e della profondità dell'avvallamento utilizzando l'equazione

$$\bar{h} = \frac{\sum_{i=1}^N h_i}{N} \quad (4.2)$$

dove  $h_i$  è il valore dell'altezza delle  $i$ -esime strutture superficiali e  $N$  il numero totale delle determinazioni pesi. Di conseguenza l'errore sulla media  $\sigma_{\bar{h}}$  è dato da

$$\sigma_{\bar{h}} = \frac{\sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (h_i - \bar{h})^2}}{\sqrt{N}} = \frac{\sigma_h}{N} \quad (4.3)$$

dove  $\sigma_h$  è la deviazione standard delle misure  $h_1, \dots, h_n$ . Pertanto, il valor medio ed il suo errore possono essere scritti nella forma

$$\bar{h} \pm \sigma_{\bar{h}}. \quad (4.4)$$

I risultati ottenuti per l'altezza media dopo irraggiamento,  $h_p$ , ed avvallamento dopo successivo trattamento termico,  $h_d$ , con i relativi errori sono:

$$\bar{h}_p = (104 \pm 4)nm,$$

$$\bar{h}_d = (-106 \pm 12)nm.$$

Pertanto lo spessore dell'intero strato di grafite ( $\bar{h}_{tot}$ ) è dato dalla somma dei moduli dei valori medi prima e dopo il trattamento termico, ed il corrispondente errore dalla somma degli errori, secondo l'equazione

$$\bar{h}_{tot} = (|\bar{h}_p| + |\bar{h}_d|) \pm (\sigma_{h_p} + \sigma_{h_d}). \quad (4.5)$$

In definitiva, per l'irraggiamento a fluensa  $F=7 \text{ J/cm}^2$  ed  $N=1$  si è ottenuto uno strato di grafite pari a

$$\bar{h}_{tot} = (210 \pm 16)nm.$$

Tale valore è stato confrontato con quanto previsto dall'Eq. (4.1) in cui si è considerato per  $l_g$  il valor medio  $\bar{h}_p$  precedentemente determinato, e si sono considerati per la densità del diamante e della grafite i seguenti valor medi rispettivamente:  $\bar{\rho}_d = 3.34 \text{ g/cm}^3$  e  $\bar{\rho}_g = 1.7 \text{ g/cm}^3$ . Infatti, in letteratura si ha che la densità del diamante oscilla in un intervallo tra i  $3.15$  e  $3.53 \text{ g/cm}^3$  [9], mentre quella della grafite tra  $1.5$  e  $1.9 \text{ g/cm}^3$  [10].

Dalla legge della propagazione degli errori applicata alla (4.1) si ricava che l'errore su  $l_g$  è dato da

$$\sigma_{l_g} = \left| \frac{\partial l_g}{\partial \bar{\rho}_d} \right| \sigma_{\bar{\rho}_d} + \left| \frac{\partial l_g}{\partial \bar{\rho}_g} \right| \sigma_{\bar{\rho}_g} + \left| \frac{\partial l_g}{\partial \bar{h}_p} \right| \sigma_{\bar{h}_p} \quad (4.6)$$

dove l'errore  $\sigma_{l_b}$  sulla altezza media delle strutture superficiali prima del trattamento termico è data dall'errore  $\sigma_{h_p}$  precedentemente stimato, mentre gli errori sulle densità medie  $\sigma_{\bar{\rho}_d}$  e  $\sigma_{\bar{\rho}_g}$  sono dati dalla medesima relazione

$$\sigma_{\bar{\rho}} = \frac{\rho_{max} - \rho_{min}}{\bar{\rho}}. \quad (4.7)$$

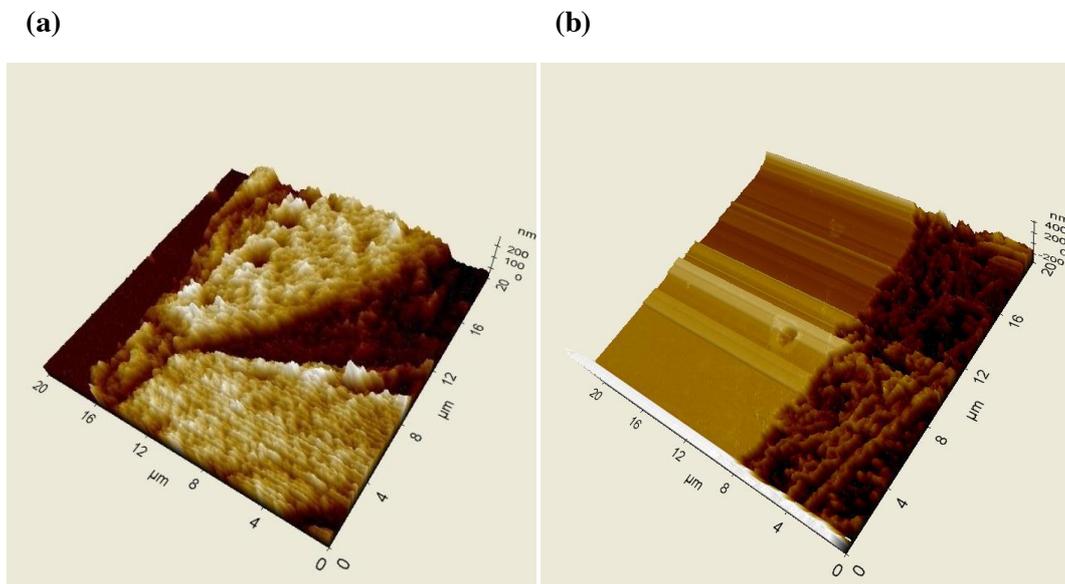
Essendo  $\sigma_{l_b} = 4 \text{ nm}$ ,  $\sigma_{\bar{\rho}_d} = 0.05.7 \text{ g/cm}^3$  e  $\sigma_{\bar{\rho}_g} = 0.12 \text{ g/cm}^3$  risulta che

$$l_g \pm \sigma_{l_g} = (212 \pm 8) \text{ nm}.$$

Confrontando dunque i risultati sperimentali ottenuti mediante le indagini AFM con le stime numeriche derivate dall'impiego dell'equazione elaborata da Konov si trova un ottimo accordo per lo spot realizzato a fluensa di  $7 \text{ J/cm}^2$  e numero di impulsi pari a 1.

Si è proceduto in maniera analoga per la determinazione dello strato di grafite indotto con irraggiamento alla fluensa  $F = 5 \text{ J/cm}^2$  e numero di impulsi  $N = 1$ .

In Fig. 4.16 si riportano le immagini AFM dello spot prima (a) e dopo (b) il trattamento termico.



**Figura 4.16:** Immagini AFM dello spot realizzato a fluensa  $F = 5 \text{ J/cm}^2$  e numero di impulsi  $N = 1$  prima (a) e dopo (b) il trattamento termico.

In Tab 4.6 sono riportati i set dei dati delle altezze ( $h_i$ ) delle strutture superficiali con i rispettivi pesi ( $p_i$ ), raccolti su aree di  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$  prima e dopo il trattamento termico (T.T.).

**Tabella 4.6:** Set dei dati sperimentali delle altezze del rigonfiamento e dell'avvallamento (rispettivamente valori positivi e negativi rispetto alla superficie originariamente piatta) delle strutture superficiali rivelate mediante indagine AFM per lo spot realizzato a  $F = 5 \text{J/cm}^2$  e  $N = 1$ , investigato prima e dopo il trattamento termico (T.T.).

