



UNIVERSITÁ DEGLI STUDI DI PADOVA
FACOLTÁ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA, SETTORE MATERIALI
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

TESI DI LAUREA

SINTESI DI FILM SOL-GEL NANOSTRUTTURATI
PER SENSORI ELETTROCHIMICI ED OTTICI PER
GAS INQUINANTI

Relatore: Prof. ALESSANDRO MARTUCCI

Correlatore: Ing. ENRICO DELLA GASPERA

Dott. GIANLUIGI MAGGIONI

Laureando: MENIN ENRICO

A.A. 2010/2011

Indice

***Introduzione* - 3 -**

***Capitolo 1*..... - 9 -**

Sensori di gas

1.1 Aspetti generali sui sensori chimici.....	- 9 -
1.2 Meccanismi di rilevamento dei gas	- 12 -
1.3 Sensori ottici.....	- 15 -
1.4 Sensori ottici basati sull'assorbanza	- 16 -
1.5 Adsorbimento di Ossigeno	- 17 -
1.6 Reazioni del gas adsorbito.....	- 19 -
1.7 Sensibilità e selettività dei sensori.....	- 23 -
1.8 Rilevazione di H ₂ e CO	- 25 -
1.9 Sensori ottici SPR.....	- 26 -
1.10 Sensori per vapori organici	- 29 -
Bibliografia.....	- 33 -

Capitolo 2 - 39 -

Sintesi di nanoparticelle e di film sol-gel

2.1 Introduzione.....	- 39 -
2.2 Nanoparticelle di oro <i>ex-situ</i>	- 42 -
2.3 Chimica delle sintesi sol-gel.....	- 46 -
2.4 Tecniche di deposizione dei film.....	- 49 -
2.5 Monostrati auto-assemblati di nanoparticelle.....	- 53 -
Bibliografia.....	- 105 -

Capitolo 3 - 65 -

Sintesi dei sensori e caratterizzazioni strutturali

3.1 Introduzione.....	- 65 -
3.2 Procedura di sintesi di NP di oro.....	- 67 -
3.3 Struttura dei nanocompositi e scelta dei substrati.....	- 70 -
3.4 Procedura di sintesi dei campioni.....	- 73 -
3.5 Caratterizzazione ottica.....	- 77 -
3.6 Spettrometria a diffrazione di raggi X (XRD).....	- 81 -
3.7 Caratterizzazione RBS (Rutherford Back Scattering).....	- 87 -
3.8 SEM (Scanning Electron Microscope).....	- 95 -
Bibliografia.....	- 105 -

Capitolo 4..... - 109 -

Caratterizzazione funzionale dei sensori di gas

4.1 Introduzione al *gas-sensing* - 109 -

4.2 Misure di sensibilità ai gas H₂ e CO..... - 112 -

4.3 Misure di sensibilità all'etanolo..... - 123 -

Bibliografia..... - 133 -

CONCLUSIONI..... - 139 -

Introduzione

L'inquinamento del nostro pianeta è tuttora uno dei problemi irrisolti che caratterizza e limita il progresso tecnologico. Attualmente tutti gli attuali processi tecnologici si basano sull'utilizzo di risorse non rinnovabili al fine di mantenere i costi industriali più bassi possibili ma tutto questo avviene con notevoli produzioni di gas inquinanti e di prodotti reflui con effetto sia nel breve sia nel lungo periodo.

Nel breve periodo le complicanze a livello respiratorio sono state accertate di fatto in numerosi studi medici mentre nel lungo periodo l'effetto di riscaldamento globale generato dai gas-serra è una delle conseguenze che in questi anni iniziamo a osservare tramite la manifestazione di fenomeni atmosferici sempre più estremi.

Le emissioni di gas generati dalle attività antropiche porteranno nei prossimi anni ad un consistente aggravamento progressivo delle condizioni climatiche e ambientali tanto che le previsioni più catastrofiche non sembrano così improbabili. Soltanto l'imposizione di regolamentazioni e di obiettivi come quelli previsti dal protocollo internazionale di Kyoto potrebbe avviare la politica industriale verso la riduzione progressiva delle emissioni oltre all'aumento delle efficienze energetiche e di processo, attraverso l'impiego di processi che utilizzano energie rinnovabili sostituendo quelle prodotte da combustibili fossili. Il successo di questo protocollo internazionale sarà fortemente condizionato dalle soluzioni messe in atto da parte di nazioni come Cina, Russia e Stati Uniti che da soli producono la maggior parte dei gas inquinanti.

Al fine di mantenere sotto controllo in modo adeguato e costante la distribuzione degli agenti inquinanti (come CO, CO₂, NO_x, CFC, etc.) nell'aria è necessario un sistema di monitoraggio largamente diffuso e preciso in ogni ambiente industriale e civile.

Le reti di controllo delle emissioni di gas sono costituite principalmente da stazioni di rilevamento che svolgono molti tipi di analisi che si basano su caratterizzazione tramite spettroscopia UV o IR, gas cromatografia e molti altri esami chimici molto complessi. Gli esami dell'aria spesso molto lunghi, vengono svolti da macchinari molto ingombranti contenuti in comuni container da trasporto, sono molto costosi e hanno consumi energetici molto sostenuti. Il progresso ottenuto con numerosi sforzi da parte di ricercatori in questo

difficile periodo economico, ha permesso di raggiungere notevoli gradi di manipolazione della materia (e quindi i materiali) anche su scala atomica.

