

UNIVERSITÁ DEGLI STUDI DI PADOVA



Facoltà di Ingegneria

Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

TESI DI LAUREA

**SVILUPPO DI SENSORI PLASMONICI PER  
RILEVAMENTO DI IDROGENO**

*Relatore:* Prof. Alessandro Martucci

*Correlatore:* Dott. Marco Sturaro

*Laureando:* Simone Lamon

*Matricola:* 1041452

Anno Accademico 2013/2014



# INDICE

INTRODUZIONE .....	1
--------------------	---

## CAPITOLO 1

### I SENSORI DI GAS

<b>1.1 INTRODUZIONE .....</b>	<b>3</b>
<b>1.2 GENERALITÀ .....</b>	<b>4</b>
<b>1.3 I SENSORI DI GAS .....</b>	<b>5</b>
<b>1.4 DINAMICA DI RILEVAMENTO DI UN SENSORE DI GAS .....</b>	<b>8</b>
<b>1.5 I SENSORI OTTICI .....</b>	<b>10</b>
1.5.1 <i>Modellizzazione di un sensore ottico .....</i>	<i>10</i>
1.5.2 <i>Adsorbimento superficiale di ossigeno .....</i>	<i>11</i>
1.5.3 <i>Reazione con il gas adsorbito .....</i>	<i>13</i>
1.5.4 <i>Sensibilità .....</i>	<i>16</i>
1.5.5 <i>Selettività .....</i>	<i>17</i>
1.5.6 <i>Rilevamento dei gas H<sub>2</sub>, CO e NO<sub>x</sub> .....</i>	<i>17</i>
<b>1.6 CLASSIFICAZIONE DEI SENSORI OTTICI .....</b>	<b>19</b>
1.6.1 <i>Sensori ottici basati su variazioni di assorbanza .....</i>	<i>19</i>
1.6.2 <i>Sensori ottici basati sulla luminescenza .....</i>	<i>21</i>
1.6.3 <i>Sensori ottici basati sulla risonanza plasmonica superficiale .....</i>	<i>21</i>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>25</b>

## CAPITOLO 2

### SINTESI COLLOIDALI DI METALLI, OSSIDI METALLICI E SINTESI

### SOL-GEL

<b>2.1 INTRODUZIONE .....</b>	<b>27</b>
<b>2.2 GENERALITÀ .....</b>	<b>28</b>
<b>2.3 SINTESI DI NANOPARTICELLE METALLICHE .....</b>	<b>29</b>
2.3.1 <i>Nucleazione e accrescimento .....</i>	<i>30</i>

2.3.2 <i>Influenza dell'agente riducente</i> .....	34
2.3.3 <i>Influenza del polimero stabilizzatore</i> .....	34
2.3.4 <i>Altri fattori</i> .....	35
<b>2.4 SINTESI DI OSSIDI METALLICI</b> .....	<b>35</b>
2.4.1 <i>Sintesi mediante tecnica sol-gel</i> .....	35
2.4.2 <i>Sintesi mediante idrolisi forzata</i> .....	38
2.4.3 <i>Sintesi mediante il rilascio controllato di ioni</i> .....	38
<b>2.5 TECNICHE DI DEPOSIZIONE</b> .....	<b>39</b>
2.5.1 <i>Il Dip-coating</i> .....	39
2.4.2 <i>Lo Spin-coating</i> .....	40
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>44</b>

## CAPITOLO 3

### SENSORI OTTICI PER IDROGENO

<b>3.1 INTRODUZIONE</b> .....	<b>45</b>
<b>3.2 NANO FABBRICAZIONE DEI SUBSTRATI</b> .....	<b>46</b>
<b>3.3 PULIZIA DEI SUBSTRATI</b> .....	<b>51</b>
<b>3.4 SINTESI DI NANO PARTICELLE DI PLATINO</b> .....	<b>51</b>
<b>3.5 SINTESI DI NANO PARTICELLE DI TITANIA COLLOIDALE</b> .....	<b>53</b>
<b>3.6 SINTESI DI SOLUZIONE SOL-GEL A BASE DI TITANIA</b> .....	<b>54</b>
<b>3.7 SINTESI DI NANO PARTICELLE DI OSSIDO DI ZINCO COLLOIDALE</b> .....	<b>54</b>
<b>3.8 PRODUZIONE DEI CAMPIONI</b> .....	<b>55</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>57</b>

## CAPITOLO 4

### CARATTERIZZAZIONE OTTICA E MORFOLOGICA

<b>4.1 INTRODUZIONE</b> .....	<b>59</b>
<b>4.2 MISURE DI ASSORBIMENTO OTTICO</b> .....	<b>60</b>
<b>4.3 DIFFRATTOMETRIA AI RAGGI X (XRD)</b> .....	<b>65</b>

<b>4.4 ANALISI AL MICROSCOPIO ELETTRONICO .....</b>	<b>68</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>72</b>

## **CAPITOLO 5**

### **GAS SENSING**

<b>5.1 INTRODUZIONE .....</b>	<b>73</b>
<b>5.2 IL SISTEMA SPERIMENTALE .....</b>	<b>75</b>
<b>5.3 TIPOLOGIE DI MISURA .....</b>	<b>76</b>
<b>5.4 CARATTERIZZAZIONE FUNZIONALE .....</b>	<b>77</b>
5.4.1 <i>Campioni Au e Au con NPs di Pt .....</i>	77
5.4.2 <i>Campioni Au+TiO<sub>2</sub> colloidale e Au+TiO<sub>2</sub> colloidale con NPs di Pt .....</i>	82
5.4.3 <i>Campioni Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel e Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel con NPs di Pt .....</i>	89
5.4.4 <i>Campioni Au+ZnO colloidale e Au+ZnO colloidale con NPs di Pt .....</i>	96
<b>5.5 VALUTAZIONI ANALITICHE .....</b>	<b>101</b>
5.5.1 <i>Tempi di risposta e recupero .....</i>	101
5.5.2 <i>Stabilità del segnale .....</i>	103
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>104</b>

## **CAPITOLO 6**

<b>CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE .....</b>	<b>105</b>
--	------------



# INTRODUZIONE

Il problema dell'inquinamento atmosferico è attualmente uno dei più complessi che l'uomo si trovi ad affrontare. La quasi totalità dei processi tecnologici e industriali si basa, infatti, sull'utilizzo di risorse non rinnovabili, il cui impiego causa notevoli emissioni e prodotti reflui pericolosi per la salute e l'ambiente.

La comunità internazionale ha stabilito la necessità di imporre delle normative per avviare una progressiva riduzione delle emissioni inquinanti, oltre all'aumento dell'efficienza energetica. Tra queste rientra il protocollo di Kyoto del 1997 che fa seguito alla convenzione quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici e rappresenta uno dei più importanti strumenti giuridici internazionali in tal senso. Esso contiene gli impegni dei paesi industrializzati a ridurre le emissioni di elementi di inquinamento (biossido di carbonio e altri cinque gas serra, ossia metano, ossido di azoto idrofluorocarburi, perfluorocarburi ed esafluoruro di zolfo), responsabili del riscaldamento del pianeta.

Il rilevamento di gas è diventato negli ultimi anni un compito impegnativo in vari ambiti, prima di tutto nella sicurezza degli ambienti civili e di lavoro. Gas tossici come CO o composti organici volatili come la formaldeide si trovano comunemente in questi ambienti, il primo proveniente dalla combustione di carbone o gas, la seconda proveniente da arredamenti di interni perché impiegata in combinazione con altre sostanze (urea, melammina o fenolo) per resine termoindurenti utilizzate in rivestimenti, adesivi e schiume.

Altri campi di applicazione sono gli impianti chimici, i reattori, le tubazioni e i forni, dove l'atmosfera deve essere tenuta sotto controllo per rispettare i parametri processuali.

Per monitorare in modo preciso e costante la distribuzione degli agenti inquinanti nell'aria sono state predisposte diverse reti di controllo tramite sensori, ossia dispositivi che rilevano la presenza di uno o più tipologie di gas all'interno di un ambiente, in genere come parte integrante di un sistema di sicurezza. Tuttavia, le analisi richiedono spesso procedure costose e tempistiche lunghe.

La presente tesi si inserisce in un ampio progetto di ricerca in ambito sensoristico per il rilevamento di gas, tipicamente inquinanti. In particolare, lo studio riguarda i sensori plasmonici (SPR) che sfruttano la propagazione di polaritoni plasmonici di superficie (SPP) e fenomeni di concentrazione del campo elettromagnetico.

Le finalità sono molteplici e consistono nel creare di dispositivi con costi di produzione sempre più contenuti che nello stesso tempo siano sensibili e selettivi nei confronti di gas di diversa specie,

come CO, H<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e composti organici volatili (VOC, *volatile organic compounds*). È necessario, inoltre, che i tempi di risposta siano ridotti al minimo perché in caso di fuoriuscita il gas deve essere immediatamente rilevato per salvaguardare l'incolumità del personale presente.

L'impiego delle nanotecnologie ha permesso di sviluppare materiali innovativi per le applicazioni di gas sensing. Trattandosi di un processo di rilevamento essenzialmente superficiale, l'elevata superficie specifica delle nano strutture garantisce la sensibilità e la selettività dei sensori.

Il lavoro sperimentale si è sviluppato a partire da diversi campioni prodotti dall'azienda "Veneto Nanotech S.C.p.A.", il cui stato di fornitura prevedeva la deposizione su substrati di quarzo di una struttura costituita da nano dischi d'oro mediante tecniche litografiche e nano imprinting. Essi presentano il fenomeno della risonanza plasmonica nel visibile e funzionano da sonda ottica per il rilevamento di gas.

L'attività svolta è stata così suddivisa:

- Sintesi di soluzioni colloidali per la produzione di NPs di Pt e ossidi metallici (TiO<sub>2</sub> e ZnO);
- Deposizione tramite spin-coating di film sottili nano cristallini a bassa temperatura e sol-gel;
- Caratterizzazione dei campioni dal punto di vista ottico, morfologico e funzionale con prove di sensibilità al gas target (H<sub>2</sub> in concentrazione pari a 1% in volume), prima a temperatura ambiente e dopo trattamenti termici a diverse temperature.

Nel Capitolo 1 si riportano le tipologie e i meccanismi di funzionamento dei sensori di gas, mentre nel Capitolo 2 le tecniche più utilizzate per la sintesi colloidale di NPs metalliche e sintesi di NPs di ossidi metallici.

Nel Capitolo 3 è descritta la prima parte dell'attività sperimentale, in particolare la procedura di realizzazione dei campioni e i trattamenti termici effettuati su hot plate.

Nel capitolo 4 si riporta la caratterizzazione dei campioni dal punto di vista ottico e morfologico.

Nel Capitolo 5 è descritto l'apparato strumentale utilizzato per le misure di gas sensing e si analizzano i risultati della caratterizzazione funzionale dei campioni. Le prove sono state svolte a diverse temperature utilizzando lo spettrofotometro JASCO V-570.

Infine, nel Capitolo 6, si riportano le valutazioni conclusive, discutendo le possibili prospettive future.



# CAPITOLO 1

## I SENSORI DI GAS

<b>1.1 INTRODUZIONE</b> .....	<b>3</b>
<b>1.2 GENERALITÀ</b> .....	<b>4</b>
<b>1.3 I SENSORI DI GAS</b> .....	<b>5</b>
<b>1.4 DINAMICA DI RILEVAMENTO DI UN SENSORE DI GAS</b> .....	<b>8</b>
<b>1.5 I SENSORI OTTICI</b> .....	<b>10</b>
<i>1.5.1 Modellizzazione di un sensore ottico</i> .....	<i>10</i>
<i>1.5.2 Adsorbimento superficiale di ossigeno</i> .....	<i>11</i>
<i>1.5.3 Reazione con il gas adsorbito</i> .....	<i>13</i>
<i>1.5.4 Sensibilità</i> .....	<i>16</i>
<i>1.5.5 Selettività</i> .....	<i>17</i>
<i>1.5.6 Rilevamento dei gas H<sub>2</sub>, CO e NO<sub>x</sub></i> .....	<i>17</i>
<b>1.6 CLASSIFICAZIONE DEI SENSORI OTTICI</b> .....	<b>19</b>
<i>1.6.1 Sensori ottici basati su variazioni di assorbanza</i> .....	<i>19</i>
<i>1.6.2 Sensori ottici basati sulla luminescenza</i> .....	<i>21</i>
<i>1.6.3 Sensori ottici basati sulla risonanza plasmonica superficiale</i> .....	<i>21</i>
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>25</b>

### 1.1 INTRODUZIONE

I sensori di gas come tipica applicazione in sistemi intelligenti di controllo hanno recentemente ricevuto una crescente attenzione sia nel mondo industriale sia accademico.

La tecnologia è impiegata in diversi settori tra cui l'industria di estrazione (ad esempio, rilevamento di metano nelle miniere), automobilistica (rilevamento di gas inquinanti da veicoli), in applicazioni mediche (nasi elettronici che simulando l'olfatto umano), nella supervisione della qualità dell'aria e per il monitoraggio delle emissioni di gas serra.

Negli ultimi cinquant'anni, diversi studi hanno portato allo sviluppo di numerosi metodi per il rilevamento di gas.

Si riportano di seguito una descrizione degli aspetti tecnici del funzionamento di un sensore e una classificazione delle principali tecnologie impiegate.

## 1.2 GENERALITÀ

Storicamente, l'impiego di dispositivi che traducono le grandezze fisiche in visualizzazioni di più semplice leggibilità riguarda prettamente la ricerca scientifica. Tuttavia, con lo sviluppo dell'elettronica, i sensori hanno invaso ogni campo tecnologico.

Il sensore è un trasduttore [1] che si trova in diretta interazione con il sistema misurato e, in ambito metrologico, ci si riferisce solamente all'elemento che compie la trasformazione della grandezza d'ingresso in un segnale di altra natura.

I dispositivi in commercio spesso integrano al loro interno anche alimentatori stabilizzati, amplificatori di segnale, dispositivi di comunicazione remota, ecc.

Secondo il tipo e l'utilizzo, i sensori possono dare una lettura direttamente nell'unità ingegneristica d'interesse (ad esempio, i termometri a mercurio), essere collegati a uno strumento indicatore chiamato comunemente "display" che legge il segnale e ne fornisce una comoda visualizzazione, oppure essere collegati a uno strumento registratore che memorizza il segnale per una successiva elaborazione. Il più delle volte, quest'ultimo opera una conversione analogico-digitale che traduce il segnale in dati memorizzabili dallo strumento stesso o da un computer collegato in remoto.

I sensori possono essere classificati in base al loro principio di funzionamento oppure al tipo di segnale in uscita, ma più comunemente sono classificati in base al tipo di grandezza fisica che misurano. Alcune categorie sono:

- Sensori di luce: fotocellule, fotodiodi, fototransistor, tubi fotoelettrici, CCD, CMOS, radiometri di Nichols, fotomoltiplicatori;
- Sensori di suono: microfoni, idrofoni, altoparlanti;
- Sensori di accelerazione: accelerometri, sensori sismici;
- Sensori di temperatura: termometri, termocoppie, resistori sensibili alla temperatura, termistori, termometri bimetallici e termostati;
- Sensori di calore: bolometri, calorimetri;
- Sensori elettrici: ohmmetri, multimetri, galvanometri, amperometri;
- Sensori di pressione: barometri, barografi, misuratori di pressione, altimetri, variometri;
- Sensori di gas e flusso;

- Sensori di movimento: radar, velocimetri, tachimetri, odometri, sensori PIR;
- Sensori chimici: biosensori che si basano su organismi o parti di organismi viventi (molti tipi di microorganismi, tessuti, ormoni, anticorpi, enzimi).

Per valutare le prestazioni dei dispositivi, bisogna tenere in considerazione alcuni indicatori, riassunti da Stetter e Penrose [2]:

- La sensibilità: il valore minimo di concentrazione della specie target che può essere rilevata;
- La selettività: la capacità di identificare uno specifico analita tra una miscela;
- Il tempo di risposta: il periodo che intercorre dal momento in cui la concentrazione della specie raggiunge un valore specifico e quando il sensore genera un segnale di allarme;
- Il consumo energetico;
- La reversibilità: se avvenuto il rilevamento, il materiale di cui il sensore è costituito può tornare al suo stato originale;
- La capacità di adsorbimento;
- Il costo di fabbricazione;
- La stabilità nel funzionamento: il sensore deve mostrare un segnale stabile e riproducibile per un certo periodo.

Fattori come errori di progettazione, modifiche della struttura, cambiamento di fase (ad esempio, per la segregazione di additivi), avvelenamento innescato da reazioni chimiche e variazione dell'ambiente di lavoro possono inficiare le prestazioni del sensore.

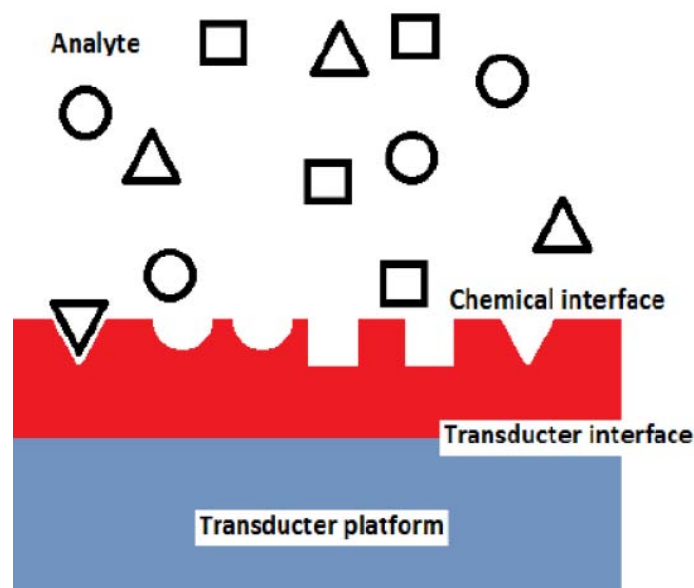
Per evitare queste problematiche, è necessario utilizzare materiali che presentano buona stabilità chimica e termica, ottimizzando la composizione e la microstruttura dei materiali impiegati.

### **1.3 I SENSORI DI GAS**

Le emissioni industriali e civili comportano un costante rilascio in atmosfera di gas inquinanti, quali  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ , HCl,  $\text{CO}_2$ , composti organici volatili e fluorocarbonio. Spesso tali gas sono difficili da percepire direttamente, per questo motivo è importante l'utilizzo di sensori negli ambienti di lavoro dove avvengono processi di combustione e all'interno di edifici o veicoli in cui vi sia comunque la possibilità di sviluppo di gas.

In generale, un sensore di gas è costituito da due parti, come riportato in figura 1.1: un primo strato chimicamente selettivo con funzione di recettore, che presenta una proprietà fisica che varia

all'interazione con l'analita (ad esempio, conducibilità elettrica o assorbimento ottico) e un trasduttore che trasforma tale variazione in segnale elettrico [3].



**Fig. 1.1:** rappresentazione della struttura di un sensore per gas.

I primi dispositivi realizzati erano di tipo resistivo, cioè registravano una variazione di conducibilità elettrica qualora l'analita entrasse in contatto con la superficie del sensore. Di questa categoria, sono tuttora molto utilizzati i sensori a base di ossidi di metalli (per esempio ZnO e SnO<sub>2</sub>).

In seguito, l'attenzione si è concentrata su sistemi binari con metalli nobili (oro e platino) e ossidi non stechiometrici.

Il problema principale dei dispositivi elettrici è l'intrinseca mancanza di selettività. Infatti, tutti i gas con comportamento chimico-fisico analogo producono una variazione elettrica simile (aumento o diminuzione della resistenza). Per superare questa limitazione, molti sensori elettrici con differenti materiali sensibili sono stati combinati in serie per consentire il rilevamento simultaneo di più gas. Lo sviluppo tecnologico attuale non riguarda solo la composizione chimica, ma comprende anche l'aspetto dimensionale poiché si cerca di miniaturizzare il più possibile il sistema: nel tempo, si è passati da bulk massivi a film spessi (dell'ordine di qualche  $\mu\text{m}$ ) fino ai film sottili.

Le nanotecnologie propongono una vasta gamma di soluzioni, con il vantaggio di offrire un'estesa superficie attiva.

È ora disponibile una grande varietà di sensori basati su principi di rilevamento chimico-fisici differenti. Le tipologie più impiegate sono:

- **Sensori Piezoelettrici:** sfruttano il principio che applicando un potenziale elettrico a un cristallo piezoelettrico, si genera un'onda acustica. Questo cristallo, solitamente di quarzo, è rivestito di un film sensibile al gas da rivelare.

L'assorbimento superficiale del gas comporta un aumento della massa che porta ad avere una diminuzione della frequenza di risonanza e questa variazione è rilevabile con un'apposita strumentazione;

- **Polimeri conduttori:** alcuni polimeri sono in grado di condurre l'elettricità e l'adsorbimento di gas può causare una variazione della resistività. Sono però sistemi molto sensibili all'effetto di umidità e temperatura;
- **Sensori calorimetrici:** sono composti da due termometri, di cui uno rivestito di un catalizzatore sul quale avviene la reazione di ossidazione del gas combustibile. La differenza di temperatura rilevata tra i due termometri è proporzionale al calore prodotto e di conseguenza alla quantità di gas presente;
- **Sensori elettrochimici:** sono dispositivi che consentono di misurare la conduttività, le differenze di potenziale e/o amperometriche. Lo strumento completo è composto di due elettrodi e l'elettrolita, il quale è solitamente allo stato solido (preferibile per la sua resistenza ad alte temperature) o liquido.

I sensori amperometrici consentono di determinare la concentrazione dell'analita ricorrendo alla legge di Faraday e alla legge del trasporto di massa, quelli potenziometrici sfruttano la legge di Nernst all'equilibrio;

- **Sensori ottici:** si basano sulla variazione di proprietà ottiche come assorbimento o emissione e consentono di ampliare la gamma dei parametri operativi considerati rispetto ai sensori elettrici, come ad esempio intensità, frequenza, polarizzazione e fase della luce riflessa/trasmessa.

I primi sviluppati sono stati quelli con le fibre ottiche per sensori intrinseci, se il film è rivestito lungo la lunghezza della fibra, oppure estrinseci, se la superficie attiva è posta sull'estremità della fibra.

Si possono fare misure dirette (variazione di assorbimento o trasmissione) o indirette (variazione delle proprietà ottiche).

I sensori ottici presentano dimensioni relativamente piccole, sono economici e insensibili alle interferenze elettroniche. Inoltre, permettono di monitorare la concentrazione di un determinato gas all'interno di una miscela complessa in maniera precisa e selettiva. Da migliorare tuttavia alcuni aspetti, come la riproducibilità e la stabilità nel tempo.

## 1.4 DINAMICA DI RILEVAMENTO DI UN SENSORE DI GAS

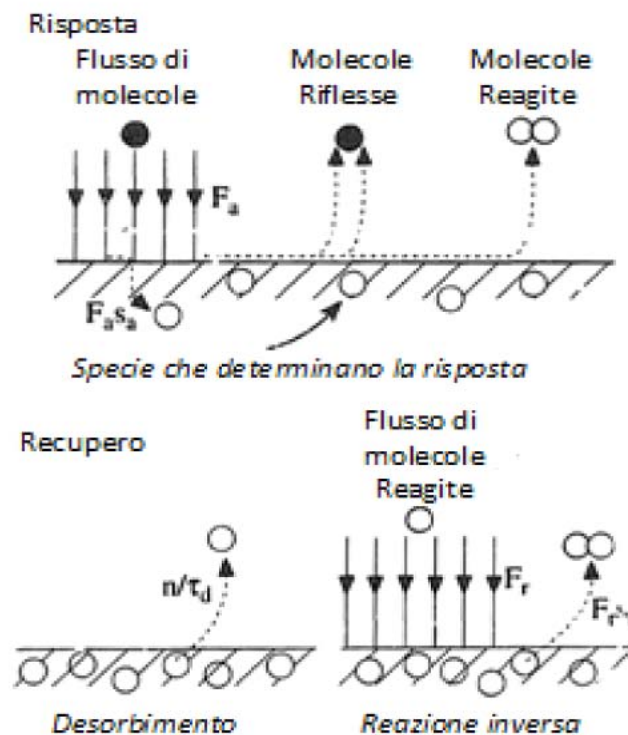
Il funzionamento di un sensore di gas avviene mediante due fasi principali:

- La risposta (nel passaggio da aria a gas target);
- Il recupero (nel passaggio inverso).

Dal punto di vista fisico, si osservano tre stadi:

- Adsorbimento delle molecole del gas target sul substrato;
- Reazione sulla superficie del materiale attivo;
- Deadsorbimento del gas e degli eventuali prodotti di reazione.

Un modello del fenomeno è stato proposto da Lundstrom [4]. La risposta e il recupero possono essere schematizzati come in figura 1.2:



**Fig. 1.2:** Dinamica di rilevamento di un sensore: sopra, la risposta nel passaggio da aria a gas target; sotto, il recupero nel passaggio inverso.

Per valutare correttamente il fenomeno e fornire una descrizione matematica, è necessario che sia verificata l'ipotesi che la risposta del detector non può essere più rapida dei fenomeni che consentono l'individuazione della specie. Tali fenomeni sono adsorbimento, deadsorbimento e reazioni all'interfaccia e sono descritti secondo cinetiche di primo ordine.

La dinamica di risposta nel passaggio aria-gas target è esprimibile come:

$$\theta' = \frac{\tau_r}{\tau_f + \tau_r} \left\{ 1 + \exp \left[ \left( \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_f} \right) t \right] \right\} \quad (1.1)$$

Dove  $\theta'$  è il rapporto di occupazione dei siti attivi per la reazione di rilevamento e  $\tau_f$  e  $\tau_r$  sono le costanti temporali che caratterizzano i processi di adsorbimento e deadsorbimento. Le dinamiche di recupero nel passaggio gas target-aria sono invece descritte da:

$$\theta'' = \frac{\tau_r}{\tau_f + \tau_r} \left\{ \exp \left[ -\frac{t}{\tau_r} \right] \right\} \quad (1.2)$$

Derivando le equazioni precedenti per  $t = 0$ , si ottengono i tassi iniziali di variazione del segnale del sensore:

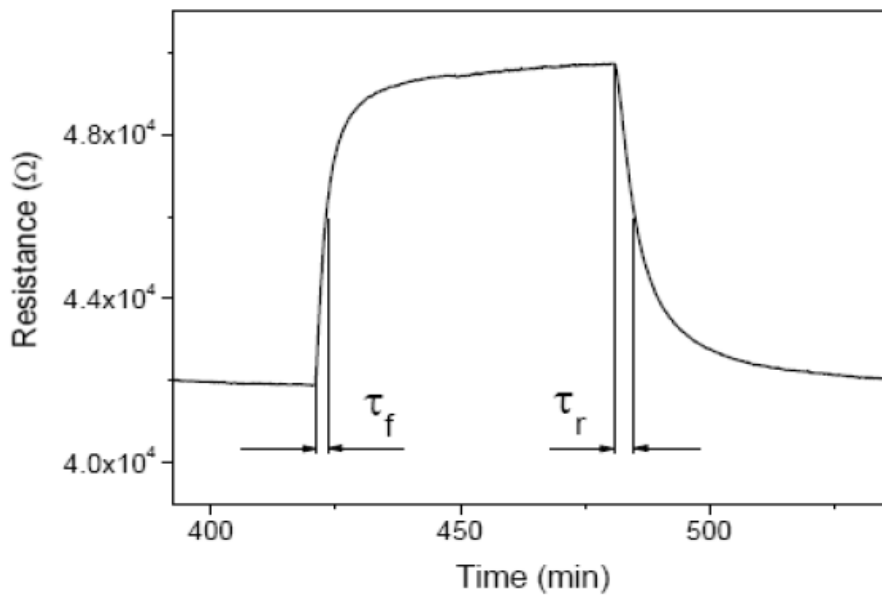
$$\left( \frac{d\theta'}{dt} \right)_0 = \frac{1}{\tau} \quad (1.3)$$

e

$$\left( \frac{d\theta''}{dt} \right)_0 = \frac{1}{\tau_f + \tau_r} \quad (1.4)$$

Per i processi di primo ordine, la risposta è più veloce del recupero. In termini di sensibilità del sensore, una risposta rapida richiede  $\tau_r$  sostanzialmente più grande di  $\tau_f$ , il che implica che elevate sensibilità comportano riprese più lente.

Un esempio della cinetica di risposta e recupero è mostrato in figura 1.3:



**Fig. 1.3:** Risposta e recupero nel passaggio ad aria a gas target per un generico sensore ottico.

La descrizione dettagliata del meccanismo di rilevamento di un sensore di gas prevede prove specifiche per caratterizzare i processi di diffusione e le reazioni di catalisi, misure di spettrometria di massa, ecc.

In letteratura non è presente una trattazione univoca: la modellizzazione del fenomeno è difficoltosa poiché ogni materiale presenta una diversa struttura e meccanismi di reazione con i vari gas.

## **1.5 I SENSORI OTTICI**

Le prime applicazioni dei sensori ottici riguardavano l'identificazione di gas esplosivi ( $H_2$ ,  $CH_4$ , etc.) negli impianti energetici e, in seguito all'introduzione delle fibre ottiche, trovarono impiego nello sviluppo di dispositivi in remoto. Inoltre, il rilevamento multi-gas poteva essere eseguito per misurazioni di intensità, lunghezza d'onda, fase e polarizzazione del segnale luminoso in uscita.

### ***1.5.1 Modellizzazione di un sensore ottico***

Nei sensori ottici, l'elemento attivo è composto di un supporto detto "substrato" su cui è depositato un indicatore. I substrati più usati sono quarzo, silicio e polimeri. Tuttavia, quest'ultima tipologia è stata progressivamente abbandonata per problematiche legate all'instabilità termica, all'interazione tra reticolo di base e droganti e per la possibile presenza di iniziatori di catena, solventi, monomeri e altre impurità che possono disturbare il segnale e reagire con l'ambiente esterno [5-6].

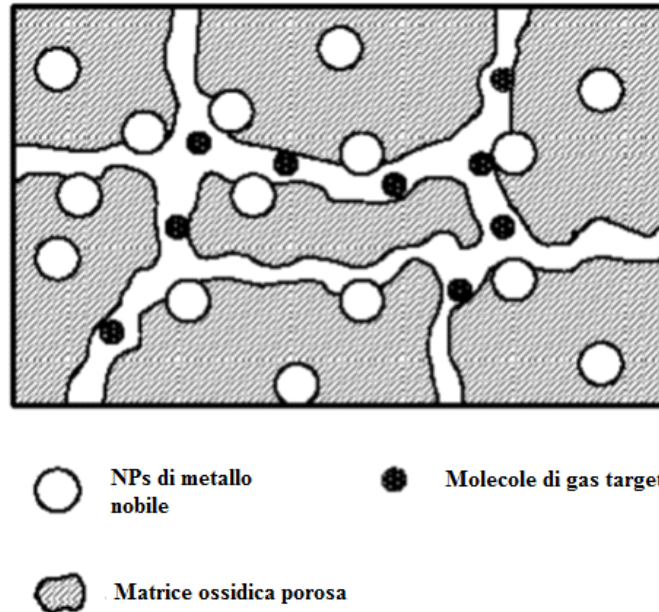
I substrati di vetro sono molto più stabili dal punto di vista termico e chimico e sono otticamente trasparenti nel campo del visibile e del vicino-IR. Inoltre, si prestano molto agevolmente a una modulazione di proprietà quali rugosità superficiale e porosità.

Sul substrato sono generalmente depositate le NPs di ossido di un metallo di transizione e un metallo nobile, che formano un film poroso secondo la schematizzazione riportata in figura 1.4.

L'elevata superficie specifica garantisce un'amplificazione del segnale nel rilevamento del gas.

Per ottimizzare il processo di rilevamento, si richiede inoltre una buona dispersione degli elementi funzionali.





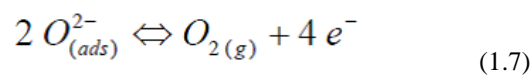
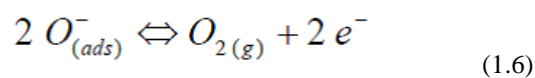
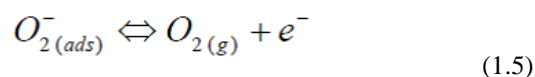
**Fig. 1.4:** struttura interna di un film sottile depositato su un generico substrato.

Altro aspetto importante da considerare è lo spessore del film. Infatti, se spessori maggiori consentono di aumentare gli elementi sensibili, d'altra parte richiedono un tempo maggiore per la penetrazione del gas all'interno. È necessario, quindi, trovare il giusto compromesso per avere un dispositivo sensibile e nello stesso tempo versatile e prestante.

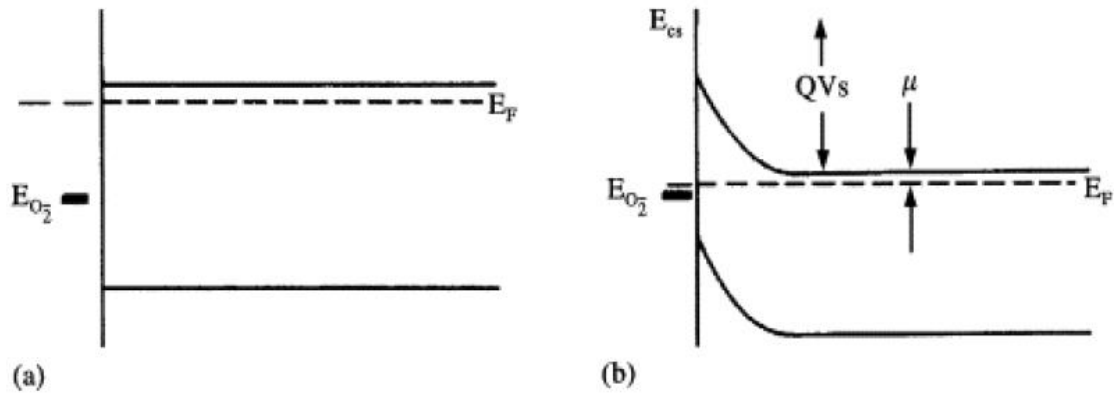
### 1.5.2 Adsorbimento superficiale di ossigeno

L'adsorbimento superficiale di ossigeno avviene ogni volta che il sensore è esposto all'atmosfera. La trattazione seguente fornisce una modellizzazione del fenomeno elettrico, il quale influisce anche sul comportamento ottico del materiale. Tale fenomeno induce movimenti di elettroni dovuti a trasferimento di carica e ciò determina la variazione delle proprietà ottiche, come assorbimento o polarizzazione della luce.

Sulla superficie del film di ossido avvengono le reazioni chimiche sotto riportate:

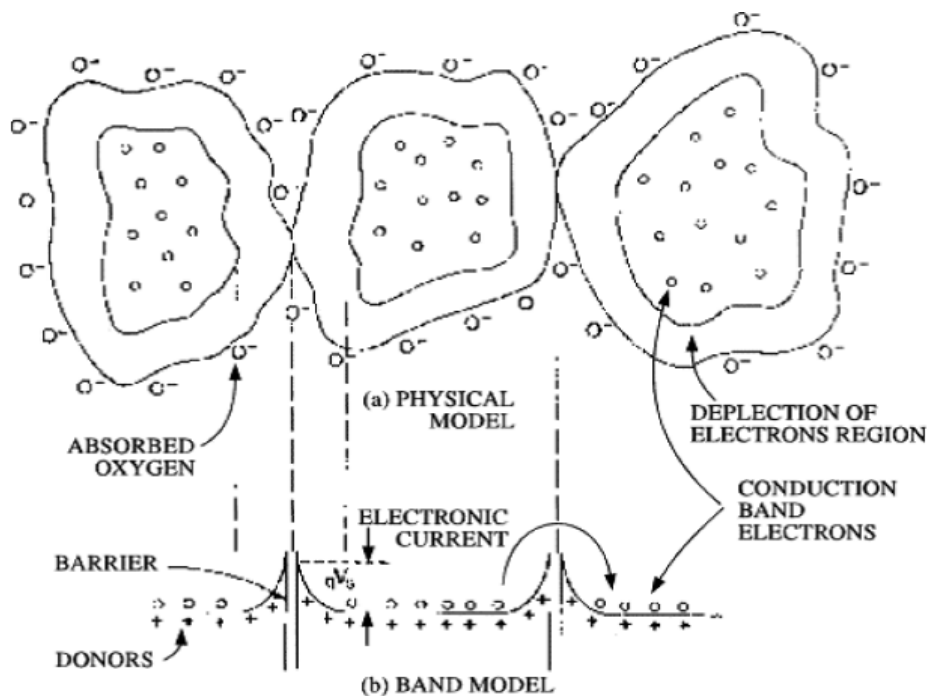


Si ha quindi un acquisto di elettroni da parte dell'ossigeno dalla banda di conduzione. Si forma una carica superficiale che ne induce una opposta nel bulk con la relativa formazione di un campo elettrico. Si deve perciò considerare un contributo elettrostatico all'energia che provoca la deflessione delle bande [7], come riportato in figura 1.5:



**Fig. 1.5:** Piegamento delle bande energetiche causate dall'adsorbimento di ossigeno sulla superficie del film di ossido.