<b>F5N1PrimaT.T.</b>		<b>F5N1DopoT.T.</b>	
<b><math>h_i</math> (nm)</b>	<b><math>p_i</math></b>	<b><math>h_i</math> (nm)</b>	<b><math>p_i</math></b>
38	38	-232	1
52	52	-206	0
66	66	-180	0
80	89	-154	0
94	94	-128	15
108	108	-102	21
122	122	-76	24
136	136	-49	21
150	150	-23	18
165	165	3	4

Dato tale valore di fluensa, per l'altezza/avvallamento medio prima e dopo il trattamento termico si sono ottenuti i seguenti risultati:

$$\overline{h_p} = (108 \pm 3) \text{nm},$$

$$\overline{h_d} = (-73 \pm 4) \text{nm}.$$

Pertanto lo spessore dell'intero strato grafitato ( $\overline{h_{tot}}$ ) ed il suo errore, ricavati mediante l'equazione (4.5), sono

$$\overline{h_{tot}} = (181 \pm 7) \text{nm}.$$

Utilizzando l'equazione (4.1) ed inserendo gli opportuni valori sperimentali per l'altezza media delle strutture superficiali  $l_b$  (ovvero l'equivalente di  $\overline{h_p}$ ) che nel caso dello spot a fluensa  $5 \text{J/cm}^2$  risulta essere pari a  $108 \text{nm}$ , ed i valori delle densità medie di diamante e di grafite, ed il corrispettivo errore  $\sigma_{l_b} = 3 \text{nm}$  nella Eq. (4.6), si ricava che

$$l_g \pm \sigma_{l_g} = (220 \pm 8) \text{nm}.$$

Confrontando dunque i risultati sperimentali ottenuti mediante le indagini AFM con le stime numeriche derivate dall'impiego dell'equazione elaborata da Konov si trova un leggero disaccordo. Questo disaccordo potrebbe essere anche legato al fatto che tale valore di fluensa

non è stato sufficiente a grafitizzare completamente tutta l'area dello spot come evidenziato dalle indagini AFM in Fig. 4.16.a, e dalle indagini Raman e di PL da cui è risultata un'intensità maggiore del segnale della grafite per lo spettro realizzato sullo spot con  $F=5$   $J/cm^2$  e numero di impulsi pari a 2.

## 4.2.2 Spessore Strato Grafitato: Stime Sperimentali per Strisce

Per ciò che riguarda gli irraggiamenti effettuati con un numero maggiore di impulsi (od equivalentemente cicli di scansione laser), si è detto che si è in presenza di una competizione di processi: grafitizzazione ed ablazione del diamante. Analizzando le immagini AFM delle strisce prima del riscaldamento termico è possibile determinare il risultato della competizione dei processi di grafitizzazione ed ablazione del diamante. Il successivo trattamento termico serve a rimuovere lo strato di grafite residuo presente sul fondo della zona irraggiata (profondità di grafitizzazione), in modo tale da stimare lo spessore dello strato di grafite "sopravvissuto" dalla competizione dei due processi come differenza tra le altezze prima e dopo il trattamento termico. In Tab 4.7 i set dei dati delle altezze ( $h_i$ ) delle strutture superficiali con i rispettivi pesi ( $p_i$ ), raccolti su aree di  $8 \times 8 \mu m^2$  per le strisce realizzate alle diverse combinazioni di fluensa  $F = 5$  e  $7 J/cm^2$  e cicli di scansioni laser  $C = 6$  e  $8$ , prima e dopo il trattamento termico (T.T.).

**Tabella 4.7:** Set dei dati sperimentali per le altezze/profondità delle strisce realizzate a differenti combinazioni di fluensa  $F = 5$  e  $7 \text{ J/cm}^2$  e cicli di scansioni laser  $C = 6$  e  $8$ , investigate prima e dopo il trattamento termico (T.T.).

<b>F5C6 Prima T.T.</b>		<b>F5C6 Dopo T.T.</b>		<b>F5C8 Prima T.T.</b>		<b>F5C8 Dopo T.T.</b>	
<b><math>h_i</math> (nm)</b>	<b><math>p_i</math></b>						
-145	3	-289	3	-149	3	-324	7
-118	5	-254	17	-121	1	-294	4
-90	2	-219	21	-93	4	-264	7
-63	7	-184	22	-65	8	-233	14
-35	9	-148	9	-37	29	-203	10
-8	22	-113	6	-9	11	-173	21
20	19	-78	12	19	8	-143	13
47	24	-43	3	47	15	-112	6
75	21	-7	6	75	4	-82	9
102	2	-	-	-	-	-	-
<b>F7C6 Prima T.T.</b>		<b>F7C6 Dopo T.T.</b>		<b>F7C8 Prima T.T.</b>		<b>F7C8 Dopo T.T.</b>	
<b><math>h_i</math> (nm)</b>	<b><math>p_i</math></b>						
-256	4	-354	6	-292	2	-514	4
-218	4	-326	9	-258	3	-474	9
-180	4	-297	10	-224	5	-434	11
-142	13	-268	11	-190	15	-395	16
-104	9	-239	18	-156	19	-355	26
-66	27	-211	13	-122	26	-315	12
-28	23	-182	11	-88	21	-275	12
10	13	-153	15	-54	17	-236	11
48	7	-124	4	-20	8	-196	10
86	6	-96	3	15	2	-156	2

Pertanto, dall'analisi dei dati sperimentali, lo spessore residuo di grafite è dato dalla differenza tra i valori delle altezze ottenute prima ( $\overline{h_p}$ ) e dopo ( $\overline{h_d}$ ) il trattamento termico.

- Striscia F5C6

$$\overline{h_p} = (10 \pm 5) \text{ nm} \quad (\text{risultato competizione grafitizzazione/ablazione})$$

$$\overline{h_d} = (-171 \pm 8) \text{ nm} \quad (\text{profondità di grafitizzazione})$$

$$\overline{h_{tot}} = (181 \pm 13) \text{ nm}. \quad (\text{spessore della grafite})$$

- Striscia F5C8

$$\overline{h_p} = (-18 \pm 6) \text{ nm} \quad (\text{risultato competizione grafitizzazione/ablazione})$$

$$\overline{h_d} = (-192 \pm 18) \text{ nm} \quad (\text{profondità di grafitizzazione})$$

$$\overline{h_{tot}} = (170 \pm 20) \text{ nm}. \quad (\text{spessore della grafite})$$

- Striscia F7C6

$$\overline{h_p} = (-62 \pm 8) \text{ nm} \quad (\text{risultato competizione grafitizzazione/ablazione})$$

$$\overline{h_d} = (-231 \pm 7) \text{ nm} \quad (\text{profondità di grafitizzazione})$$

$$\overline{h_{tot}} = (-169 \pm 15) \text{ nm}. \quad (\text{spessore della grafite})$$

- Striscia F7C8

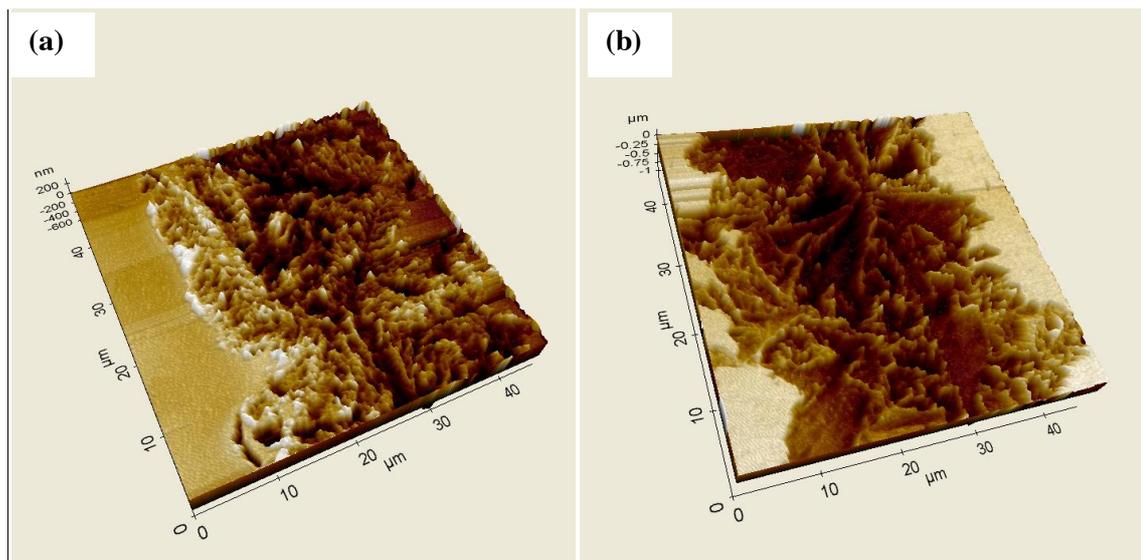
$$\overline{h_p} = (-121 \pm 6) \text{ nm} \quad (\text{risultato competizione grafitizzazione/ablazione})$$