Il lavoro svolto in questa tesi ha avuto come obiettivo la realizzazione di sensori basati sulla risonanza plasmonica superficiale localizzata (L-SPR) sfruttando lo sviluppo e la deposizione di strutture nanometriche in grado di concentrare localmente il campo elettromagnetico e con la capacità di reagire con l'ambiente circostante tramite la propagazione di polaritoni plasmonici di superficie.

Negli ultimi anni si è cercato attraverso numerosi metodi tecnologici di migliorare ed incrementare la risposta dei sensori di gas, tuttavia un notevole interesse in questo settore sono i sensori che mostrano maggiori proprietà di selettività nei confronti di diverse specie gassose per minimizzare gli errori di rilevazione. Dai nuovi sensori è quindi richiesta un'elevata affidabilità non solo nella misurazione e di riconoscimento di una determinata specie, ma anche l'ottima affidabilità nel tempo ed efficacia della risposta in tempi immediati per avere dispositivi in grado di rilevare immediatamente la presenza di gas pericolosi, dando la possibilità di allarmare la zona.

Una valida innovazione realizzata durante l'esperienza di tirocinio, con possibili futuri utilizzi industriali sono i sensori nanostrutturati a base di film di ossidi metallici contenenti nanoparticelle di oro. Nella parte iniziale del presente elaborato verranno trattate le generalità dei sensori chimici e descritte le loro proprietà, in particolare quelle dei sensori L-SPR. Seguirà la descrizione della chimica delle tecniche Sol-Gel impiegate la realizzazione di film (TiO_2 , ZnO , NiO) e della sintesi delle nanoparticelle di metalli nobili (Au) utilizzate sottoforma di nanocristalli di dimensioni e distribuzione dimensionale controllata.

La deposizione operativa dei film è stata eseguita tramite l'utilizzo di uno *spin-coater* che ha permesso di depositare film sottili di spessore quasi-uniforme e controllato.

I trattamenti di preparazione dei substrati ed il metodo utilizzato per la funzionalizzazione delle superfici e la deposizione delle nanoparticelle è stata cruciale per l'aggancio delle nanoparticelle sulle superfici dei film di ossidi, permettendo di controllare in maniera accurata la nanostruttura dei sensori.

Le particelle di oro presentano la peculiarità di avere il picco plasmonico collocato nelle lunghezze d'onda visibili e sono state racchiuse all'interno di un duplice stato di ossidi differenti. Come evidenziato dai risultati ottenuti, sono in grado di migliorare notevolmente le capacità di sensibilità e di selettività in presenza di certe tipologie di specie gassose a temperature tra i 150 ed i 300°C. I campioni preparati sono stati accuratamente caratterizzati attraverso tecniche chimico-fisiche al fine della determinazione delle strutture ottenute, grado di porosità degli ossidi, densità e disposizione delle nanoparticelle all'interno del film.

Con lo scopo di ottenere la migliore comprensione della morfologia dei film e sui meccanismi che regolano la sensibilità ai gas, le misure effettuate si possono suddividere in due tipi: strutturali e funzionali.

Una valida ed efficace alternativa sembra essere prospettata dalle nanotecnologie che è sicuramente tra i più eccitanti ed innovativi campi di ricerca che negli ultimi anni sta prendendo piede poiché offrono la possibilità di sviluppare nuovi materiali con proprietà del tutto innovative e differenti dai materiali già esistenti, grazie all'affinamento ed all'integrazione degli studi ingegneristici, chimici e fisici della materia e dei materiali.

Nelle misure strutturali, si è cercato di risalire alle proprietà fisiche e chimiche dei film, sulla loro composizione, sulla loro struttura e morfologia. Misure diffrattometriche ai raggi X, hanno fornito dati interessanti sulla presenza degli elementi all'interno dei film, in particolare sulla presenza di oro. La tecnica RBS ha potuto confermare e dare un ulteriore contributo nella determinazione della densità di ricopimento delle particelle di oro sulle superfici dei film. Tutti i dati ottenuti sono stati poi messi in relazione e comparati con le immagini al SEM (Scanning Electron Microscope).

Le caratteristiche di sensibilità in ambiente contenente gas riducenti è stato opportunamente rilevato da uno spettrofotometro che ha indagato il comportamento ottico dei campioni nelle lunghezze d'onda UV-vis e NIR in trasmissione

Utilizzando una camera di analisi all'interno dello spettrofotometro, la prima parte delle misure ha mostrato la risposta alla variazione dell'atmosfera ai gas inorganici riducenti (inizialmente in aria, poi in monossido di carbonio e idrogeno) a temperatura costante di 300°C.

Nella fase successiva è stato indagato il comportamento dei campioni in atmosfera contenente vapori organici (VOC) è stato necessario l'impiego di una camera di analisi con configurazione differente. Le misure effettuate in riflessione dei campioni hanno mostrato comportamenti di buona sensibilità ai vapori organici, per questo lavoro è stato utilizzato vapore saturo di etanolo.

Dalle variazioni degli spettri di assorbimento è stato possibile un secondo set di misure in cui si è valutata la risposta dei campione alla presenza di gas ad una certa lunghezza d'onda in funzione del tempo. Questo tipo di misure hanno evidenziato il comportamento dei film sensibili in funzione del tempo e presenza di gas ma anche il tempo di risposta di ciascun campione alla variazione di composizione dell'atmosfera.

I risultati conseguiti sono stati incoraggianti, il metodo proposto in questa tesi è volto alla realizzazione di sensori SPR con buone proprietà di sensibilità ai gas, in particolare gas riducenti ed organici. I sensori che vengono proposti sembrano rappresentare una valida

alternativa alle tecnologie attualmente esistenti, sono più vantaggiosi per la realizzazione di dispositivi selettivi di misurazione dei gas, di relativa economicità e ottima riproducibilità, di dimensioni contenute ed facilmente integrabili in microcircuiti.