Superato un determinato valore di soglia di adsorbimento di ossigeno, il livello energetico dello strato superficiale è pari al livello di Fermi. Si forma quindi uno strato chiamato “depletion layer”. Questo layer, riportato in figura 1.6, induce una barriera energetica (eV<sub>s</sub>) tra le particelle detta “barriera di Schottky”:



**Fig. 1.6:** (a) struttura policristallina della superficie del sensore; (b) modello delle bande corrispondente alla struttura sopra riportata.

Questa è in grado di variare la conduttanza  $G$  in funzione del tipo di semiconduttore, secondo la relazione:

$$G = G_0 \cdot \exp\left[-\frac{eV_s}{k_b T}\right] \quad (1.8)$$

Dove  $G_0$  è la conduttanza massiva,  $V_s$  è il potenziale superficiale e  $k_b$  è la costante di Boltzmann. Si ricordi la distinzione tra i semiconduttori di tipo n e p. Nei primi, come ad esempio SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e ZnO, la molecola di ossigeno cattura alcuni elettroni dell'ossido variando il numero di portatori di carica nella banda di conduzione e sviluppando delle barriere di potenziale con aumento della resistenza del materiale. Nei secondi, un caso è NiO, dove si ha il fenomeno della conduzione per la presenza di lacune, avviene un aumento di conduttanza.

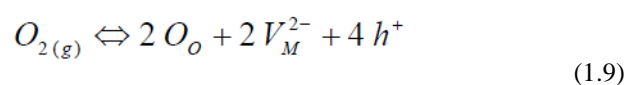
### ***1.5.3 Reazione con il gas adsorbito***

Si consideri un semiconduttore di tipo n, dove gli ioni sono caricati negativamente grazie agli elettroni ricevuti dal bulk.

La resistenza del dispositivo è alta e se nell'ambiente da analizzare è introdotto un gas riducente come CO o H<sub>2</sub>, questo è adsorbito e reagisce causando un abbassamento delle barriere di potenziale presenti. Si ottengono CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O come prodotti di reazione e consumo di ossigeno sulla superficie dell'elemento sensibile.

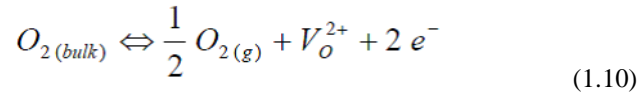
Durante l'ossidazione del gas si ha una diminuzione della densità di carica dell'ossido che si riflette in una diminuzione dell'assorbimento del film, oltre che a un aumento della conduttanza del sistema dovuta agli elettroni disponibili per la conduzione.

Si instaura un equilibrio dinamico tra la velocità di deadsorbimento di ossigeno per la reazione con il gas riducente e la velocità di adsorbimento dell'ossigeno dell'aria. Questo equilibrio ne genera un altro tra gas riducente entrante e prodotto ossidato uscente. Tutto ciò riduce la concentrazione di ossigeno alla superficie del sensore. Nello specifico, avviene che:



Dove con  $h^+$  si intende una lacuna elettronica e  $O_O$  un atomo di ossigeno nella sua posizione reticolare, secondo la notazione di Kröger-Vink.

Esiste un secondo meccanismo di reazione che prevede il chemio-adsorbimento dell'O<sub>2</sub> che si attiva spontaneamente a più alte temperature (oltre i 400°C) che potrebbe causare vacanze positive di ossigeno secondo la seguente reazione:

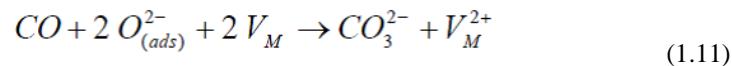


Esso vede coinvolti gli atomi di ossigeno appartenenti al reticolo cristallino dell'ossido e non quelli dell'ossigeno gassoso.

Questi due processi sono opposti dal punto di vista termodinamico: la reazione di assorbimento dell'ossigeno è favorita a basse temperature, mentre il rilascio di ossigeno avviene ad alte temperature, secondo quanto previsto dalla legge di Gibbs.

Nella seconda fase del processo, le molecole del gas riducente reagiscono con gli anioni ossigeno adsorbiti sulla superficie del materiale e si ossidano, causando uno sbilanciamento della densità di carica del sistema. Questo fenomeno è rilevabile perché avviene una variazione delle proprietà elettriche e ottiche del sensore.

Si vengono a formare delle specie intermedie, come riportato dalla reazione esempio in cui si considera il monossido di carbonio come gas riducente:



La variazione di trasmittanza del film sottile è dovuta alla diminuzione delle cariche positive associate alle vacanze nell'ossido per l'ossidazione catalitica del CO. Di fatto, questo porterebbe alla creazione di difetti reticolari di punto che inciderebbero negativamente sulla sensibilità del dispositivo, poiché si tratta di una variazione non provocata dall'effettiva presenza di gas.

Queste considerazioni dimostrano come sia importante la temperatura d'impiego del sensore sulle sue prestazioni. È fondamentale, in fase di progettazione, determinare le condizioni di utilizzo del dispositivo e compiere le necessarie analisi per un rilevamento ottimale.

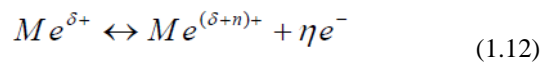
L'eq.1.11 mostra la formazione di CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> sulla superficie di reazione. In realtà, la forma è esemplificativa perché la struttura più corretta è (CO·O)<sup>δ+</sup> sugli ossidi semiconduttori di tipo n, mentre (CO·O<sub>2</sub>)<sup>δ-</sup> in quelli di tipo p.

In seguito alla formazione di questi complessi di transizione, è rilasciata la molecola di CO<sub>2</sub> che abbandona la superficie dell'ossido.

Gli ossidi metallici hanno una struttura policristallina e la resistenza elettrica è dovuta alla barriera energetica presente a bordo grano che ostacola il libero cammino degli elettroni. Inoltre, atmosfere ricche di ossigeno possono costituire ostacoli ulteriori per gli elettroni.

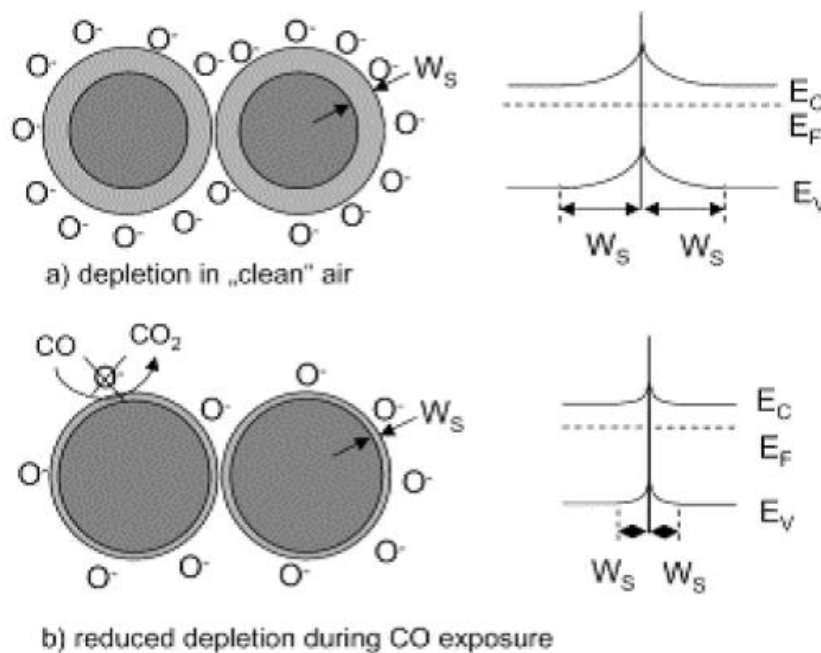
Le cariche in eccesso presenti sulla superficie fanno sì che il livello della barriera di potenziale sia modificato per l'interazione con il gas. Una variazione della densità di ioni negativi di ossigeno causa una variazione nella conduttività dei film sottili.

Un meccanismo diverso è quello rappresentato dalle strutture monocristalline (si considerino solo semiconduttori di tipo p), dove la conduttività elettrica è correlata al movimento delle lacune, la cui reazione di ossidoriduzione è:



La densità di portatori di carica liberi è regolata dall'effetto ossidante o riducente del gas adsorbito sulla superficie del sensore. L'adsorbimento di ossigeno, invece, provoca una diminuzione degli elettroni nella banda di valenza per la formazione di specie ioniche quali  $O^-$  e  $O^{2-}$  che consentono di aumentare la conduttività elettrica.

Nel caso in cui ci sia un gas riducente adsorbito sulla superficie, per esempio CO, gli elettroni compiono il movimento inverso e tornano in conduzione. Per i semiconduttori di tipo p avviene, quindi, un calo della conduttività; per i semiconduttori n vale il processo opposto [8].



**Fig. 1.7:** modello di conduzioni in aria (a) e dopo esposizione a CO (b) per semiconduttori n (considerando la lunghezza di Debye molto minore della dimensione del grano). EV: livello energetico della banda di valenza, EC: quello della banda di conduzione, EF: quello di Fermi; WS: spessore layer.

### 1.5.4 Sensibilità

Per sensibilità di un sensore si intende la minima concentrazione di gas in grado di provocare un'alterazione rilevabile dal segnale in uscita. Se la concentrazione del gas fosse inferiore al livello di soglia, la variazione della proprietà sarebbe troppo piccola e si rischierebbe di confonderla con il rumore di fondo del dispositivo.

Elevate sensibilità sono essenziali per rilevare la presenza di gas nocivi in atmosfera. Per incrementare la sensibilità dei sensori è sufficiente promuovere la formazione di porosità a bordo grano o diminuire la dimensione dei grani per aumentare la superficie utile.

Per i sensori che si basano su ossidi metallici, l'aspetto fondamentale che consente di percepire la presenza di un analita è la variazione di resistenza:

$$R_S = K \cdot C_s^{-\alpha} \quad (1.13)$$

Dove  $C_s$  è la concentrazione del gas da monitorare,  $K$  è il coefficiente di sensitività,  $\alpha$  è un parametro esponenziale ancora oggetto di studio compreso tra 0 e 1, che dipende probabilmente dalla temperatura, dal tipo di gas e dalla stechiometria [9], ma anche dalla dimensione dei grani, dalla porosità e dalla morfologia [10]. Per semplicità, conviene considerare la resistività come una variabile. Dunque:

$$S_G = \frac{R_A}{R_S} \quad (1.14)$$

Dove con  $R_A$  si intende la resistenza del sensore in aria e  $R_S$  la resistenza del sensore alla presenza del gas target. Questo relazione vale per i semiconduttori di tipo n, mentre per quelli di tipo p vale l'inverso.

Per avere una maggiore sensibilità, conviene scegliere una temperatura di lavoro ottimale, sintetizzare materiali con elevatissima area superficiale e introdurre additivi che riducano la barriera di Schottky.

### 1.5.5 Selettività

Un'altra caratteristica importante per il funzionamento dei sensori è la selettività. Spesso accade che le proprietà chimico-fisiche dei sensori varino non solo in funzione della presenza o meno del gas, ma anche della natura stessa del gas.

Le molecole che hanno un comportamento chimico-fisico simile entrano in competizione nei siti che si trovano localizzati sulla superficie del semiconduttore [11].

Per ottenere elevata selettività, si deve:

- **Agire sulla temperatura di lavoro:** è possibile che la selettività cresca con l'aumentare della temperatura, purché non avvengano modifiche strutturali nel film (ad esempio, diminuzione della porosità, crescita della grana cristallina, ecc.) oppure che la variazione termica sensibilizzi il dispositivo a un gas piuttosto che a un altro;
- **Costruire “nasi elettronici”:** sono sensori multistrato che permettono di distinguere un singolo gas all'interno di una miscela. L'idea è di combinare i segnali provenienti da diversi sensori. Sono apparecchiature molto costose;
- **Incorporare più catalizzatori in uno stesso layer:** i catalizzatori (ad esempio NPs di Au o Pt) sono in grado di convertire selettivamente i gas interferenti, limitando o eliminando del tutto la loro competizione [12-13];
- **Introdurre un filtro fisico o chimico:** tra l'atmosfera e il sensore. Nel primo caso si usa una membrana porosa, nel secondo si usa una miscela gassosa che va a reagire con una determinata sostanza in modo da eliminarla.

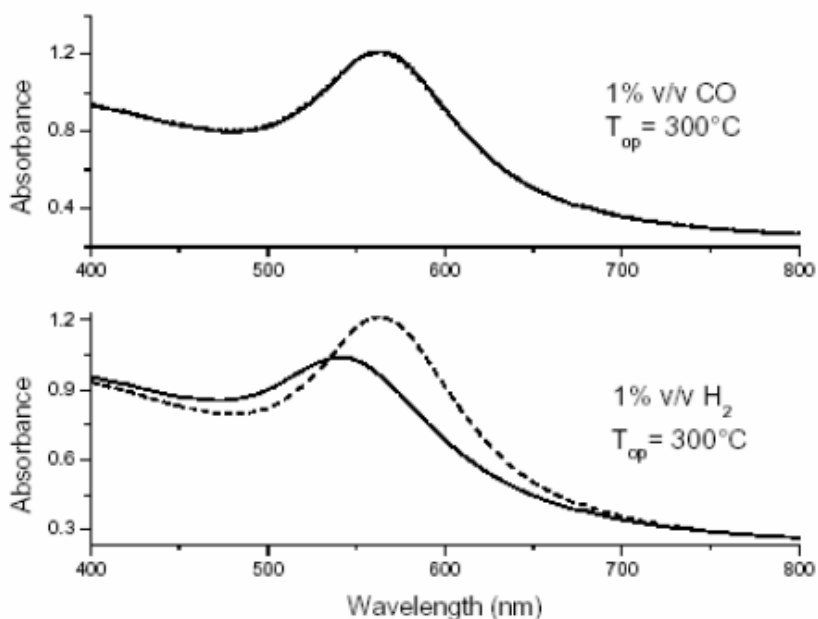
### 1.5.6 Rilevamento dei gas $H_2$ , CO e $NO_x$

Le prove funzionali sono generalmente compiute esponendo i campioni a gas come  $H_2$ , CO e  $NO_x$ . I primi due sono gas riducenti e danno come prodotti di reazione acqua e anidride carbonica, mentre l'ultimo è un gas ossidante.

In genere, CO e  $H_2$  mostrano una variazione dell'assorbimento ottico in tutta la regione dello spettro visibile, con un minimo e un massimo nella regione di risonanza plasmonica dell'oro. Questo comportamento è fondamentale per valutare la selettività e la sensibilità dei sensori sviluppati nel presente lavoro di tesi.

I campioni esposti ad atmosfera di aria e  $H_2$  presentano un massimo della variazione di assorbimento ottico per lunghezze d'onda differenti rispetto al CO, permettendo così di limitare i

problemi dovuti al *cross sensitivity*. Inoltre, è stato osservato che a differenza del CO, l'H<sub>2</sub> provoca uno shift della posizione del plasmone dell'oro, come riportato in figura 1.8:



**Fig. 1.8:** spettri di assorbimento UV-visibile misurati in aria (linea tratteggiata) e dopo l'esposizione a un'atmosfera di aria contenente CO 1% in volume e H<sub>2</sub> (linea continua) 1% in volume per un campione contenente NPs d'oro.

In uno studio compiuto da Mather [14], si è visto che il tempo di risposta dei sensori a base di TiO<sub>2</sub> è maggiore quando il sensore è esposto a H<sub>2</sub> rispetto a quando è esposto a CO. Questo fatto suggerisce l'esistenza di un meccanismo di reazione superficiale per il CO e un meccanismo di reazione *bulk-controlled* per l'H<sub>2</sub>.

Il modello proposto in precedenza riguardo l'assorbimento superficiale di ossigeno sull'elemento sensibile e l'ossidazione catalitica del gas si adatta bene al comportamento del CO, mentre per l'H<sub>2</sub> ci sono dei modelli alternativi.

Il primo modello prevede che avvenga l'adsorbimento della molecola di H<sub>2</sub> sulla superficie reattiva, la scissione nei due atomi distinti H<sup>+</sup> che penetrano agevolmente all'interno del materiale e formano complessi quali idruri metallici [15], mentre il secondo modello prevede la ionizzazione dell'atomo di idrogeno con formazione di coppie elettrone-protoni [16].

Queste ipotesi sarebbero confermate dallo spostamento della posizione della risonanza plasmonica. Infatti, essa dipende molto dalle proprietà ottiche ed elettriche del mezzo (costante dielettrica e indice di rifrazione), le quali sono influenzate dalla presenza del gas all'interno del reticolo.



## 1.6 CLASSIFICAZIONE DEI SENSORI OTTICI

I sensori ottici possono essere suddivisi secondo il principio di rilevamento in tre gruppi [17]:

- Sensori basati sull'assorbanza;
- Sensori basati sulla luminescenza;
- Sensori basati su SPR.

I sensori basati sull'assorbanza sfruttano la variazione di assorbimento ottico, trasmissione o riflessione per interazione della luce con i materiali sensibili alla presenza del gas target.

I sensori basati sulla luminescenza prevedono che le proprietà di foto-luminescenza (PL) o chemio-luminescenza (CL) del materiale di rilevamento siano monitorate e connesse alla concentrazione del gas target. La configurazione è fondamentalmente la stessa di quella utilizzata per i sensori basati sull'assorbanza, ad eccezione dei dispositivi basati sulla fotoluminescenza che richiedono la presenza di un fonte di eccitazione per attivare il materiale.

I sensori basati su SPR sfruttano la variazione della frequenza di oscillazione degli elettroni superficiali di un sottile strato metallico (di solito Ag o Au) quando il gas interagisce con il materiale sensibile.

### *1.6.1 Sensori ottici basati su variazioni di assorbanza*

La denominazione raggruppa una grande varietà di differenti dispositivi, con diverse configurazioni. I due gruppi principali funzionano secondo la modalità in trasmissione e in riflessione.

La fisica della reazione tra il gas e il materiale di rilevamento è la stessa nei due casi e presuppone una variazione delle proprietà di assorbimento causate dalle molecole del gas target. Tuttavia, il sensore è disposto dietro il campione in modalità in trasmissione o davanti al campione (a un angolo fisso) in modalità in riflessione. Più in dettaglio, nella modalità in trasmissione, la luce emessa da una sorgente (lampada, LED, ecc.) passa attraverso il materiale attivo ed è raccolta dietro al campione da un rivelatore, per esempio un fotodiodo. Quando il materiale è esposto al gas target, le variazioni delle proprietà di assorbimento sono monitorate dal rivelatore come variazioni di intensità della luce in termini di lunghezza d'onda, consentendo di stabilire una relazione tra la sensibilità del dispositivo e la lunghezza d'onda di analisi. Questo non è ovviamente possibile nel caso si utilizzino dei dispositivi conduttometrici.

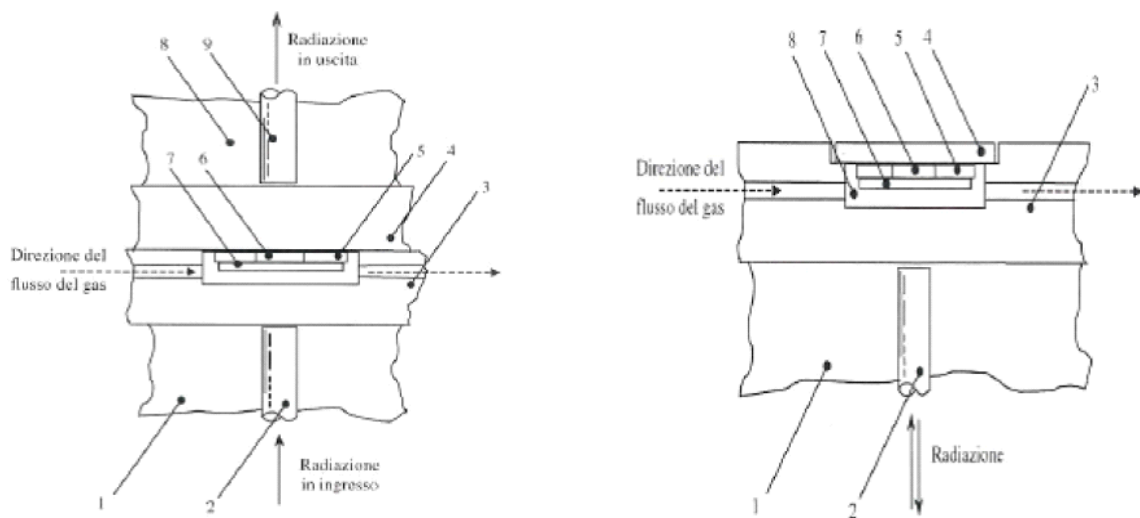
Nella modalità in riflessione, il materiale attivo è depositato su un substrato riflettente così l'onda elettromagnetica entrante passa attraverso il campione, si riflette sul substrato ed è raccolta dal rivelatore. Durante il tempo di esposizione, si monitora l'intensità di riflessione in funzione della lunghezza.

Tali semplici apparati sperimentali possono essere implementati grazie all'utilizzo delle fibre ottiche che dirigono la luce emessa dalla sorgente al materiale attivo e raccolgono la luce dopo l'interazione.

La tecnologia basata sulle fibre ottiche presenta numerosi vantaggi, come la possibilità di condurre e raccogliere la luce dalla stessa fibra e di collocare la sorgente e il rivelatore lontano dal sito di rilevamento, mentre il materiale attivo può essere convenientemente disposto in esso.

Talvolta potrebbe essere necessario operare a temperature elevate, quindi il dispositivo deve prevedere degli elementi riscaldanti in contatto con l'elemento sensibile. È prassi utilizzare delle resistenze in materiale ceramico, come per esempio carburo di silicio (SiC).

In figura 1.9 è riportata la schematizzazione della struttura dei sensori operanti in modalità trasmissione (a sinistra) e riflessione (destra).



**Fig. 1.9:** A sinistra sistema operante in modalità trasmissione: 1) supporto; 2) fibra ottica d'ingresso; 3-4) supporto trasparente alla radiazione; 5) elemento riscaldante; 6) finestra per la radiazione; 7) sensore; 8) altro supporto e 9) fibra ottica d'uscita. A destra sistema operante in modalità riflessione: 1) supporto; 2) fibra ottica; 3) supporto trasparente alla radiazione; 4) specchio riflettente; 5) elemento riscaldante; 6) finestra per la radiazione; 7) sensore; 8) camera di prova.

### ***1.6.2 Sensori ottici basati sulla luminescenza***

I sensori basati sulla luminescenza sono stati ampiamente studiati negli ultimi anni perché presentano alcuni vantaggi rispetto ad altri sensori ottici.

Innanzitutto, le misure di fluorescenza sono molto sensibili, tanto da permettere il rilevamento della molecola singola. Inoltre, il setup sperimentale è di facile preparazione, versatile e a buon mercato per certe condizioni operative [18, 19].

Ci sono fondamentalmente due tipologie di sensori basati sulla luminescenza: quelli che sfruttano la fotoluminescenza e quelli che sfruttano le proprietà di chemio-luminescenza del materiale attivo.

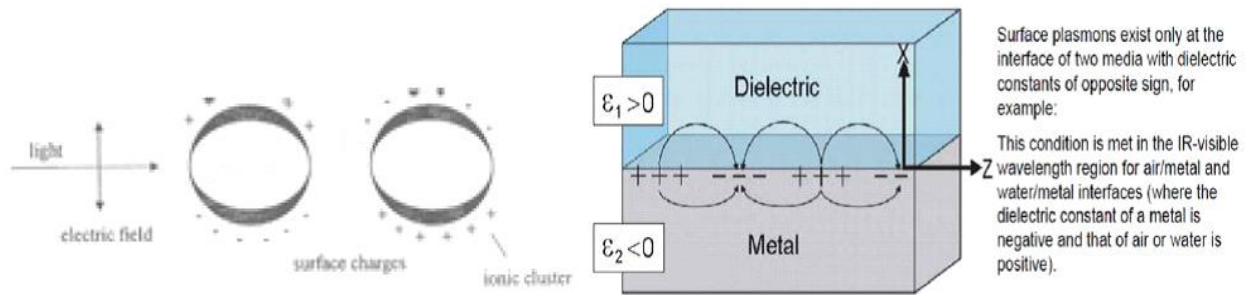
Nel caso della fotoluminescenza, una sorgente di luce è utilizzata per eccitare gli elettroni che, quando ritornano allo stato energetico più basso, emettono luce a lunghezze d'onda maggiori. Nel caso invece della chemio-luminescenza, la reazione chimica attiva direttamente l'emissione di luce. Un altro metodo di classificazione si basa sul tipo di materiale di rilevamento impiegato: può essere NPs (solitamente *quantum dots* semiconduttori), coloranti organici o complessi organici di ioni metallici transizione.

Ci sono diversi modi in cui l'analita può interagire con il materiale attivo, per esempio temprando la luminescenza dei punti quantici, spostando il picco di emissione oppure promuovendo nuove emissioni.

### ***1.6.3 Sensori ottici basati sulla risonanza plasmonica superficiale***

Il concetto di risonanza plasmonica superficiale (SPR) risiede nell'eccitazione e propagazione di plasmoni superficiali all'interfaccia tra un metallo e un dielettrico. La risonanza plasmonica superficiale è, infatti, un'oscillazione della densità di carica che può esistere all'interfaccia tra due mezzi con costanti dielettriche di segno opposto.

Una rappresentazione del fenomeno fisico è riportata in figura 1.10:



**Fig. 1.10:** A sinistra: rappresentazione di un plasmone di superficie; a destra: risonanza legata a un plasmone di superficie, la parte reale della costante dielettrica cambia segno attraverso l'interfaccia tra dielettrico e metallo.

L'onda di densità di carica è associata a un'onda elettromagnetica, i cui vettori di campo raggiungono i loro massimi all'interfaccia e decadono in entrambi i mezzi [20].

Se il metallo è in forma di film sottile con spessore di qualche decina di nm, queste onde sono presenti anche al confine tra metallo e supporto esterno. La loro ampiezza è influenzata da qualsiasi cambiamento di confine, come molecole adsorbite in superficie [21]. Poiché le oscillazioni coerenti di elettroni superficiali del metallo sono molto sensibili alle modifiche delle proprietà dielettriche dell'interfaccia (per esempio, l'indice di rifrazione), queste proprietà possono essere sfruttate per creare un sensore ad alta sensibilità.

La base teorica del fenomeno è stata proposta da Wood [22] all'inizio del XX secolo, il quale analizzò l'anomalia nella diffrazione della luce sui reticoli di diffrazione. Tuttavia, un vero progresso si deve a Ritchie [23] che dimostrò l'esistenza delle eccitazioni del plasma superficiale sulla superficie di un metallo.

L'angolo SPR dipende principalmente dalle proprietà del film metallico, dalla lunghezza d'onda della luce incidente e dall'indice di rifrazione dei mezzi su entrambi i lati del film.

La costante di propagazione  $\beta$  dell'onda di plasma superficiale che si propaga all'interfaccia tra un dielettrico semi-infinito e un metallo è data dall'espressione:

$$\beta = k \sqrt{\frac{\epsilon_m n_s^2}{\epsilon_m + n_s^2}} \quad (1.15)$$

Dove  $k$  è il numero d'onda nello spazio libero,  $\epsilon_m$  la costante dielettrica del metallo e  $n_s$  l'indice di rifrazione del dielettrico. Come si desume dall'equazione precedente, l'onda del plasmone di superficie può essere supportato dalla struttura se  $\epsilon_{1m} < -n_s^2$ .

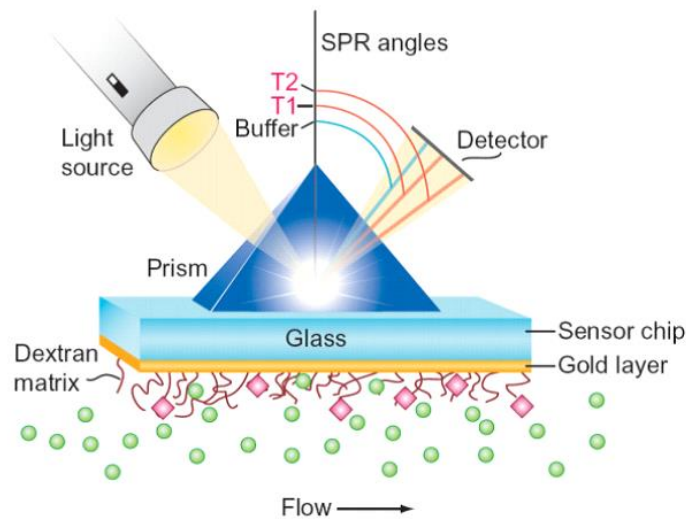
I metalli che soddisfano questo requisito sono per esempio argento, oro, rame, alluminio, sodio e indio [24]. Tra questi, oro e argento sono preferibili poiché indio è piuttosto costoso, sodio molto reattivo, rame e alluminio troppo ampi nella loro risposta SPR.

Tra tutti l'oro è il più utilizzato grazie alla sua elevata resistenza all'ossidazione.

La rappresentazione di riferimento per il dispositivo segue il modello di configurazione proposto da Kretschmann riportato in figura 1.11.

Un film metallico è messo a contatto con un prisma di vetro. L'onda incidente che attraversa il prisma subisce una riflessione totale all'interfaccia tra il prisma e lo strato metallico dando luogo a un'onda evanescente, la quale si attenua esponenzialmente in direzione perpendicolare all'interfaccia metallo-vetro.

Se il metallo è abbastanza sottile, l'onda non è completamente nulla quando raggiunge l'interfaccia metallo-aria e riesce a interagire con gli elettroni dello shell più esterno, eccitando il plasmone superficiale [25].



**Fig. 1.11:** Configurazione di Kretschmann con accoppiamento prisma: variazione dell'intensità di luce rilevata in presenza di molecole di gas target (sfere verdi) che interagiscono con i siti attivi (rosa).

Si può definire la profondità di penetrazione  $d_e$  dell'onda evanescente come:

$$d_e = \frac{\lambda_i}{2\pi\sqrt{n_i^2 \sin^2 \theta_i - n_t^2}} \quad (1.16)$$

Dove  $\lambda_i$  è la lunghezza d'onda della radiazione incidente,  $\theta_i$  è l'angolo di incidenza e  $n_i$  e  $n_t$  sono gli indici di rifrazione nei due mezzi.

Se cambia l'indice di rifrazione del materiale per la presenza del gas, anche l'intensità dell'onda evanescente varia in riflessione, intensità e polarizzazione.

La risonanza plasmonica è sfruttata in sensoristica poiché dipende molto dalle caratteristiche interfacciali e, quindi, è sensibile alla presenza di molecole adsorbite sulla superficie.

Esistono varie configurazioni per un dispositivo SPR: a prisma accoppiato, a reticolo accoppiato o a guida d'onda ottica. Inoltre, il prisma è accoppiabile con lo strato di metallo in modi diversi.

È evidente che un tale sistema può essere facilmente implementato con la tecnologia delle fibre ottiche, sfruttandone tutti i vantaggi conseguenti.

I sensori SPR sono intrinsecamente non selettivi perché ogni analita che causa una variazione delle proprietà elettriche-dielettriche all'interfaccia con lo strato metallico è capace di alterare la propagazione del plasmone di superficie. La specificità è solitamente ottenuta modificando la superficie metallica con uno strato funzionale per consentire il legame tra le molecole del legante e dell'analita.

Una caratteristica distintiva di questi sensori ottici è la possibilità di monitorare differenti parametri. Nei dispositivi SPR, l'interazione del gas target con lo strato di metallo può essere valutata osservando l'intensità della luce riflessa [26], la variazione dell'angolo di incidenza della luce [27] e la variazione della lunghezza d'onda di risonanza della luce incidente [28].

## BIBLIOGRAFIA

- [1] In base alla norma tecnica UNI4546, *Misure e misurazioni, Termini e definizioni fondamentali*;
- [2] J. R. Sterrer, W. R. Penrose, S. Yao, Sensor, Chemical Sensors, Electrochemical Sensors and ECS; *J. of the Electrochemical Society*, 150 (2), 2003, S11-S16;
- [3] P. A. Lieberzeit, F. L. Dickert, Sensor Technology and its Application in Environmental Analysis, *Anal Bioanal Chem* (2007);
- [4] I. Lundström, *Sensors and Actuators B*, pagg. 35-36, 1996;
- [5] Zusman, Rotman, Ottolenghi, Avnir, *Non-Cryst. Solids*, 122 (1990), pagg. 107-109;
- [6] G. P. Harper, *Anal. Chem.*, 47 (1975), pagg. 348-351;
- [7] G. Blaser, Ruhl, C. Diehl, M. Ulrich, D. Kohl, Nanostructured Semiconductor Gas Sensor to Overcome Sensitivity Limitation Due to Percolation Effects, *Physica A* 266 (1999), pagg. 218-223;
- [8] U. Hofer, J. Frank, M. Fleisher; High Temperature Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gas sensors and SnO-gas sensors: A comparison, *Sens. and Actuators B*, 78 (2001), pagg. 6-11;
- [9] P. Clifford, D. Tuma, Characteristic of Semiconducting Gas Sensors, *Sens. And Actuators B*, 3 (1983), pagg. 233-254;
- [10] S. W. Lee, P. P. Tsai, H. Chen, Comparison Study of SnO Thin and Thick Film Gas Sensor, *Sens. and Actuators B*, 95 (2003), pagg. 90-96;
- [11] A. Cabot, A. Vilà, J. R. Morante, Analysis of the Catalytic Activity and Electrical Characteristics of Different Modified SnO<sub>2</sub> Layers for Gas Sensors, *Sens. and Actuators B*, 84 (2002), pagg. 12-20;
- [12] M. Ando, T. Kobayashi, M. Haruta: Combined Effects of Small Gold Particles on the Optical Gas Sensing by Transition Metal Oxide Films, *Catalysis Today*, 36 (1997), pagg. 135-141;
- [13] T. Kobayashi, M. Haruta: Enhancing Effect of Gold Deposition in the Optical Detection of Reducing Gases in Air by Metal Oxide Thin Films, *Sensors and Actuators*, 13-14 (1997), pagg. 545-546;
- [14] G. C. Mather, F. M. B. Marques, J. R. Frade: Detection Mechanism of TiO<sub>2</sub>-based Ceramic H<sub>2</sub> Sensors, *Journal of European Ceramic Society*, 19 (1999), pagg. 887-891;
- [15] X. Bévenot, A. Trouillet, C. Veillas, H. Gagnaire, M. Clement: Surface plasmon resonance hydrogen sensor using an optical fibre, *Meas. Sci. Technol.*, 13 (2002), pagg. 118-124;
- [16] L. D. Birkefeld, A. M. Azad, S. A. Akbar: Carbon monoxide and hydrogen detection by anatase modification of titanium dioxide, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (1992), pagg. 2964-2968;
- [17] Tesi di dottorato: Enrico della Gaspera, Noble Metal/Metal Oxide Nanocomposite Thin Films for Optical Gas Sensors, Università di Padova, 2011;
- [18] J. P. Desvergne, A. W. Czarnik, *Fluorescent Chemosensors of Ion and Molecule Recognition*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996;
- [19] L. Prodi, F. Bolletta, M. Montalti, N. Zaccheroni, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, 205, pag. 59;
- [20] J. Homola, S. S. Yee, G. Gauglitz, *Sens. Actuators B*, 1999, 54, pagg. 3-15;
- [21] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, *Solid State Gas Sensing*, Springer, Dordrecht, 2008;
- [22] R. W. Wood, *Philosophical Magazine*, 1902, 4, 396402;
- [23] R. H. Ritchie, *Phys. Rev.*, 1957, 106, pagg. 874-881;
- [24] M. A. Ordal, L. L. Long, R. J. Bell, S. E. Bell, R. R. Bell, R. W. Alexander, J. Ward,

- C. A. Ward, *Appl. Opt.*, 1983, *11*, pagg. 1099–1119;
- [25] K. Nagata, H. Handa: *Rela-Time Analysis of Biomolecular Interactions*, (2000);
- [26] C. Nylander, B. Liedberg, T. Lind, *Sens. Actuators*, 1982, *3*, 7988;
- [27] K. Matsubara, S. Kawata, S. Minami, *Appl. Optics*, 1988, *27*, pagg. 1160-1163;
- [28] L. M. Zhang, D. Uttamchandani, *Electron. Lett.*, 1988, *23*, pagg. 1469-1470.