$$\overline{h_d} = (-347 \pm 8) \text{ nm} \quad (\text{profondità di grafitizzazione})$$

$$\overline{h_{tot}} = (226 \pm 14) \text{ nm}. \quad (\text{spessore della grafite})$$

Da tali dati risulta come all'aumentare della fluensa e del numero dei cicli aumenti la profondità dello strato di diamante ablato. L'ordine di grandezza dello strato della grafite è confrontabile con quanto ottenuto precedentemente con ovvie fluttuazioni dovute alla imprevedibilità nella competizione dei due processi.

In Fig. 4.17 si riportano, a titolo esemplificativo, due immagini AFM della striscia a maggior fluensa e cicli di scansioni laser ( $F = 7 \text{ J/cm}^2$   $C = 8$ ), rispettivamente prima (a) e dopo (b) il trattamento termico.



**Figura 4.17:** Immagini AFM della striscia realizzata a fluensa  $F = 7 \text{ J/cm}^2$  e cicli di scansioni laser  $C = 8$  prima (a) e dopo (b) il trattamento termico.

### 4.2.3 Spessore Strato Grafitato: Stime Sperimentali per Spot

In analogia al fine della realizzazione degli spot, ovvero di studiare l'evoluzione fisica del processo di induzione della fase grafitica, passando dall'espansione del materiale irraggiato (come analizzato per gli spot ad un impulso) alla successiva ablazione (per un numero di impulsi maggiore), è interessante investigare come ad una fissata fluena laser le strutture grafitiche evolvano al crescere degli impulsi laser. In tal senso si riportano a seguire i set di dati sperimentali ricavati dalle indagini AFM per spot a fluena  $F = 5 \text{ J/cm}^2$  e numero di impulsi  $N = 1, 2, 4, 8$ , si calcolano i valor medi delle altezze delle strutture superficiali e se ne discutono i risultati.

In Tab. 4.8 si riportano i set dei dati delle altezze ( $h_i$ ) delle strutture superficiali con i rispettivi pesi ( $p_i$ ), raccolti su aree di circa  $8 \times 8 \text{ }\mu\text{m}^2$  per spot a fluena  $F = 5 \text{ J/cm}^2$  e numero di impulsi  $N = 1, 2, 4, 8$ .

**Tabella 4.8:** Set dei dati sperimentali per le altezze/profondità per gli spot realizzati alla fluenza  $F = 5\text{J/cm}^2$  e al variare del numero degli impulsi ( $N = 1, 2, 4, 8$ ).

<b>F5N1</b>		<b>F5N2</b>	
<b><math>h_i</math> (nm)</b>	<b><math>p_i</math></b>	<b><math>h_i</math> (nm)</b>	<b><math>p_i</math></b>
38	38	20	3
52	52	31	9
66	66	42	6
80	89	53	10
94	94	65	16
108	108	76	19
122	122	87	14
136	136	99	17
150	150	110	5
165	165	121	5
<b>F5N4</b>		<b>F5N8</b>	
<b><math>h_i</math> (nm)</b>	<b><math>p_i</math></b>	<b><math>h_i</math> (nm)</b>	<b><math>p_i</math></b>
-46	3	-172	3
-42	6	-166	2
-38	9	-159	3
-34	7	-152	1
-29	13	-146	10
-25	21	-139	12
-21	9	-132	9
-16	5	-126	28
-12	26	-119	27
-8	23	-113	30
-3	30	-106	47
1	22	-99	34
5	41	-93	23
9	21	-86	13
14	10	-79	9
18	10	-73	5

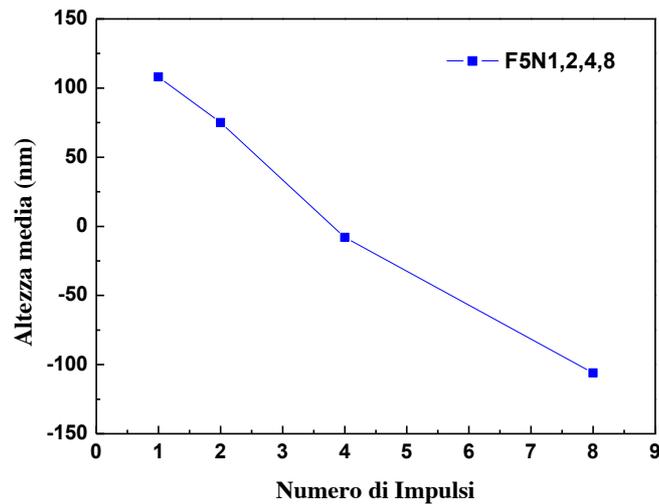
Il valor medio delle altezze ottenuto al variare del numero degli impulsi è:

- Striscia F5N1  
 $\bar{h} = (108 \pm 3) \text{ nm}$
- Striscia F5N2  
 $\bar{h} = (75 \pm 3) \text{ nm}$
- Striscia F5N4  
 $\bar{h} = (-8 \pm 1) \text{ nm}$