Capitolo 1

Sensori di gas

1.1 Aspetti generali sui sensori chimici

Molto utilizzati a livello industriale e di controllo ambientale, i sensori chimici sono dispositivi in grado di trasformare la presenza di una certa specie chimica (analita) in un segnale elettrico facilmente strettamente dipendente dalla concentrazione nell'atmosfera presa in considerazione e facilmente analizzabile da un elaboratore.

Il sensore esercita una duplice funzione a seguito dell'interazione tra l'analita e lo strato attivo, una funzione è detta ricettiva, la seconda è detta trasduttiva. La prima funzione è conseguenza dell'interazione tra le molecole di un certo gas presente nell'atmosfera con lo strato superficiale del sensore, provocando modificazioni delle proprietà chimiche oppure di quelle fisiche del materiale che compone il sensore.

La funzione trasduttiva è conseguenza della variazione delle proprietà fisico/chimiche, il cambiamento viene tradotto in segnali elettrici o segnali ottici. Nella *Fig.1.1* viene riportata una schematizzazione della struttura di un sensore chimico:

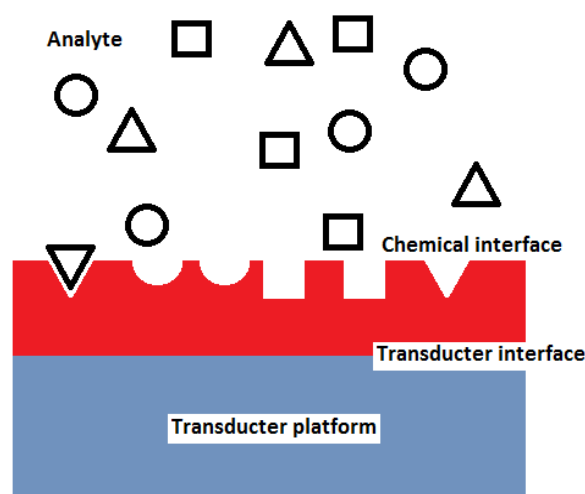


Fig. 1.1

Schema strutturale di un sensore chimico

Capitolo 1

Secondo Stetter e Penrose [1], i sensori chimici di gas devono avere determinate caratteristiche peculiari che possono essere sintetizzate in:

- Dimensioni contenute
- Presenza di uno strato in grado di reagire a contatto con l'analita
- La superficie reattiva del materiale deve variare una o più proprietà chimico/fisiche
- Velocità di risposta sufficientemente elevata
- Costi contenuti ed economicità nel funzionamento

I sensori chimici oltre alle caratteristiche descritte, devono essere in grado di:

- Generare segnali di elevata intensità in presenza di gas oppure segnali rilevabili in presenza di piccole quantità di analiti, in particolare per gas pericolosi come CO, H₂.
- Elevata capacità di selezione delle specie e di rilevare la presenza di un gas anche se miscelato
- Elevata stabilità chimica nel tempo e reversibilità delle reazioni tra superficie attiva e gas
- Buone proprietà meccaniche di resistenza a sollecitazioni

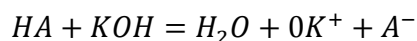
Il materiale attivo in questi sensori spesso promuove le reazioni di ossidazione/riduzione del gas preso in esame che si adsorbe sulla sua superficie. Queste reazioni provocano dei cambiamenti macroscopici delle proprietà fisiche facilmente identificabili, reversibili che possono essere ricondotte alla natura e alla concentrazione delle specie gassose che le hanno provocate.

Molte e varie sono le tipologie di sensori oggi esistenti, basati su metalli oppure ossidi metallici, una suddivisione può essere effettuata in base alle reazioni chimiche che avvengono all'interfaccia oppure attraverso il meccanismo di rilevamento. Viene riportato un esempio di seguito:

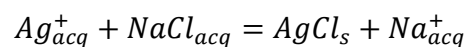
Assorbimento



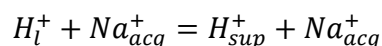
Acido-base



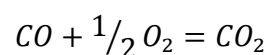
Precipitazione



Scambio ionico



Ossidoriduzione



Storicamente, i primi dispositivi realizzati erano di tipo resistivo e si basavano sulla variazione della conducibilità elettrica dei materiali sensibili a causa della presenza di una certa specie nell'atmosfera. Questi sensori risalgono al 1962 ed erano basati su ossidi metallici come ZnO e successivamente vennero messi a punto ossidi di SnO₂ [2] che per la loro economicità e semplicità ebbero notevole diffusione e successo. Negli anni '70 la ricerca mise a punto altri tipi di ossidi differenti per la realizzazione di substrati attivi per la rilevazione di gas, ricordiamo ossidi come CuO, Ga₂O₃, CoO, TiO₂. L'accoppiamento di ossidi con altri elementi portò al miglioramento ulteriore di questi sensori, sistemi come NiO-Au e TiO₂-Pt furono oggetto di numerosi studi. Anche l'utilizzo di ossidi misti come BaTiO₂ e ossidi non stechiometrici (Sn_{1-x}Ti_xO₂, Y:Ba:Cu:O, Bi:Sr:Ca:Cu:O) portò ad un miglioramento delle proprietà dei sensori [3], con migliore sensibilità e selettività rispetto ai precedenti [4]. Caratteristica di questi sensori erano le dimensioni della parte attiva che era di notevole spessore e tali dispositivi erano molto ingombranti e spesso poco versatili.