# CAPITOLO 2

## SINTESI COLLOIDALI DI METALLI, OSSIDI METALLICI E SINTESI SOL-GEL

<b>2.1 INTRODUZIONE</b> .....	<b>27</b>
<b>2.2 GENERALITÀ</b> .....	<b>28</b>
<b>2.3 SINTESI DI NANOPARTICELLE METALLICHE</b> .....	<b>29</b>
2.3.1 <i>Nucleazione e accrescimento</i> .....	30
2.3.2 <i>Influenza dell'agente riducente</i> .....	34
2.3.3 <i>Influenza del polimero stabilizzatore</i> .....	34
2.3.4 <i>Altri fattori</i> .....	35
<b>2.4 SINTESI DI OSSIDI METALLICI</b> .....	<b>35</b>
2.4.1 <i>Sintesi mediante tecnica sol-gel</i> .....	35
2.4.2 <i>Sintesi mediante idrolisi forzata</i> .....	38
2.4.3 <i>Sintesi mediante il rilascio controllato di ioni</i> .....	38
<b>2.5 TECNICHE DI DEPOSIZIONE</b> .....	<b>39</b>
2.5.1 <i>Il Dip-coating</i> .....	39
2.4.2 <i>Lo Spin-coating</i> .....	40
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>44</b>

### 2.1 INTRODUZIONE

Una grande attenzione scientifica, tecnologica e commerciale è rivolta ai sistemi nano strutturati per l'esigenza di avere nuovi materiali funzionali.

Le nano particelle rappresentano il caso di maggiore interesse e più largamente studiato per la facilità di sintesi, il controllo a livello atomico dei processi di nucleazione e crescita e le proprietà ottiche ed elettriche che esibiscono.

L'obiettivo delle tecniche attuali è massimizzare la superficie specifica del materiale sensibile perché il rilevamento si basa sull'interazione superficiale con il gas target. Inoltre, è importante garantire una porosità interconnessa dei film per permettere l'entrata e l'uscita delle molecole di gas nella matrice.

Nei prossimi paragrafi sono descritte alcune delle tecniche più comuni per la sintesi colloidale di metalli, ossidi metallici e sintesi sol-gel. Infine, si riportano i principali metodi di deposizione dei film sottili.

## 2.2 GENERALITÀ

Le tecniche per la sintesi di nano particelle si suddividono in approcci “*top-down*” e “*bottom-up*”. Alla tipologia “*top-down*” appartengono i metodi che da un materiale massivo portano a ottenere strutture di dimensioni nanometriche o micrometriche mediante processi di tipo meccanico o termomeccanico come macinazione, usura per attrito e tempra ripetuta.

Il prodotto finale possiede granulometria diversificata (decine o centinaia di nm) con distribuzione dimensionale ampia e possibile presenza di impurità e difetti. Queste NPs sono usate nella produzione di compositi con temperature di sinterizzazione relativamente basse.

Per applicazioni più specifiche, servono maggiore accuratezza dimensione e controllo di forma. Per questo si ricorre agli approcci “*bottom-up*”, cioè quelli per via chimica.

Le NPs possono essere sintetizzate mediante nucleazione omogenea da liquido o vapore o per nucleazione eterogenea su substrato e crescita in uno spazio limitato.

Le diverse sintesi sono classificabili a seconda che percorrano la via dell'equilibrio termodinamico oppure la via cinetica.

L'approccio termodinamico prevede i seguenti passaggi:

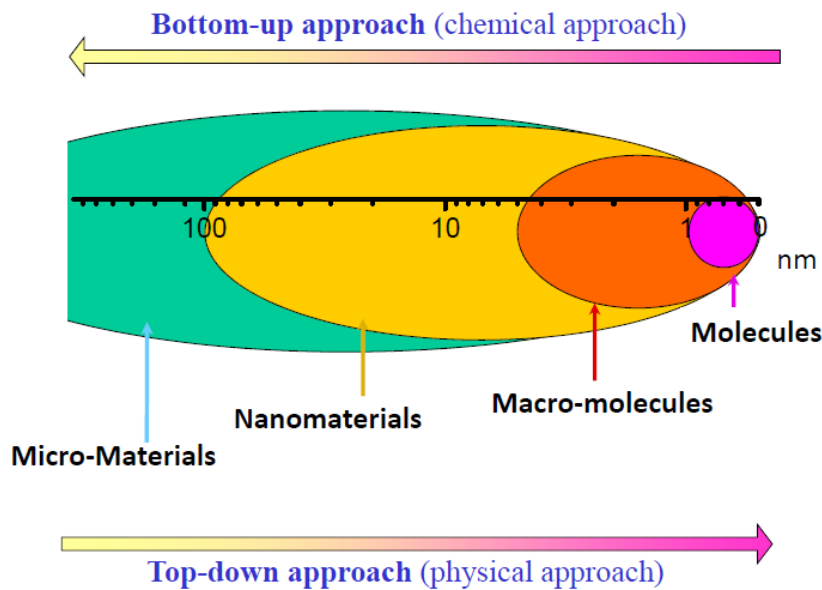
- Raggiungimento della sovrassaturazione;
- Nucleazione;
- Crescita.

L'approccio cinetico prevede la formazione delle NPs limitando la quantità di precursori disponibili per la crescita oppure limitando lo spazio per il processo, ad esempio facendo avvenire la sintesi all'interno di micelle.

Le sintesi devono essere eseguite monitorando la distribuzione dimensionale, la composizione chimica, la struttura cristallina e la forma.

Nel caso di agglomerazioni indesiderate è necessario che le NPs siano facilmente disperdibili, per questo si ricorre a metodi di stabilizzazione sterica o elettrostatica.

Nella figura 2.1 è rappresentata la scala dimensionale delle particelle ottenibili con le due modalità di approccio descritte:



**Fig. 2.1:** dimensioni delle particelle ottenibili con approcci “bottom-up” e “top-down”.

Una tecnica “*bottom-up*” molto usata è la sintesi di film da soluzioni sol-gel. Essa però non permette un controllo accurato di forma e dimensioni. Inoltre, poiché è necessario un trattamento termico a temperature elevate, comporta un’alterazione della struttura del film promuovendo la densificazione. Tale trattamento termico non consente l’utilizzo di polimeri o vetro *soda-lime* come possibili substrati.

## 2.3 SINTESI DI NANOPARTICELLE METALLICHE

La sintesi di nano particelle metalliche avviene solitamente per riduzione di un precursore del metallo in soluzione diluita. Combinando una bassa concentrazione di soluto e l’utilizzo di un agente capping in grado di creare un mono strato molecolare sulla superficie della particella, si impedisce l’eccessiva crescita dei nuclei già formati.

Per la sintesi di dispersioni colloidali metalliche sono utilizzabili diverse tipologie di precursori, agenti riducenti e capping.

I precursori generalmente sono metalli elementari, sali inorganici e complessi metallici come Ni, Co,  $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{RhCl}_3$  e  $\text{PdCl}_2$ .

Gli agenti riducenti sono ad esempio citrato di sodio, perossido di idrogeno, acido citrico, monossido di carbonio, fosforo, idrogeno, formaldeide, metanolo acquoso, carbonato di sodio e idrossido di sodio.

Infine, gli agenti cappanti includono il polivinil-alcool (PVA) e il poliacrilato di sodio  $(C_3H_3NaO_2)_n$ .

La messa a punto della prima sintesi di NPs è stata proposta nel 1857 da Faraday e riguardava l'oro colloidale. Tuttavia, il metodo maggiormente utilizzato adesso è la sintesi secondo il metodo di Turkevich [1].

### 2.3.1 Nucleazione e accrescimento

Il processo di formazione delle nano particelle segue il modello di nucleazione e accrescimento proposto da LaMer [2].

La trattazione seguente prende come esempio di riferimento il caso della sintesi secondo Turkevich, la quale prevede che le NPs d'oro siano prodotte in soluzione acquosa per riduzione di acido tetracloro aurico ( $HAuCl_4$ ).

Dopo aver sciolto l' $HAuCl_4$ , la soluzione è tenuta sotto veloce agitazione e si aggiunge un agente riducente. Questo provoca la riduzione degli ioni  $Au^{3+}$  ad atomi di oro neutro.

Il procedere della reazione determina un incremento della concentrazione di atomi di oro neutro che, nella fase iniziale, non è tuttavia sufficientemente elevata per consentire la nucleazione (fase di pre-nucleazione). Tale processo prosegue fino a saturare e in seguito sovrasaturare la soluzione.

Quando la concentrazione di atomi di oro neutro raggiunge il valore critico di nucleazione,  $C_{min}^*$ , e la soluzione è sovrasatura (è necessario un certo grado di sovrasaturazione per ottenere nuclei stabili dal punto di vista termodinamico) inizia il processo di separazione di fase (fase di nucleazione) e l'oro precipita gradualmente formando particelle di dimensione nanometrica.

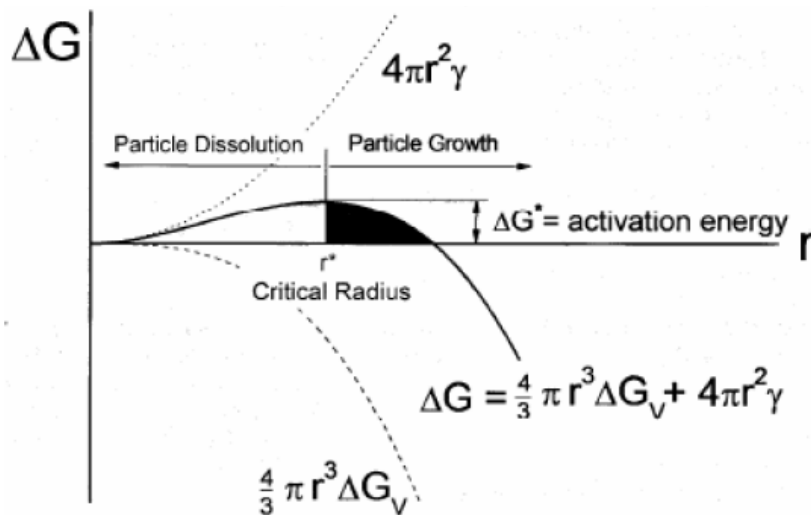
Si consideri la variazione di energia libera di Gibbs per la formazione di una particella di raggio  $r$ :

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \gamma \quad (2.1)$$

Dove  $\Delta G_v$  è la variazione di energia libera di Gibbs per unità di volume,  $r$  è il raggio della nano particella e  $\gamma$  è l'energia superficiale. L'equazione segue l'andamento rappresentato in figura 2.2.

Si osservi la dipendenza della velocità di nucleazione e distribuzione dimensionale dalla concentrazione di precursore.

Raggiunto il valore di  $r^*$ , la nano particella inizia a crescere.



**Fig. 2.2:** variazione dell'energia libera di Gibbs per la creazione di una particella di raggio  $r$ .

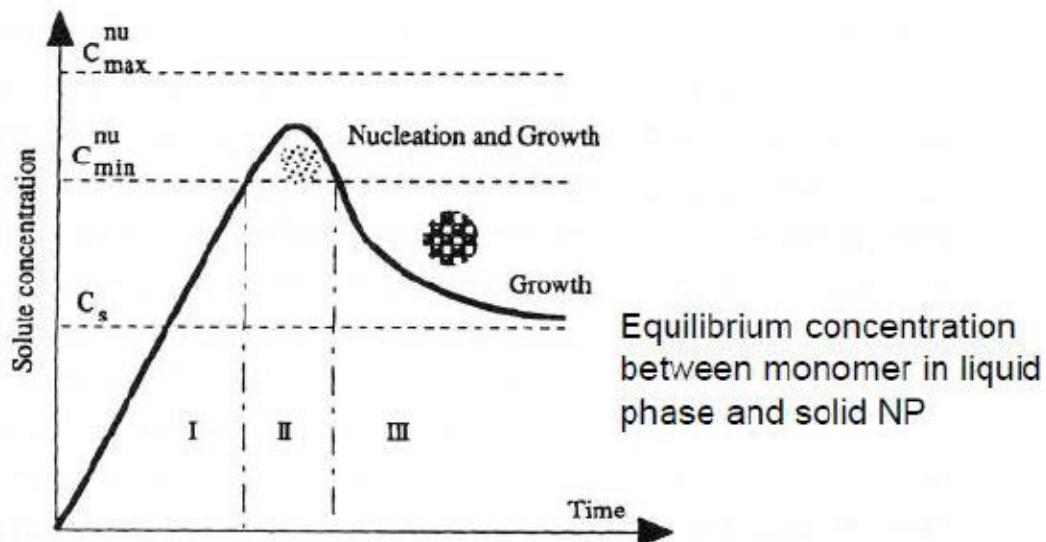
Se la nucleazione non è sufficientemente veloce, si instaura una situazione stazionaria sopra la concentrazione critica di nucleazione per cui le particelle si separano in fase solida con la stessa rapidità con cui sono prodotte. In queste condizioni, nuovi nuclei si formano continuamente mentre quelli già formati si accrescono: avviene la cosiddetta “*nucleazione a cascata*”, ottenendo un campione fortemente polidisperso.

Se al contrario la nucleazione è molto veloce, nel caso cioè della “*nucleation burst*”, questa riesce a sopraffare la velocità di formazione dei nuovi nuclei per cui la concentrazione di oro neutro in soluzione diminuisce fino a sotto la concentrazione critica di nucleazione.

Da qui in poi la formazione di nuovi nuclei termina e gli atomi di oro che continuano a formarsi accrescono le particelle già esistenti.

In pratica, per ottenere una stretta distribuzione dimensionale, si porta la concentrazione delle specie di crescita a un'elevata super saturazione e poi si abbassa velocemente sotto la concentrazione minima per la nucleazione.

I concetti illustrati sono rappresentati nel diagramma di LaMer in figura 2.3:

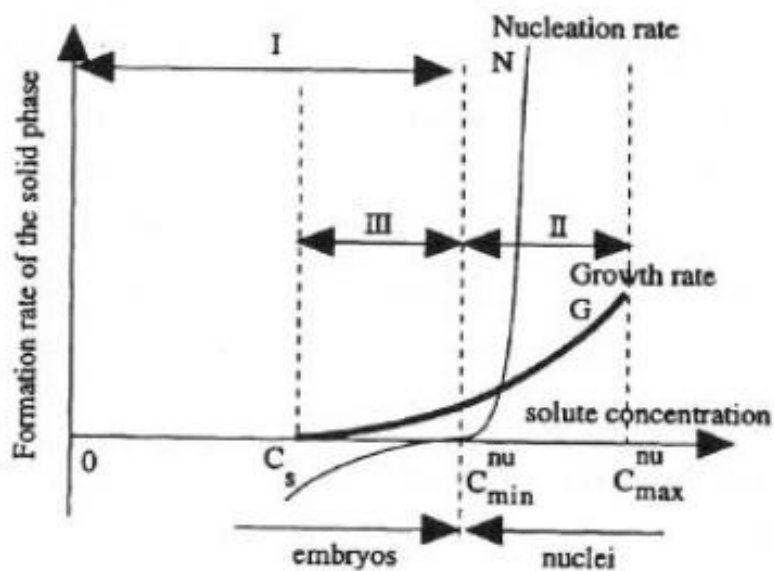


**Fig. 2.3:** rappresentazione del processo di nucleazione e accrescimento secondo il modello di LaMer: si distinguono gli stadi di saturazione - sovrasaturazione (I); nucleazione (II) e accrescimento dei nuclei (III).

Lo stadio di nucleazione deve essere il più breve possibile per assumere che i nuclei si formino tutti nello stesso istante e che il loro accrescimento avvenga simultaneamente.

Inoltre, occorre che sia minimo l'accrescimento delle particelle durante la fase della nucleazione.

Si riporta una schematizzazione nel diagramma di figura 2.4:



**Fig. 2.4:** velocità di precipitazione per nucleazione e crescita in funzione della concentrazione di soluto.

Sotto la concentrazione limite di solubilità  $C_s$  avviene la dissoluzione dei nuclei eventualmente presenti. All'aumentare della concentrazione, cominciano le fasi di nucleazione e crescita.

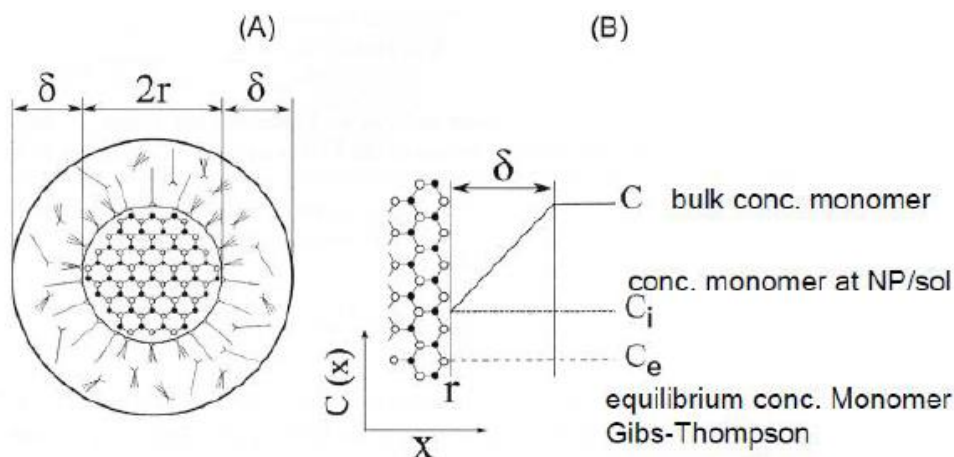
Per ottenere un campione monodisperso, non solo la curva di nucleazione deve essere ripida ma la tangente alla curva di crescita nell'intervallo di concentrazione per la nucleazione deve avere pendenza bassa il più possibile. Le due condizioni riportate garantiscono che la nucleazione sia breve e che la crescita dei nuclei in questa fase sia lenta.

La teoria di LaMer prevede che l'accrescimento degli aggregati particellari avvenga attraverso due stadi in serie:

- La diffusione del monomero dalla soluzione alla superficie del cluster (stadio I);
- La deposizione del monomero sulla superficie del cluster (stadio II).

L'intero processo di crescita sarà controllato dal più lento tra i due e influenzerà le caratteristiche dimensionali delle NPs.

La figura 2.5 riporta una rappresentazione schematica della superficie del cluster:



**Fig. 2.5:** cluster in soluzione: (A) vista globale:  $r$  è il raggio della particella e  $\delta$  è lo spessore dello strato diffusivo in cui avviene la caduta di concentrazione; (B) dettaglio della superficie.

Si assuma il cluster a simmetria sferica; all'esterno dello strato diffusivo la concentrazione può ritenersi uniforme e pari a  $C_b$  (concentrazione di bulk).

L'oro metallico diffonde dalla fase liquida fino alla superficie del cluster, a concentrazione di interfaccia  $C_i$ , dove si deposita per effetto della differenza di sovrassaturazione tra la concentrazione di interfaccia e la concentrazione di solubilità  $C_e$  (infatti,  $C_i > C_e$ ).

Per impedire l'aggregazione delle particelle si può aggiungere in genere un agente stabilizzante che aderisca alla superficie.

Le particelle possono inoltre essere funzionalizzate con vari leganti organici in modo da ottenere ibridi organiche-inorganiche con funzionalità avanzate.

### ***2.3.2 Influenza dell'agente riducente***

Le dimensioni e la distribuzione dimensionale delle NPs variano secondo gli agenti riducenti impiegati nella sintesi. Solitamente un forte riducente favorisce una reazione rapida e la formazione di particelle piccole, mentre un riducente debole induce la formazione di pochi nuclei con conseguenti dimensioni grandi e ampia distribuzione dimensionale.

Un secondo aspetto riguarda la morfologia delle NPs. La molecola riducente può, infatti, avere una maggiore o minore affinità rispetto ai diversi piani cristallini, portando nel primo caso alla formazione di strutture allungate mentre, nel secondo caso, si otterranno particelle per lo più sferiche.

### ***2.3.3 Influenza del polimero stabilizzatore***

I polimeri stabilizzatori formano un mono strato sulla superficie della particella per evitare l'agglomerazione e favorire una ristretta distribuzione dimensionale. In pratica, agiscono limitando i processi di diffusione.

L'interazione tra polimero e particella varia secondo la chimica degli elementi, del solvente e della temperatura e incide molto sull'accrescimento. Infatti, un adsorbimento spinto può portare all'occupazione dei siti di crescita e ridurre il tasso di crescita delle NPs.

Spesso, invece, i polimeri stabilizzatori interagiscono con il soluto o con i catalizzatori e causano un aumento del pH della soluzione.

I capping influiscono sulla forma delle particelle in funzione della loro concentrazione. Ad esempio, il polimero stabilizzatore delle NPs di Pt modifica la loro forma da cubiche a tetraedriche, aumentando il rapporto molare tra capping e precursore.

Si ricordi che, nonostante gli stabilizzatori polimerici svolgano un ruolo molto importante nella sintesi delle nano particelle metalliche, possono in alcuni casi non essere utilizzati [3-4] e la stabilizzazione affidata esclusivamente a forze di natura elettrostatica.



### **2.3.4 Altri fattori**

I meccanismi di sintesi sono influenzati da numerosi altri parametri. Alcuni esempi sono la concentrazione di ioni cloro nella sintesi di NPs di Pt che, se presenti in gran quantità, favoriscono la formazione di particelle monodisperse e quasi sferiche oppure la quantità di formaldeide presente nella sintesi dell'Ag dal nitrato di argento che aumenta la velocità di reazione.

Un fattore importante è il pH della soluzione. Infatti, valori elevati di pH favoriscono alte velocità di reazione e la formazione di particelle relativamente grandi mentre a pH bassi si formano particelle con dispersioni più stabili.

Anche la temperatura gioca un ruolo chiave sul diametro delle particelle [5].

## **2.4 SINTESI COLLOIDALI DI OSSIDI METALLICI**

La produzione di nano particelle di ossidi è più semplice rispetto a quelle metalliche, tuttavia i processi per ottenere una distribuzione dimensionale ristretta non sono stati ancora ben definiti.

Sebbene valgano in generale tutte le considerazioni già esposte per la nucleazione e l'accrescimento, in pratica gli approcci sono notevolmente diversi per ciascun sistema. Vi è, infatti, difficoltà nella gestione della reazione di formazione e di crescita delle NPs di ossido, data la loro maggiore stabilità chimica rispetto a semiconduttori e metalli.

Le principali metodologie di produzione sono tramite tecnica *sol-gel*, idrolisi forzata o rilascio controllato di ioni.

### **2.4.1 Sintesi mediante tecnica sol-gel**

La tecnica sol-gel [6-7] è uno dei principali metodi per la produzione di NPs di ossidi metallici.

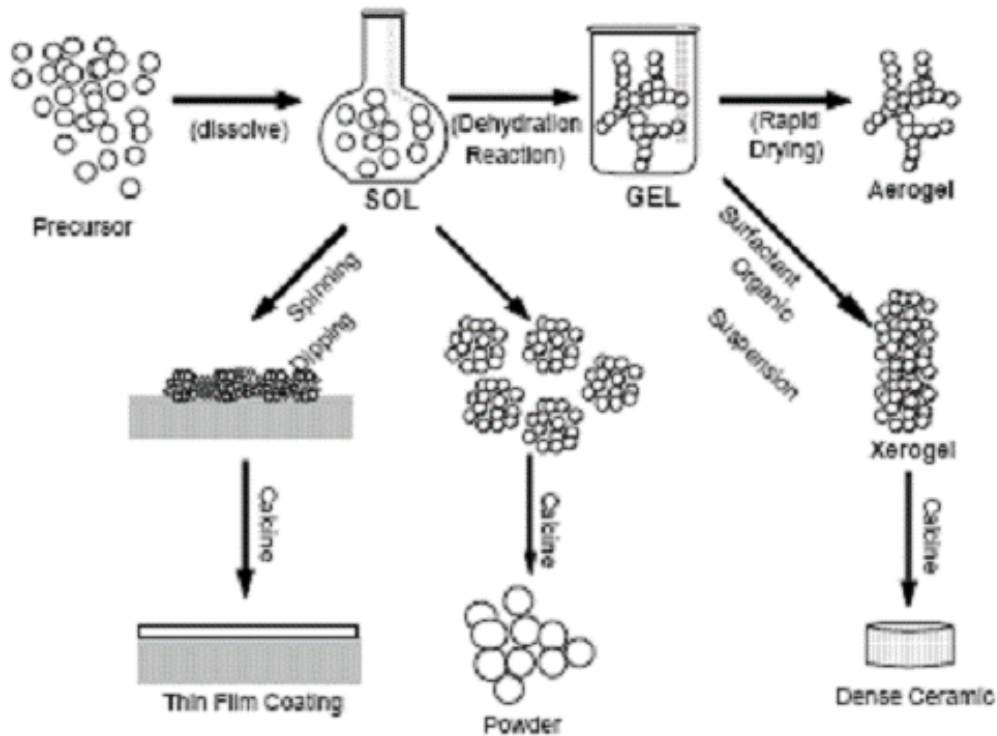
Essa prevede la sintesi di soluzioni colloidali (*sol*) che costituiscono i precursori per la successiva formazione di un *gel*, cioè un reticolo inorganico continuo contenente una fase liquida interconnessa, attraverso reazioni di idrolisi e condensazione.

Post-trattamenti termici di essiccamento e solidificazione sono generalmente impiegati per eliminare la fase liquida dal gel, promuovere la condensazione e incrementare le proprietà meccaniche.

Il sol è costituito da particelle sospese in un liquido, aventi diametro convenzionalmente compreso tra 1 nm e 1 µm, ed è tipicamente ottenuto a partire da precursori quali alcossidi di metalli o metalloidi (ad es. alcossisilani) o da sali (ad es. cloruri, nitrati, acetati) che sono in genere facilmente reperibili e disponibili ad elevato grado di purezza.

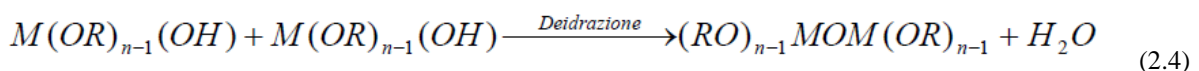
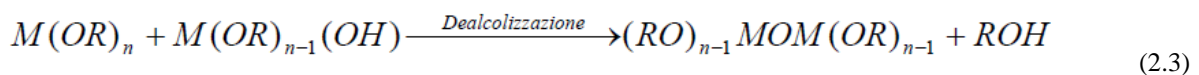
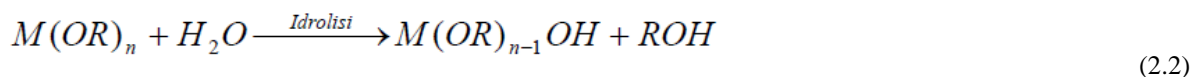
Con questa tecnica si possono ottenere polveri, fibre e film sottili tramite specifici trattamenti termici per la densificazione.

La schematizzazione del processo è rappresentata in figura 2.6:



**Fig. 2.6:** la sintesi mediante tecnica sol-gel comprende la fase di aggregazione, la gelificazione, l'essiccamento e la tempra finale (opzionale).

Le reazioni di idrolisi e condensazione sono di seguito riportate:



La reazione di idrolisi prevede la sostituzione di gruppi –OR con gruppi ossidrilici, formando sistemi R–OH, mentre la reazione di condensazione promuove la polimerizzazione dei monomeri e

porta alla formazione di un reticolo vetroso (struttura ROR). Queste reazioni avvengono simultaneamente e le relative cinetiche determinano il tipo di matrice finale.

Per ottenere particelle di dimensione nano o micrometrica, bisogna far avvenire la nucleazione e poi una crescita controllata.

La reazione d'idrolisi deve procedere rapidamente portando a una super saturazione che garantisca il boom di nucleazione e la formazione di un gran numero di piccoli nuclei.

Per velocizzare la reazione di idrolisi si può utilizzare una catalisi di tipo acido o basico.

Nella catalisi acida, un monomero alcossido è idrolizzato facilmente, ma la reazione degli altri gruppi è progressivamente più lenta.

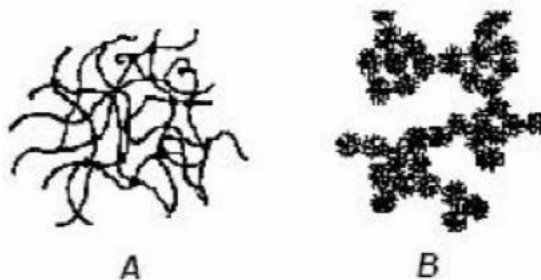
È probabile che la reazione di condensazione inizi prima che la reazione di idrolisi sia finita, portando alla formazione di polimeri ramificati con strutture molto aggrovigliate.

I film prodotti sono di conseguenza relativamente densi [8].

La struttura lineare può essere facilmente prodotta con la rimozione del solvente. I pori che si formano sono piccoli e la pressione capillare sale esponenzialmente causando maggiore densità della matrice.

Nella catalisi basica, l'idrolisi è molto più rapida della condensazione e si formano sistemi a elevato grado di reticolazione. I film che si ottengono sono molto porosi e la pressione capillare è minore.

In figura 2.7 si riporta una rappresentazione delle strutture ottenibili con i due tipi di catalisi:



**Fig. 2.7:** rappresentazione della struttura ottenuta in condizioni di condensazione acida (A) o basica (B).

Durante la fase di trasformazione da sol a gel aumenta la viscosità del sistema. Il gel può essere pensato come un materiale composito costituito da una fase continua solida e dal solvente.

Quest'ultimo, a prescindere dall'ambiente scelto, non è del tutto eliminabile. Serve pertanto una fase di cottura in cui avvengono la sinterizzazione e la cristallizzazione.

L'essiccazione è critica perché le forze capillari che portano alla contrazione di volume sono molto elevate e il materiale può fratturarsi. Per questo motivo, con tecniche sol-gel si realizzano film sottili e non materiali massivi.

Il prodotto finale è caratterizzato da stabilità chimica e meccanica, matrice molto porosa e idrofila e le variazioni di volume da idratazione, da pH e concentrazioni ioniche sono piccole.

### ***2.4.2 Sintesi mediante idrolisi forzata***

La sintesi mediante idrolisi forzata è utilizzata per ottenere una distribuzione dimensionale piuttosto stretta. Si ricorre a sali metallici che sono deprotonati scaldando la soluzione fino alla temperatura di 90-100°C. La temperatura accelera la deprotonazione delle molecole di acqua coordinate e influisce molto sulla solubilità.

Quando la concentrazione eccede il limite di solubilità, avviene la nucleazione degli ossidi.

Un esempio di sintesi mediante idrolisi forzata è la produzione di  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> di dimensioni pari a circa 100 nm. Si prepara una soluzione di FeCl<sub>3</sub> con HCl in acqua calda a 95°C, mantenuta in agitazione. Si conserva il tutto in ambiente sigillato a 100°C per un giorno e poi raffreddata velocemente in acqua. L'alta temperatura favorisce l'idrolisi e la formazione di tanti piccoli nuclei. La diluizione prima del riscaldamento garantisce una nucleazione controllata e una crescita limitata.

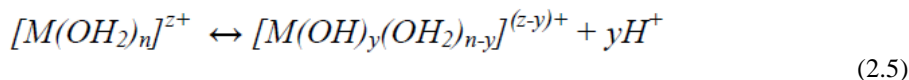
Il lungo invecchiamento consente di avere una distribuzione dimensionale ristretta per il verificarsi del fenomeno di Ostwald ripening.

### ***2.4.3 Sintesi mediante il rilascio controllato di ioni***

Il rilascio controllato di ioni influenza in maniera rilevante le fasi di nucleazione e accrescimento delle NPs di ossido.

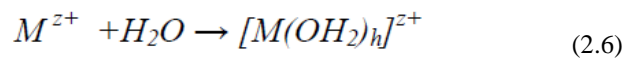
Un esempio è il riscaldamento della soluzione contenente urea che libera ioni idrossido e provoca la precipitazione dell'ossido o dell'idrossido metallico. Questa tecnica è utilizzata per la produzione di yttria drogata con europio [9-10].

In generale, vale la seguente reazione:

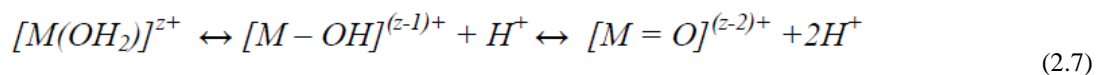


I prodotti di reazione sono solubili e rappresentano i precursori per la nucleazione delle NPs. Le variabili più importanti sono la temperatura e il valore del pH.

Il processo prevede che, da un catione metallico di un metallo di transizione con carica  $z^+$ , le molecole di acqua si coordinino e trasferiscano i loro elettroni:



Il trasferimento di elettroni comporta un indebolimento delle interazioni OH del legame dell'acqua. In funzione del pH, possono essere indotti diversi gradi di idrolisi (o deprotonazione):



Nel caso di composti molto reattivi, è molto importante la quantità di acqua presente nel sistema. In certi casi, si deve ridurre la reattività ricorrendo all'uso di solventi non acquosi.

Nel caso dell'utilizzo come reagenti di metalli alcossidi (poco reattivi) può essere utilizzata senza problemi l'acqua come solvente, ma il ruolo del pH è fondamentale.

Infatti, condizioni di acidità spostano verso sinistra la reazione chimica con formazione di idrossidi, mentre condizioni basiche lo spostano verso destra con formazione di ossidi.

## 2.5 TECNICHE DI DEPOSIZIONE

La realizzazione di film sottili su substrati di silicio o di quarzo è indispensabile per compiere prove di funzionamento e caratterizzazione dei campioni. Il silicio è un substrato adatto per analisi SEM e XPS, mentre il quarzo è utilizzato per le analisi di assorbimento ottico e per il gas sensing.

Le principali tecniche di deposizione sono:

- Il dip-coating;
- Lo spin-coating.

### 2.5.1 Il Dip-coating

Il rivestimento per immersione (“*dip-coating*”) è un processo utilizzato per depositare film sottili su un substrato solido, tramite immersione in una vasca contenente il materiale in soluzione.

Il substrato è immerso ed estratto a velocità costante in direzione verticale e si forma uno strato su ambo i lati. Fanno seguito le fasi di rimozione e asciugatura. Il pezzo rivestito può essere essiccato tramite essiccazione forzata o cottura.

Si riporta la figura 2.8 che schematizza le fasi del processo di dip-coating per la deposizione di film sottili:

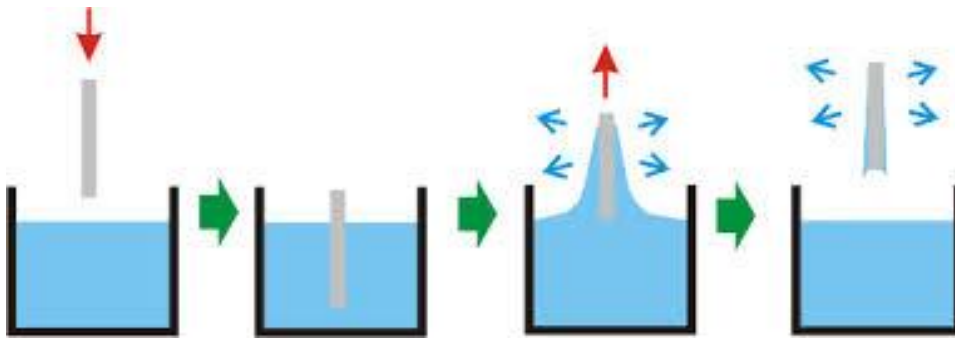


Fig. 2.8: Schema del processo di rivestimento per immersione.

La fluidodinamica della formazione del film mediante dip-coating è molto complessa. Durante la deposizione, il layer polimerizza aumentando la concentrazione di oligomeri con conseguente aumento della viscosità.