- Striscia F5N8

$$\bar{h} = (-106 \pm 1) \text{ nm}$$

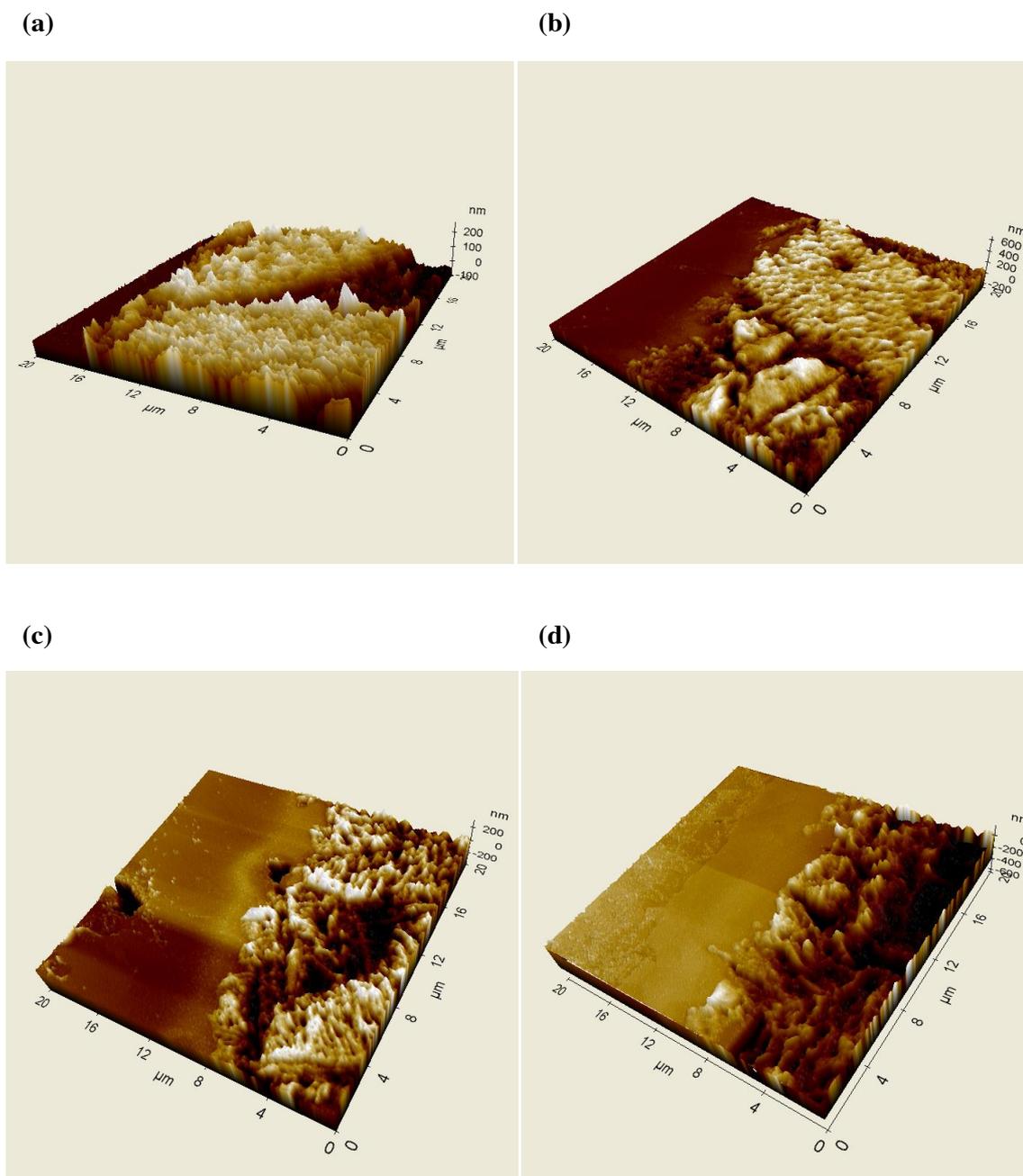
E' visibile un definito trend graficando le altezze medie delle strutture superficiali degli spot in funzione del numero di impulso (Fig. 4.18).



**Figura 4.18:** Andamento delle altezze medie per le strutture grafite di tipo spot realizzate a fissata fluensa 5 J/cm<sup>2</sup> in funzione del numero di impulsi. Nella figura si considerano i valori delle altezze medie con valore positivo o negativo a seconda che la struttura grafite presenti un rigonfiamento od un avvallamento rispetto alla superficie inizialmente piatta del campione di diamante.

In accordo ai risultati presenti in letteratura [4], in Fig. 4.18 è visibile un trend lineare dell'altezza media per le strutture grafite in funzione del numero degli impulsi. In particolare risulta che, per un solo impulso si ha la stima più alta di altezza media di rigonfiamento del materiale che da diamante è stato trasformato in grafite, per due impulsi è evidente un inizio di ablazione dello stesso, e per tre e quattro impulsi si osserva una intensificazione dell'ablazione, tanto da dare origine a veri e propri crateri nel diamante (stime altezze medie negative).

In Fig. 4.19 si riportano le immagini AFM di una parte degli spot realizzati a fluensa costante  $F=5 \text{ J/cm}^2$  e numero di impulsi variabile  $N=1, 2, 4, 8$ .



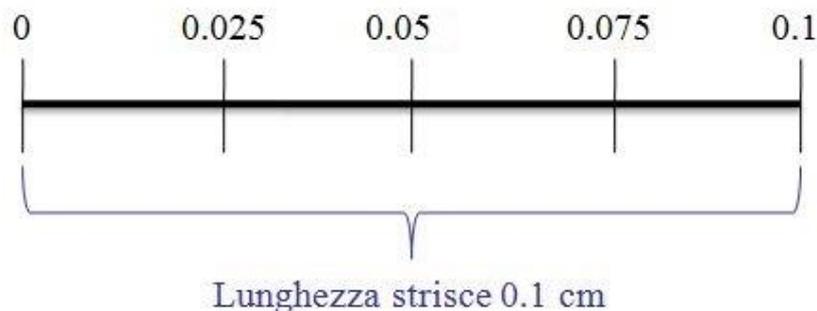
**Figura 4.19:** Immagini AFM di parte dello spot realizzato a fluensa  $F = 5 \text{ J/cm}^2$  e numero di impulsi  $N = 1$  (a),  $N = 2$  (b),  $N = 4$  (c),  $N = 8$  (d).

### 4.3 Misure Elettriche

In questo paragrafo si riporta la caratterizzazione elettrica delle strisce e degli spot utilizzando la tecnica TLM descritta nel Capito 3.

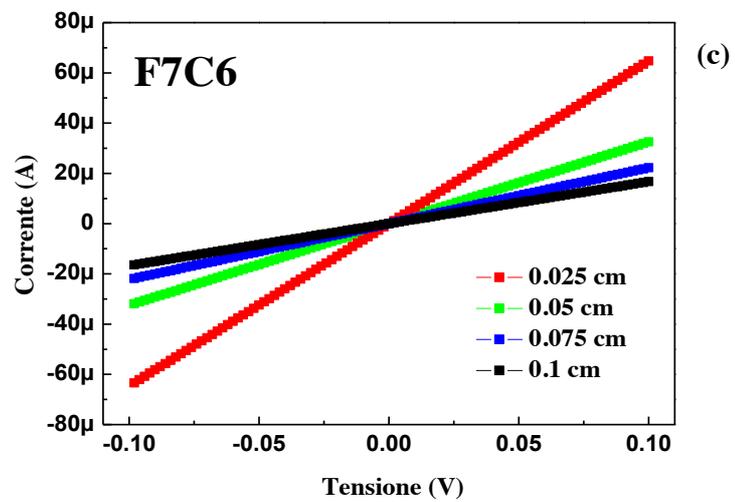
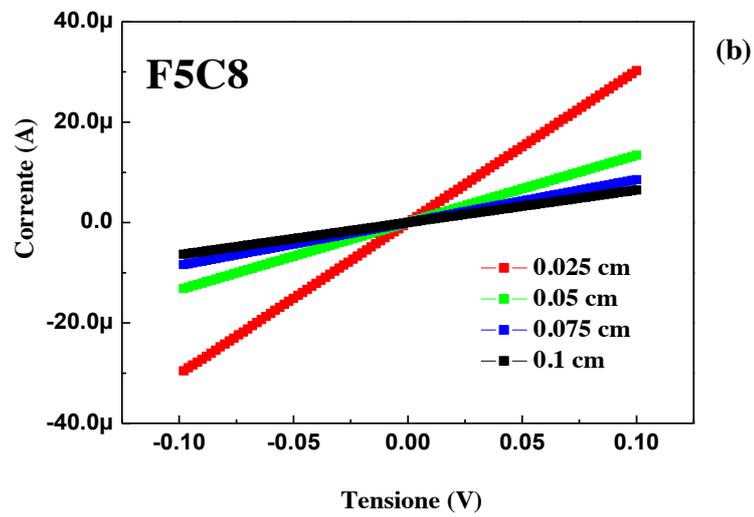
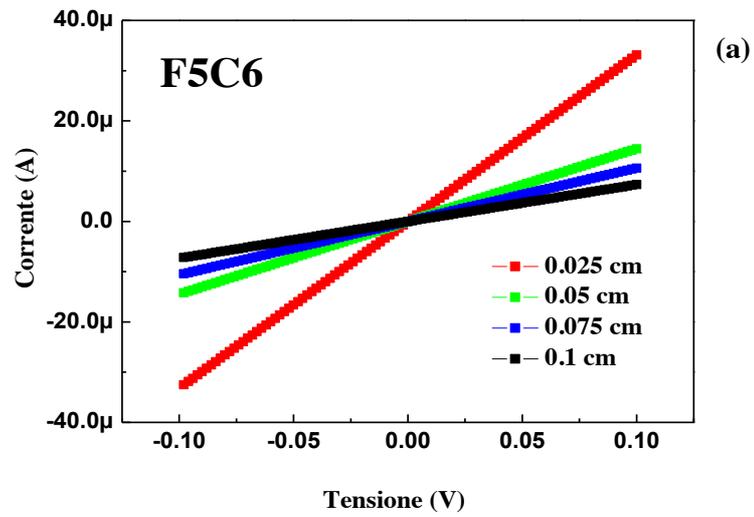
#### STRISCE