Con l'avvento negli ultimi decenni di studi molto approfonditi sui materiali e delle caratteristiche della materia, le nanotecnologie impiegate in questo settore si sono rivelate molto adatte e hanno aperto scenari di sviluppi innovativi, con conseguente diminuzione notevole delle dimensioni. Le tecnologie sensoristiche che utilizzano film sottili si sono mostrate molto efficaci per lo scopo, molto efficienti se presenti nanoparticelle.

Attualmente i tipi più diffusi di sensori di gas si basano su principi di rilevamento e di trasduzione chimico-fisico differenti, vengono citati di seguito alcune tipologie di sensori disponibili in cui si fa uso anche di nanotecnologie:

- *Sensori piezoelettrici*: per applicazione di un potenziale elettrico ad un cristallo piezoelettrico, si viene a generare un'onda acustica. Il cristallo è generalmente costituito da quarzo che viene ricoperto con un film sensibile ad un certo gas. La reazione tra il film e il gas provoca una variazione della massa che si traduce in diminuzione della frequenza di risonanza di vibrazione del cristallo e tale variazione è facilmente rilevabile.
- *Polimeri conduttori*: alcuni polimeri sono in grado di reagire con le specie gassose in seguito all'adsorbimento delle stesse sulla superficie. Il loro utilizzo è limitato dalla temperatura e l'umidità dell'aria interferisce con la sensibilità ai gas.

- *Sensori calorimetrici*: l'ossidazione di un gas combustibile produce calore che può essere misurato e usato per quantificare il gas da rilevare. Uno dei due termometri presenti è ricoperto da un catalizzatore per l'ossidazione del gas da rilevare, la differenza di temperatura tra i due termometri indica la quantità di calore prodotto dalla reazione e quindi la quantità di gas presente.
- *Sensori elettrochimici*: con questi sensori si possono effettuare misure elettriche, tipicamente differenze di potenziale, amperometrici o di resistenza ohmica. Sono presenti due elettrodi e l'elettrolita che può essere allo stato solido (efficace ad alte temperature) oppure liquido. I sensori amperometrici si basano sulla variazione di corrente in relazione alla concentrazione dell'analita. La risposta del sensore potenziometrico è descritta dall'equazione di Nernst all'equilibrio.
- *Sensori ottici*: si basano sulla variazione delle proprietà ottiche come l'assorbimento e la trasmittanza. Un esempio dei primi sensori messi a punto sono le fibre ottiche con rivestimenti attivi: se il rivestimento è depositato lungo tutta la lunghezza della fibra si hanno sensori intrinseci mentre se il film è posto all'estremità della fibra si ha un sensore estrinseco. Si possono effettuare misurazioni per via diretta dove la variazione della concentrazione dell'analita provoca una modulazione del segnale in entrata in assorbimento o luminescenza, oppure indiretta in cui il gas interagisce con la superficie attiva del sensore per variarne le proprietà ottiche. Questi sensori si prestano particolarmente alla miniaturizzazione, sono quasi insensibili alle interferenze elettroniche e sono molto economici.

In prospettiva di utilizzi industriali in diversi settori, i sensori ottici destano notevoli interessi in quanto danno la possibilità di monitorare in maniera precisa la presenza di certi tipi di gas in miscela con altri, anche se presenti in quantità minime.

1.2 Meccanismi di rilevamento dei gas

I meccanismi di rilevazione dei sensori nei confronti di un gas possono essere descritti in tre stadi:

- adsorbimento fisico delle molecole del gas sulla superficie del sensore
- reazione sulla superficie del materiale attivo

- desorbimento del gas o dei prodotti di reazione

Per dare una descrizione completa della formulazione matematica alla risposta dei sensori, questi tre fenomeni possono essere raggruppati in due eventi principali: la *risposta* (dato dal transiente da aria al gas da rilevare) ed il *recupero* (transiente da gas all'aria).

Lundstrom nell'elaborato [5] propone una formulazione della dinamica di rilevamento dei gas assumendo che i due transienti siano descrivibili in accordo con lo schema riportato in *Fig.2.1*:

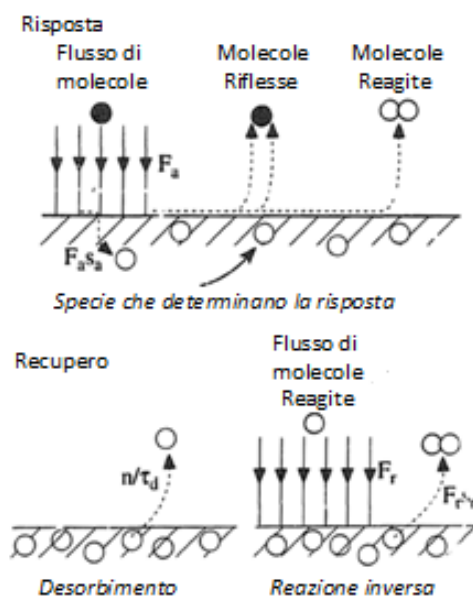


Fig. 2.1

Reazioni chimiche di risposta e recupero

La prima ipotesi stabilisce che il rilevamento di una specie dipende da un fenomeno del tipo adsorbimento/deadsorbimento oppure reazioni chimiche sulla superficie o all'interno del materiale sensibile, la risposta del materiale non può essere più rapida dei fenomeni che avvengono durante l'individuazione della specie.

Inoltre, adsorbimento/desorbimento sono fenomeni con cinetica del primo ordine, Lundstrom descrive la dinamica della risposta (transiente aria-gas) come:

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

Capitolo 1

Dove θ' è il rapporto di occupazione dei siti attivi per la reazione del materiale, τ_r e τ_f sono costanti temporali che descrivono i processi coinvolti prima e dopo (adsorbimento-reazione-desorbimento).