Lo spessore del rivestimento è stimato mediante l'equazione di Landau-Levich:

$$h = 0.94 \frac{(\eta * v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho * g)^{1/2}} \quad (2.8)$$

Dove  $\eta$  è la viscosità,  $v$  la velocità,  $\gamma_{LV}$  è la tensione superficiale liquido-vapore,  $\rho$  la densità e  $g$  è l'accelerazione di gravità. Questa equazione è valida in casi di basse velocità del substrato e viscosità. Scegliendo con precisione la viscosità della soluzione, è possibile regolare lo spessore del film che può variare tra 20 e 50  $\mu\text{m}$ , mantenendo in ogni caso elevata la qualità ottica.

### 2.5.2 Lo Spin-Coating

Il rivestimento per rotazione (“*Spin-Coating*”) è una procedura utilizzata per applicare un film sottile e uniforme su un substrato solido piano.

In breve, una quantità in eccesso di una soluzione molto diluita della specie è depositata sul substrato, che è successivamente messo in rapida rotazione tramite un apposito rivestitore detto “rotore”, per distribuire il fluido per effetto della forza centrifuga.

I solventi utilizzati sono di solito molto volatili (cloro benzene, ecc.), dunque il film si assottiglia durante il processo anche per effetto dell’evaporazione.

La rotazione è fermata quando si raggiunge lo spessore desiderato, che può variare da poche decine di nanometri fino a qualche micrometro.

Lo spin-coating è la tecnica più utilizzata sia nei laboratori sia a livello industriale perché permette di ottenere omogeneità del rivestimento anche su grandi superfici.

Due aspetti sono particolarmente importanti:

- I substrati devono essere il più puliti possibile per minimizzare i difetti;
- Per alcune tecniche sol-gel servono condizioni di assenza di umidità o di atmosfera inerte per evitare la rapida gelificazione.

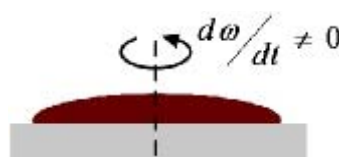
Il processo di deposizione mediante spin-coating avviene in quattro stadi:

- Deposizione della soluzione sul substrato usando una *pipetta* o spruzzandola direttamente sulla superficie. Solitamente, si impiega un eccesso di soluzione rispetto alla quantità effettivamente richiesta perché una parte è proiettata fuori dal disco. Il substrato è ancorato al disco rotante dello spin-coater grazie ad una piccola pompa da vuoto. Il tutto è coperto per evitare dispersioni di soluzione nell’ambiente (figura 2.9);



**Fig. 2.9:** Primo stadio: deposizione della soluzione sul substrato.

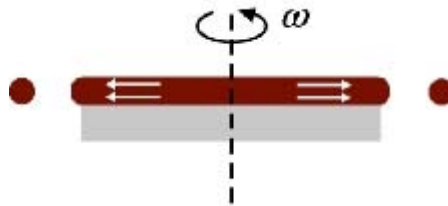
- Accelerazione del substrato fino alla velocità di rotazione scelta. Questa fase è caratterizzata dall’espulsione del liquido in eccesso (circa il 90% nel primo secondo), dalla formazione di vortici a spirale (alto numero di Reynolds) e da un’alta velocità di taglio (figura 2.10);



**Fig. 2.10:** Secondo stadio: accelerazione con espulsione dell’eccesso di soluzione.

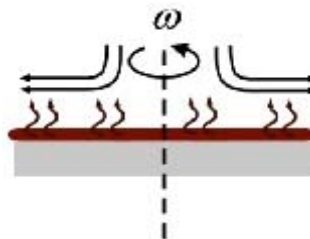
- Rotazione del substrato a velocità costante: lo strato di soluzione si assottiglia gradualmente per effetto della forza centrifuga, cui si oppongono le forze di tipo viscoso. Il moto del fluido sul substrato è laminare (basso numero di Reynolds) con un basso tasso di scorrimento. La conduzione termica nel fluido avviene prevalentemente per convezione (alto numero di Peclet).

Si possono verificare degli effetti di bordo perché il fluido forma delle goccioline prima di essere espulso con possibile spessore disuniforme tra bordi e centro del film (figura 2.11);



**Fig. 2.11:** Terzo stadio: Assottigliamento del film a velocità di rotazione costante.

- Rotazione del substrato a velocità costante ed evaporazione. Le forze di tipo viscoso aumentano rapidamente per effetto della graduale evaporazione del solvente fino a bilanciare la forza centrifuga e l'assottigliamento del film termina. La conduzione termica nel fluido avviene prevalentemente per conduzione (basso numero di Peclet) (figura 2.12);



**Fig. 2.12:** Quarto stadio: Evaporazione del solvente.

Alla fine del processo, rimane circa il 10% di solvente che è rimosso tramite una successiva fase di ricottura. Un trattamento termico ad alta temperatura permette di addensare il materiale, rendendolo più compatto.

Bilanciando le forze viscoso e quella centrifuga, è possibile determinare il valore dello spessore [11] del film in funzione della velocità angolare  $\omega$ :

$$h = C_0 \left( \frac{e}{2(1-C_0)K} \right)^{1/3} \quad (2.9)$$



Dove  $h$  è lo spessore del film,  $C_0$  è la concentrazione in soluzione,  $e$  è il tasso di evaporazione dato dall'espressione  $e = C_0 \cdot w^{0.5}$  e  $K$  è un parametro che dipende dalla densità e viscosità della soluzione e vale  $K = (\rho w^2)/3\eta$ .

Infine, i film sono posti su hot plate per qualche minuto per eliminare il solvente residuo.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Turkevich, *Gold Bull.* 18, 86 (1985);
- [2] V. K. La Mer, R. H. Dinegar, *J. Am.Chem. Soc.*, 72, 4847 (1950); V. K. LaMer, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1270 (1952);
- [3] R. A. Salkar, P. Jeevanandam, S. T. Aruna, Y. Koltypin and A. Gedanken, *J. Muter Chem.* 9, 1333 (1999);
- [4] Y. Yin, Z. Li, Z. Zhong, B. Gates, Y. Xia, and S. Venkateswaran, *J Muter Chem.* 12 522 (2002);
- [5] Libro Cao, G. - Nanostructures and Nanomaterials. *Synthesis, Properties & Applications* (Imperial College Press, 2001);
- [6] C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* Academic Press, 1990;
- [7] John D. Wright, Nico A.J.M. Sommerdijk, *Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications*;
- [8] G. W. Sherer, Structural Evolution of Sol-Gel Glasses, *Y. Kyokayshi*, 95, (1987), pagg. 21-34;
- [9] E. Matijevic and W. P. Hsu, *I Colloid Interf.Sci.* 118, 506 (1987);
- [10] G. Wakefield, E. Holland, P. J. Dobson, and J. L. Hutchison, *Adv. Muter.* 13, 155 (2001);
- [11] D. Meyerhofer, *Journal of Applied Physics*, 49 (7), 1978, 3993-3997.

# CAPITOLO 3

## SENSORI OTTICI PER IDROGENO

3.1 INTRODUZIONE .....	45
3.2 NANO FABBRICAZIONE DEI SUBSTRATI .....	46
3.3 PULIZIA DEI SUBSTRATI .....	51
3.4 SINTESI DI NANO PARTICELLE DI PLATINO .....	51
3.5 SINTESI DI NANO PARTICELLE DI TITANIA COLLOIDALE .....	53
3.6 SINTESI DI SOLUZIONE SOL-GEL A BASE DI TITANIA .....	54
3.7 SINTESI DI NANO PARTICELLE DI OSSIDO DI ZINCO COLLOIDALE .....	54
3.8 PRODUZIONE DEI CAMPIONI .....	55
BIBLIOGRAFIA .....	57

### 3.1 INTRODUZIONE

Nel presente lavoro sperimentale, diverse combinazioni di metalli nobili e ossidi di metalli di transizione sono state utilizzate per produrre film sottili inorganici da impiegare come sensori ottici per idrogeno.

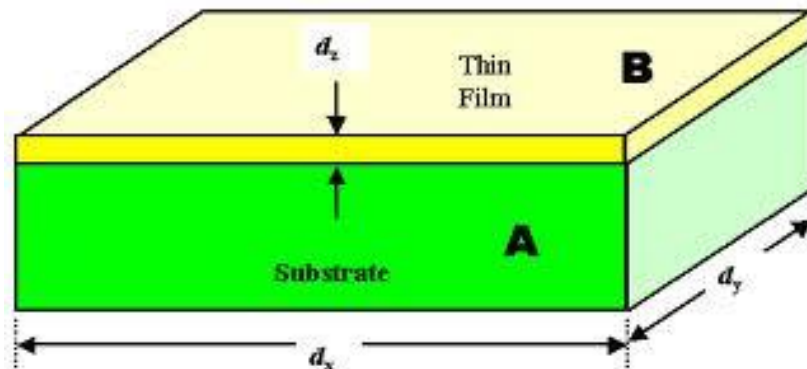
L'ossido semiconduttivo è responsabile del meccanismo di rilevamento, mentre le nano particelle metalliche agiscono da sonde ottiche e/o da catalizzatori migliorando le prestazioni del sensore.

L'obiettivo era di valutare il comportamento della nano struttura dei campioni allo stato di fornitura in relazione a diversi parametri, quali la matrice depositata (film di TiO<sub>2</sub> colloidale, TiO<sub>2</sub> sol-gel o ZnO colloidale), la presenza di NPs di Pt con funzione di catalizzatore, del trattamento termico sui campioni e della temperatura delle misure di gas sensing.

Sono state riprodotte le sintesi seguenti:

- Sintesi di nano particelle di platino;
- Sintesi di nano particelle di titania colloidale;
- Sintesi di soluzione sol-gel a base di titania;
- Sintesi di nano particelle di ossido di zinco colloidale.

La deposizione dei film sottili è avvenuta tramite tecnica spin-coating su substrati di quarzo e silicio, ottenendo dei film sottili strutturati come riportato schematicamente in figura 3.1:



**Fig. 3.1:** rappresentazione della struttura di un film sottile: substrato di quarzo o silicio (A) sul quale è depositata una matrice di ossido di metallo di transizione (B).

### 3.2 NANO FABBRICAZIONE DEI SUBSTRATI

Lo stato di fornitura dei substrati utilizzati per i campioni è stato realizzato dall'azienda "Veneto Nanotech S.C.p.A." combinando due tecniche di nano fabbricazione: la litografia interferenziale impiegata per generare un primo stampo master e il nano imprinting per le repliche su substrati di quarzo [1].

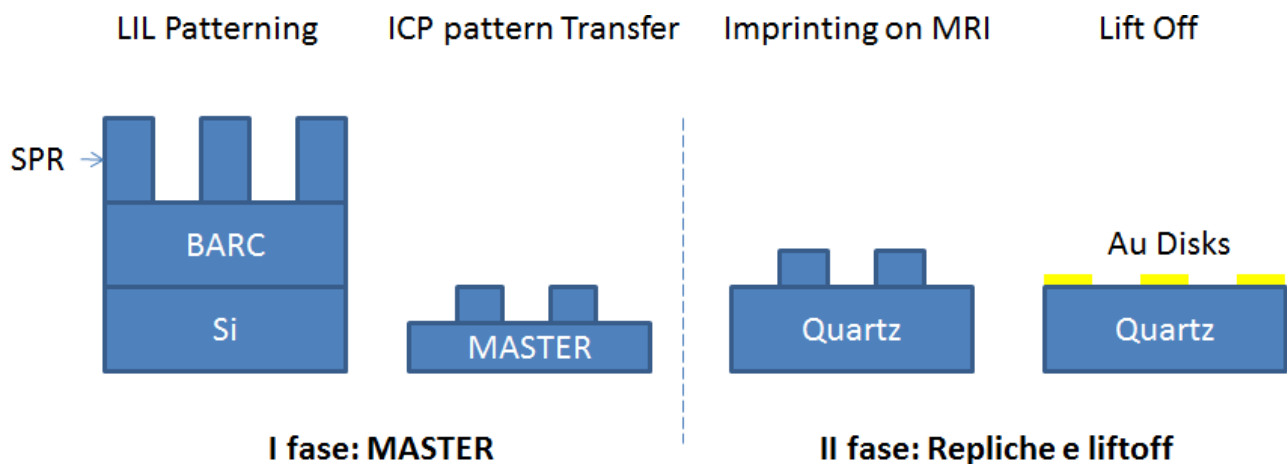
Questa procedura consente di produrre molti campioni da un unico master, mantenendo contemporaneamente elevate la risoluzione e la ripetibilità sperimentale.

Inoltre, è possibile ottenere dei dispositivi la cui area attiva è dell'ordine di diversi  $\text{cm}^2$ .

Inizialmente, è stato realizzato il master su substrato di silicio mediante litografia interferenziale ed etching ICP. In seguito, il master su silicio è stato replicato varie volte su substrati di quarzo.

Infine, è avvenuta la metallizzazione mediante evaporazione a fascio elettronico di cromo e oro e successivo lift-off.

La figura 3.2 rappresenta schematicamente le fasi del processo:



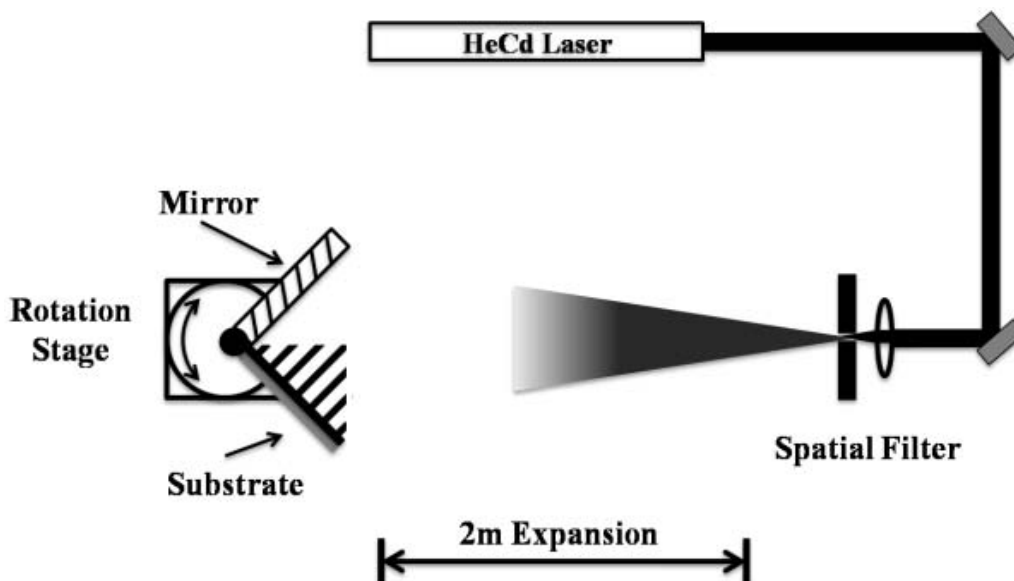
**Fig. 3.2:** fasi del processo fabbricativo per la produzione dei substrati utilizzati per i campioni: a sinistra, litografia interferenziale; a destra, nano imprinting.

Lo stampo del master è stato realizzato mediante un sistema di litografia interferenziale in configurazione detta “a specchi di Lloyd”.

In tale configurazione, il pattern di interferenza è creato dalla sovrapposizione di una porzione di fascio laser che raggiunge direttamente il campione con quella riflessa da uno specchio posto a 90° rispetto al campione stesso.

Il sistema utilizzato sfrutta una sorgente luminosa a HeCd da 50 mW che emette alla lunghezza d’onda di 325 nm e 30 cm di lunghezza di coerenza.

La figura 3.3 mostra lo schema base della strumentazione impiegata nella tecnica di litografia interferenziale:



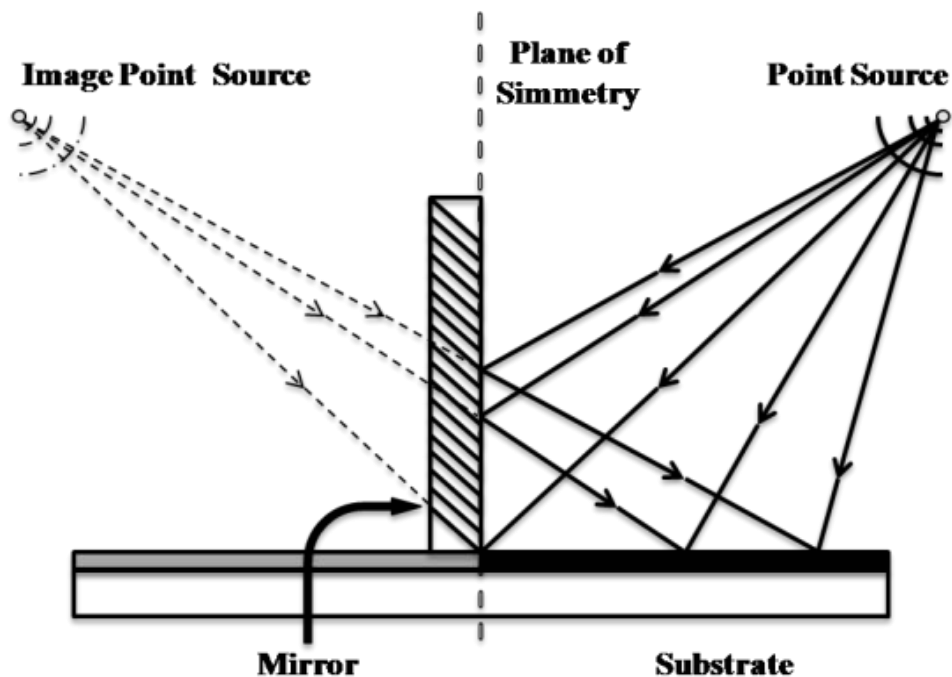
**Fig. 3.3:** rappresentazione del sistema di litografia interferenziale.

Il fascio laser in uscita prosegue raggiungendo due specchi posti a  $45^\circ$  che ne invertono la direzione. Il fascio è poi filtrato mediante un sistema a obiettivo pinhole e in uscita è lasciato espandere in propagazione libera per 2 m.

Il fascio puro gaussiano si espande fino a raggiungere lo stage interferometrico, dove la sovrapposizione tra fascio incidente e fascio riflesso genera sul campione fotosensibile un pattern di interferenza.

Ruotando opportunamente l'interferometro è possibile controllare la periodicità delle frange e quindi la periodicità del pattern.

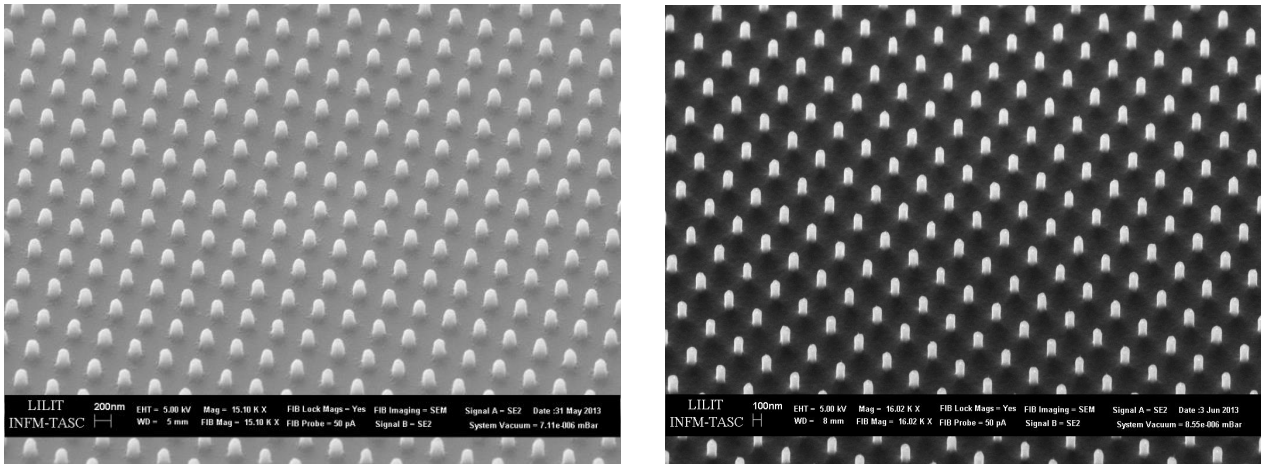
La figura 3.4 riporta una schematizzazione dell'interferometro in configurazione a specchi di Lloyd:



**Fig. 3.4:** *Schema dell'interferometro in configurazione a specchi di Lloyd.*

Il sensore che presenta la risposta ottica migliore è costituito da un array di nano strutture cilindriche del diametro di 150 nm e periodo 400 nm per IR e diametro 50 nm e periodo 400 nm per il VIS.

Si veda la figure 3.5 per il master con nano dischi di diametro 150 nm e 50 nm:



**Fig. 3.5:** a sinistra, immagine SEM del master per strutture da 150 nm di diametro per le misure in IR; a destra, immagine SEM del master per strutture da 50 nm di diametro per le misure in VIS.

Le strutture finali sono state realizzate in oro su un substrato trasparente (quarzo).

L'altezza ottimale delle strutture metalliche su quarzo è pari a 5 nm di Au e 1 nm di Cr come adhesion layer.

Per l'esposizione, uno strato di polimero antiriflesso è necessario per vanificare l'effetto negativo della riflessione dal substrato che, insieme al fascio incidente, genera un'interferenza costruttiva e distruttiva lungo la direzione di profondità delle strutture. Questo polimero, detto "Bottom Anti Reflection Coating" (BARC), è depositato tramite spin coating. Inoltre, è stato depositato un secondo strato polimerico con funzione di photoresist. Il campione è così costituito da nano dischi di photoresist su BARC/silicio.

Per utilizzare il pattern mediante nano imprinting, è opportuno operare un procedimento di trasferimento delle strutture su silicio. Questa procedura è realizzata tramite etching ICP.

In una prima fase si "scava" lo strato di BARC utilizzando i dischi di resist come maschera di protezione.

Lo step successivo consiste nell'etching del silicio utilizzando come maschera il sistema polimerico di BARC e silicio.

Il pattern di interferenza prodotto da un interferometro di Lloyd è in prima istanza costituito da un insieme di "righe e vuoti" la cui spaziatura dipende dell'angolo di incidenza del fascio rispetto all'interferometro.

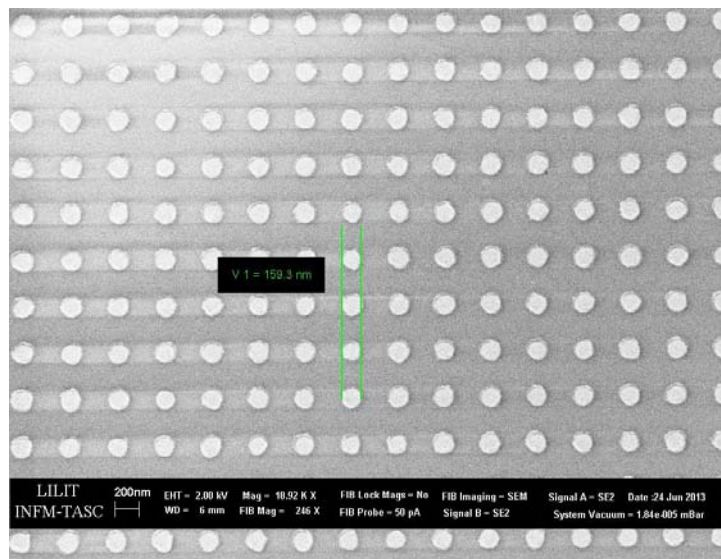
Per realizzare pattern bidimensionali come dischi cilindrici, si procede per esposizione multipla ruotando il campione di 90° dopo la prima esposizione. Le strutture così ottenute sono idealmente una scacchiera i cui quadranti sono però arrotondati per via della sovraesposizione.

Il master di nano dischi in silicio è quindi utilizzato come stampo per nano imprinting.

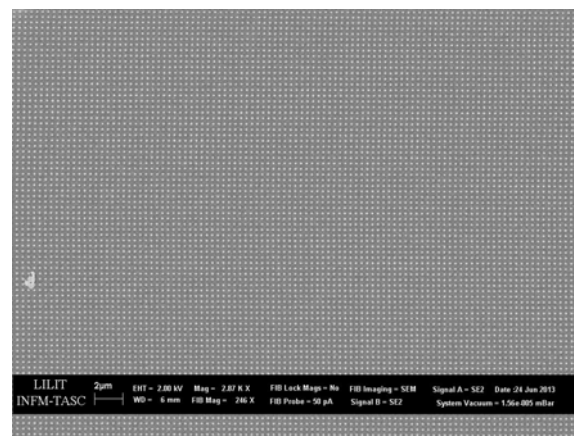
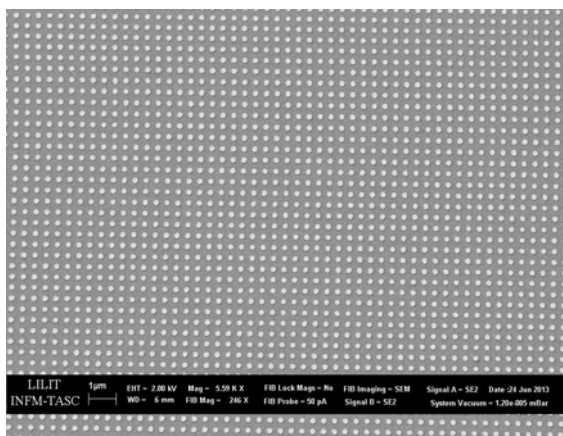
In fase di preparazione dei vetrini, è fondamentale ottenere il necessario grado di pulizia del substrato. Infatti, una qualsiasi particella di polvere può generare un effetto di amplificazione e distorsione della pressione sul substrato che si propaga anche per decine di millimetri.

I vetrini sono puliti in ultrasuoni e lavati per svariati cicli con acqua, sapone e alcol isopropilico. Dopo la fase di imprinting, si procede con l'evaporazione a fascio elettronico e il successivo sviluppo.

Si riportano le figure 3.6 e 3.7 dei campioni finali:



**Fig. 3.6:** Immagine SEM ad alta risoluzione delle strutture a nano dischi d'oro da 150 nm di diametro per le misure in VIS.



**Fig. 3.7:** immagini SEM a varie risoluzioni su ampie aree degli array delle strutture a nano dischi d'oro da 150 nm di diametro per le misure in VIS.



### 3.3 PULIZIA DEI SUBSTRATI

Per la preparazione dei campioni è stato seguito il protocollo di pulizia e idrossilazione sotto riportato.

Innanzitutto, i substrati sono stati sonicati per 15 minuti in acetone per rimuovere i composti organici in eccesso. Poi sono stati lavati accuratamente con acqua e immersi in una soluzione detta “piranha basica” a 70°C, ossia acqua deionizzata, perossido di idrogeno (soluzione 30% in peso) e ammoniaca (soluzione 25% in peso) in rapporti volumetrici pari a 5-10:3:1 per 20 minuti, per rimuovere i residui e funzionalizzare la superficie dei substrati creando gruppi OH che migliorano la bagnabilità e consentono un buon ancoraggio dei film.

Dopo il risciacquo con acqua deionizzata, i substrati sono stati conservati in acqua distillata e asciugati con un flusso d'aria poco prima della deposizione.

### 3.4 SINTESI DI NANOPARTICELLE DI PLATINO

Le NPs di platino svolgono la funzione di catalizzatore da inserire nella struttura dei film sottili per velocizzare il tempo di assorbimento e la reazione tra molecole di gas target e la superficie sensibile del sensore.

La sintesi è quella dei polioli [2], ossia composti chimici dotati di più gruppi ossidrilici. Da essa si ottengono NPs di Pt di circa 10 nm di diametro e forma ben definiti.

Il poliolo utilizzato è l'etilenglicole ( $C_2H_6O_2$ ) che riduce il precursore del platino ad alta temperatura alla presenza di un agente complessante (il poli-vinil-pirrolidone PVP) e di un agente per il controllo di forma (il nitrato di sodio  $NaNO_3$ ).

Secondo la tipica procedura [3], 67 mg di acido cloro platinico ( $H_2PtCl_6$ ) e 18.7 mg di NaCl sono stati disciolti in 3 mL di glicole etilenico, la soluzione degassata e mantenuta in atmosfera inerte (azoto).

Separatamente, 150 mg di  $NaNO_3$  e 55 mg di PVP sono stati sciolti in 13 mL di glicole etilenico, la soluzione degassata e portata a 160°C in atmosfera inerte.

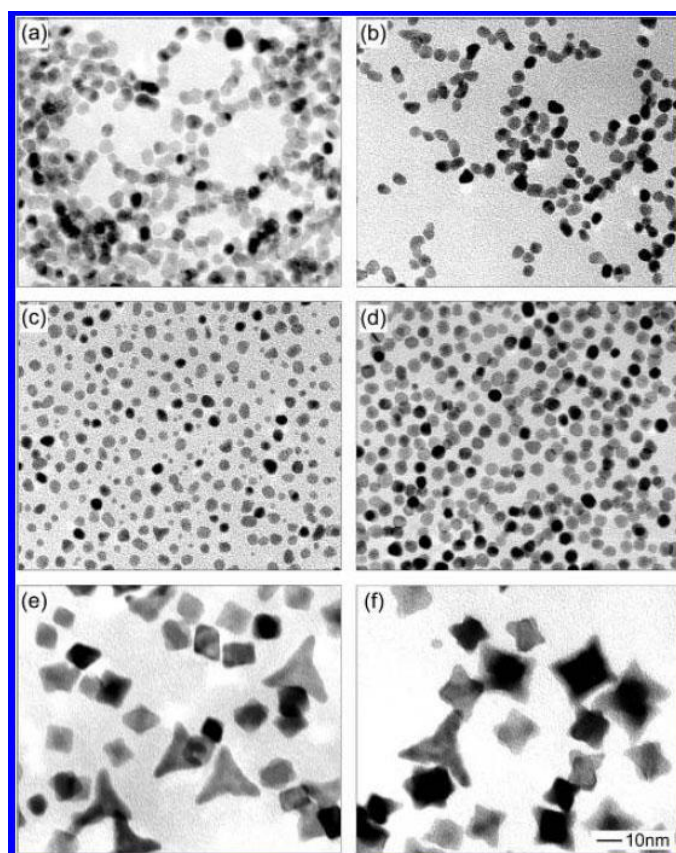
Dopo 20 minuti, la prima soluzione è stata velocemente iniettata nella seconda. Si è visto in pochi minuti un cambiamento di colore da arancione pallido a nero.

La soluzione colloidale di Pt NPs è stata mantenuta a 160°C sotto azoto per 30 minuti, poi raffreddata a temperatura ambiente, precipitata con acetone in eccesso e centrifugata a 4000 rpm per 5 minuti.

Infine, le NPs sono state disperse in etanolo con concentrazione pari a 30 mM.

Si sottolinea l'importanza del controllo della forma delle NPs di Pt, per favorire la loro funzione catalitica. L'agente responsabile è il nitrato di sodio, la cui azione dipende dal rapporto molare con il precursore del Pt. In particolare, al raggiungimento del valore 11 del rapporto molare tra  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  si ottengono NPs di forma tetraedrica e ottaedrica.

Le immagini al TEM [4] riportate in figura 3.8 mostrano l'evoluzione delle strutture cristalline da sferiche a tetraedriche/ottaedriche al variare del suddetto rapporto molare da 0 fino a 11:



**Fig. 3.8:** Immagini al TEM di NPs di Pt sintetizzate con differenti rapporti molari tra  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ : (a) 0, (b) 0.3, (c), 1.6, (d) 3.3, (e) 5.5 e (f) 11.0.

La forma tetraedrica/ottaedrica delle NPs visibile nelle figure (e) e (f) corrisponde a un sistema cristallino FCC (cubico a facce centrate).

Si nota un aumento delle dimensioni dei nano cristalli da 3-5 nm fino a raggiungere i 10 nm.

La presenza di nitrato di sodio produce ioni inorganici in soluzione con dimensione relativamente minore rispetto a eventuali ioni organici derivanti da surfattanti polimerici. Questo conferisce una maggiore spinta alla nucleazione e alla formazione di complessi con le specie reattive in soluzione.

È assolutamente necessaria la presenza dell'agente complessante PVP che regola la crescita degli agglomerati, impedendo la formazione di strutture abnormi e prive di regolarità.

Chernov et al. [5], basandosi sul principio che regola la crescita delle dendriti, hanno indagato il motivo per cui le particelle variano la propria forma da sferica di partenza a tetragonale. Nello specifico, è stata analizzata la variazione della morfologia dei cristalli in due condizioni diverse:

- la prima prevede che la diffusione di un adatomo, ossia un atomo adsorbito alla superficie della particella in crescita, sia molto più veloce rispetto all'adsorbimento.

In questo caso, il livello di sovrasaturazione nella soluzione è quasi identico sia in prossimità della superficie sia a una certa distanza da essa, come nel caso di una particella che si forma sul crinale di una superficie.

Risulta perciò una crescita uniforme della particella lungo tutte le direzioni, ottenendo una forma sferica. Questo modello avviene per bassi rapporti molari di nitrato di sodio;

- la seconda prevede che la diffusione di un adatomo sia notevolmente più lenta rispetto all'adsorbimento. In questo caso, la sovrasaturazione è differente a seconda della distanza relativa della particella dalla superficie.

Se in prossimità di essa la sovrasaturazione è bassa, a maggiori distanze sarà alta. Gli eventuali crinali saranno favoriti nella crescita. Tuttavia, entrano in gioco nella direzione di crescita delle creste diversi tipi di energie superficiali, tra cui la curvatura e l'anisotropia cristallina. Questa condizione avviene per rapporti molari elevati, ossia dall'intervallo 3.3-5.5.

### **3.5 SINTESI DI NANOPARTICELLE DI TITANIA COLLOIDALE**

L'utilizzo di  $\text{TiO}_2$  colloidale per la realizzazione di sensori è dovuto alle sue proprietà ottiche e attività fotochimica.

In particolare, i nano compositi di  $\text{TiO}_2$  presentano interessanti caratteristiche di assorbimento delle radiazioni UV, trasparenza nel campo del visibile e alto indice di rifrazione [6-7].

Da soluzioni colloidali di  $\text{TiO}_2$  è possibile ottenere deposizioni di film porosi nano cristallini dotati di alta superficie specifica, che favorisce la sensibilità del sensore.

La sintesi adottata è quella proposta da Antonello et al. [8] e consiste in una sintesi ex situ, ossia la sintesi di nano particelle seguita dalla loro passivazione e infine dispersione in un mezzo polimerico liquido, per ottenere cristalli di anatasio di dimensioni pari a circa 4 nm di diametro all'interno di soluzioni alcoliche estremamente concentrate, senza dover aggiungere agenti stabilizzanti.

Con una minima quantità di non-solvente è inoltre possibile precipitare la frazione cristallina delle NPs di  $\text{TiO}_2$ , separandola dalla frazione amorfa.

Secondo la tipica procedura, 3 g di titanio isopropossido ( $\text{TiISO}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ ) sono stati aggiunti a goccia a goccia a una soluzione già preparata consistente di 1.78 g di acido cloridrico ( $\text{HCl}$ ), 7.18 mL di metanolo ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) e 1.24 g di acqua distillata.

I tre reagenti erano stati versati all'interno di un palloncino a collo unico, partendo dal metanolo, e mettendo subito in vigorosa agitazione la soluzione tramite ancoretta magnetica.

Si è aspettato qualche minuto per permettere alla reazione esotermica tra i componenti e liberare il calore in eccesso.

La soluzione è stata agitata a temperatura ambiente per un'ora e in seguito riscaldata a  $70^\circ\text{C}$  per altre quattro ore.

Le particelle sono state poi precipitate con eccesso di acetone ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) e la sospensione centrifugata a 2000 rpm per cinque minuti.

Il precipitato ottenuto è stato disperso nella minima quantità di metanolo per ottenere una soluzione colloidale chiara di NPs di anatase, con resa di reazione del 40% circa. La soluzione concentrata era stabile per alcuni giorni.

### **3.6 SINTESI DI SOLUZIONE SOL-GEL A BASE DI TITANIA**

Per la sintesi della soluzione sol-gel a base di titania, una soluzione di etanolo ( $\text{TiBu}$ , 0.413 mL), titanio butossido (0.447 mL) e acetilacetone ( $\text{AcAc}$ , 0.216 ml) è stata preparata in condizioni di vigorosa agitazione a temperatura ambiente.

Dopo 10 minuti, 0.1 mL di acqua Milli-Q sono stati aggiunti, lasciando mescolare per ulteriori 20 minuti.

Poco prima deposizione, 1.83 mL di etanolo sono stati aggiunti.

La soluzione totale è stata mescolata per altri 5 minuti e utilizzata per la deposizione dei film.