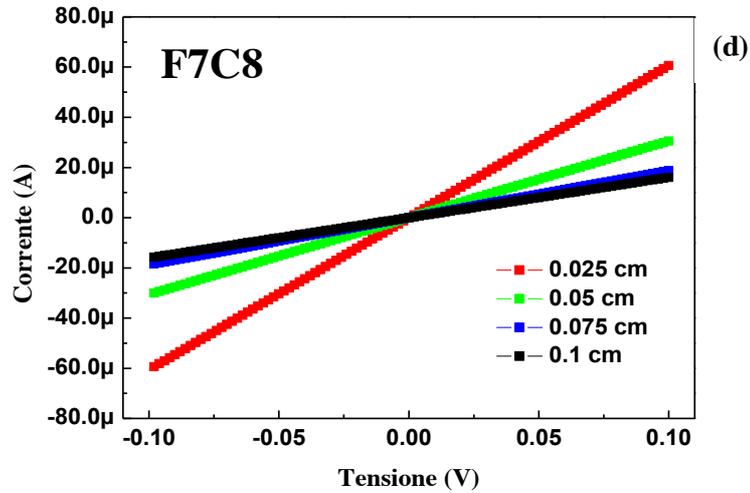
Di fondamentale importanza, in questo lavoro di tesi di ricerca, è ricavare la resistività delle strisce di grafite indotte mediante irraggiamento laser del diamante, in quanto esse fungeranno da elettrodi nel rivelatore di particelle da utilizzare nella fisica delle alte energia. Tale informazione è stata ottenuta registrando diverse curve I-V, sulla stessa struttura grafitica, variandone la distanza tra le punte, secondo il metodo TLM. Si procede dunque analizzando una struttura grafitica per volta, e posizionando le punte in modo tale che mantenendo fissa la prima in posizione 0 cm (Fig. 4.20), si sposta la seconda nelle posizioni 0.025, 0.05, 0.075 e 0.1 cm, misurando così le I-V a distanza crescente. In figura 4.20 si illustra una rappresentazione dello schema di posizionamento delle punte utilizzato sulle strisce.



**Figura 4.20:** Rappresentazione schematica delle posizioni (segnate dalle tacche) lungo le quali sono state effettuate le misure I-V al variare della distanza in ogni striscia (unità di misura: cm).

In figura 4.21 si riportano gli andamenti I-V misurati sulle strisce ottenute alle diverse combinazioni di fluensa a 5 e 7 J/cm<sup>2</sup> e cicli di scansione laser (C = 6 e 8).





**Figura 4.21:** Caratteristiche I-V registrate per ogni striscia,  $F = 5 \text{ J/cm}^2$  e  $C = 6$  (a),  $F = 5 \text{ J/cm}^2$  e  $C = 8$  (b),  $F = 7 \text{ J/cm}^2$  e  $C = 5$  (c),  $F = 7 \text{ J/cm}^2$  e  $C = 8$  (d), al variare della distanza fra le punte, 0.025 cm (rosso), 0.05 cm (verde), 0.075 cm (blu), 0.1 cm (nero).

Poiché ognuna delle quattro curve I-V corrispondenti alle quattro misure effettuate su ogni striscia esibisce un andamento lineare, a testimonianza della natura ohmica di ogni tratto investigato, è possibile eseguire un fit lineare per ognuna di esse al fine di estrapolare, dalla pendenza, il valore della resistenza totale ( $R_T$ ) al variare della distanza. Successivamente, dal grafico delle quattro  $R_T$  in funzione della spaziatura fra le punte  $d$ , viene estratto il valore della resistività  $\rho$  per ogni striscia dalla pendenza del fit lineare eseguito secondo la relazione già discussa nel capitolo 3 e qui richiamata:

$$R_T = 2R_C + \frac{\rho}{tw} d \quad (4.8)$$

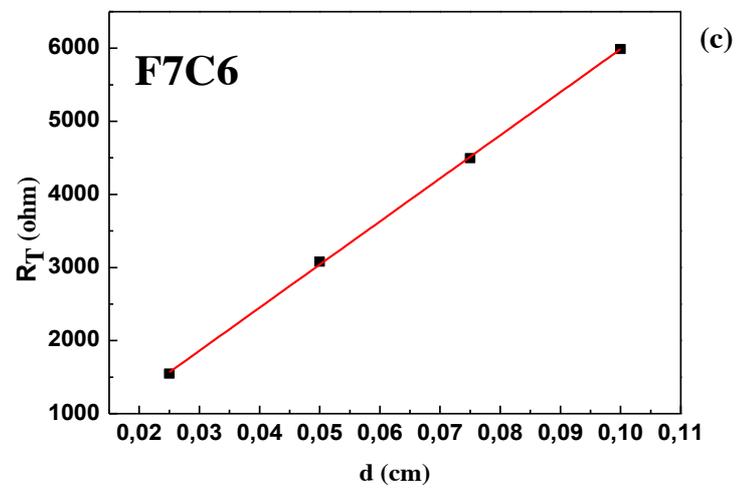
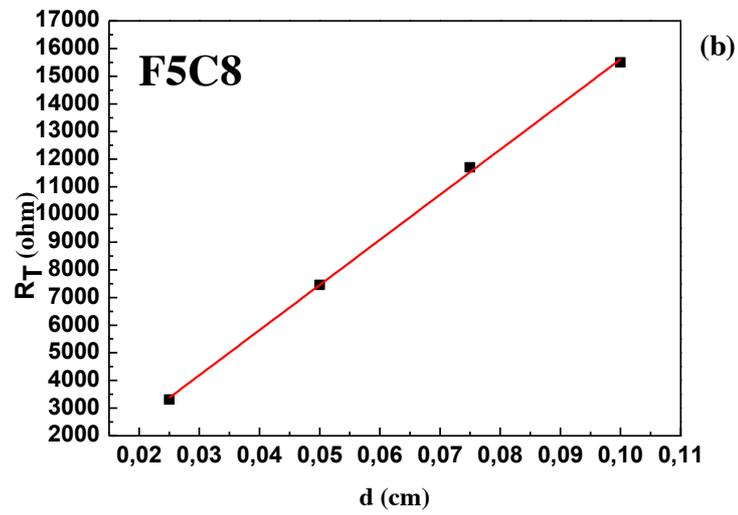
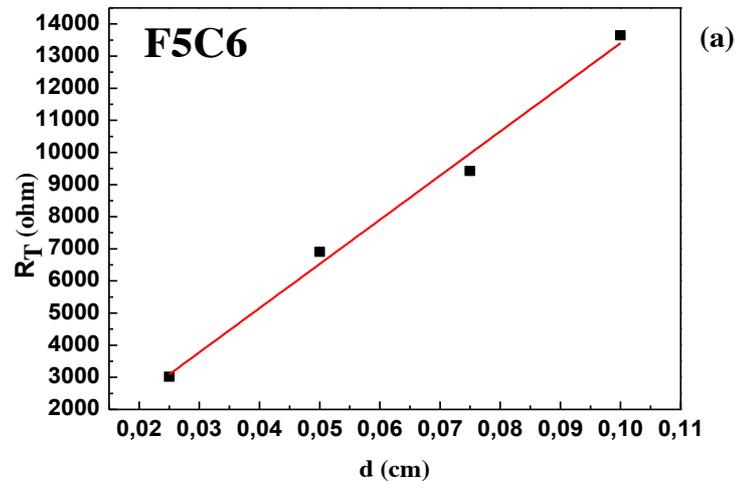
Denotando la pendenza del fit  $R_P = \rho/(t w)$ , è possibile riscrivere l'equazione (4.8) in una forma equivalente e più conveniente per la trattazione successiva