La dinamica della risposta (transiente gas-aria) sono descritte dalla relazione:

$$\theta'' = \frac{\tau_r}{\tau_r + \tau_f} \left(-\frac{1}{\tau_r} \right)$$

Derivando le equazioni precedenti e ponendo $t=0$, si ottiene la relazione che esprime il tasso iniziale di variazione del segnale del sensore (transiente aria-gas), di seguito riportata:

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

Si ottiene inoltre la formulazione del tasso di risposta iniziale al cambiamento:

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

Per i processi con cinetica di primo ordine, la velocità della risposta è maggiore della velocità del recupero. In termini di sensibilità del sensore, una risposta rapida richiede maggiore di τ_f , il che implica che un'elevata sensibilità richiede tempi di recupero più lenti [7].

Una dettagliata descrizione del meccanismo di rilevazione richiede specifici test per caratterizzare i processi di diffusione, le reazioni di catalisi, spettrometria di massa. Spesso in letteratura non esiste una inequivocabile trattazione in merito, non vengono descritti i meccanismi di rilevamento in modo specifico per un determinato sensore.

Per questa ragione quando verrà discussa nei prossimi capitoli della caratterizzazione funzionale dei materiali, verranno fornite assunzioni indirette dei meccanismi di rilevamento in accordo con le risposte osservate dai campioni nelle condizioni operative adottate nel test.

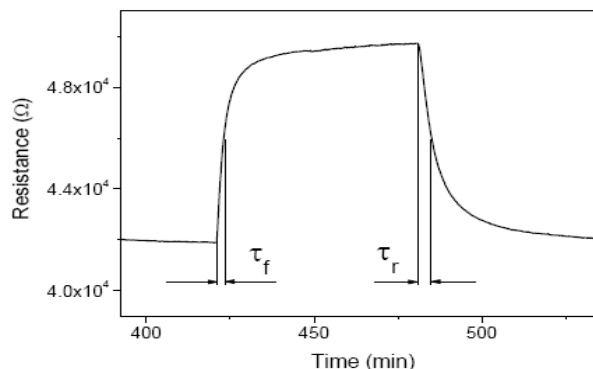


Fig. 3.1

Esempio di risposta e recupero di film sol-gel di SiO₂ con nanoparticelle di NiO ed esposto a CO. Viene indicato l'intervallo di tempo tra il momento in cui viene introdotta la CO ed il raggiungimento del 60% del segnale

1.3 Sensori ottici

Sensori ottici trovarono come primo utilizzo l'identificazione di gas esplosivi (H₂, CH₄, etc.) negli impianti energetici, quando l'introduzione di fibre ottiche trovarono impiego nello sviluppo di dispositivi di rilevazione remoti. I primi sensori di questo tipo presentavano ottime proprietà di resistenza ai disturbi elettrici e magnetici, resistenza al fuoco, capacità di controllo remoto attraverso la trasmissione di segnali nella fibra ottica. Inoltre, la rilevazione multi-gas poteva essere effettuata per misurazioni di intensità, lunghezza d'onda, fase e polarizzazione del segnale luminoso in uscita.

I sensori ottici sono classificabili in sensori basati sulla fotoluminescenza oppure sull'assorbanza. I primi utilizzano principi di fotoluminescenza o chemio-luminescenza mentre i secondi variano il comportamento di assorbimento dello spettro luminoso in rifrazione, trasmissione o indice di rifrazione.

Appartenenti a questi gruppi sono gli ossidi semiconduttori di metalli che sono grado di variare il comportamento ottico e frequentemente anche quello elettrico. I sensori a base di ossidi sono dispositivi molto versatili, trovano impiego in molti tipi di ambienti sia con basse temperature che con temperature superiori a 450°C, in cui i sensori polimerici non possono operare. Sono inoltre facilmente integrabili in dispositivi elettronici ma tuttavia presentano svantaggi dovuti soprattutto alla loro durata limitata nel tempo a causa della perdita graduale della sensibilità.

Una classe di sensori ottici differenti da quelli menzionati, è rappresentata dai sensori basati sulla risonanza plasmonica superficiale (*Surface Plasmon Resonance*, SPR).

1.4 Sensori ottici basati sull'assorbanza

I sensori optochimici sono costituiti da un elemento attivo di materiale polistrutturato depositato sul substrati che devono avere la caratteristica di essere trasparenti alla radiazione luminosa per un ampio spettro di lunghezze d'onda. Per questo tipo di applicazione i substrati di vetro di silice (SiO_2) sono i più diffusi, risultano essere stabili chimicamente fino ad alte temperature e sono inerti anche in ambienti molto aggressivi. In passato furono utilizzati anche substrati polimerici ma questi si rivelarono reattivi con l'ambiente (umidità, ossigeno) ed adatti a temperature poco superiori a quella ambientale con notevoli ripercussioni sulle proprietà ottiche [7, 8].