### **3.7 SINTESI DI NANOPARTICELLE DI OSSIDO DI ZINCO COLLOIDALE**

L'ossido di zinco è un semiconduttore versatile con interessanti applicazioni in ambito medico, per la produzione di pigmenti, come additivo per gomme, nella foto-catalisi, per celle solari, film trasparenti protettivi per UV, elettrodi, laser ultravioletti e sensori per gas [9].

Presenta, inoltre, elevata stabilità chimica e buone proprietà fotoelettriche e piezoelettriche [10].

La procedura di sintesi prevedeva che 500 mg di zinco acetato diidrato (ZnAc) fossero sciolti in 22.5 mL dimetilsolfossido (DMSO).

Separatamente, 750 mg di idrossido di tetrametilammonio (TMAH) sono stati sciolti in 7.5 mL di etanolo (EtOH).

La soluzione di TMAH è stata aggiunta a goccia a goccia (circa 2 ml/min) alla soluzione di zinco sotto vigorosa agitazione a temperatura ambiente.

Dopo 10 minuti la soluzione è stata riscaldata a 45°C per 1 ora per promuovere l'Ostwald ripening delle particelle, ottenendo NPs di dimensioni comprese tra 6-8 nm.

Dopo il riscaldamento, si è lasciata raffreddare la soluzione fino a temperatura ambiente, precipitata con la minima quantità (circa 3:1 in volume) di metiletilchetone (MEK), centrifugata a 1500 rpm per 5 minuti e dispersa in etanolo a una concentrazione finale di zinco pari a 0,8 M.

La soluzione finale è stabile solo per poche ore, quindi è stata utilizzata immediatamente per la deposizione del film.

### **3.8 PRODUZIONE DEI CAMPIONI**

Le soluzioni preparate secondo le procedure di sintesi descritte nei paragrafi precedenti sono state depositate sui substrati allo stato di fornitura per le misure di gas sensing e su quarzo e silicio per le caratterizzazioni ottica e morfologica.

La deposizione è avvenuta mediante spin-coating con velocità di rotazione costante pari a 1500 rpm per 10 secondi in aria a temperatura ambiente.

La quantità di liquido versata sui campioni è stata pari a circa 0.5 ml per ciclo di spinnata, eseguendo tre cicli nel caso della deposizione delle soluzioni di TiO<sub>2</sub> colloidale, TiO<sub>2</sub> sol-gel e ZnO colloidale e un ciclo per la soluzione di NPs di Pt.

Terminato ciascun intervallo di rotazione, i campioni sono stati posti per qualche minuto su un hot plate alla temperatura di 100°C per permettere l'ottimale asciugatura del film e aumentare l'adesione col substrato. Infatti, la struttura che si ottiene all'inizio è solo parzialmente solidificata e contiene al suo interno ancora una parte di solvente o dell'acqua presenti nelle soluzioni.

Conclusa la procedura di deposizione, i campioni sono stati trattati termicamente su hot plate a diverse temperature prima delle misure di gas sensing.

Ciascun trattamento prevedeva di mantenere il campione a una temperatura fissata per il tempo di un'ora.

Gli obiettivi erano da un lato osservare che effetto la temperatura avesse sulla stabilità della nano struttura dei campioni, ossia se i nano dischi d'oro si mantenessero stabili in forma e dimensioni oppure se iniziassero a sferoidizzare, dall'altro valutare la sensibilità al gas target.

Inoltre, si voleva osservare se la deposizione di una matrice sotto forma di film sottile ( $\text{TiO}_2$  colloidale,  $\text{TiO}_2$  sol-gel o  $\text{ZnO}$  colloidale) permettesse una maggiore stabilità e migliorasse le prestazioni del dispositivo.

Infine, si voleva studiare l'effetto derivante dall'introduzione di NPs di Pt all'interno delle nano strutture dei film sottili sulle prestazioni dei dispositivi.

Sono stati prodotti i seguenti campioni:

- Au, semplicemente allo stato di fornitura e lavato con acetone bollente a  $60^\circ\text{C}$  per 30 minuti;
- Au+Pt, sul quale è stata depositata tramite spin-coating una soluzione di NPs di platino colloidale con concentrazione pari a 30 mM;
- Au+ $\text{TiO}_2$  colloidale, sul quale è stata depositata tramite spin-coating una soluzione di titania colloidale con concentrazione pari a 0.4 M;
- Au+ $\text{TiO}_2$  colloidale+Pt, sul quale è stata depositata tramite spin-coating una soluzione contenente titania colloidale con concentrazione pari a 0.4 M e una soluzione di NPs di platino colloidale con concentrazione pari a 30 mM;
- Au+ $\text{TiO}_2$  sol-gel, sul quale è stata depositata tramite spin-coating una soluzione di titania sol-gel;
- Au+ $\text{TiO}_2$  sol-gel+Pt, sul quale è stata depositata tramite spin-coating una soluzione di titania sol-gel e una soluzione di NPs di platino colloidale con concentrazione pari a 30 mM;
- Au+ $\text{ZnO}$  colloidale, sul quale è stata depositata tramite spin-coating una soluzione di ossido di zinco colloidale;
- Au+ $\text{ZnO}$  colloidale+Pt, sul quale è stata depositata tramite spin-coating una soluzione di ossido di zinco colloidale e una soluzione di NPs di platino colloidale con concentrazione pari a 30 mM.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Dal report: *Rapporto per il primo anno dell'attività sul progetto dedicata allo sviluppo di sensori plasmonici per la rilevamento dell'idrogeno a temperatura ambiente in concentrazioni inferiori alla soglia di esplosività*, redatto per conto di "Veneto Nanotech S.C.p.A.", 2013;
- [2] T. Herricks, J. Chen and Y. Xia, Polyol Synthesis of Platinum Nanoparticles: Control of Morphology with Sodium Nitrate, *Nano Lett.*, 2004, 4 (12), 2367–2371 75;
- [3] Tesi di dottorato: E. della Gaspera, Noble Metal/Metal Oxide Nanocomposite Thin Films for Optical Gas Sensors, Università di Padova, 2011;
- [4] Tesi di laurea: Crnkovic' Nikola, Film Nanostrutturati per Sensori di Gas Plasmonici, Università di Padova, 2011;
- [5] Chernov, SoV. Phys.-Crystallogr. 1972, 16, 734;
- [6] Wang B, Wilkes GL, Hedrick JC, Liptak SC, McGrath JE (1991), New high-refractive-index organic/inorganic hybrid materials from sol–gel processing, *Macromolecules*, 24:3449–3450;
- [7] Liu Y, Lu C, Li M, Zhang L, Yang B (2008), High refractive index organic–inorganic hybrid coatings with TiO<sub>2</sub> nanocrystals, *Colloid Surf A*, 328:67–72;
- [8] A. Antonello, G. Brusatin, M. Guglielmi, V. Bello, G. Mattei, G. Zacco e A. Martucci, *Journal of Nanoparticle Research*, Volume 13, Number 4, 1697-1708, DOI: 10.1007/s11051-010-9923-4;
- [9] K. F. Lin, H. M. Cheng, H. C. Hsu, L. J. Lin, W. F. Hsieh, Band gap variation of size-controlled ZnO quantum dots synthesized by sol–gel method, *Chemical Physics Letters* 409 (2005) 208–211; [9] S. B. Yahiaa, L. Znaidi, A. Kanaev, J. P. Petitet, Raman study of oriented ZnO thin films deposited by sol–gel method;
- [10] S. Ben Yahia, L. Znaidi, A. Kanaev, J. P. Petitet, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *Spectrochimica Acta Part A* 71 (2008) 1234-1238.





# CAPITOLO 4

## CARATTERIZZAZIONE OTTICA E MORFOLOGICA

4.1 INTRODUZIONE .....	59
4.2 MISURE DI ASSORBIMENTO OTTICO .....	60
4.3 DIFFRATTOMETRIA AI RAGGI X (XRD) .....	65
4.4 ANALISI AL MICROSCOPIO ELETTRONICO .....	68
BIBLIOGRAFIA .....	72

### 4.1 INTRODUZIONE

La caratterizzazione dei campioni prodotti è stata eseguita dal punto di vista ottico mediante misura degli spettri di assorbimento UV-Vis-NIR e morfologico mediante diffrattometria ai raggi X (XRD) e analisi al microscopio elettronico.

L'assorbimento ottico riguarda radiazioni luminose appartenenti al campo dell'UV (200 - 350 nm), del visibile (350 - 700 nm) e del NIR (700 - 2500 nm).

Per eseguire l'analisi, si usano raggi policromatici a spettro continuo, poi separati tramite monocromatori nelle varie componenti (radiazioni monocromatiche).

In pratica, le singole radiazioni monocromatiche attraversano la sostanza esaminata che le assorbe con diversa intensità. I dati sono riportati in un grafico lunghezza d'onda-assorbimento.

La diffrattometria XRD è lo strumento diagnostico più potente per identificare la struttura dei materiali. Pur non fornendo dirette informazioni sulla composizione elementare, permette di definire le fasi cristalline presenti in un campione e la loro struttura tridimensionale.

Ogni materiale produce uno spettro di diffrazione che costituisce un'impronta digitale, permettendo l'identificazione per confronto con schemi presenti nel database ufficiale.

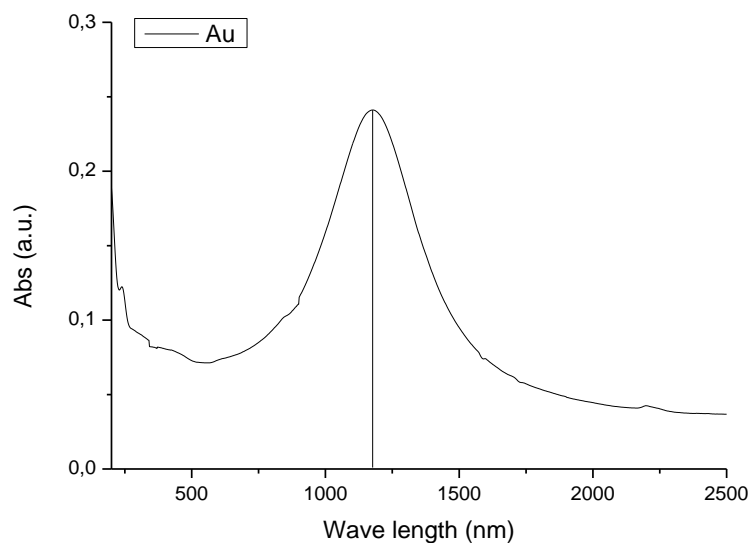
Per l'analisi al microscopio sono stati impiegati un microscopio elettronico a trasmissione (TEM) e uno a scansione (SEM), che permettono rispettivamente di visualizzare la struttura del campione o la sua morfologia.

## 4.2 MISURE DI ASSORBIMENTO OTTICO

Gli spettri di assorbimento UV-Vis-NIR dei campioni sono stati misurati con uno spettrofotometro JASCO V-570, considerando un intervallo di lunghezze d'onda compreso tra 200 nm e 2500 nm.

La figura 4.1 riporta lo spettro di assorbimento di un campione allo stato di fornitura, da considerarsi come riferimento per il presente lavoro di tesi.

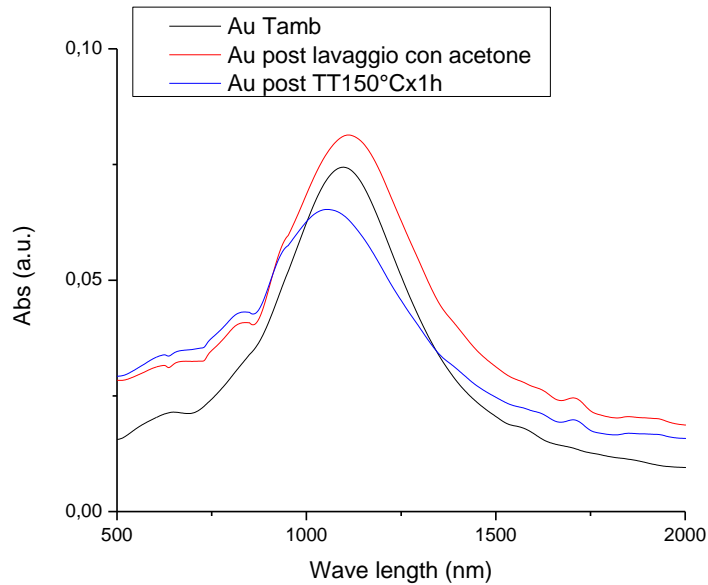
Si vede chiaramente il plasmone superficiale caratteristico dei nano dischi d'oro ad una lunghezza d'onda pari a 1180 nm.



**Fig. 4.1:** spettro di assorbimento del campione allo stato di fornitura: è evidente il picco del plasmone superficiale dei nano dischi d'oro alla lunghezza d'onda di 1180 nm.

In figura 4.2 sono riportati gli spettri di assorbimento del campione Au, prima e dopo il lavaggio con acetone e successivamente al trattamento termico a 150°C per un'ora.

Il lavaggio con acetone permette di eliminare impurità e residui organici eventualmente presenti sulla superficie.

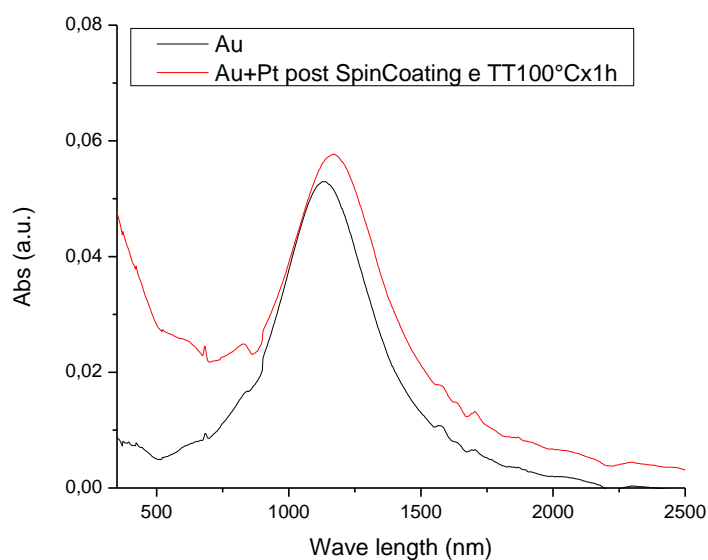


**Fig. 4.2:** *spettri di assorbimento del campione Au, prima e dopo il lavaggio con acetone e successivamente al trattamento termico a 150°C per un'ora.*

Il picco plasmonico non varia dopo il lavaggio e si mantiene costante nell'IR a una lunghezza d'onda di 1100 nm. Dopo il trattamento termico a 150°C, il plasmon subisce un leggero blue shift e il picco si sposta a 1050 nm circa.

Si riportano di seguito le misure dello spettro di assorbimento dei vari campioni prodotti.

La figura 4.3 mostra lo spettro di assorbimento del campione Au+Pt, prima e dopo la deposizione di NPs di platino.

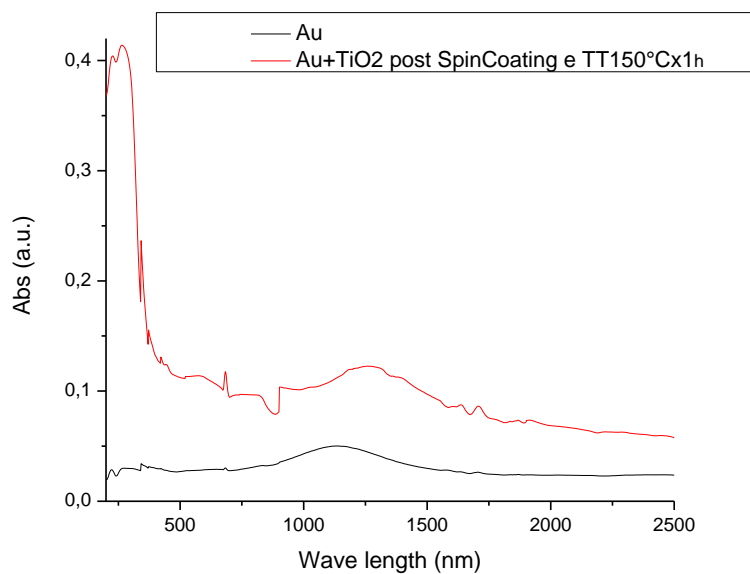


**Fig. 4.3:** *spettro di assorbimento del campione Au+Pt, prima e dopo la deposizione di NPs di platino.*

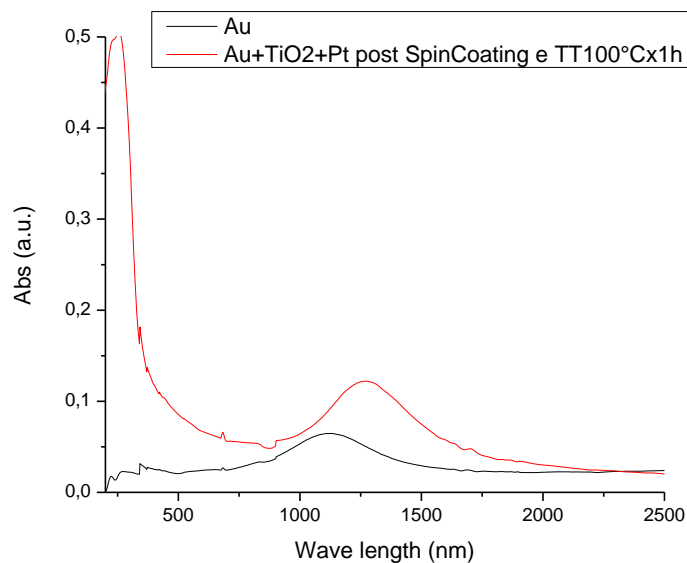
Dalla figura 4.3, si vede che la deposizione di NPs di Pt determina un red shift del plasmone, il cui picco si attese a valori di lunghezza d'onda pari a 1180 nm, e un incremento di assorbimento ottico per lunghezze d'onda intorno a 200 nm.

Questo risultato è in accordo con i dati presenti in letteratura, riguardo a caratterizzazioni effettuate su NPs di Pt di dimensione pari a quelle impiegate per la deposizione [1].

Le figure 4.4 e 4.5 riportano gli spettri di assorbimento dei campioni Au+TiO<sub>2</sub> colloidale e Au+TiO<sub>2</sub> colloidale+Pt, prima e dopo la deposizione della matrice e delle NPs di Pt.

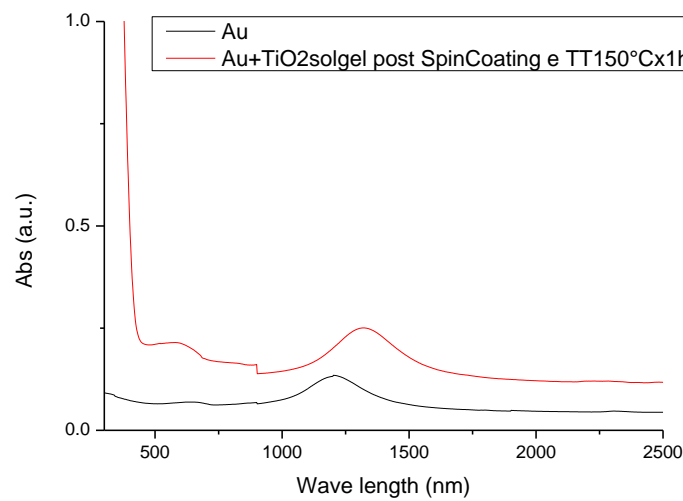


**Fig. 4.4:** spettro di assorbimento del campione Au+TiO<sub>2</sub> colloidale, prima e dopo la deposizione della matrice.

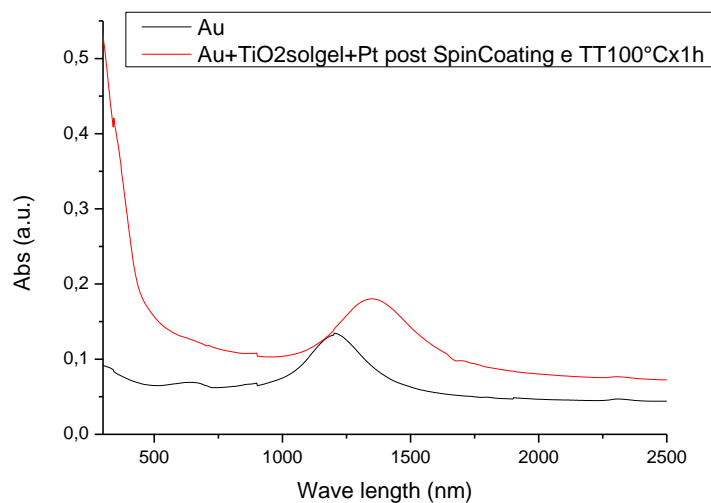


**Fig. 4.5:** spettro di assorbimento del campione Au+TiO<sub>2</sub> colloidale+Pt, prima e dopo la deposizione della matrice e delle NPs di platino.

Le figure 4.6 e 4.7 riportano gli spettri di assorbimento dei campioni Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel e Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel+Pt, prima e dopo la deposizione della matrice e delle NPs di Pt.



**Fig. 4.6:** spettro di assorbimento del campione Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel, prima e dopo la deposizione della matrice.

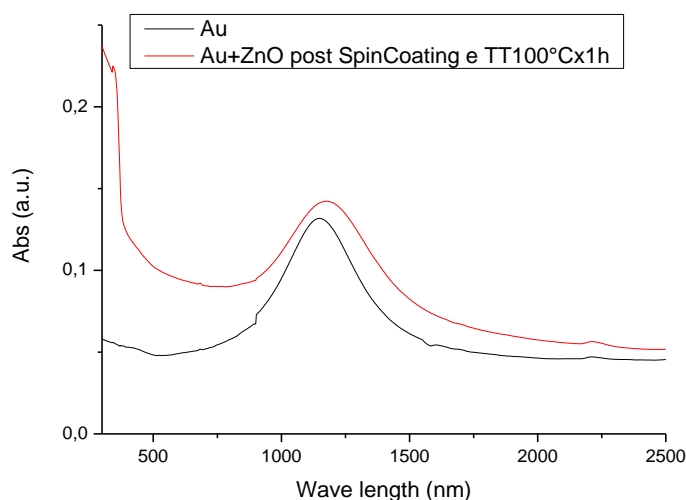


**Fig. 4.7:** spettro di assorbimento del campione Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel+Pt, prima e dopo la deposizione della matrice e delle NPs di platino.

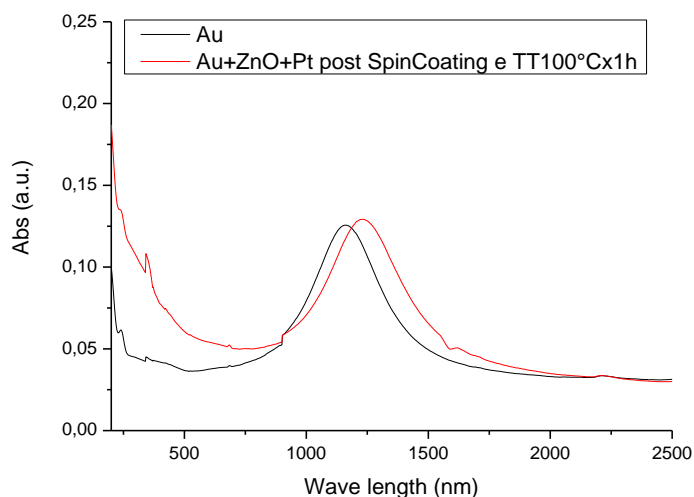
Dalla figura 4.4-4.7, si nota che dopo la deposizione della matrice di TiO<sub>2</sub> colloidale e TiO<sub>2</sub> sol-gel e i trattamenti termici sui campioni, avviene un red shift del plasmon che si sposta a 1300 nm circa. Inoltre, appare evidente l'assorbimento alla lunghezza d'onda di 380 nm.

Secondo quanto riportato in letteratura, il film ottenuto dalla soluzione di NPs di TiO<sub>2</sub> colloidale è nella fase anatasio, mentre il film ottenuto tramite tecnica sol-gel è amorfo.

Le figure 4.8 e 4.9 riportano gli spettri di assorbimento dei campioni Au+ZnO colloidale e Au+ZnO colloidale+Pt, prima e dopo la deposizione della matrice e delle NPs di Pt.



**Fig. 4.8:** spettro di assorbimento del campione Au+ZnO colloidale, prima e dopo la deposizione della matrice.



**Fig. 4.9:** spettro di assorbimento del campione Au+ZnO colloidale+Pt, prima e dopo la deposizione della matrice e delle NPs di platino.

Nelle figure 4.8 e 4.9, si vede un chiaro assorbimento nel vicino UV dovuto al band gap del ZnO. L'insorgenza di assorbimento per ZnO bulk è nell'intervallo di 3.2-3.4 eV (389-370 nm), come riportato da diversi autori in letteratura [2-4].

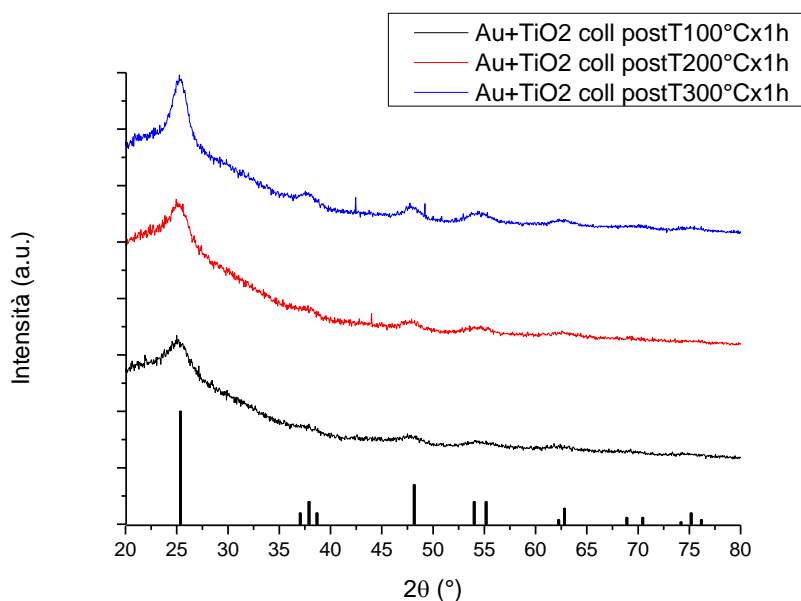
Le soluzioni colloidali di NPs di ZnO sintetizzate assorbono ad energie leggermente superiori, a seguito di un aumento del band gap per effetto quantistico legato alle dimensioni delle particelle del semiconduttore.

### 4.3 DIFFRATTOMETRIA AI RAGGI X (XRD)

Le fasi cristalline dei film sottili realizzati sono state caratterizzate tramite diffrazione di raggi X (XRD) utilizzando un diffrattometro Philips PW1710.

Le analisi sono state eseguite a  $3^\circ$  d'incidenza, utilizzando la radiazione  $K\alpha$  del rame filtrata a 30 kV e 40 mA. La scansione è stata fatta nell'intervallo  $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$ .

La figura 4.10 riporta gli spettri del campione  $TiO_2$  colloidale a varie temperature:



**Fig. 4.10:** spettri XRD del campione  $Au+TiO_2$  colloidale dopo trattamento termico alla temperatura di  $100^\circ C$  per un'ora (linea nera),  $200^\circ C$  per un'ora (linea rossa) e  $300^\circ C$  per un'ora (linea blu).

Si riporta sotto il pattern di riferimento per  $TiO_2$  nella fase anatasio.

Dagli spettri di diffrazione in figura 4.10, è possibile individuare le fasi cristalline grazie ad un confronto con i dati presenti in letteratura.

Si vede che all'aumentare della temperatura del trattamento termico, i picchi della curva diffrattometrica crescono di intensità e diventano più evidenti per il graduale raggiungimento della struttura di  $TiO_2$  anatasio nano cristallina.

La dimensione media dei cristalliti  $D$  è calcolabile con equazione di Scherrer, sotto riportata:

$$D = K \frac{\lambda}{\cos \theta \Delta w} \quad (4.1)$$

Dove  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  è la lunghezza d'onda di  $Cu \text{ } k\alpha$ ,  $\theta$  è l'angolo di diffrazione,  $\Delta w$  la larghezza a metà altezza (FWHM) del picco di diffrazione e  $K = 0.94$  è il fattore di forma.

Si ricordi che la formula di Scherrer non è applicabile se i grani cristallini sono più grandi di 0.1  $\mu\text{m}$  circa. Inoltre la larghezza dei picchi è condizionata da effetti legati allo strumento e a deformazioni non omogenee del materiale. Quindi, l'effettiva dimensione dei cristalliti può essere maggiore di quanto stimato.

Il calcolo è stato eseguito prendendo in considerazione i picchi identificati della fase anatase che sono più evidenti dagli spettri (tabella 4.1):

<b>2<math>\theta</math> (°)</b>	<b>hkl</b>
25.33	101
37.84	004
48.07	200
55.06	211

**Tab. 4.1:** *picchi identificativi della fase anatase e indici di Miller dei corrispondenti piani cristallografici.*

Si riporta in tabella 4.2 la dimensione media dei cristalliti ottenuti per le diverse temperature di trattamento termico:

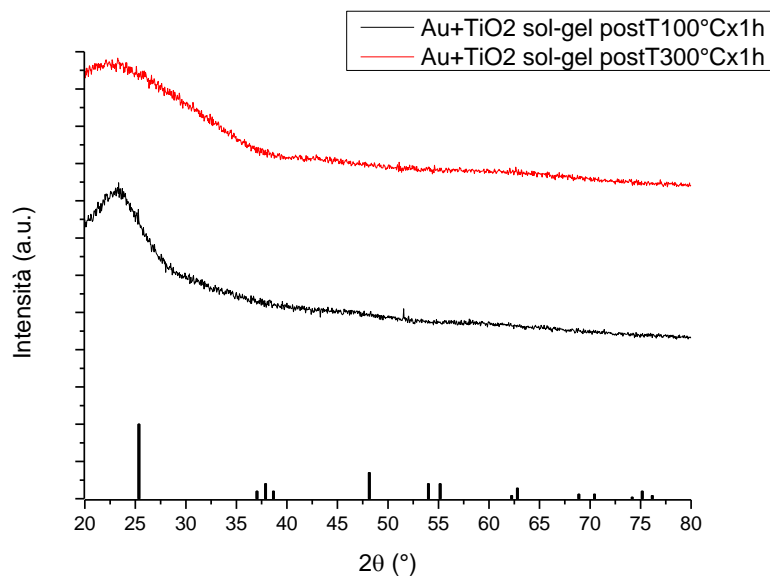
<b>TT (°C)</b>	<b>D (nm)</b>	<b>Dev. stand. (nm)</b>
100	4.3	0.2
200	5.2	0.2
300	5.7	0.3

**Tab. 4.2:** *dimensione media dei cristalliti per le diverse temperature di trattamento termico.*

Dai risultati ottenuti dal calcolo, si vede che la dimensione dei domini cristallini è coerente con quanto previsto con la procedura impiegata per la sintesi di NPs di  $\text{TiO}_2$  colloidale.

La figura 4.11 riporta gli spettri del campione  $\text{TiO}_2$  sol-gel a varie temperature:

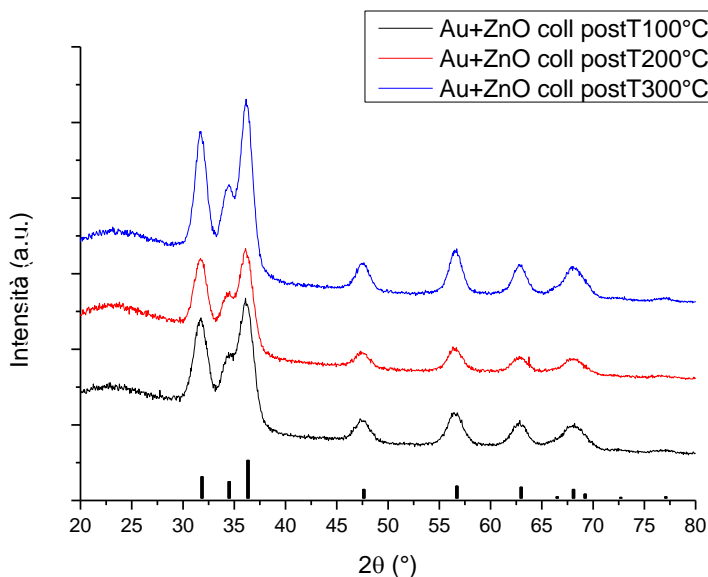




**Fig. 4.11:** *spettri XRD del campione Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel dopo trattamento termico alla temperatura di 100°C per un'ora (linea nera) e 300°C per un'ora (linea rossa). Si riporta sotto il pattern di riferimento per TiO<sub>2</sub> anatasio.*

Dagli spettri di diffrazione riportati in figura 4.11 per i campioni di TiO<sub>2</sub> sol-gel, si vede che la nano struttura è sostanzialmente amorfa. Si ritiene che le temperature considerate per i trattamenti termici non siano sufficientemente elevate per avere aggregazione apprezzabile.

La figura 4.12 riporta gli spettri del campione ZnO colloidale a varie temperature:



**Fig. 4.12:** *spettri XRD del campione Au+ZnO colloidale dopo trattamento termico alla temperatura di 100°C per un'ora (linea nera), 200°C per un'ora (linea rossa) e 300°C per un'ora (linea blu). Si riporta sotto il pattern di riferimento per ZnO.*

Dalla figura 4.12, si vede che sono stati identificati i picchi appartenenti all'ossido di zinco secondo il pattern di riferimento presente in letteratura.

Si ricorre anche in questo caso alla formula 4.1, per valutare le dimensioni medie dei cristalliti presenti nel film sottile.

Il calcolo è stato eseguito prendendo in considerazione i picchi identificati che sono più evidenti dagli spettri (tabella 4.3):

<b>2θ (°)</b>	<b>hkl</b>
31.77	100
36.25	101
47.54	102
56.60	110
62.86	103

**Tab. 4.3:** picchi identificativi dell'ossido di zinco e indici di Miller dei corrispondenti piani cristallografici.

Si riporta in tabella 4.4 la dimensione media dei cristalliti ottenuti per le diverse temperature di trattamento termico:

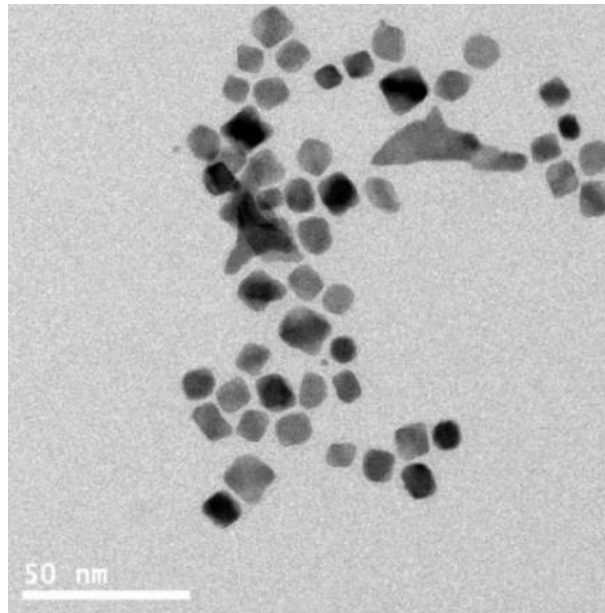
<b>TT (°C)</b>	<b>D (nm)</b>	<b>Dev. stand. (nm)</b>
100	4.4	0.4
200	4.4	0.6
300	5.3	0.5

**Tab. 4.2:** dimensione media dei cristalliti per le diverse temperature di trattamento termico.

## 4.4 ANALISI AL MICROSCOPIO ELETTRONICO

Per verificare la struttura e la morfologia dei campioni, si riportano le analisi al microscopio elettronico [5].