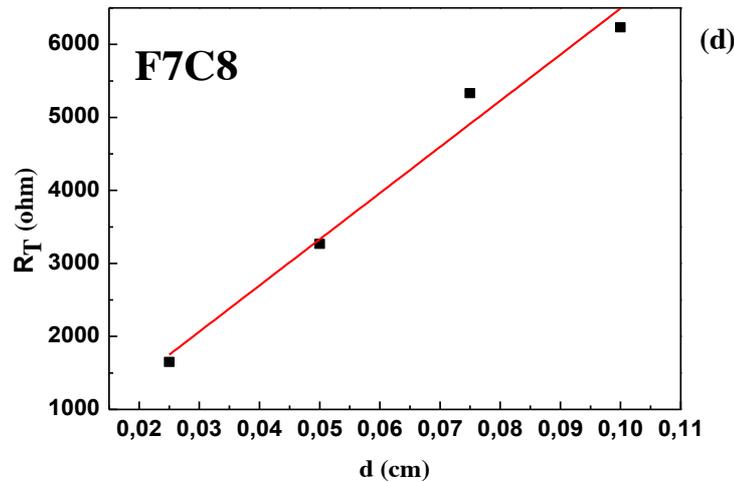
$$R_T = 2R_C + R_P d \quad (4.9)$$

dove  $R_C$  è la resistenza del contatto (punta-grafite),  $d$  la distanza fra le punte lungo la striscia, e  $R_P$  il rapporto tra la resistività  $\rho$  della striscia e il prodotto della larghezza  $w$  e lo spessore  $t$  sempre della striscia grafitica ( $R_P = \rho/(t w)$ ) da cui si ricava

$$\rho = R_P t w \quad (4.10)$$

Tale procedura di analisi è stata effettuata per ogni striscia (Fig. 4.21) con l'obiettivo di individuare la combinazione dei parametri di irraggiamento (fluenza e cicli di scansioni laser) che dessero origine ad una striscia dal comportamento ohmico e quanto meno resistiva.





**Figura 4.22:** Grafici di resistenza totale  $R_T$  in funzione delle distanze  $d$  per ogni striscia:  $F = 5 \text{ J/cm}^2$  e  $C = 6$  (a),  $F = 5 \text{ J/cm}^2$  e  $C = 8$  (b),  $F = 7 \text{ J/cm}^2$  e  $C = 5$  (c),  $F = 7 \text{ J/cm}^2$  e  $C = 8$  (d).

In Tab. 4.9 si riporta il valore della pendenza ricavata dal fit lineare  $R_p$ , i parametri geometrici  $t$  e  $w$  di ogni striscia dove  $t$  è stimato mediante indagini AFM (paragrafo 4.2.2) e  $w$  è stimato con microscopia digitale; si riporta infine il corrispettivo valore di resistività ricavata per ogni struttura grafica secondo l'equazione (4.10).

**Tabella 4.9:** valore della pendenza ricavata dal fit lineare  $R_p$ , spessore e larghezza della striscia, e valore di resistività delle strisce ottenute a diverse fluenze di irraggiamento ( $F=5$  e  $7 \text{ J/cm}^2$ ) e scansioni laser ( $C=6, 8$ ).

Strisce	$R_p$ ( $\Omega/\text{cm}$ )	$t$ (cm)	$w$ (cm)	$\rho$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
F5C6	1,38E+05	1,81 E-05	30 E-04	7,5 E-03
F5C8	1,63E+05	1,7 E-05	30 E-04	9 E-03
F7C6	0,590 E+05	1,69 E-05	40 E-04	4,0 E-03
F7C8	0,63 E+05	2,26 E-05	40 E-04	5,5 E-03

Dalla legge della propagazione degli errori applicata alla (4.10) si ricava l'errore sulla resistività  $\sigma_\rho$ :

$$\sigma_\rho = \rho \left( \frac{\sigma_{R_p}}{R_p} + \frac{\sigma_t}{t} + \frac{\sigma_w}{w} \right) \quad (4.11)$$

dove  $\sigma_{R_p}$  è l'errore sulla pendenza del fit lineare dato dalla sua deviazione standard,  $\sigma_t$  è l'errore sullo spessore ricavato nelle precedenti trattazioni (paragrafo 4.2.2) e  $\sigma_w$  è l'errore sulla larghezza stimata essere circa il 10% della misura.

In Tab. 4.10 si riportano i singoli errori su  $R_p$ ,  $t$  ed  $w$  di ogni striscia, ed il corrispettivo errore sulla resistività di ogni struttura grafica.

**Tabella 4.10:** valori stimati degli errori relativamente a pendenza del fit lineare, spessore e larghezza delle strisce, e delle rispettive resistività.

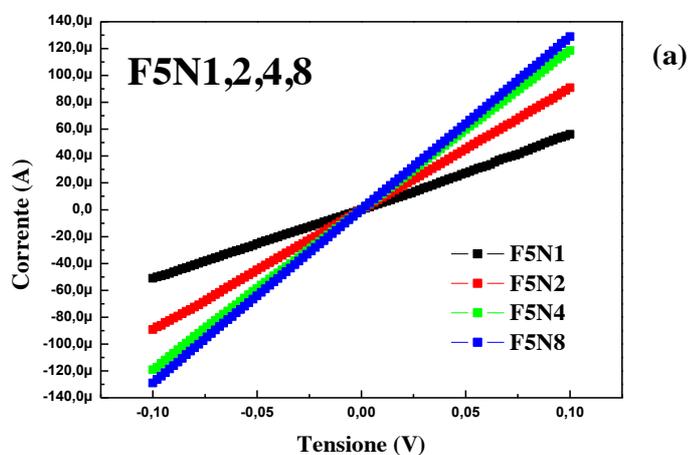
Strisce	$\sigma_{Rp}$ ( $\Omega/cm$ )	$\sigma_t$ (cm)	$\sigma_w$ (cm)	$\sigma_\rho$ ( $\Omega*cm$ )
F5C6	0,09 E+05	0,13 E-05	3 E-04	1,8 E-03
F5C8	0,03 E+05	0,2 E-05	3 E-04	2 E-03
F7C6	0,006 E+05	0,15 E-05	4 E-04	0,8 E-03
F7C8	0,06 E+05	0,14 E-05	4 E-04	0,1 E-03