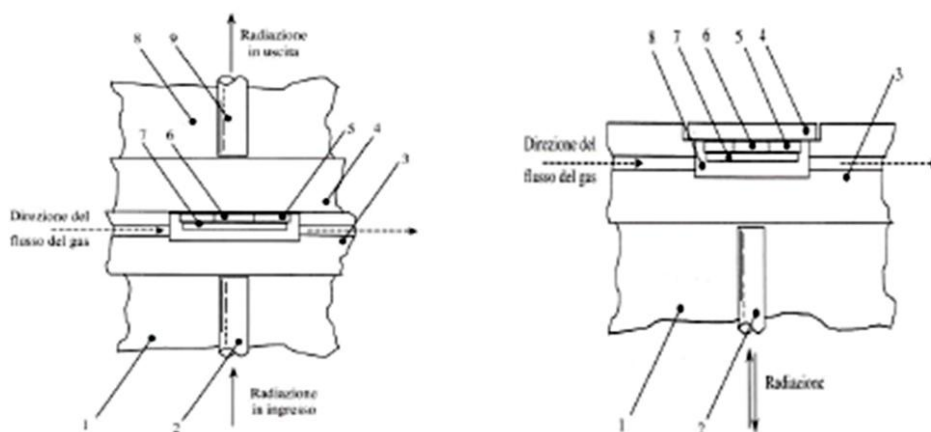


Fig. 4.1

Rappresentazione di due tipologie di sensori di gas in modalità trasmittanza:

1) Supporto; 2) fibra ottica d'ingresso; 3) Supporto trasparente; 5) elemento riscaldante;

6) finestra di passaggio della radiazione; 7) film con materiale attivo;

per la figura di sinistra: 4) secondo supporto trasparente; 8) secondo supporto 9) fibra ottica di uscita;

per la figura di destra: 4) specchio riflettente; 8) camera di misura con atmosfera flussante;

In questo progetto ci focalizzeremo solamente sui substrati di vetro di silice, è possibile realizzare sensori che sono utilizzabili in due modalità rilevazione: in modalità di trasmittanza oppure di riflettanza.

In Fig. 4.1 vengono riportati a titolo di esempio due schemi di sensori con diverse configurazioni.

Nella modalità in trasmittanza, la luce emessa da una sorgente (generalmente luce led o da una lampada allo xeno) passa attraverso il materiale attivo e viene raccolto da un analizzatore collocato dalla parte opposta. Quando il sensore viene esposto al gas, i cambiamenti delle

proprietà ottiche del film attivo vengono registrati come variazioni di intensità luminosa da un analizzatore a fotodiodo. Per questi tipi di sensori è possibile il collegamento tramite fibre ottiche, in cui la luce viene condotta attraverso la sezione della fibra dalla sorgente al sensore che può effettuare la misurazione in remoto. Un secondo fascio di fibre opportunamente adattato al sensore è in grado di raccogliere la luce e di condurla all'analizzatore.

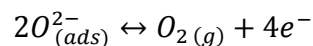
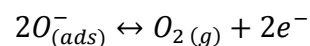
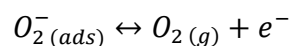
Sensori con funzionamento in riflettanza sono strutturati con film attivi accoppiati con film riflettenti: il fascio luminoso incidente attraversa il film attivo e viene reindirizzato verso l'analizzatore.

1.5 Adsorbimento di Ossigeno

L'adsorbimento di ossigeno è un fenomeno che avviene sulla superficie di un materiale che si trova immerso in una atmosfera contenente ossigeno. L'adsorbimento di molecole induce movimenti di elettroni dovuti a trasferimenti di carica e questo provoca la variazione delle proprietà ottiche come l'assorbimento o la variazione della polarizzazione della luce.

Supponendo il substrato ricoperto da uno strato di ossido compatto, le reazioni che avvengono hanno sede all'interfaccia ossido-aria con la formazione di molecole cariche sulla superficie come O_2^- , O^- e O_2^{2-} .

Possiamo descrivere le reazioni chimiche nel seguente modo:



Vediamo dalle reazioni descritte che l'ossigeno che si adsorbe sulla superficie acquista elettroni dalla banda di conduzione dell'ossido. Tali meccanismi sono possibili poiché lo strato superficiale occupato dall'adsorbimento di ossigeno si trova ad un livello energetico inferiore al livello di Fermi del semiconduttore senza ossigeno.

Come si osserva nella figura *Fig. 5.1* riportata di seguito, la banda della superficie ha pochi portatori di carica liberi:

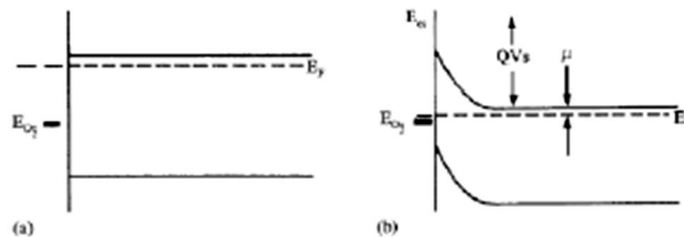


Fig. 5.1

cambiamento della banda energetica causata dall'adsorbimento di ossigeno in superficie

Il trasferimento di carica provoca una deflessione della banda energetica del semiconduttore per formazione di uno strato di carica superficiale. Superato un certo valore di soglia di adsorbimento di ossigeno, il livello energetico dello strato superficiale è pari al livello energetico di Fermi del semiconduttore.

Si forma pertanto uno strato detto "*depletion layer*" che introduce una barriera energetica eV_s tra le particelle detta barriera di Schottky. Tale barriera è in grado di aumentare o diminuire la conduttanza G a seconda del tipo di conduttore, la formulazione di G è:

$$G = G_0 \exp\left[-\frac{eV_s}{T k_b}\right]$$

Dove G_0 è un termine che racchiude la conduttanza massiva intragranulare ed effetti geometrici; eV_s è il potenziale superficiale; $k_b = 1.381 \cdot 10^{-23} J/K = 8.85 \cdot 10^{-5} eV/K$ è la costante di Boltzmann.