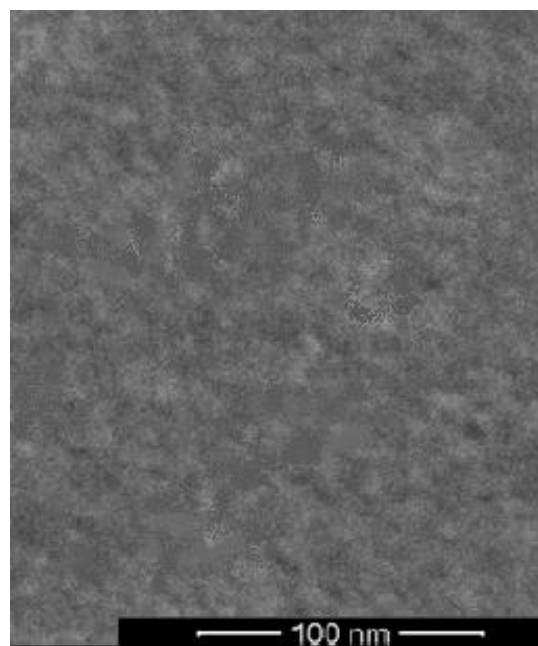
In figura 4.13, la micrografia TEM della soluzione colloidale di NPs di Pt depositata su una griglia di rame con rivestimento in carbonio:



**Fig. 4.13:** micrografia TEM delle NPs di Pt sintetizzate attraverso il metodo dei polioli (scala: 50 nm).

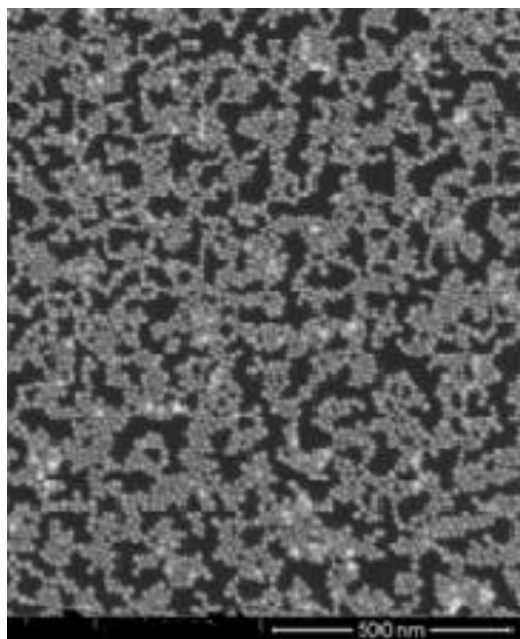
L'analisi di figura 4.13 rivela la presenza di NPs di forma sferica o sfaccettata (cubi), anche se è rilevabile una piccola quantità di particelle anisotrope come tripodi, tetrapodi o octopodi. Queste forme particolari sono state osservate in diversi studi precedenti [6] e sono comuni per la sintesi di NPs di Pt attraverso il metodo dei polioli. La dimensione media valutata analizzando circa 150 NPs è  $9.6 \pm 1.98$  nm.

Si riporta in figura 4.14 la micrografia SEM per il film sottile di  $\text{TiO}_2$  colloidale:



**Fig. 4.14:** micrografia SEM del film sottile di  $\text{TiO}_2$  colloidale trattato termicamente a  $100^\circ\text{C}$  (scala: 100 nm).

Dalla figura 4.14, si vede che la superficie del film sottile di  $\text{TiO}_2$  colloidale è piuttosto liscia, tuttavia la sua rugosità è comunque apprezzabile grazie all'alta risoluzione dell'immagine. Sono presenti NPs della dimensione all'incirca di 5 nm e il film è omogeneo. Si riporta in figura 4.15 la micrografia SEM per il film sottile di  $\text{TiO}_2$  sol-gel:



**Fig. 4.15:** *micrografia SEM del film sottile di  $\text{TiO}_2$  sol-gel trattato termicamente a  $100^\circ\text{C}$  (scala: 500 nm).*

Infine, si riporta in figura 4.16 la micrografia SEM per il film sottile di  $\text{ZnO}$ :



**Fig. 4.16:** *micrografia SEM del film sottile di  $\text{ZnO}$  trattato termicamente a  $100^\circ\text{C}$  (scala: 100 nm).*

Dalla figura 4.16, si vede che per il film sottile di ZnO la rugosità superficiale è piuttosto elevata e i pori hanno dimensioni maggiori rispetto ai campioni di TiO<sub>2</sub> colloidale.

Tale fatto è dovuto alla diversa struttura cristallina e morfologia dei due ossidi. Infatti i film di TiO<sub>2</sub> cristallini tendono ad organizzarsi in un rivestimento compatto e denso, mentre i film di ZnO hanno una struttura più aperta, anche se le particelle iniziali presentano dimensioni equivalenti per i due materiali.

Le immagini SEM confermano inoltre le valutazioni relative alle dimensioni dei domini cristallini ricavate tramite analisi XRD dei film sottile prodotti.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] L. Obreja, N. Foca, M. I. Popa, V. Melnig, Alcoholic Reduction Platinum Nanoparticles Synthesis by Sonochemical Method, *Biomaterials in Biophysics, Medical Physics and Ecology*, 2008;
- [2] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC press, 72nd Edition, 12-75, 1991;
- [3] L. Znaidi, G.J.A.A. Soler Illia, S. Benyahia, C. Sanchez, A.V. Kanaev, *Thin Solid Films*, 2003, 428, 257-262;
- [4] S. J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, T. Steiner, *Progr. Mater. Sci.*, 2005, 50, 293-340;
- [5] Tesi di dottorato: Enrico della Gaspera, Noble Metal/Metal Oxide Nanocomposite Thin Films for Optical Gas Sensors, Università di Padova, 2011;
- [6] T. Herricks, J. Chen, Y. Xia, *Nano Lett.*, 2004, 4, 2367-2371.

# CAPITOLO 5

## GAS SENSING

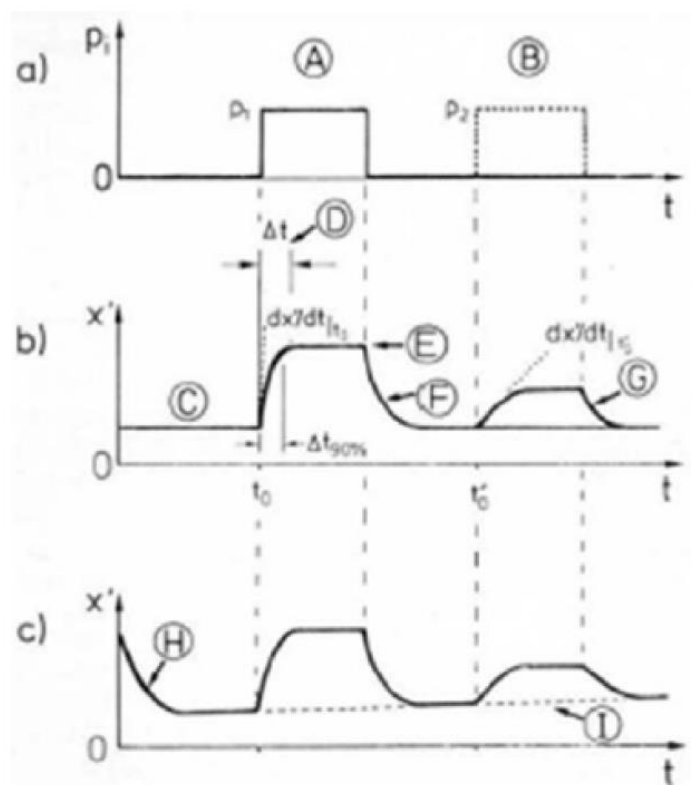
<b>5.1 INTRODUZIONE</b> .....	<b>73</b>
<b>5.2 IL SISTEMA SPERIMENTALE</b> .....	<b>75</b>
<b>5.3 TIPOLOGIE DI MISURA</b> .....	<b>76</b>
<b>5.4 CARATTERIZZAZIONE FUNZIONALE</b> .....	<b>77</b>
5.4.1 <i>Campioni Au e Au con NPs di Pt</i> .....	77
5.4.2 <i>Campioni Au+TiO<sub>2</sub> colloidale e Au+TiO<sub>2</sub> colloidale con NPs di Pt</i> .....	82
5.4.3 <i>Campioni Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel e Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel con NPs di Pt</i> .....	89
5.4.4 <i>Campioni Au+ZnO colloidale e Au+ZnO colloidale con NPs di Pt</i> .....	96
<b>5.5 VALUTAZIONI ANALITICHE</b> .....	<b>102</b>
5.5.1 <i>Tempi di risposta e recupero</i> .....	102
5.5.2 <i>Stabilità del segnale</i> .....	103
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>105</b>

### 5.1 INTRODUZIONE

I materiali che presentano proprietà di assorbimento ottico misurabili e modificabili reversibilmente se esposti a certe specie gassose hanno considerevoli interessi applicativi come sensori optochimici [1, 2]. I vantaggi di questi dispositivi sono l'insensibilità al rumore elettromagnetico, la resistenza alla fiamma e la possibilità di utilizzo in remoto mediante trasferimento di informazioni con fibre ottiche.

Nel caso di gas pericolosi, il tempo che intercorre tra la fuoriuscita e la rilevazione della perdita deve essere il più breve possibile per garantire la sicurezza dell'ambiente e l'incolumità del personale.

I vari stadi di funzionamento di un sensore ottico per la rilevazione di gas sono rappresentati dello schema di figura 5.1:



**Fig. 5.1:** Andamenti tipici del segnale di risposta e recupero di un sensore ottico per la rilevazione di gas: a) caso di funzionamento ideale; b)-c) casi di funzionamento in applicazioni reali.

La figura 5.1 a) riporta il comportamento di risposta e recupero ideali di un sensore ottico nel passaggio da aria a un'atmosfera contenente il gas target a concentrazione specifica.

Le figure 5.1 b) e c) rappresentano casi di funzionamento reali, in cui avviene uno stadio di transizione intermedio nel passaggio da un'atmosfera all'altra per il tempo richiesto dai processi di adsorbimento e desorbimento del gas target sulla superficie del sensore.

Si verifica un aumento o una diminuzione del segnale secondo la matrice considerata e del gas utilizzato. L'aspetto più importante è ridurre al minimo l'intervallo di tempo in cui si raggiunge il 90% del segnale. Infatti, l'assorbimento poi si stabilizza su valori leggermente superiori.

Quando cessa la presenza del gas target e si ritorna in condizioni standard, si osserva il secondo stadio di transizione dovuto al recupero. Anche in questo caso l'intervallo di tempo deve essere contenuto, tuttavia è difficile riscontrare un uguale andamento per risposta e recupero.

In letteratura sono riportati diversi studi su ossidi di metalli di transizione impiegati come sensori ottici per gas. Solitamente, le prove sono realizzate a una ben determinata temperatura operativa (circa 300°C), mentre in questa sede saranno compiute analisi a varie temperature.



## 5.2 IL SISTEMA SPERIMENTALE

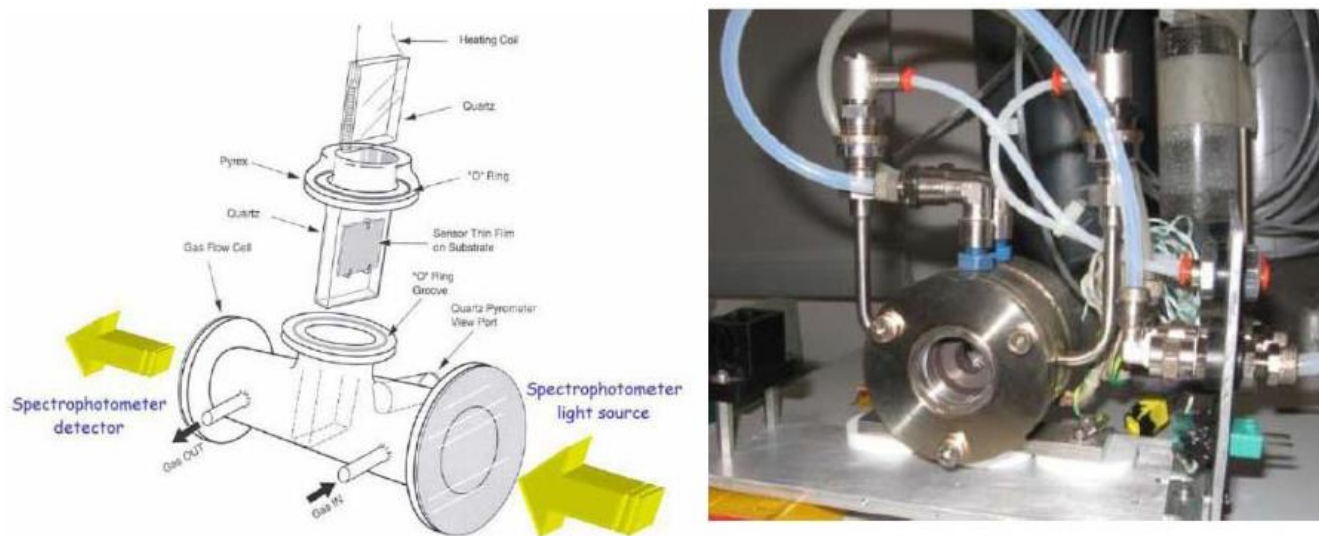
Le prove di sensibilità al gas target ( $H_2$  in concentrazione pari a 1% in volume) sono state svolte in modo da ricreare le condizioni in cui operano normalmente i sensori.

Il sistema sperimentale è costituito da una camera di analisi di acciaio inox con porta-campioni interno, la quale è inserita nello spettrofotometro JASCO V570 per monitorare il comportamento ottico dei campioni.

La camera è dotata di un sistema di riscaldamento a controllo esterno per compiere le analisi in temperatura.

Il passaggio della radiazione luminosa attraverso la camera è garantito da due finestre di silice pura, trasparenti per un ampio intervallo di lunghezze d'onda, che consentono di mantenere l'ambiente sigillato.

Una rappresentazione schematica e una foto dell'apparecchiatura sono riportate in figura 5.2:



**Fig. 5.2:** Sistema sperimentale utilizzato per le misure di gas sensing.

Il campione è fissato su un supporto ad anello al centro della camera tramite una piccola vite. Un circuito di controllo esterno è collegato al supporto ad anello assieme ad un sistema di termocoppie, per regolare tramite feedback la temperatura interna. È stato possibile compiere le analisi fino a una temperatura massima di prova pari a  $300^{\circ}C$  per evitare il deterioramento della strumentazione.

Il flusso e l'espulsione dei gas dalla camera avvengono tramite due fessure poste nella parte frontale e posteriore del cilindro metallico. L'introduzione dei gas è controllata da un flussimetro analogico

(con flusso costante di 0.4 l/min) e i gas esausti sono convogliati al sistema di abbattimento e scarico.

### 5.3 TIPOLOGIE DI MISURA

La prima tipologia è rappresentata dalle misure “SCAN”, eseguite dopo esposizione del campione a una determinata atmosfera per un tempo di 15 minuti.

Sono misure per monitorare l'assorbimento ottico del campione in funzione della lunghezza d'onda, considerando una scansione tra i 200 nm e i 2500 nm, intervallando atmosfere di aria-H<sub>2</sub>-aria secondo questa successione.

Analizzando le differenze di assorbimento ottico dei campioni per esposizione ad aria e alla presenza del gas target, è possibile valutare le variazioni del segnale per determinate lunghezze d'onda.

Ogni gas interagisce in maniera diversa con il film di ossido e potrebbero essere necessarie analisi a diverse lunghezze d'onda per valutare la selettività o la diversa sensibilità. Si determina, quindi, il parametro OAC (*Optical Absorbance Change*):

$$OAC = \Delta A = A_{gas} - A_{ref} \quad (5.1)$$

Dove  $A_{gas}$  è l'assorbimento del campione alla presenza del gas target e  $A_{ref}$  è l'assorbimento misurato in aria.

Per i valori massimi di OAC in termini assoluti, ossia alla presenza del massimo e del minimo della curva, si considerano le lunghezze d'onda per le misure “STEP”, cioè dinamiche nel tempo (*Time Course Measurements*).

Questa seconda tipologia di misure prevede l'esposizione del campione alle diverse atmosfere a una lunghezza d'onda mantenuta costante, per valutare i tempi di risposta e di recupero della superficie al gas target. In particolare, si è considerato un tempo di esposizione di 500 secondi, iniziando e terminando le misure sempre con aria.

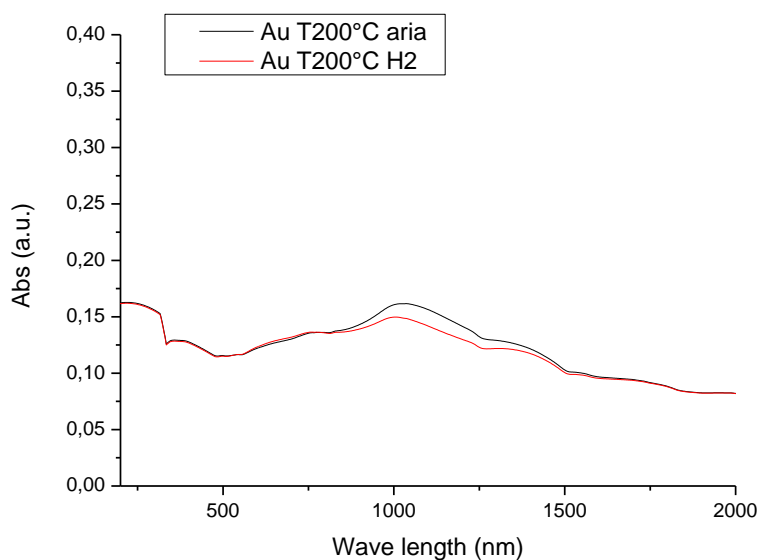
Nei paragrafi seguenti, si riportano gli spettri d'assorbimento H<sub>2</sub>/aria per i campioni e le corrispondenti curve OAC per individuare le lunghezze d'onda significative. Poi saranno analizzate le misure dinamiche nel tempo per valutare la sensibilità e la rapidità di risposta e recupero dei campioni a H<sub>2</sub>.

## 5.4 CARATTERIZZAZIONE FUNZIONALE

Si riportano di seguito i risultati sperimentali ottenuti dalla caratterizzazione funzionale dei campioni mediante misure di gas sensing.

### 5.4.1 Campioni Au e Au con NPs di Pt

Innanzitutto, si è analizzato il comportamento dei campioni allo stato di fornitura e depositando NPs di platino con funzione di catalizzatore. È stato necessario eseguire un trattamento termico di stabilizzazione della struttura di base per compiere le misure di gas sensing a elevata temperatura. I risultati ottenuti per i campioni trattati a 200°C per un'ora e 250°C per un'ora e misure di gas sensing rispettivamente a 150°C e 200°C indicavano un consistente abbassamento del picco plasmonico nell'IR e la comparsa di un secondo plasmonone alla lunghezza d'onda di 600 nm. La figura 5.3 riporta gli spettri di assorbimento del campione Au trattato alla temperatura di 200°C per atmosfere di aria e H<sub>2</sub>:



**Fig. 5.3:** spettri di assorbimento del campione Au trattato a 200°C in aria (linea nera) e idrogeno (linea rossa).

In figura 5.3 è evidente l'appiattimento del plasmonone dovuto al degrado della struttura a nano dischi d'oro per una temperatura di trattamento eccessivamente elevata. Inoltre, i campioni erano perlopiù insensibili alla presenza di H<sub>2</sub>. Si sono dunque compiuti trattamenti termici più blandi.

Qualora non si ricorresse ad alcun trattamento termico, le misure di assorbimento non sarebbero riproducibili e i campioni risulterebbero molto sensibili all'azione riducente dell'idrogeno.

Il campione Au è stato quindi trattato alla temperatura di 150°C per un'ora su hot plate, inserito nella camera porta-campioni e riscaldato fino a 100°C, mentre il campione Au+Pt è stato trattato a 100°C e posto nella camera porta-campioni a 80°C.

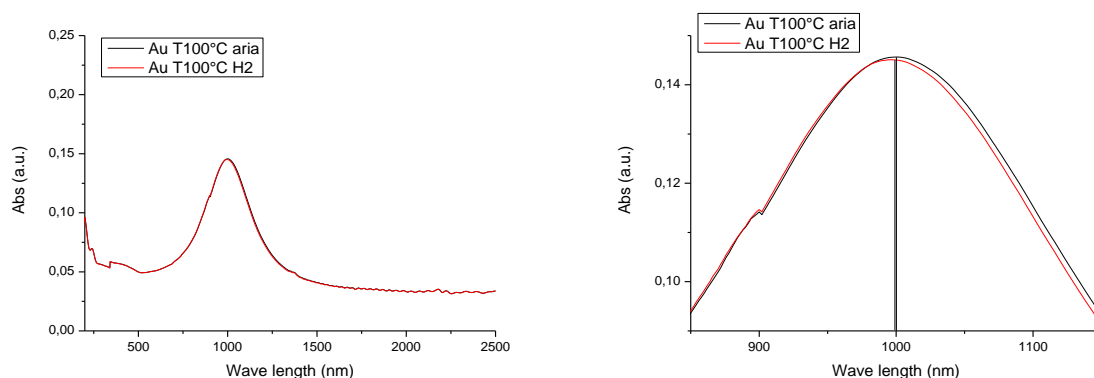
La tabella 5.1 riassume le temperature di trattamento termico e misure di gas sensing:

Campione	Trattamento Termico (°C)	Gas Sensing (°C)
Au	150	100
Au+Pt	100	80

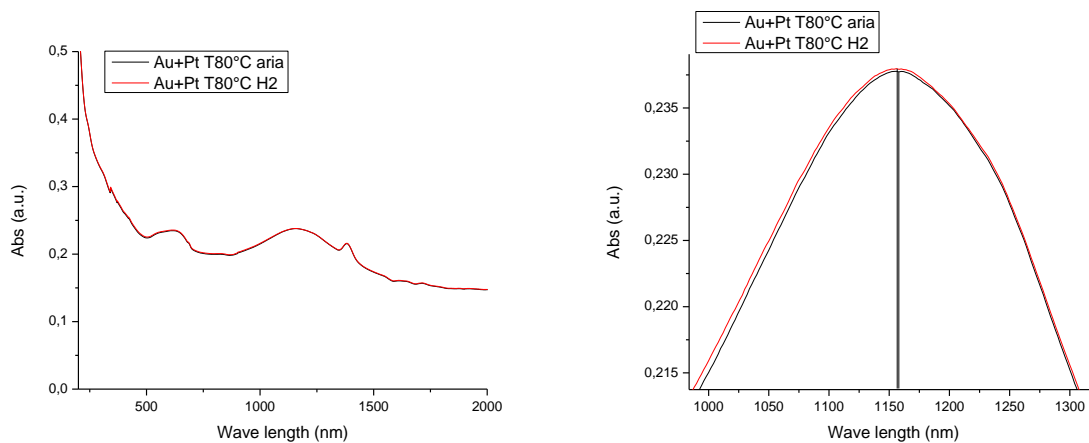
**Tab. 5.1:** temperature di trattamento termico e misure di gas sensing per i campioni Au e Au+Pt.

Sono state fatte le misure di assorbimento in aria e H<sub>2</sub>, dopo stabilizzazione di 15 minuti nel passaggio da un'atmosfera all'altra.

Le figure 5.4 e 5.5 riportano gli spettri di assorbimento dei campioni Au e Au+Pt per aria e H<sub>2</sub>:



**Fig. 5.4:** a sinistra, spettro di assorbimento del campione Au esposto ad aria e atmosfera di idrogeno alla temperatura di 100°C; a destra, dettaglio dei picchi plasmonici (base line: quarzo).



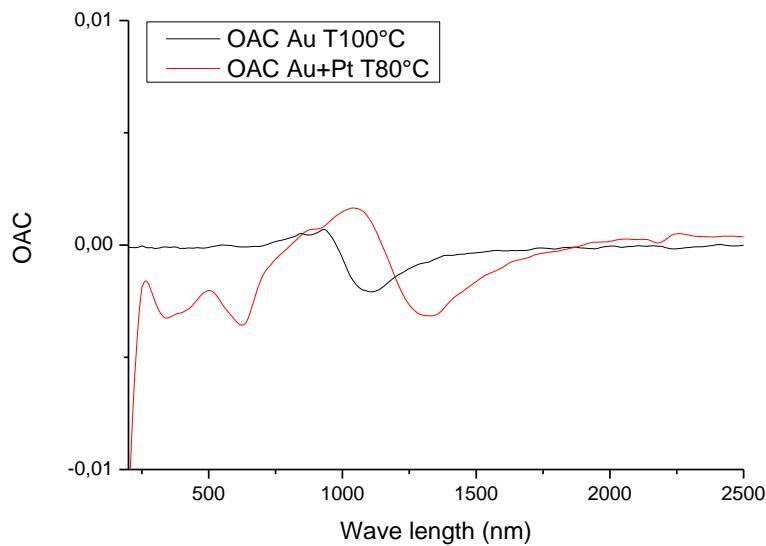
**Fig. 5.5:** a sinistra, spettri di assorbimento del campione Au+Pt esposto ad aria e atmosfere di idrogeno alla temperatura di 80°C; a destra, dettaglio dei picchi plasmonici (base line: aria).

Dalle figure 5.4 e 5.5, si vede che l'esposizione al gas target comporta una variazione di assorbimento dei campioni. In particolare, avviene uno spostamento del plasmone verso lunghezze d'onda minori, ossia un “*blue shift*”.

Questo risultato è in accordo con la teoria del metodo di funzionamento dei sensori ottici nei confronti del gas riducente H<sub>2</sub> descritta nei capitoli precedenti e conferma l'effettiva funzionalità dei dispositivi prodotti.

## OAC

In figura 5.6 è diagrammato il parametro OAC per i campioni Au e Au+Pt, da cui determinare le lunghezze d'onda per le misure dinamiche nel tempo.



**Fig. 5.6:** OAC per i campioni Au a 100°C (linea nera) e Au+Pt a 80°C (linea rossa) dopo esposizione a H<sub>2</sub> 1% in volume.

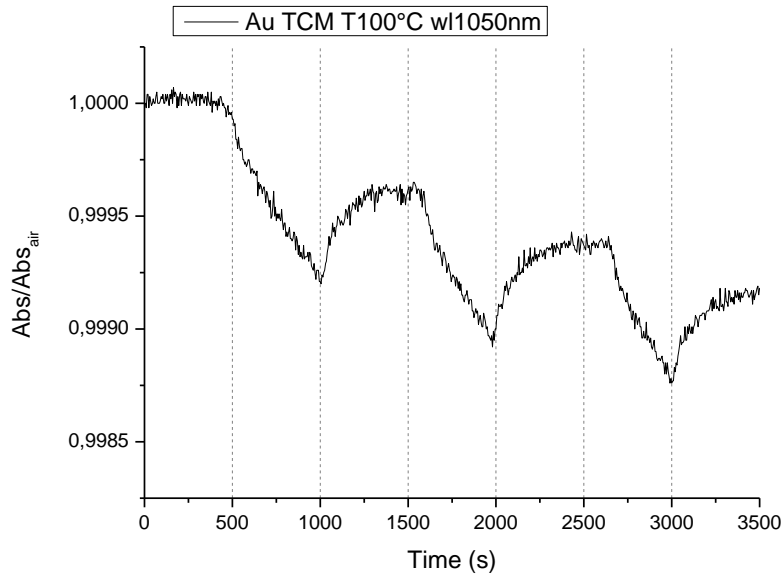
La figura 5.6 evidenzia la differenza di assorbimento dei campioni per esposizione ad aria e H<sub>2</sub>. Valutando gli andamenti delle curve, si nota una diminuzione di assorbimento ottico dei campioni se la lunghezza d'onda considerata è vicina ai minimi delle curve OAC, mentre operando vicino al massimo della curva OAC avviene un incremento. È inoltre possibile identificare alcune lunghezze d'onda per cui le risposte dei sensori sono nulle: questo comportamento permette all'operatore di variare la sensibilità del sensore selezionando un'opportuna lunghezza d'onda per l'analisi. La curva OAC del campione Au+Pt (linea rossa) presenta un'ampiezza maggiore rispetto a quella del campione Au (linea nera). Si attribuisce questa maggiore sensibilità all'azione catalitica delle NPs di platino.

## TCM

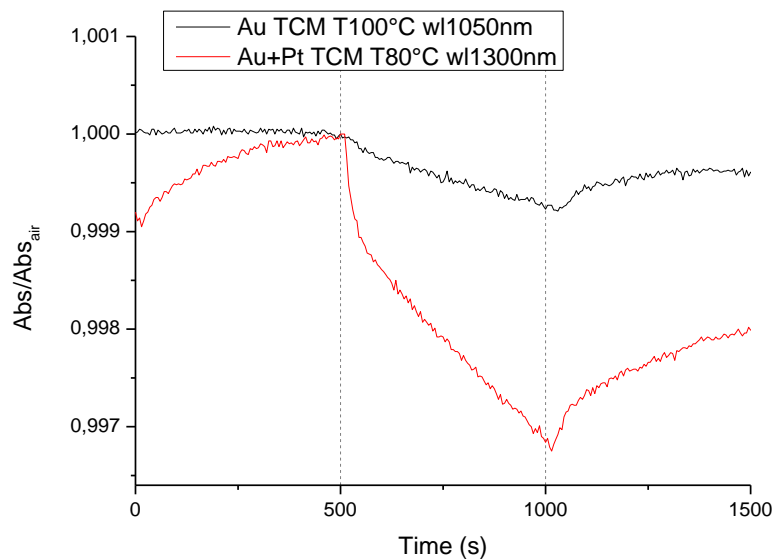
Le lunghezze d'onda considerate per le misure dinamiche nel tempo sono state  $\lambda = 1050$  nm per il campione Au e  $\lambda = 1300$  nm per il campione Au+Pt, corrispondenti ai minimi delle rispettive curve OAC.

Non sono state invece compiute misurazioni per i massimi delle curve OAC, poiché le differenze di assorbimento riscontrate erano esigue.

La figura 5.7 riporta la TCM del campione Au, mentre la figura 5.8 le due TCM sovrapposte per permettere un immediato confronto visivo:



**Fig. 5.7:** TCM per il campione Au a 100°C alla lunghezza d'onda di 1050 nm.



**Fig. 5.8:** TCM per il campione Au a 100°C alla lunghezza d'onda di 1050 nm (linea nera) e per il campione Au+Pt a 80°C alla lunghezza d'onda di 1300 nm (linea rossa).

Dal grafico riportato in figura 5.7, si vede che il campione Au dimostra una certa sensibilità nel passaggio da aria a H<sub>2</sub> e viceversa.

Si vede inoltre che iterando i cicli di esposizione all'una e all'altra atmosfera non si ottengono valori costanti di intensità del segnale, bensì si raggiungono livelli progressivamente inferiori generando il cosiddetto "drift" che influisce negativamente sulla riproducibilità delle misure del sensore.

In figura 5.8 è riportato il confronto tra i valori delle TCM per il campione Au e il campione Au+Pt. Si vede chiaramente che la sensibilità è molto maggiore nel caso del campione contenente le NPs di Pt. Tuttavia, se da un lato è maggiore la sensibilità alla presenza del gas target dall'altro è notevolmente superiore il drift del segnale.

#### 5.4.2 Campioni Au+TiO<sub>2</sub> colloidale e Au+TiO<sub>2</sub> colloidale con NPs di Pt

Per migliorare gli aspetti discussi riguardo ai campioni Au e Au+Pt, ossia la stabilità a elevata temperatura della struttura a nano dischi d'oro, l'effetto della temperatura sulla sensibilità del dispositivo, il drift nelle misure dinamiche e per confrontare gli altri parametri di funzionamento, si è deciso di depositare sui substrati un film di TiO<sub>2</sub> colloidale mediante spin coating.

I campioni prodotti sono stati Au+TiO<sub>2</sub> colloidale e Au+TiO<sub>2</sub> colloidale+Pt, sul quale sono state depositate NPs di platino.

Sul campione Au+TiO<sub>2</sub> colloidale sono stati compiuti i trattamenti termici a 150°C per un'ora, a 200°C per un'ora e a 250°C per un'ora e misure di gas sensing rispettivamente a 100°C, 150°C e 200°C, mentre sul campione Au+TiO<sub>2</sub> colloidale+Pt dei trattamenti termici a 200°C per un'ora e a 300°C per un'ora e misure di gas sensing rispettivamente a 150°C e 250°C.

Inoltre, per il campione contenente NPs di Pt, si è pensato di studiare il funzionamento anche a bassa temperatura per un conveniente impiego in applicazioni a temperatura ambiente.

Il campione è stato pertanto sottoposto a trattamenti termici a 100°C per un'ora e testato con misure di gas sensing a 30°C, 50°C e 80°C.

Si riporta di seguito la tabella 5.2 riassuntiva delle temperature di trattamento termico e delle misure di gas sensing:

Campione	Trattamento Termico (°C)	Gas Sensing (°C)
Au+TiO <sub>2</sub> colloidale	150	100
	200	150
	250	200
Au+TiO <sub>2</sub> colloidale+Pt	100	30
		50
		80
	200	150
	300	250

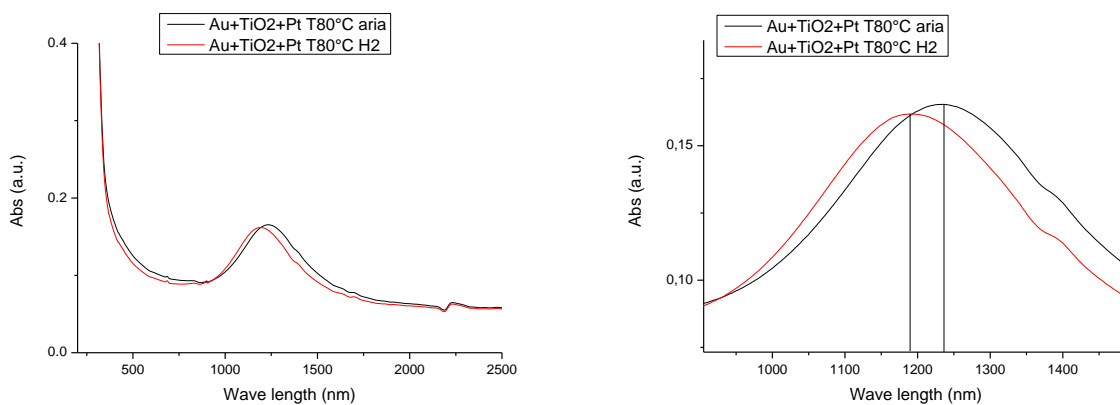
**Tab. 5.2:** temperature di trattamento termico e misure di gas sensing per i campioni Au+TiO<sub>2</sub> colloidale e Au+TiO<sub>2</sub> colloidale+Pt.



Dalle misure di gas sensing, si è visto che gli spettri di assorbimento per i diversi campioni incavano un blue shift del plasmone nel passaggio da aria a H<sub>2</sub>. In particolare, lo spostamento era più evidente per i campioni contenenti le NPs di Pt analizzati a 80°C e 150°C.

Per temperature superiori, si notava una variazione più modesta, mentre nelle misure a bassa temperatura per il campione Au+TiO<sub>2</sub> colloidale+Pt la variazione era minima.

Si riporta di seguito la figura 5.9 dello spettro di assorbimento del campione Au+TiO<sub>2</sub> colloidale+Pt a 80°C, per il quale è più evidente il blue shift del plasmone:



**Fig. 5.9:** a sinistra, spettri di assorbimento del campione Au+TiO<sub>2</sub> colloidale+Pt esposto ad aria e atmosfera di idrogeno alla temperatura di 80°C; a destra, dettaglio dei picchi plasmonici.

Dalla figura 5.9, si vede che nello spettro di assorbimento del campione in aria il picco plasmonico è a 1230 nm, mentre nello spettro di assorbimento in atmosfera di H<sub>2</sub> il picco è a 1180 nm.

Il blue shift del plasmone è connesso all'interazione tra il gas riducente e la matrice di tipo n del semiconduttore TiO<sub>2</sub> che promuove un'ossidazione catalitica del gas e un aumento della quantità di elettroni di conduzione, che a sua volta porta a uno spostamento della fascia plasmonica a frequenze più alte.

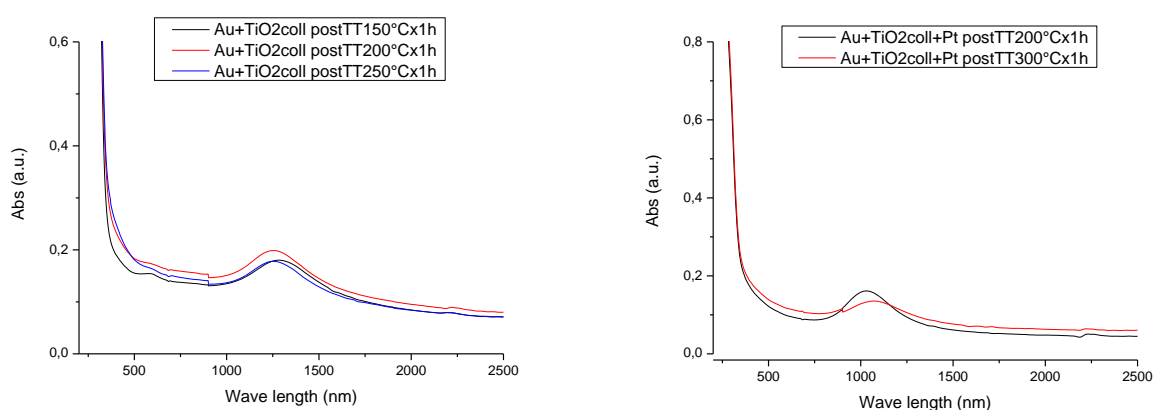
Il blue shift osservato è perciò correlato all'ossidazione di H<sub>2</sub>, risultante in un'iniezione di elettroni all'interno del film sottile di TiO<sub>2</sub> colloidale o TiO<sub>2</sub> colloidale con NPs di platino.