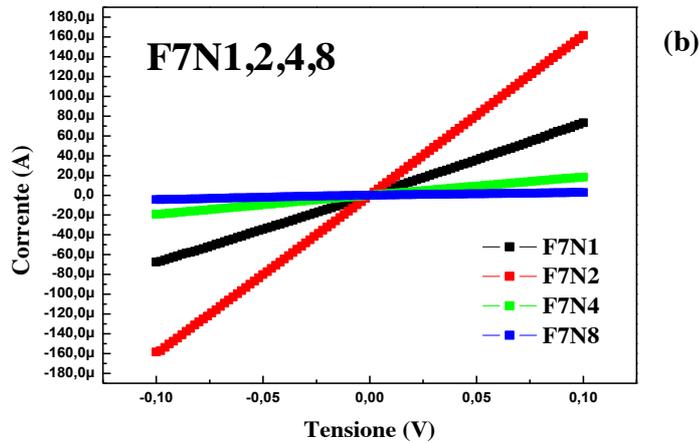
La strisce dunque presentano tutte un comportamento ohmico lungo la loro estensione, testimoniato dalla linearità dei dati sperimentali in figura 4.21 e 4.22. Tuttavia, al fine sperimentale di realizzare un elettrodo di grafite su diamante quanto più conduttivo possibile, è chiaro come il risultato più interessante lo si è avuto per la striscia ottenuta irraggiando a fluenza  $F = 7 \text{ J/cm}^2$  e numero di cicli di scansioni laser  $C = 6$  ( $\rho = 4.0 \pm 0.8 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ ). Tale valore è in buon accordo con quelli riportati in letteratura (resistività delle strutture grafittiche su diamante dell'ordine di  $10^{-3}$  [4, 11, 12]). Seguono, come miglior esito, le strisce  $F = 7 \text{ J/cm}^2$  e  $C = 8$ ,  $F = 5 \text{ J/cm}^2$  e  $C = 6$ ,  $F = 5 \text{ J/cm}^2$  e  $C = 8$  con i rispettivi valori  $\rho = (5.5 \pm 0.1) \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ ,  $\rho = (7.5 \pm 1.8) \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ ,  $\rho = (9 \pm 2) \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ .

## SPOT

Sperimentalmente per gli spot, data la geometria circolare con diametri medi di  $140 \mu\text{m}$ , non è stato possibile procedere con il metodo TLM in analogia alle strisce. In questo caso però è stato possibile ricavare la resistenza (una per ogni spot) posizionando le sonde in modo tale da interessare una zona quanto più ampia e centrale di ogni struttura grafittica.

In figura 4.23 sono riportate le caratteristiche I-V degli spot alle fluenze di 5 e 7  $\text{J/cm}^2$  e al variare del numero degli impulsi.





**Figura 4.23:** Caratteristiche I-V registrate per ogni set di spot a fluensa fissata e numero di impulsi variabili:  $F = 5 \text{ J/cm}^2$  e  $N = 1, 2, 4, 8$  (a),  $F = 7 \text{ J/cm}^2$  e  $N = 1, 2, 4, 8$  (b).

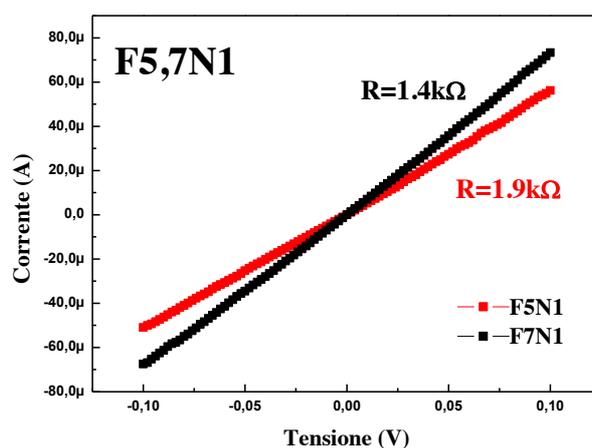
Dalla Fig. 4.23.a e 4.23.b si evince come tutti gli spot investigati presentano un andamento lineare delle caratteristiche I-V e dunque un comportamento ohmico. Ciò che differenzia invece i due set caratterizzati da fissata fluensa di irraggiamento e variabile numero di impulsi laser è il trend delle resistenze: mentre per Fig. 4.23.a la resistenza delle strutture a fluensa di  $5 \text{ J/cm}^2$  decresce al crescere del numero degli impulsi ( $N = 1, 2, 4, 8$ ) presentando dunque un trend ben definito, in Fig. 4.23.b la resistenza degli spot irraggiati a fissata fluensa di  $7 \text{ J/cm}^2$  non sembra seguire un trend tanto intuitivo come nel caso precedente, ma ad ogni modo presenta variazioni marcate soprattutto fra i primi casi ( $N = 1, 2, 4$ ).

Sperimentalmente dunque, non essendo stato possibile utilizzare una tecnica consolidata come quella TLM, in aggiunta all'impossibilità di stimare con discreta certezza i valori degli spessori di una parte delle strutture grafite mediante AFM, si è ritenuto opportuno fornire solo una valutazione sperimentale delle resistenze e dei relativi errori (Tab. 4.11) ricavati mediante i fit lineari delle caratteristiche I-V in Fig. 4.21, accertando dunque la natura ohmica degli spot e adempiendo in tal modo alle richieste dell'obiettivo prefissato per tali strutture.

**Tabella 4.11:** Valori sperimentali della resistenza degli spot grafitici e rispettivi errore ricavata mediante fit lineare delle curve I-V.

Spot	R( $\Omega$ )	$\sigma_R$ ( $\Omega$ )
F5N1	1876	4
F5N2	1109,2	0,5
F5N4	840,4	0,4
F5N8	781,3	0,2
F7N1	1419	2
F7N2	621,1	0,2
F7N4	5308	8
F7N8	34710	12

Infine, si visualizzano in figura 4.24 le caratteristiche I-V degli spot alle fluenze di 5 e 7 J/cm<sup>2</sup> e numero di impulsi pari ad 1.



**Figura 4.24:** Caratteristiche I-V registrate per spot a fluenza  $F = 5 \text{ J/cm}^2$  e  $F = 7 \text{ J/cm}^2$  e numero di impulsi pari ad 1.

Dalla Fig. 4.24 si evince come lo spot realizzato a fluenza pari a  $7 \text{ J/cm}^2$  sia più conduttivo rispetto a quello realizzato a  $5 \text{ J/cm}^2$ , con i rispettivi valori di resistenza pari a  $1.4 \text{ K}\Omega$  e  $1.9 \text{ K}\Omega$ . Questo risultato è in perfetto accordo da quanto atteso dalle precedenti indagini AFM, dove lo spot a fluenza maggiore risulta possedere uno strato di grafite superiore rispetto a quello a fluenza minore, rispettivamente  $\overline{h_{tot}} = (210 \pm 16) \text{ nm}$  e  $\overline{h_{tot}} = (181 \pm 7) \text{ nm}$ .

## Riferimenti Bibliografici

- [1] A.T. Collins, *The Physics of diamond*, IOS Press, Edited by A. Paoletti and A. Tucciarone, Oxford, UK (1997).
- [2] J. Wagner, C. Wild, P. Koidl, *Resonance effects in Raman scattering from polycrystalline diamond films*, Applied Physics Letters 59, 779, (1991).
- [3] S.A. Grot, C.V. Hatfield, G. Sh. Gildenblat, A.R. Badzian and T. Badzian, in Proceeding of the Second International conference of Electronic Materials, New Jersey, September 1990, edited by R.P.H. Chang, M. Geis, B. Meyerson and R. Ramesh (MRS, Pittsburgh, Pa.), 633-639 (1990).
- [4] V. I. Konov, *Laser in micro and nanoprocesing of diamondmaterials*, Laser Photonics Review 6, 739-766 (2012).
- [5] R. W. Bormett, S. A. Asher, R. E. Witowski, W. D. Partlow, R. Lizewski, F. Pettit, *Ultraviolet Raman spectroscopy characterizes chemical vapor deposition diamond film growth and oxidation*, Journal of Applied Physics 77, 5916-5923 (1995).
- [6] [http://www.engineeringtoolbox.com/linear-expansion-coefficients-d\\_95.html](http://www.engineeringtoolbox.com/linear-expansion-coefficients-d_95.html)
- [7] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, Z. Shen, *Raman Spectroscopy and Imaging of Graphene*, Nano Res 1, 273-291 (2008).
- [8] T. V. Kononenko, V. G. Ralchenko, I. I. Vlasov, S. V. Garnov, V. I. Konov, *Ablation of CVD diamond with nanosecond laser pulses of UV-IR range*, Diamond and Related Materials 7, 1623-1627 (1998).
- [9] X. Fang, *NMR Studies of Complex Carbon-containing Materials: Maillard Reaction Products, Soil, Nanodiamond, and Carbon Modified Titanium Dioxide*, PhD Thesis, Iowa State University (2008).
- [10] J. Y. Wong, J. D. Bronzino, *Biomaterilas*, CRC Press (2007).
- [11] G. Parrini, F. Fabbrizzi, S. Lagomarsino, L. Nunziati, S. Sciortino, A. Scorzoni, *Laser graphitization for polarization of diamond sensors*, Proceedings of Science, 10th International Conference on Large Scale Applications and Radiation Hardness of Semiconductor Detectors Firenze, Italy July 6-8, (2011).