Se il film di ossido è un semiconduttore di *tipo n* (TiO_2 , ZnO), le molecole di ossigeno adsorbite catturano alcuni elettroni presenti sulla superficie dell'ossido, variando il numero di portatori di carica in banda di conduzione. In questo modo vengono a formarsi barriere di potenziale con aumento della resistenza del materiale.

Negli ossidi semiconduttori di *tipo p* (NiO) il comportamento conduttivo legato al movimento delle lacune presenti nella banda energetica del materiale. L'ossigeno che si adsorbe sulla superficie di questi conduttori sottrae elettroni con la creazione di nuove lacune con incremento della conduttanza.

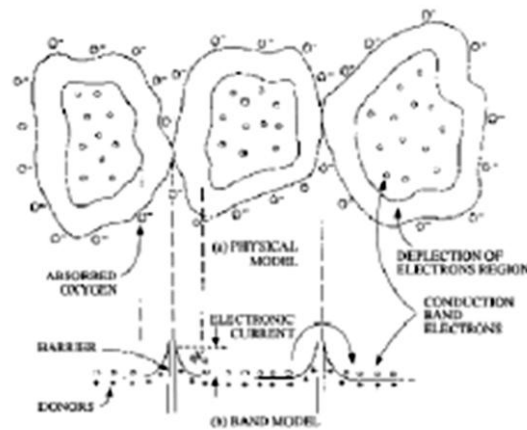


Fig. 6.1

a) Struttura policristallina della superficie del sensore

b) Modello delle bande corrispondente alla struttura

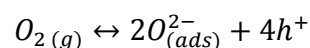
1.6 Reazioni del gas adsorbito

Un dispositivo con film costituito da semiconduttori di *tipo n* come TiO₂ e ZnO presenta un'elevata resistenza al moto delle cariche, dovuta alla presenza di ioni ossigeno adsorbiti superficialmente con carica negativa. Lo strato superficiale riceve elettroni dal bulk sottostante, un abbassamento della barriera di potenziale avviene in seguito alla reazione con specie riducenti presenti nell'atmosfera (CO, H₂). Si generano prodotti di reazione come CO₂ e H₂O con il consumo dell'ossigeno presente sulla superficie del film attivo del sensore [9].

Durante l'ossidazione catalitica del gas riducente si ha una diminuzione della densità di carica (positiva) dell'ossido, è dovuta ad una diminuzione degli anioni adsorbiti sulla superficie ed induce il calo dell'intensità dello spettro di assorbimento del materiale [10]. La variazione di questa proprietà ottica è spesso correlata all'aumento della conduttanza elettrica causata dalla maggiore disponibilità di elettroni di conduzione.

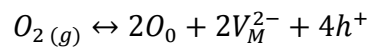
In seguito a questo processo ossidazione si stabilisce un equilibrio dinamico tra la velocità di de-adsorbimento dell'ossigeno e la velocità di adsorbimento della stessa specie proveniente dall'atmosfera. Inoltre viene ad instaurarsi l'equilibrio dinamico tra il gas riducente entrante ed il prodotto ossidato uscente. Tali reazioni avvengono con il consumo dell'ossigeno presente sulla superficie del sensore, con diminuzione della sua concentrazione [11].

In sintesi possiamo descrivere il processo con le seguenti reazioni:



Capitolo 1

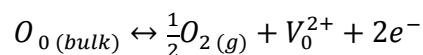
Oppure:



In cui h^+ è la lacuna elettronica, O_0 un atomo di ossigeno nel reticolo e V_M sono vacanze di atomi metallici.

Le due reazioni chimiche riportate pocanzi sono caratterizzate da una diminuzione di entalpia (dovuta alla formazione di nuove interazioni fra substrato e molecola adsorbita) e di entropia del sistema (dovuta allo stato ordinato delle molecole adsorbite rispetto a quello disordinato delle stesse in fase gassosa).

Un secondo meccanismo, parallelo a quello precedentemente descritto, genera spontaneamente vacanze positive di ossigeno a temperature superiori a 400°C . Secondo la reazione riportata di seguito vengono coinvolti gli atomi di ossigeno appartenenti al reticolo cristallino dell'ossido:



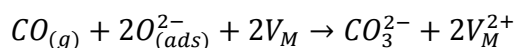
Quest'ultimo processo porta alla formazione di vacanze reticolari caratterizzate da variazioni positive sia di entalpia che entropia.

Dal punto di vista termodinamico i due processi appena descritti sembrano essere opposti in quanto il primo è favorito dal punto di vista cinetico alle basse temperature mentre il secondo alle alte.

Ricordando quindi che qualsiasi reazione chimica è spontanea se la variazione di energia libera di Gibbs è negativa ($\Delta G < 0$ con $\Delta G = \Delta H - \Delta TS$), è possibile affermare che la reazione di adsorbimento dell'ossigeno dall'atmosfera alla superficie del film è favorita a basse temperature mentre il rilascio dell'ossigeno del reticolo cristallino dell'ossido sottoforma di gas avviene ad alte temperature come descritto nell'ultima formula riportata.

La variazione delle proprietà ottiche ed elettriche del sensore, che permette i meccanismi di rilevazione, è strettamente correlata alla reazione di specie gassose riducenti con gli anioni adsorbiti sulla superficie provocandone l'ossidazione e lo sbilanciamento della densità di carica del sistema.

Un ulteriore meccanismo che prevede la formazione di specie intermedie possiamo osservarlo nella reazione chimica del monossido di carbonio riportata di seguito:



Il ruolo chiave è rappresentato dalla temperatura di esercizio del sensore che influisce in maniera importante sull'efficacia dello stesso [12].