Il fatto che sia più evidente nel caso dei campioni contenenti NPs di Pt è da attribuire alla sua azione catalitica.

## Stabilità termica

Per quanto riguarda la stabilità termica, si è visto che la matrice di  $\text{TiO}_2$  colloidale permette di compiere dei trattamenti a elevate temperature senza incorrere nel degrado della struttura a nano dischi dei campioni.

Si riporta la figura 5.10 degli spettri di assorbimento misurati in aria dopo i trattamenti termici a  $150^\circ\text{C}$ , a  $200^\circ\text{C}$  e a  $250^\circ\text{C}$  per un'ora per il campione  $\text{Au}+\text{TiO}_2$  colloidale e a  $200^\circ\text{C}$  e a  $300^\circ\text{C}$  per un'ora per il campione  $\text{Au}+\text{TiO}_2$  colloidale+Pt:



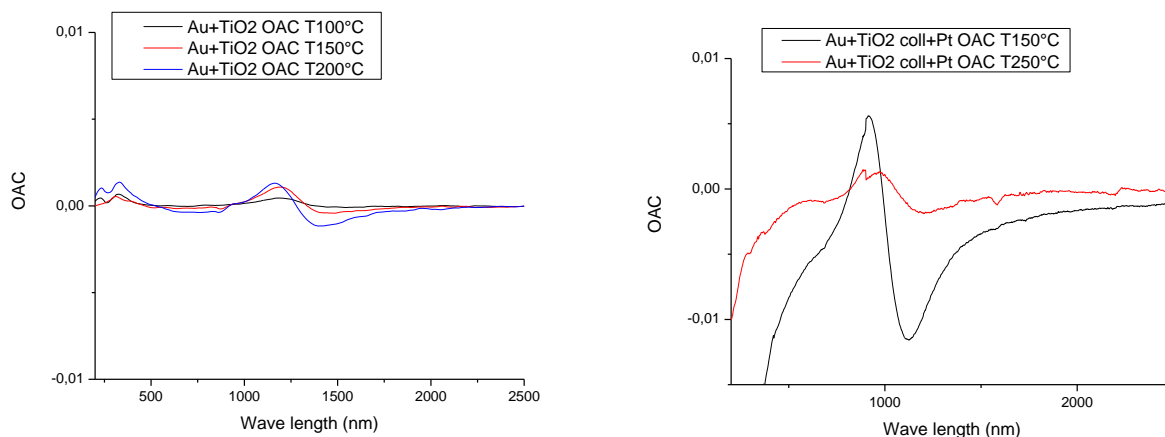
**Fig. 5.10:** a sinistra, spettri di assorbimento misurati in aria dopo trattamento termico a  $150^\circ\text{C}$ , a  $200^\circ\text{C}$  e a  $250^\circ\text{C}$  per un'ora il campione  $\text{Au}+\text{TiO}_2$  colloidale; a destra, spettri di assorbimento misurati in aria dopo trattamento termico a  $200^\circ\text{C}$  e a  $300^\circ\text{C}$  per un'ora per il campione  $\text{Au}+\text{TiO}_2$  colloidale+Pt.

Dalla figura 5.10, si vede che i plasmoni mantengono una forma pressoché invariata fino alla temperatura di trattamento di  $250^\circ\text{C}$  a indicare che la struttura a nano dischi d'oro rimane stabile. Nel caso del trattamento termico alla temperatura di  $300^\circ\text{C}$  per il campione  $\text{Au}+\text{TiO}_2$  colloidale+Pt si nota invece un appiattimento del plasmon, da attribuirsi a un'incipiente degrado della struttura e sferoidizzazione dei nano dischi.

Si assume quindi che la temperatura limite di funzionamento per i campioni su cui è stata depositata la matrice di  $\text{TiO}_2$  colloidale sia pari a  $250^\circ\text{C}$ .

## OAC

In figura 5.11 è diagrammato il parametro OAC per i campioni  $\text{Au}+\text{TiO}_2$  colloidale e  $\text{Au}+\text{TiO}_2$  colloidale+Pt alle varie temperature:



**Fig. 5.11:** a sinistra, confronto a varie temperature (100°C, 150°C e 200°C) delle curve OAC per il campione Au+TiO<sub>2</sub> colloidale dopo esposizione a H<sub>2</sub> 1% in volume; a destra, confronto a varie temperature (150°C e 250°C) delle curve OAC per il campione Au+TiO<sub>2</sub> colloidale+Pt dopo esposizione a H<sub>2</sub> 1% in volume.

Dalla figura 5.11 si vede che per il campione Au+TiO<sub>2</sub> colloidale l'ampiezza delle curve OAC è progressivamente maggiore aumentando la temperatura di prova (minima per 100°C e massima per 200°C). Inoltre, i punti di massimo e di minimo delle curve si spostano verso lunghezze d'onda minori, in accordo con l'effetto già descritto di blue shift del plasmon.

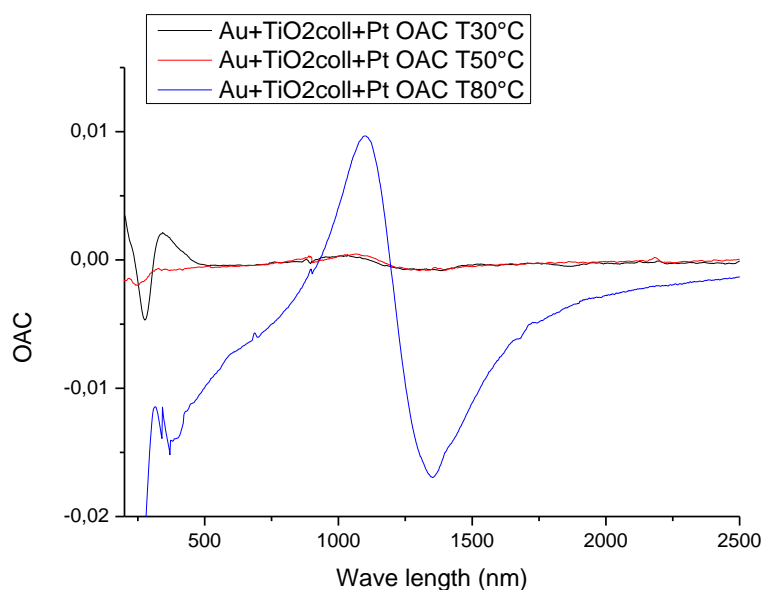
Nel caso invece del campione Au+TiO<sub>2</sub> colloidale+Pt si ha la maggiore ampiezza della curva OAC per 150°C, mentre per 250°C l'ampiezza è molto minore.

Questo fatto è probabilmente attribuibile al degrado della nano struttura del campione per effetto dell'elevata temperatura di trattamento, già osservato nel grafico in figura 5.10.

Dal confronto tra le curve OAC, appare evidente che la curva con maggiore ampiezza è quella del campione Au+TiO<sub>2</sub> colloidale+Pt per la temperatura di analisi di 150°C, che è molto maggiore rispetto ai risultati ottenuti per il campione Au+TiO<sub>2</sub> colloidale.

Per quanto riguarda invece l'OAC del campione Au+TiO<sub>2</sub> colloidale+Pt analizzato a 250°C, l'ampiezza della curva è paragonabile ai valori ottenuti per il campione Au+TiO<sub>2</sub> colloidale.

Si riporta di seguito la figura 5.12 in cui sono diagrammate le curve OAC per il campione Au+TiO<sub>2</sub> colloidale+Pt, analizzato a basse temperature:

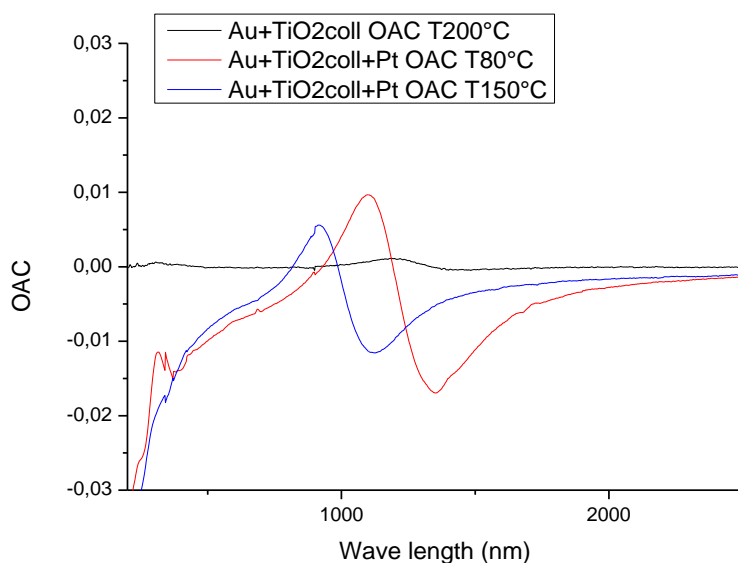


**Fig. 5.12:** confronto a basse temperature (30°C, 50°C e 80°C) delle curve OAC per il campione Au+TiO<sub>2</sub> colloidale+Pt dopo esposizione a H<sub>2</sub> 1% in volume.

Dalla figura 5.12, si vede che l'ampiezza della curva OAC per la misura a 80°C è molto maggiore rispetto alle altre curve, le quali si attestano a valori tra loro paragonabili.

È stato fatto un confronto tra le curve OAC dei campioni Au+TiO<sub>2</sub> colloidale e Au+TiO<sub>2</sub> colloidale+Pt per cui le ampiezze sono massime in termini assoluti.

Si riporta la figura 5.13 che diagramma le curve OAC del campione Au+TiO<sub>2</sub> colloidale analizzato a 200°C e del campione Au+TiO<sub>2</sub> colloidale+Pt analizzato a 80°C e 150°C:



**Fig. 5.13:** confronto a varie temperature delle curve OAC per i campioni Au+TiO<sub>2</sub> colloidale a 200°C e Au+TiO<sub>2</sub> colloidale+Pt a 80°C e 150°C dopo esposizione a H<sub>2</sub> 1% in volume.

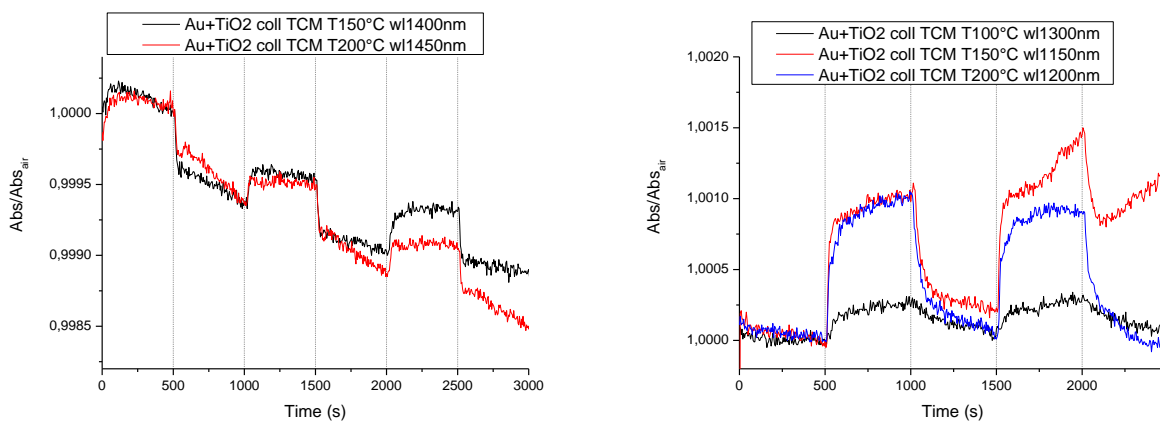
Dal confronto visualizzato in figura 5.13, si nota innanzitutto che la temperatura per cui è maggiore la risposta dei dispositivi si attesta in un intervallo compreso tra 80°C e 150°C.

I campioni contenenti le NPs di Pt sono decisamente più sensibili. La curva OAC con ampiezza massima è attribuibile al campione Au+TiO<sub>2</sub> colloidale+Pt testato alla temperatura di 80°C.

## TCM

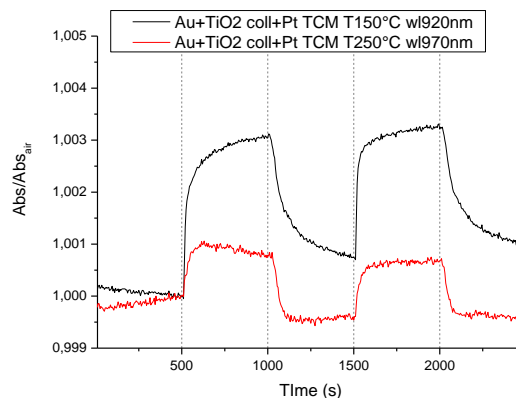
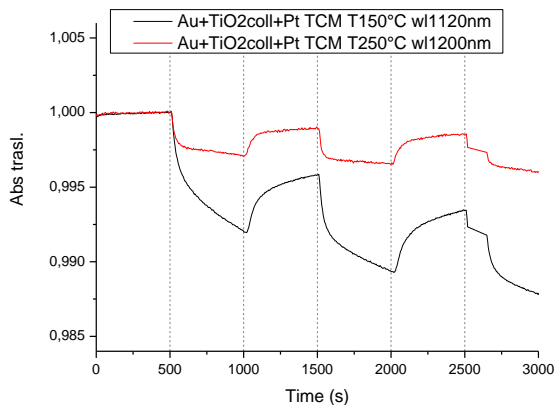
Per i campioni Au+TiO<sub>2</sub> colloidale e Au+TiO<sub>2</sub> colloidale+Pt sono state fatte le misure dinamiche nel tempo sia per le lunghezze d'onda corrispondenti ai minimi delle rispettive curve OAC sia ai massimi.

La figura 5.14 riporta le TCM del campione Au+TiO<sub>2</sub> colloidale:



**Fig. 5.14:** a sinistra, TCM per il campione Au+TiO<sub>2</sub> colloidale a 150°C alla lunghezza d'onda di 1400 nm (linea nera) e 200°C a 1450 nm (linea rossa) corrispondenti ai minimi delle curve OAC; a destra, TCM per il campione Au+TiO<sub>2</sub> colloidale a 100°C alla lunghezza d'onda di 1300 nm (linea nera), 150°C a 1150 nm (linea rossa) e 200°C a 1200 nm (linea blu) corrispondenti ai massimi delle curve OAC.

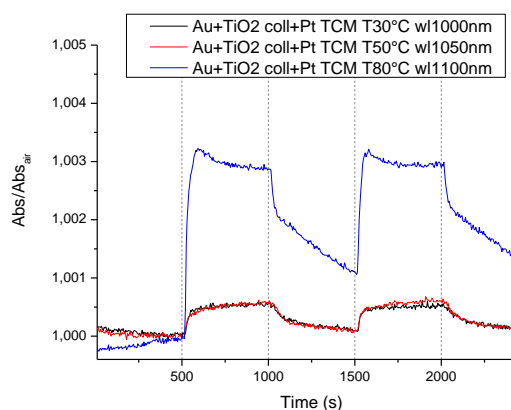
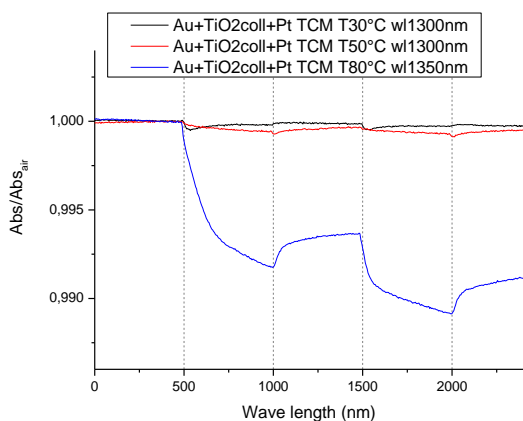
La figura 5.15 riporta le TCM del campione Au+TiO<sub>2</sub> colloidale+Pt:



**Fig. 5.15:** a sinistra, TCM per il campione  $Au+TiO_2$  colloidale+Pt a  $150^\circ C$  alla lunghezza d'onda di 1120 nm (linea nera) e  $250^\circ C$  a 1200 nm (linea rossa) corrispondenti ai minimi delle curve OAC; a destra, TCM per il campione  $Au+TiO_2$  colloidale+Pt a  $150^\circ C$  alla lunghezza d'onda di 920 nm (linea nera) e  $250^\circ C$  a 970 nm (linea rossa) corrispondenti ai massimi delle curve OAC.

Per il campione  $Au+TiO_2$  colloidale+Pt, le misure dinamiche nel tempo sono state fatte anche per le basse temperature.

La figura 5.16 riporta le TCM a bassa temperatura per il campione  $Au+TiO_2$  colloidale+Pt:

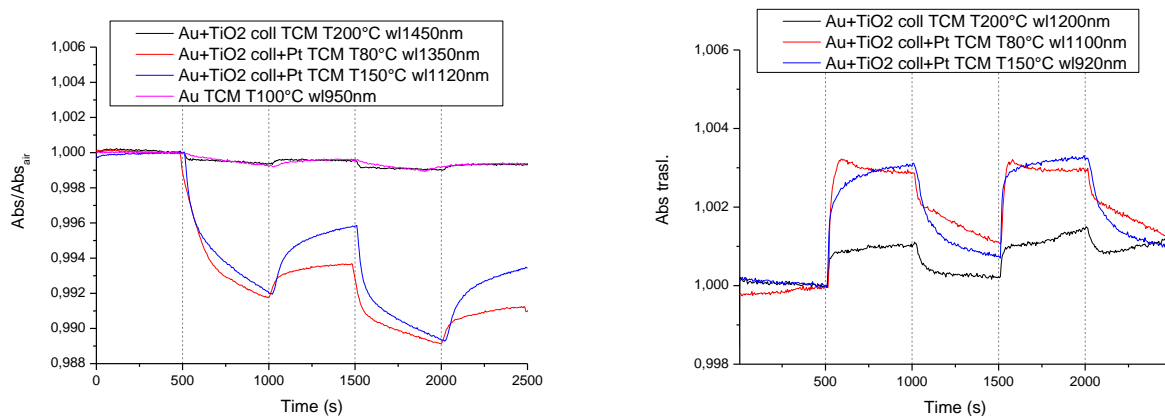


**Fig. 5.16:** a sinistra, TCM per il campione  $Au+TiO_2$  colloidale+Pt a  $30^\circ C$  alla lunghezza d'onda di 1300 nm (linea nera),  $50^\circ C$  a 1300 nm (linea rossa) e  $80^\circ C$  a 1350 nm (linea blu) corrispondenti ai minimi delle curve OAC; a destra, TCM per il campione  $Au+TiO_2$  colloidale+Pt a  $30^\circ C$  alla lunghezza d'onda di 1000 nm (linea nera),  $50^\circ C$  a 1050 nm (linea rossa) e  $80^\circ C$  a 1110 nm (linea blu) corrispondenti ai massimi delle curve OAC.

Dalle figure 5.14, 5.15 e 5.16 che diagrammano le TCM per i campioni  $Au+TiO_2$  colloidale e  $Au+TiO_2$  colloidale+Pt alle diverse temperature di prova, si vede che i risultati migliori in termini di sensibilità e drift del segnale si ottengono per i campioni che presentavano una maggiore

ampiezza della curva OAC, cioè Au+TiO<sub>2</sub> colloidale a 200°C e Au+TiO<sub>2</sub> colloidale+Pt a 80°C e 150°C.

Si confrontano in figura 5.17 le TCM dei suddetti campioni e del campione allo stato di fornitura Au testato a 100°C, per analizzare gli effetti migliorativi conseguenti alla deposizione della matrice di TiO<sub>2</sub> colloidale e delle NPs di Pt:



**Fig. 5.17:** confronto tra le TCM dei campioni Au+TiO<sub>2</sub> colloidale a 200°C, Au+TiO<sub>2</sub> colloidale+Pt a 80°C e 150°C e Au allo stato di fornitura analizzato a 100°C.

Dalla figura 5.17, si vede chiaramente che i campioni Au+TiO<sub>2</sub> colloidale+Pt contenenti NPs di Pt presentano una sensibilità molto maggiore rispetto al campione Au+TiO<sub>2</sub> colloidale e al campione allo stato di fornitura Au.

In particolare, i campioni Au+TiO<sub>2</sub> colloidale+Pt dimostrano comportamenti molto simili sia per la temperatura di test di 80°C sia per 150°C.

Il drift del segnale è buono in seguito alla deposizione della matrice di TiO<sub>2</sub> colloidale, soprattutto se si considerano le TCM per le lunghezze d'onda sui massimi delle curve OAC.

### 5.4.3 Campioni Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel e Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel con NPs di Pt

Sono stati realizzati dei campioni depositando TiO<sub>2</sub> sol-gel per confrontare i risultati precedenti e valutare in che modo differisse il funzionamento dei dispositivi con una diversa matrice.

I campioni prodotti sono stati Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel e Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel+Pt, sul quale sono state depositate NPs di platino.

Le temperature dei trattamenti termici e delle misure di gas sensing sono state le stesse dei corrispondenti campioni con matrice di TiO<sub>2</sub> colloidale.

Si riporta di seguito la tabella 5.3 riassuntiva delle temperature di trattamento termico e delle misure di gas sensing:

Campione	Trattamento Termico (°C)	Misura Gas Sensing (°C)
Au+TiO <sub>2</sub> sol-gel	150	100
	200	150
	250	200
Au+TiO <sub>2</sub> sol-gel+Pt	100	30
		50
		80
	200	150
	300	250

**Tab. 5.3:** temperature di trattamento termico e misure di gas sensing sui campioni Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel e Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel+Pt.

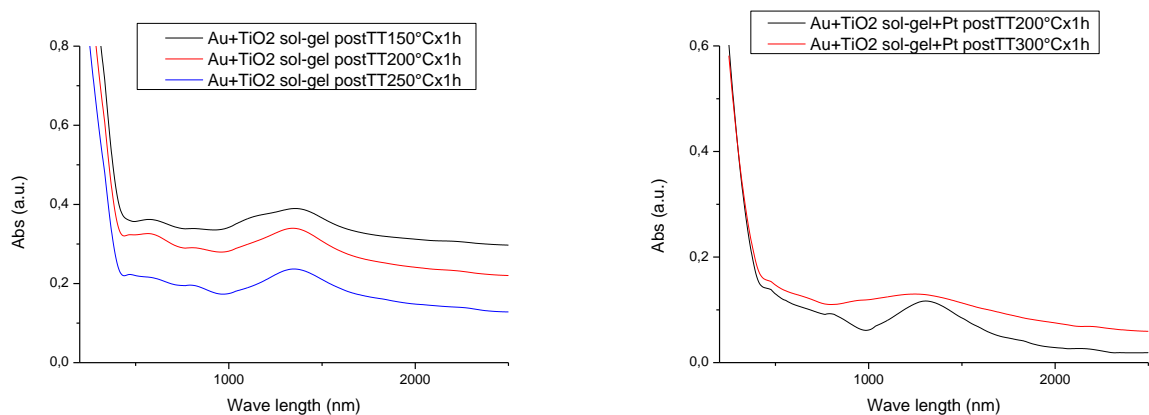
Le misure degli spettri di assorbimento ottico indicavano un blue shift del plasmon per esposizione al gas target, confermando per i campioni con matrice di TiO<sub>2</sub> sol-gel le considerazioni fatte in precedenza per i campioni con matrice di TiO<sub>2</sub> colloidale.

In particolare, erano le variazioni dei picchi erano maggiori per i campioni contenenti NPs di Pt per temperature di analisi nell'intervallo tra 80°C e 150°C.

### **Stabilità termica**

Si riporta di seguito la figura 5.18 degli spettri di assorbimento misurati in aria dopo i trattamenti termici a 150°C, 200°C e 250°C per un'ora per il campione Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel e 200°C e 300°C per un'ora per il campione Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel+Pt:



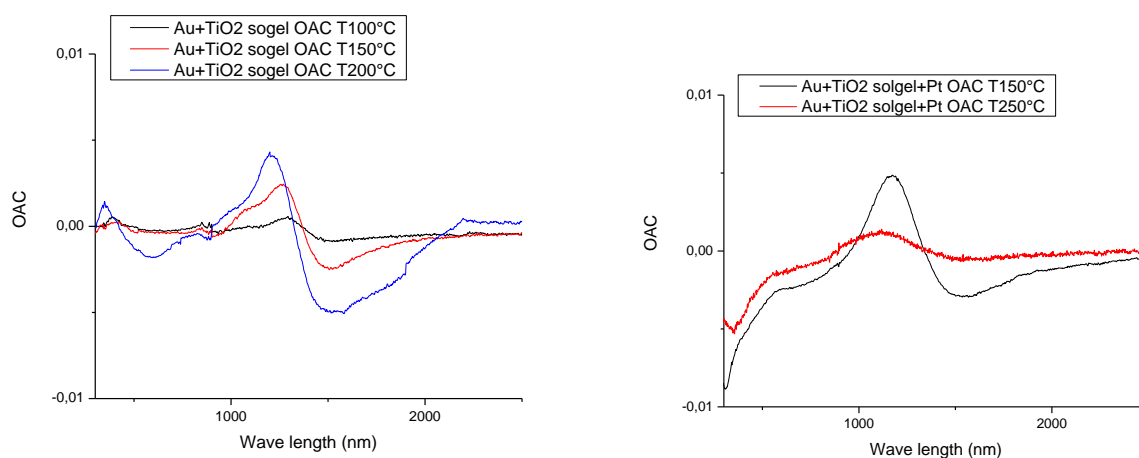


**Fig. 5.18:** a sinistra, spettri di assorbimento misurati in aria dopo trattamento termico a 150°C, 200°C e 250°C per un'ora per il campione Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel; a destra, spettri di assorbimento misurati in aria dopo trattamento termico a 200°C e 300°C per un'ora per il campione Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel+Pt.

Dalla figura 5.18, si vede che i picchi dei plasmoni mantengono una forma pressoché invariata fino a 250°C. Tuttavia, nel caso del trattamento termico alla temperatura di 300°C per il campione Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel+Pt si vede un evidente appiattimento della curva. La temperatura limite di funzionamento per i campioni con matrice di TiO<sub>2</sub> sol-gel è da considerarsi pari a 250°C, ossia lo stesso valore riscontrato per i campioni con matrice di TiO<sub>2</sub> colloidale.

## OAC

In figura 5.19 sono diagrammate le curve OAC per i campioni Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel e Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel+Pt alle varie temperature:



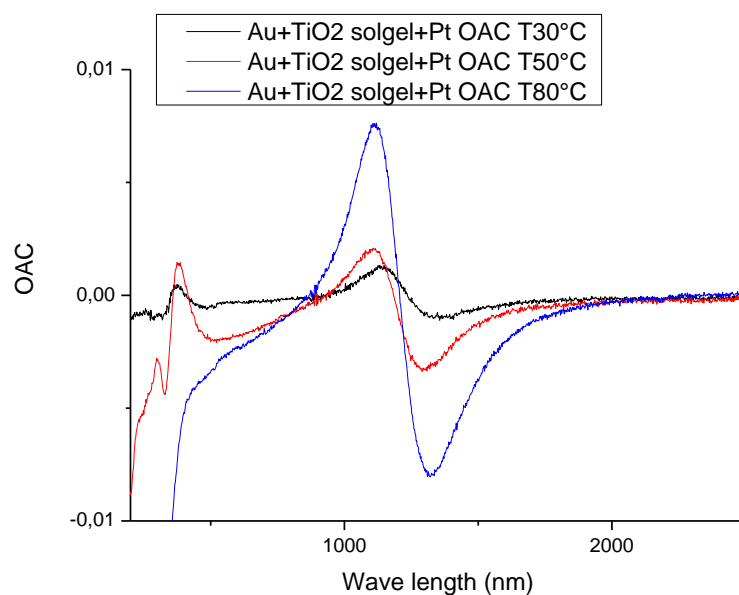
**Fig. 5.19:** a sinistra, confronto a varie temperature (100°C, 150°C, 200°C) delle curve OAC per il campione Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel dopo esposizione a H<sub>2</sub> 1% in volume; a destra, confronto a varie temperature (150°C e 250°C) delle curve OAC per il campione Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel+Pt dopo esposizione a H<sub>2</sub> 1% in volume.

Dalla figura 5.19 si vede che per il campione Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel l'ampiezza delle curve OAC segue un trend simile a quello già riscontrato per il campione Au+TiO<sub>2</sub> colloidale, ossia aumenta progressivamente con la temperatura di prova e i punti di massimo e di minimo delle curve si spostano verso lunghezze d'onda minori per effetto del blue shift del plasmone.

Per il campione Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel+Pt, si ha la maggiore differenza di assorbimento ottico per la temperatura di 150°C, mentre per 250°C l'ampiezza è molto minore. Tale comportamento, già rilevato per il campione Au+TiO<sub>2</sub> colloidale+Pt, è attribuibile alla temperatura di trattamento termico eccessivamente elevata.

Si vede inoltre che in termini assoluti l'ampiezza delle curve OAC per il campione Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel e Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel+Pt sono tra loro paragonabili. Confrontando questi risultati con quelli dei corrispettivi campioni con matrice di TiO<sub>2</sub> colloidale+Pt, si nota una differenza di assorbimento molto inferiore per il campione Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel+Pt, ossia una minore sensibilità.

Si riporta di seguito la figura 5.20 in cui sono diagrammate le curve OAC per il campione Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel+Pt analizzato a basse temperature:

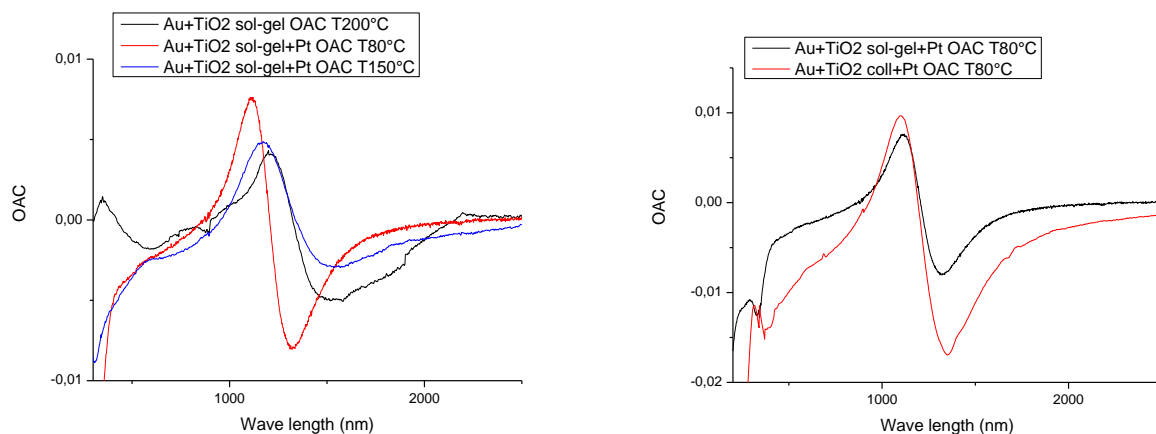


**Fig. 5.20:** confronto a basse temperature (30°C, 50°C e 80°C) delle curve OAC per il campione Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel+Pt dopo esposizione a H<sub>2</sub> 1% in volume;

Dalla figura 5.20, si vede che l'ampiezza della curva OAC è progressivamente maggiore all'aumentare della temperatura, con un massimo riscontrabile a 80°C.

È stato compiuto un confronto tra le curve OAC dei due campioni con matrice di TiO<sub>2</sub> sol-gel per cui le ampiezze sono massime in termini assoluti.

Si riporta la figura 5.21 che diagramma le curve OAC del campione Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel analizzato a 200°C e del campione Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel+Pt analizzato a 80°C e 150°C e un confronto tra le curve OAC dei campioni Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel+Pt analizzato a 80°C e Au+TiO<sub>2</sub> colloidale+Pt analizzato a 80°C :



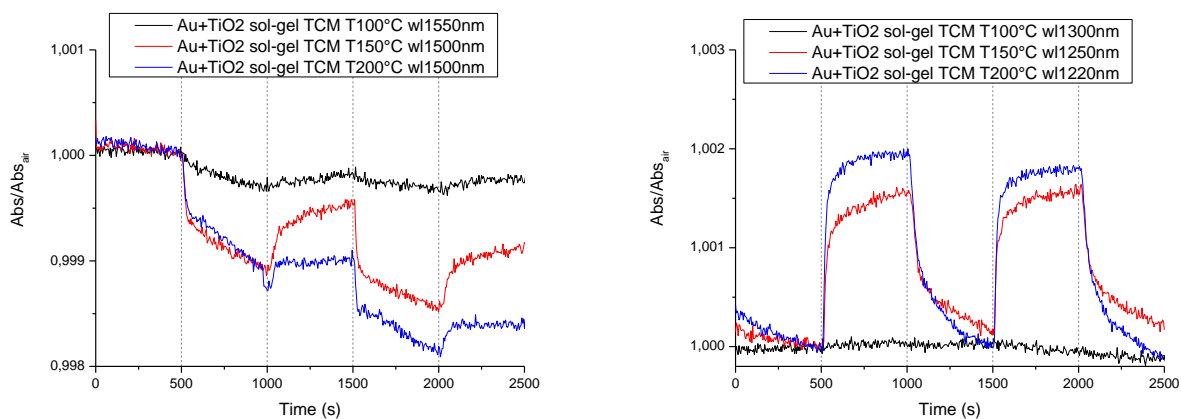
**Fig. 5.21:** a sinistra, confronto delle curve OAC per i campioni Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel a 200°C e Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel+Pt a 80°C e 150°C dopo esposizione a H<sub>2</sub> 1% in volume; a destra, confronto delle curve OAC per i campioni Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel a 80°C e Au+TiO<sub>2</sub> colloidale+Pt a 80°C dopo esposizione a H<sub>2</sub> 1% in volume.

Dal confronto visualizzato in figura 5.21, si nota che l'intervallo di temperatura per cui è maggiore la risposta del dispositivo è lo stesso già rilevato per i campioni con matrice dei TiO<sub>2</sub> colloidale e si attesta tra 80°C e 150°C. In particolare, la curva OAC con ampiezza massima è attribuibile al campione Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel+Pt testato alla temperatura di 80°C.

Tuttavia, la curva OAC del suddetto campione è significativamente minore rispetto al risultato ottenuto per il campione con matrice dei TiO<sub>2</sub> colloidale testato alla stessa temperatura.