[12] E. Alemanno, M. Martino, A.P. Caricato, M. Corrado, C. Pinto, S. Spagnolo, G. Chiodini, R. Perrino, G. Fiore, *Laser induced nano-graphite electrical contacts on synthetic polycrystalline CVD diamond for nuclear radiation detection*, *Diamond and Related Materials* 38, 32-35, (2013).

# Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono state realizzate e caratterizzate molteplici strutture grafittiche su diamanti CVD policristallini di tipo *thermal grade (dark)* mediante irraggiamento laser (sorgente ad eccimeri impulsata con miscela attiva ArF,  $\lambda=193$  nm). Tali strutture sono state realizzate al variare dei parametri sperimentali di irraggiamento (fluenza e numero di impulsi laser) al fine di studiare l'evoluzione del processo di grafittizzazione e determinare le condizioni sperimentali ottimali per la realizzazione di contatti ohmici di grafite stabili e ripetibili da utilizzare nella produzione di rivelatori al diamante per applicazione nella fisica delle alte energie. A tal fine sono state realizzate due tipologie di strutture grafittiche, spot e strisce. In particolare, gli spot hanno permesso di studiare l'evoluzione fisica del processo di induzione della fase grafittica al variare della fluenza e del numero di impulsi laser; le strisce, realizzate a diverse combinazioni di fluenza e scansioni laser, hanno lo scopo di individuare i parametri sperimentali ottimali per la realizzazione dei reali contatti ohmici di grafite su diamante, in vista delle successive applicazioni nella fisica delle alte energie.

La caratterizzazione delle strutture grafittiche è stata eseguita mediante tre tecniche di analisi: Spettroscopia micro-Raman e di Fotoluminescenza (PL), Microscopia a Forza Atomica (AFM) e Misure Elettriche. In particolare, la Spettroscopia micro-Raman e di PL hanno consentito di investigare l'evoluzione strutturale del diamante durante la sua trasformazione in grafite (grafittizzazione) mediante irraggiamento laser.

Si è osservato in particolare che per fluenze al di sopra di un certo valore di soglia, pari a 5 e 7 J/cm<sup>2</sup>, un solo impulso è necessario per indurre il processo di grafittizzazione con conseguente comparsa di una protuberanza sulla superficie del diamante irraggiato dovuta ad una differenza nei coefficienti di dilatazione termica dei due materiali (diamante e grafite). Lo spessore di tale strato è risultato pari a  $(181 \pm 7)$  nm per lo spot realizzato a fluenza di 5 J/cm<sup>2</sup>, e pari a  $(210 \pm 16)$  nm per lo spot realizzato a fluenza di 7 J/cm<sup>2</sup>, valutati mediante misure AFM prima e dopo un trattamento termico a 600 °C in aria per rimuovere la zona grafittica. In particolare tale spessore è stato calcolato sommando le stime delle altezze medie delle strutture superficiali dopo l'irraggiamento (contributi del rigonfiamento) e quelle delle altezze medie (o meglio profondità medie) dopo il trattamento termico (contributo dell'avvallamento dovuto dalla profondità che la grafittizzazione raggiunge).

Per entrambe le fluenze, all'aumentare del numero degli impulsi è risultata una competizione tra processo di grafitizzazione del diamante e ablazione della grafite stessa. Inoltre, le strutture prodotte in seguito all'irraggiamento laser, a diverse fluenze e al variare del numero degli impulsi, sono state analizzate mediante AFM prima e dopo riscaldamento termico. In tal modo è stato possibile stimare un trend della profondità di ablazione al crescere del numero di impulsi trovando risultati in accordo con quanto presente in letteratura. In ultimo, le misure sperimentali elettriche hanno permesso di accertare la natura ohmica per gli spot concludendo così lo studio sull'evoluzione fisica del processo di induzione della fase grafitica, per poi passare ad un accurato studio delle strisce di maggior interesse. Dalle indagini AFM sulle strisce, si sono innanzitutto discriminate le strutture in funzione della loro omogeneità superficiale, individuando dunque in quelle realizzate alle varie combinazioni di fluenza  $F = 5$  e  $7 \text{ J/cm}^2$  e cicli di scansioni laser  $C = 6$  e  $8$ , le strutture più adatte ad un impiego come elettrodi su diamante. Successivamente, dalle misure elettriche effettuate su di esse si è avuta la conferma sperimentale della natura ohmica di ciascuna delle strisce e si sono stimati i rispettivi valori di resistività, conferendo così alla struttura realizzata ad  $F = 7 \text{ J/cm}^2$  e  $C = 6$  le migliori proprietà di uniformità ed elettriche, con un valore di resistività pari a  $(4.0 \pm 0.8) \times 10^{-3} \text{ } \Omega\text{cm}$  e compatibile rispetto a quanto riportato in letteratura. Tale striscia è dunque risultata il candidato ideale per la realizzazione di contatti, a singolo *step* e a temperatura ambiente, sul diamante da considerare nella realizzazione di rivelatori di particelle nella fisica delle alte energie.

# Ringraziamenti

Ringrazio la Dott.ssa Anna Paola Caricato per il suo apporto come relatrice, in particolare per aver tracciato le solide basi su cui questo lavoro di ricerca si fonda (indispensabili per il miglior compimento), oltre che per la fiducia e gli insegnamenti trasmessi.

Ringrazio il Prof. Maurizio Martino per i consigli scientifici e la professionale disponibilità; il Dott. Gabriele Chiodini per i suggerimenti e le idee innovative mostratemi, nonché per avermi permesso di lavorare sui campioni di diamante oggetto dei suoi temi di ricerca. Ringrazio tutto il laboratorio L3 di Lecce, ed in particolare il Sig. Massimo Corrado per il sempre presente supporto tecnico ed umano, ed il Dott. Emanuele Alemanno per avermi affiancata in laboratorio durante la mia introduzione alla pratica di grafitizzazione del diamante, trasmettendomi le sue conoscenze con piacere e senza riserva.

Ringrazio il Prof. Sergio Fonti per l'attenzione che riserva ad ogni studente, con umiltà e sapienza. Per noi è un punto di riferimento dell'Università del Salento.

Ringrazio il Prof. Paolo Ossi per il mio viaggio di studio a Milano, dove con grande disponibilità ha collaborato al mio lavoro di tesi, ospitandomi nei suoi laboratori di ricerca, presso il Centro Studi Nucleari "Enrico Fermi" del Politecnico di Milano. Lo ringrazio in particolare per il tempo dedicatomi, la cordialità e i preziosi insegnamenti trasmessi inerenti alla Spettroscopia Raman su diamante grafitizzato.

Ringrazio infine la Dott.ssa Anna Grazia Monteduro per la professionalità ed il piacere con cui ha condotto le misure sperimentali di resistività sui miei campioni, presso il CNR NANO-NNL Istituto di Nanoscienze di Lecce.