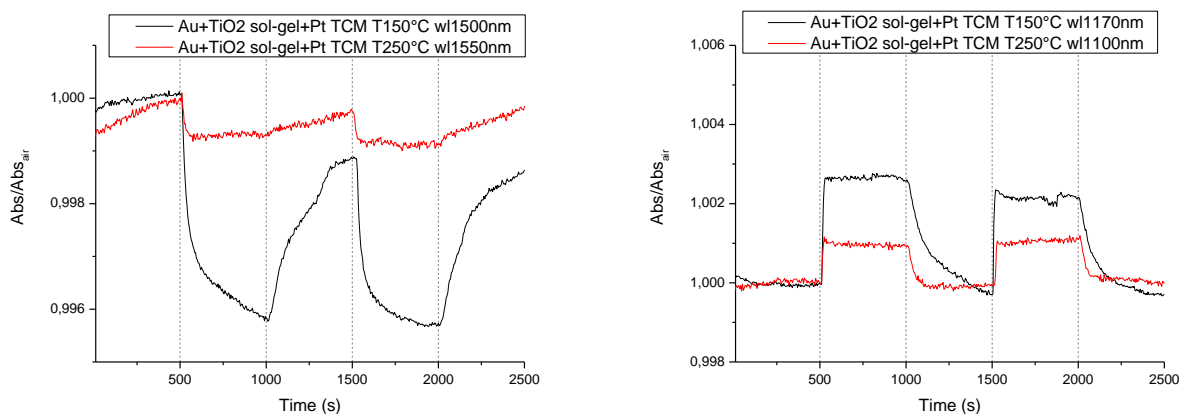
## TCM

La figura 5.22 riporta le TCM del campione Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel:



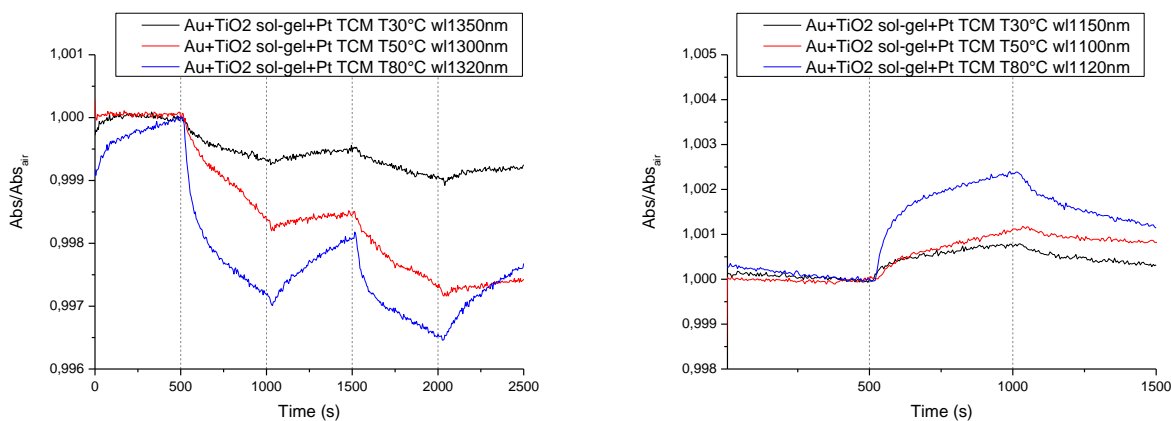
**Fig. 5.22:** a sinistra, TCM per il campione  $Au+TiO_2$  sol-gel a  $100^\circ C$  alla lunghezza d'onda di  $1550\text{ nm}$  (linea nera),  $150^\circ C$  a  $1500\text{ nm}$  (linea rossa) e  $200^\circ C$  a  $1500\text{ nm}$  (linea blu) corrispondenti ai minimi delle curve OAC; a destra, TCM per il campione  $Au+TiO_2$  sol-gel a  $100^\circ C$  alla lunghezza d'onda di  $1300\text{ nm}$  (linea nera),  $150^\circ C$  a  $1250\text{ nm}$  (linea rossa) e  $200^\circ C$  a  $1220\text{ nm}$  (linea blu) corrispondenti ai massimi delle curve OAC.

La figura 5.23 riporta le TCM del campione  $Au+TiO_2$  sol-gel+Pt:



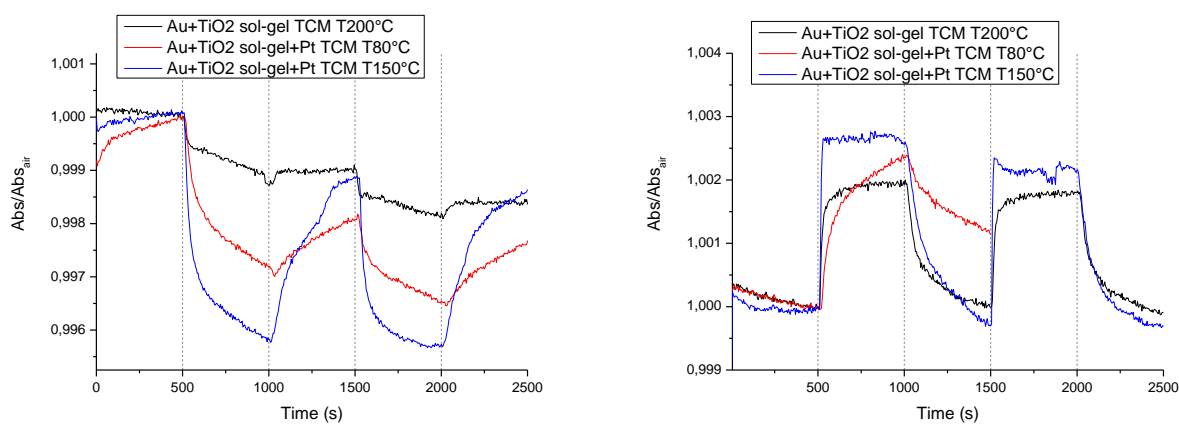
**Fig. 5.23:** a sinistra, TCM per il campione  $Au+TiO_2$  sol-gel a  $150^\circ C$  alla lunghezza d'onda di  $1500\text{ nm}$  (linea nera) e  $250^\circ C$  a  $1550\text{ nm}$  (linea rossa) corrispondenti ai minimi delle curve OAC; a destra, TCM per il campione  $Au+TiO_2$  sol-gel a  $150^\circ C$  alla lunghezza d'onda di  $1170\text{ nm}$  (linea nera) e  $250^\circ C$  a  $1100\text{ nm}$  (linea rossa) corrispondenti ai massimi delle curve OAC.

La figura 5.24 riporta le TCM a bassa temperatura per il campione  $Au+TiO_2$  sol-gel+Pt:



**Fig. 5.24:** a sinistra, TCM per il campione  $Au+TiO_2$  sol-gel+Pt a  $30^\circ C$  alla lunghezza d'onda di 1350 nm (linea nera),  $50^\circ C$  a 1300 nm (linea rossa) e  $80^\circ C$  a 1320 (linea blu) corrispondenti ai minimi delle curve OAC; a destra, TCM per il campione  $Au+TiO_2$  colloidale+Pt a  $30^\circ C$  alla lunghezza d'onda di 1150 nm (linea nera),  $50^\circ C$  a 1100 nm (linea rossa) e  $80^\circ C$  a 1120 nm (linea blu) corrispondenti ai massimi delle curve OAC.

Si riporta la figura 5.25 che diagramma le curve TCM dei campioni per i quali si ottengono i migliori risultati in termini di sensibilità e drift del segnale, ossia  $Au+TiO_2$  sol-gel analizzato a  $200^\circ C$  e  $Au+TiO_2$  sol-gel+Pt analizzato a  $80^\circ C$  e  $150^\circ C$ :

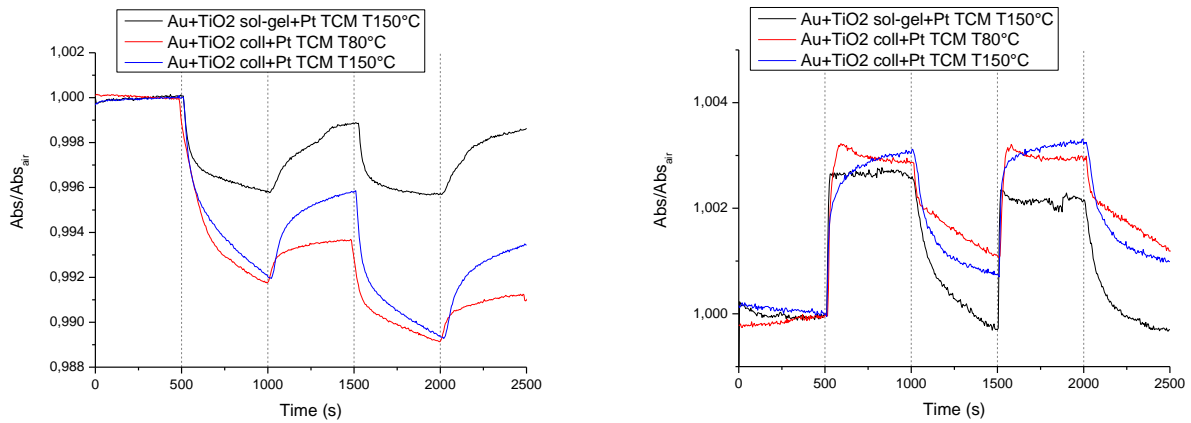


**Fig. 5.25:** confronti delle TCM per il campione  $Au+TiO_2$  sol-gel a  $200^\circ C$  e  $Au+TiO_2$  sol-gel+Pt a  $80^\circ C$  e  $150^\circ C$ .

Dalla figura 5.25, si vede che i campioni contenenti NPs di Pt presentano una sensibilità maggiore. La temperatura agisce con un effetto migliorativo molto evidente sulla sensibilità e sul drift del segnale.

Il campione più prestante è  $Au+TiO_2$  sol-gel+Pt alla temperatura di analisi di  $150^\circ C$ .

Si confrontano in figura 5.26 le TCM migliori dei campioni con matrice di  $TiO_2$  sol-gel e  $TiO_2$  colloidale:



**Fig. 5.26:** confronto tra le TCM dei campioni  $Au+TiO_2$  sol-gel+Pt a  $150^\circ C$  e  $Au+TiO_2$  colloidale+Pt a  $80^\circ C$  e  $150^\circ C$ .

Dal confronto in figura 5.26, si vede che i campioni  $Au+TiO_2$  colloidale+Pt dimostrano una sensibilità alla presenza di gas target superiore rispetto al campione  $Au+TiO_2$  sol-gel+Pt. Il drift del segnale è qualitativamente buono per tutti i campioni considerati e risulta ottimale alla temperatura di prova di  $150^\circ C$  sia nel caso di matrice di  $TiO_2$  colloidale sia  $TiO_2$  sol-gel.

#### 5.4.4 Campioni $Au+ZnO$ colloidale e $Au+ZnO$ colloidale con NPs di Pt

Infine, sono stati realizzati dei campioni depositando una matrice di  $ZnO$  colloidale per confrontare i risultati con quelli dei casi precedenti.

I campioni prodotti sono stati  $Au+ZnO$  colloidale e  $Au+ZnO$  colloidale+Pt, sul quale sono state depositate NPs di platino.

Le temperature dei trattamenti termici e delle misure di gas sensing sono le stesse dei corrispondenti campioni dei casi precedenti.

Inoltre, sono state compiute prove a bassa temperatura a  $30^\circ C$ ,  $50^\circ C$  e  $80^\circ C$  come nel caso del campione  $Au+TiO_2$  colloidale+Pt.

Si riporta di seguito la tabella 5.4 riassuntiva delle temperature di trattamento termico sui campioni e delle misure di gas sensing:

Campione	Trattamento Termico (°C)	Misura Gas Sensing (°C)
Au+ZnO colloidale	100	30
		50
		80
	200	150
	250	200
Au+ZnO colloidale+Pt	100	30
		50
		80
	200	150
	250	200

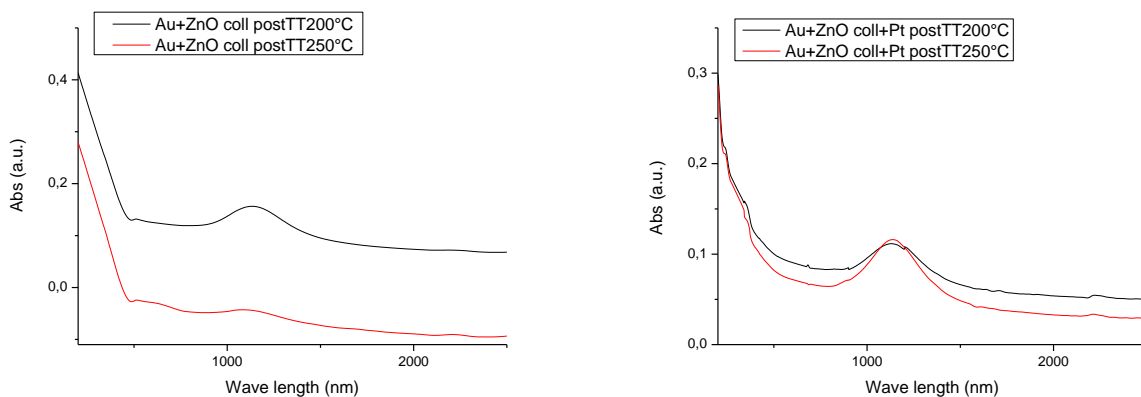
**Tab. 5.4:** temperature di trattamento termico e misure di gas sensing sui campioni Au+ZnO colloidale e Au+ZnO colloidale+Pt.

Le misure degli spettri di assorbimento indicavano un blue shift del plasmone per esposizione al gas target anche nel caso dei campioni con matrice di ZnO colloidale, il quale è a sua volta un semiconduttore di tipo n. In particolare, la differenza di assorbimento ottico era maggiore all'aumentare della temperatura di analisi.

I risultati inoltre confermavano le considerazioni precedenti riguardo l'effetto catalitico delle NPs di Pt sulla reattività dei campioni.

### **Stabilità termica**

Si riporta di seguito la figura 5.27 degli spettri di assorbimento misurati in aria dopo trattamenti termici a 200°C e 250°C per il campione Au+ZnO colloidale e 200°C e 250°C per il campione Au+ZnO colloidale+Pt:

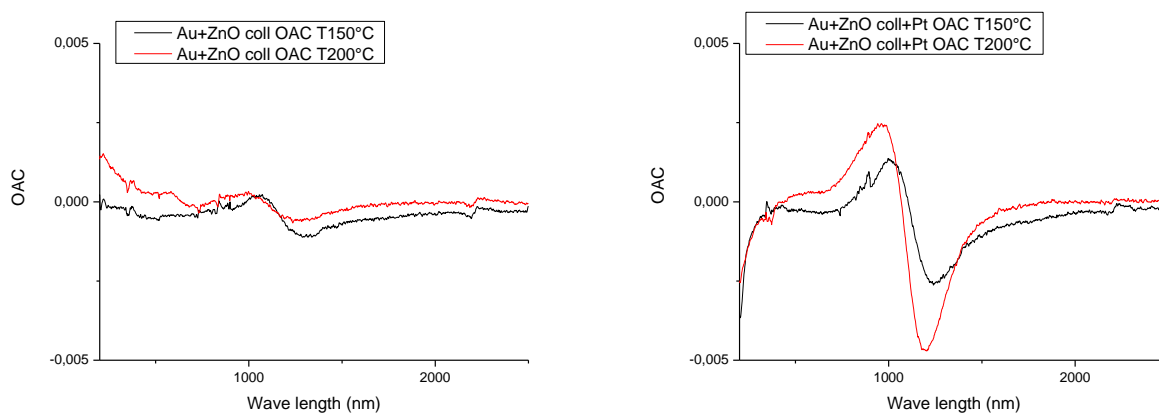


**Fig. 5.27:** a sinistra, spettri di assorbimento misurati in aria dopo trattamento termico a 200°C e 250°C per il campione Au+ZnO colloidale; a destra, spettri di assorbimento misurati in aria dopo trattamento termico a 200°C e 250°C per il campione Au+ZnO colloidale+Pt.

Dalla figura 5.27, si vede che i plasmoni mantengono una forma pressoché invariata fino a una temperatura di trattamento di 250°C, di conseguenza la struttura a nano dischi d'oro rimane stabile. I risultati ottenuti confermano le analisi già riportate per i campioni con le altre tipologie di matrice. Solo nel caso del campione Au+ZnO colloidale dopo trattamento termico a 250°C avviene un leggero appiattimento del plasmon.

## OAC

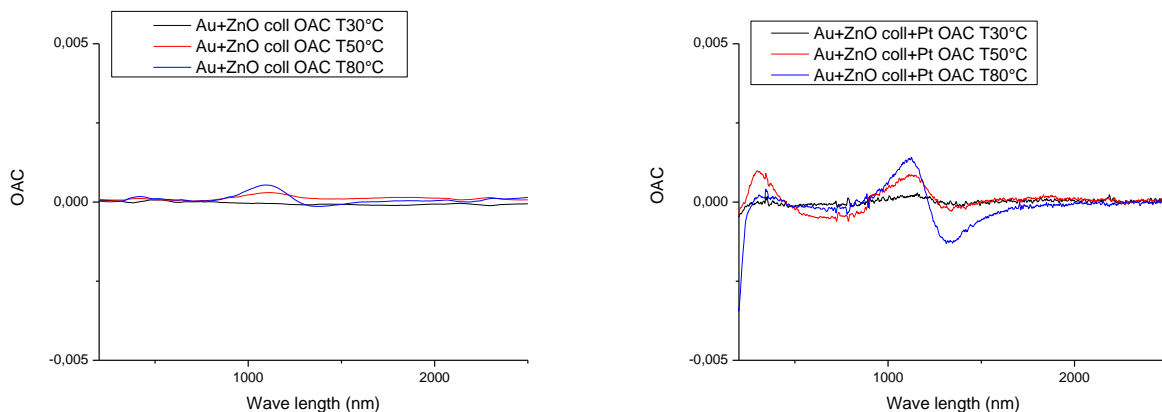
In figura 5.28 è diagrammato il parametro OAC per i campioni Au+ZnO colloidale e Au+ZnO colloidale+Pt alle temperature di 150°C e 200°C:



**Fig. 5.28:** a sinistra, confronto delle curve OAC per il campione Au+ZnO colloidale a 150°C e 200°C dopo esposizione a H<sub>2</sub> 1% in volume; a destra, confronto delle curve OAC per il campione Au+ZnO colloidale+Pt a 150°C e 200°C dopo esposizione a H<sub>2</sub> 1% in volume.



La figura 5.29 riporta le curve OAC per i campioni Au+ZnO colloidale e Au+ZnO colloidale+Pt, analizzati a basse temperature:



**Fig. 5.29:** a sinistra, confronto a basse temperature (30°C, 50°C e 80°C) delle curve OAC per il campione Au+ZnO colloidale dopo esposizione a H<sub>2</sub> 1% in volume; a destra, confronto a basse temperature (30°C, 50°C e 80°C) delle curve OAC per il campione Au+ZnO colloidale+Pt dopo esposizione a H<sub>2</sub> 1% in volume;

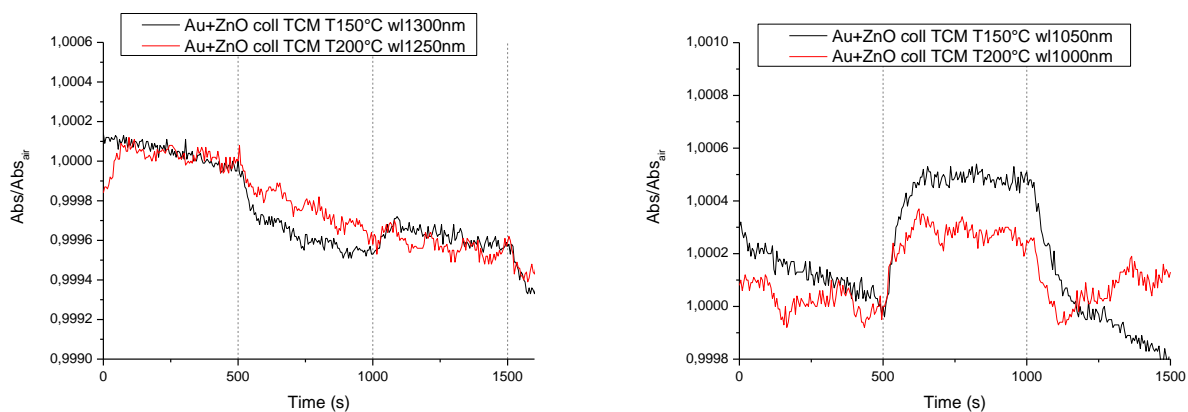
Dalle figure 5.28 e 5.29, si vede che le curve OAC per i campioni Au+ZnO colloidale e Au+ZnO colloidale+Pt presentano delle ampiezze notevolmente minori rispetto a quelle dei campioni con matrice di TiO<sub>2</sub> colloidale e TiO<sub>2</sub> sol-gel.

In particolare, solo i campioni contenenti NPs di Pt permettono di ottenere delle differenze di assorbimento ottico quantomeno paragonabili a quelle dei casi precedenti.

La temperatura agisce con effetto migliorativo sull'ampiezza delle curve OAC: il campione più prestante è Au+ZnO colloidale+Pt analizzato a 200°C.

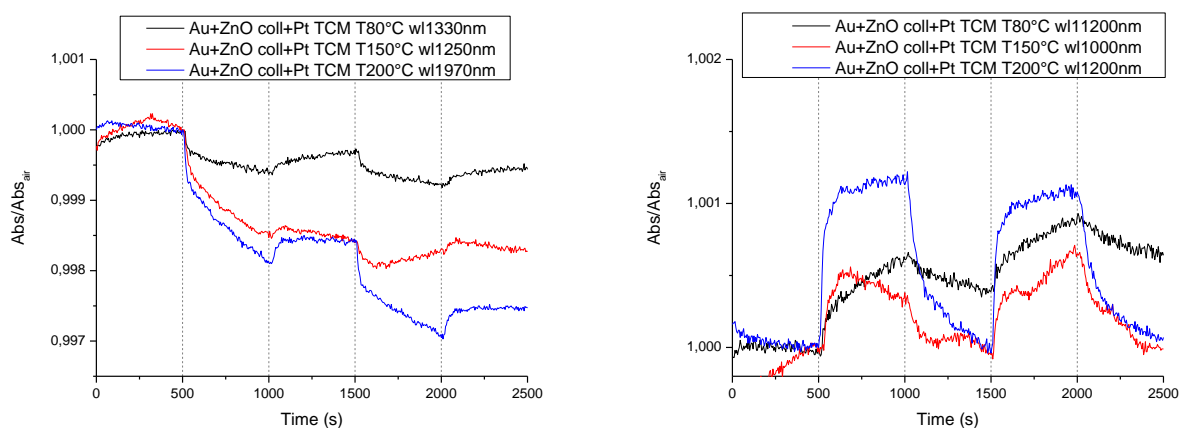
## TCM

La figura 5.30 riporta le TCM del campione Au+ZnO colloidale:



**Fig. 5.30:** a sinistra, TCM per il campione Au+ZnO colloidale a 150°C alla lunghezza d'onda di 1300 nm (linea nera) e 200°C a 1250 nm (linea rossa) corrispondenti ai minimi delle curve OAC; a destra, TCM per il campione Au+ZnO colloidale a 150°C alla lunghezza d'onda di 1050 nm (linea nera) e 200°C a 1000 nm (linea rossa) corrispondenti ai massimi delle curve OAC.

La figura 5.31 riporta le TCM del campione Au+ZnO colloidale+Pt:



**Fig. 5.31:** a sinistra, TCM per il campione Au+ZnO colloidale+Pt a 80°C alla lunghezza d'onda di 1330 nm (linea nera), a 150°C a 1250 nm (linea rossa) e 200°C a 1970 nm (linea blu) corrispondenti ai minimi delle curve OAC; a destra, TCM per il campione Au+ZnO colloidale+Pt a 80°C alla lunghezza d'onda di 1200 nm (linea nera), 150°C a 1000 nm (linea rossa) e 200°C a 1200 nm (linea blu) corrispondenti ai massimi delle curve OAC.

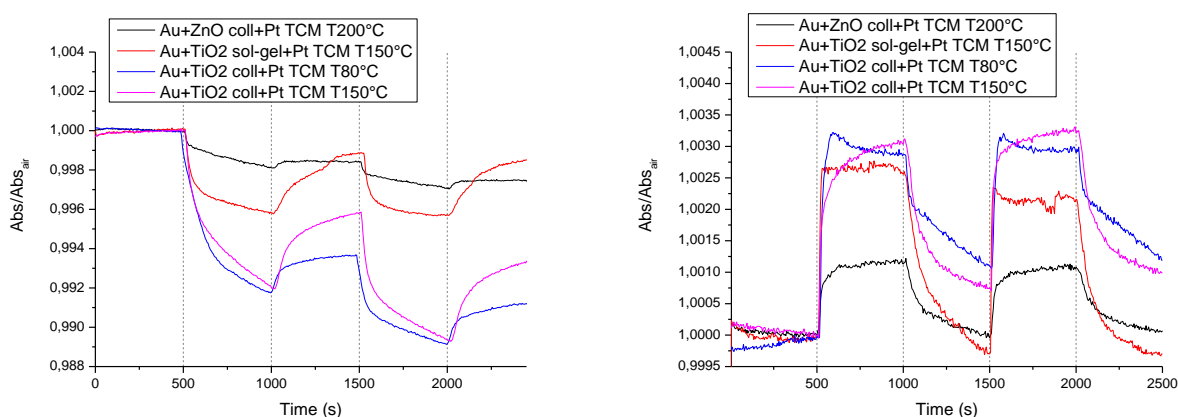
Si omettono le TCM dei due campioni testati a basse temperature poiché non è apprezzabile la variazione di assorbimento per esposizione al gas target.

Dalle figure 5.30 e 5.31, si vede che all'aumentare della temperatura si riscontra un migliore funzionamento dei dispositivi sia in termini di sensibilità sia di stabilità del segnale.

In particolare, il campione più prestante è Au+ZnO colloidale+Pt testato a 200°C.

Tuttavia, confrontando il suddetto risultato con quelli in precedenza ottenuti per i campioni con matrice di TiO<sub>2</sub> colloidale e TiO<sub>2</sub> sol-gel, si nota che questi ultimi hanno prestazioni molto migliori.

In figura 5.32 si riporta il confronto tra le TCM del campione Au+ZnO colloidale+Pt a 200°C, Au+TiO<sub>2</sub> colloidale+Pt a 80°C e 150°C e Au+TiO sol-gel+Pt a 150°C che sono i campioni migliori per le varie tipologie di matrice:



**Fig. 5.32:** confronto delle TCM per il campione Au+ZnO colloidale+Pt a 200°C, Au+TiO<sub>2</sub> colloidale+Pt a 80°C e 150°C e Au+TiO sol-gel+Pt a 150°C.

## 5.5 VALUTAZIONI ANALITICHE

Le analisi seguenti riguardano il funzionamento dei campioni più prestazionali per le diverse tipologie di matrice depositata rispetto ai campioni allo stato di fornitura.

Saranno valutati i tempi di risposta e di recupero e il drift del segnale per ripetuti cicli di esposizione al gas target.

### 5.5.1 Tempi di risposta e recupero

Il tempo di risposta è quantificabile misurando il tempo impiegato a raggiungere il 90% del valore massimo del segnale, per esposizione dei campioni al gas target. Dopo la risposta, il segnale si

stabilizza per valori pressoché costanti. Nel passaggio inverso, da atmosfera di idrogeno ad aria, si individua il tempo di recupero secondo la stessa procedura.

In tabella 5.5 si riportano i tempi di risposta e recupero per il campione Au:

Tempo di risposta (s)	Tempo di recupero (s)
310 ± 42	338 ± 50

**Tab. 5.5:** tempi di risposta e di recupero per il campione Au nel passaggio da aria ad atmosfera di H<sub>2</sub>.

Dalla tabella 5.5, si vede che per il campione Au allo stato di fornitura il tempo di risposta è minore del tempo di recupero secondo quanto previsto dalle modalità di funzionamento descritte nel capitolo 1 riguardo le reazioni di primo ordine.

I tempi di risposta e recupero sono stati calcolati per i campioni Au+ZnO colloidale testato alla temperatura di 200°C, Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel+Pt a 150°C e Au+TiO<sub>2</sub> colloidale+Pt a 80°C e 150°C, che sono i più prestanti in termini di sensibilità a H<sub>2</sub> per le varie tipologie di matrici, come visualizzato nei grafici di figura 5.32.

In particolare, i calcoli riguardano sia le TCM relative ai minimi sia ai massimi delle rispettive curve OAC.

Si riportano in tabella 5.6 i risultati ottenuti:

Campione	T (°C)	Tempo di risposta (s)		Tempo di recupero (s)	
		min	max	min	max
Au+ZnO colloidale+Pt	200	312 ± 23	98 ± 13	175 ± 15	352 ± 19
Au+TiO <sub>2</sub> sol-gel+Pt	150	335 ± 17	15 ± 1	353 ± 8	323 ± 39
Au+TiO <sub>2</sub> colloidale+Pt	80	323 ± 14	40 ± 5	325 ± 27	320 ± 41
Au+TiO <sub>2</sub> colloidale+Pt	150	345 ± 26	145 ± 25	352 ± 25	334 ± 20

**Tab. 5.6:** tempi di risposta e recupero per i campioni più prestanti delle rispettive matrici.

Dalla tabella 5.6, si vede che i tempi di risposta dei vari campioni calcolati per le TCM sui massimi delle curve OAC sono molto bassi. In particolare, i migliori risultano Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel+Pt e Au+TiO<sub>2</sub> colloidale+Pt.

Considerando invece le TCM sui minimi, i valori sono confrontabili con quelli dei campioni allo stato di fornitura.

Per quanto riguarda il tempo di recupero, si vede una certa omogeneità di comportamento tra tutti i campioni poiché i tempi sono nell'intervallo compreso tra 300 – 350", molto simili al tempo di recupero dei campioni allo stato di fornitura.

Infine, risulta anomalo il valore calcolato per il campione Au+ZnO colloidale+Pt nel caso del tempo di recupero per la TCM sul minimo per problematiche legate al drift del segnale.

### ***5.5.2 Stabilità del segnale***

La stabilità del segnale per i campioni allo stato di fornitura e i campioni più prestanti tra quelli realizzati è stato valutato sui diversi cicli di esposizione al gas target.

La procedura di calcolo utilizzata prevede di considerare livelli di segnale stabili delle TCM per i vari campioni. A ogni ciclo di esposizione, si è calcolata la variazione percentuale di tale livello rispetto al ciclo precedente.

Nel caso del campione allo stato di fornitura è stata considerata la TCM alla lunghezza d'onda sul minimo della curva OAC. Il drift del segnale è -0.023% per ogni ciclo di esposizione.

Per i campioni Au+TiO<sub>2</sub> colloidale+Pt testati a 80°C e 150°C, Au+TiO sol-gel+Pt a 150°C e Au+ZnO colloidale+Pt a 200°C, il drift è stato calcolato tenendo in considerazione le TCM riportate nei grafici di figura 5.32.

Si è visto è visto che per le TCM sui minimi delle curve OAC, il drift del segnale è -0.25% per i campioni con matrice di TiO<sub>2</sub> colloidale, mentre assume valori simili per i campioni con matrice di TiO<sub>2</sub> sol-gel e ZnO colloidale, per i quali vale rispettivamente -0.10% e -0.12%.

In generale, i valori calcolati sono maggiori rispetto a quelli dei campioni allo stato di fornitura, tuttavia con matrici di TiO<sub>2</sub> sol-gel e ZnO colloidale e per elevate temperature di analisi si ha un effetto migliorativo, probabilmente legato alla maggior stabilità della nano struttura.

Per le TCM sui massimi delle curve OAC, il drift per i vari campioni è pressoché nullo poiché il livello del segnale si mantiene costante per i vari cicli di esposizione.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] W. GÖPEL, K. D. SCHIERBAUM, *Sensors: A comprehensive survey*, Eds. W. GÖPER, T. A. JONES, M. KLEITZ, J. LUNDSTRÖM, T. SEIYAMA, *VCH Publishers Inc.*, New York, 1991, Vol. 2, p.1;
- [2] L. G. TEOH, Y. M. HON, J. SHIEH, W. H. LAI, M. H. HON; Sensitivity properties of a novel NO<sub>2</sub> gas sensor based on mesoporous WO<sub>3</sub> thin film; *Sensors and Actuators B* 96 (2003) 219-225;
- [3] M. H. YAACOB, M. BREEDON, K. KALANTAR-ZADEH, W. WLODARSKI, Absorption spectral response of nanotextured WO<sub>3</sub> thin films with Pt catalyst towards H<sub>2</sub>; *Sensors and Actuators B* 137 (2009) 115-120.

# CAPITOLO 6

## CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

L'attività sperimentale descritta in questa tesi si configura come uno stadio preliminare per la fabbricazione di sensori plasmonici per la rilevazione di idrogeno che possano funzionare in condizioni di lavoro non di laboratorio.

Nel presente anno, l'azienda "Veneto Nanotech S.C.p.A." ha studiato e implementato un'innovativa configurazione di base per i sensori in modo da ottimizzarne le prestazioni ottiche. In particolare, il metodo di fabbricazione si basava sulla combinazione di Laser Interference Lithography (LIL) e nanoimprinting per produrre su larga scala strutture a nanodischi d'oro su substrati di quarzo. Tuttavia, i campioni allo stato di fornitura risultavano poco sensibili al gas target e stabili dal punto di vista termico solo fino a temperature di analisi pari a 150°C.

Per temperature superiori, si riscontrava un abbassamento del picco plasmonico e il progressivo accentuarsi di un secondo picco a 600 nm circa, segnali evidenti di un degrado della nano struttura. Si è così deciso di depositare dei film sottili di TiO<sub>2</sub> colloidale, TiO<sub>2</sub> sol-gel e ZnO colloidale che avvolgessero i nano dischi della struttura base e introdurre NPs di platino con funzione di catalizzatore per studiare come variasse il comportamento dei dispositivi a seconda della diversa matrice e della temperatura.

I campioni prodotti sono stati caratterizzati dal punto di vista ottico (misura degli spettri di assorbimento UV-Vis-NIR), morfologico (XRD e analisi al microscopio elettronico) e funzionale. La caratterizzazione funzionale è stata fatta mediante misure di gas sensing con prove di sensibilità al gas target H<sub>2</sub> in concentrazione pari a 1% in volume, prima a temperatura ambiente e dopo trattamenti termici a diverse temperature.

Si è osservato un deciso miglioramento in termini di stabilità termica dei campioni per tutte le tipologie di matrice depositata. La struttura a nano dischi si manteneva infatti inalterata fino alla temperatura di trattamento termico di 250°C. Nel caso di trattamenti effettuati a 300°C, si è riscontrato invece un appiattimento del plasmone superficiale nelle misure di assorbimento ottico. L'introduzione di NPs di platino ha permesso di ottenere sensibilità molto maggiori nei confronti del gas target sia rispetto ai campioni allo stato di fornitura sia rispetto ai campioni su cui sono state depositate le varie matrici, in particolare il fatto è evidente confrontando i valori per le basse temperature (prove eseguite a 30°C e 50°C).

L'intervallo di temperatura per cui si ottenevano i valori massimi di sensibilità è compreso tra 80°C e 150°C per i campioni con matrice di TiO<sub>2</sub> colloidale e TiO<sub>2</sub> sol-gel, mentre per i campioni su cui è stata deposita la matrice di ZnO colloidale si vedeva un trend migliorativo con la temperatura.

Tuttavia, i campioni ZnO colloidale mostravano una sensibilità molto inferiore rispetto agli altri, per cui sono da ritenersi meno prestanti.

Le TCM sono state eseguite per i vari campioni prodotti sia sul massimo che sul minimo della curva OAC, evidenziando caratteristiche di funzionamento molto migliori per l'analisi sui massimi.

Per i campioni allo stato di fornitura, invece, non è stato possibile considerare la lunghezza d'onda corrispondente al massimo perché il campione era poco sensibile.

Dai risultati ottenuti calcolando i tempi di risposta e di recupero, si è visto che i tempi sono paragonabili (300 – 350") tra i campioni allo stato di fornitura e i campioni sui cui sono state depositate le varie matrici e le NPs di Pt. La deposizione dei film sottili non modifica perciò in modo sostanziale le reazioni di adsorbimento superficiale del gas target.

Nel caso dei campioni Au+TiO<sub>2</sub> sol-gel+Pt e Au+TiO<sub>2</sub> colloidale+Pt i tempi di risposta calcolati per le TCM sui massimi erano decisamente bassi.

È stata calcolata la variazione di intensità del segnale per i vari cicli di esposizione al gas target nel caso dei campioni più prestanti per ogni tipologia di matrice depositata.

Per le TCM sui minimi delle curve OAC, il drift del segnale è -0.25% per i campioni con matrice di TiO<sub>2</sub> colloidale, mentre assume valori similari per i campioni con matrice di TiO<sub>2</sub> sol-gel e ZnO colloidale, per i quali vale -0.10% circa.

In generale, i valori calcolati sono maggiori rispetto a quelli dei campioni allo stato di fornitura, tuttavia con matrici di TiO<sub>2</sub> sol-gel e ZnO colloidale e per elevate temperature di analisi si ha un effetto migliorativo, probabilmente legato alla maggior stabilità della nano struttura.

Per le TCM sui massimi delle curve OAC, il drift era pressoché nullo poiché il livello del segnale si manteneva costante per i vari cicli di esposizione.

La procedura fabbricativa sviluppata potrà essere impiegata in futuro anche per sensori costituiti da nano strutture eterometalliche platino/oro per la rilevazione di idrogeno a temperatura ambiente, combinando le caratteristiche di sonda ottica delle nano strutture di Au con le spiccate proprietà catalitiche evidenziate dalle NPs di Pt.