Vediamo dallo schema riportato di seguito il processo di ossidazione catalitica del monossido di carbonio:

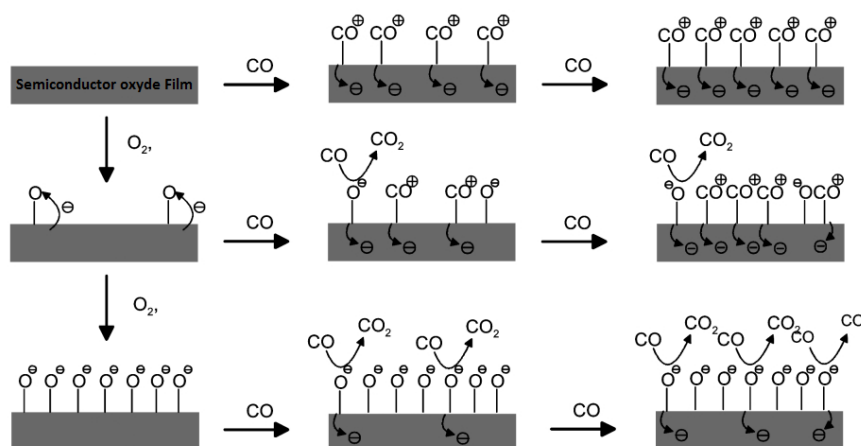


Fig. 7.1

Ossidazione catalitica del monossido di carbonio, formazione dei prodotti intermedi, reazione degli stessi con gli anioni ossigeno superficiali e movimento degli elettroni.

L'ossidazione catalitica del monossido di carbonio fornisce un ulteriore contributo alla variazione della trasmittanza delle onde luminose a causa della diminuzione delle cariche positive associate alle vacanze [13]. Tuttavia quest'ultimo fenomeno induce alla formazione di difetti puntuali nel reticolo dell'ossido che secondo la reazione di dissociazione dell'ossigeno, genera nuove vacanze caricate positivamente. L'incremento di queste vacanze non è legata alla presenza del gas e ciò incide negativamente sulla sensibilità del dispositivo.

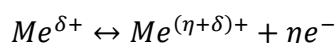
La reazione chimica dell'ossidazione di monossido di carbonio evidenzia la formazione di un composto intermedio, il CO_3^{2-} che è stato osservato in alcuni studi sperimentali, più precisamente il $(CO \cdot O)^{\delta+}$ sulla superficie di ossidi semiconduttori di *tipo n*. Nei semiconduttori di *tipo p* sono state osservate forme come $(CO \cdot O_2)^{\delta-}$.

I composti intermedi sono in grado di reagire con le molecole di ossigeno provocando la formazione di molecole di CO_2 gassoso che va in atmosfera.

Nelle strutture policristalline degli ossidi metallici, la resistenza elettrica è dovuta alla barriera energetica presenti ai bordi grano che ostacola la circolazione degli elettroni. Un notevole contributo alla resistenza del materiale è dovuto alla presenza in superficie di ioni O^{2-} che sono in grado di catturare gli elettroni del bulk.

La presenza di queste cariche determinano il valore della barriera di potenziale che può essere modificata dalla presenza di interazioni chimiche superficiali con il gas, ogni variazione della densità di anioni ossigeno adsorbiti sulla superficie si traduce in un cambiamento rilevabile della resistenza elettrica del film di ossido.

Per le strutture monocristalline (semiconduttori di *tipo p* ad esempio), la conduttività elettrica è correlata al movimento di "holes" con carica positiva $Me^{\delta+}$ che si generano nella reazione di ossidoriduzione:



Nei sensori di gas la densità dei portatori di carica è modulata dall'effetto ossidante o riducente di gas che vengono adsorbiti sulla superficie dell'ossido; l'adsorbimento di ossigeno sulla superficie di un semiconduttore provoca la formazione di specie ioniche del tipo O^{-} e O^{2-} con conseguente diminuzione degli elettroni nella banda di valenza, aumentando in maniera significativa la conduttività elettrica.

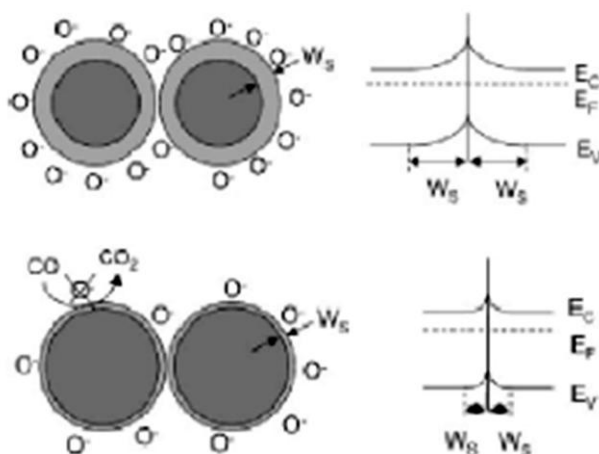


Fig. 8.1

Modello di conduzione in aria (a) e in CO (b) per semiconduttori di tipo n.

E_v è il livello energetico della banda di valenza; E_c quello della banda di conduzione; E_f il livello di Fermi; W_s lo spessore dello strato.

Gli O^- sono gli ioni ossigeno presenti sulla particella di ossido.

Quando un gas riducente come il monossido di carbonio si adsorbe sulla superficie dell'ossido il moto elettronico viene turbato, gli elettroni ritornano nella banda di conduzione. Pertanto nei semiconduttori di *tipo p* il fenomeno conduce ad una diminuzione della conduttività elettrica (con aumento della resistività).

Per semiconduttori di *tipo n* invece vale il ragionamento opposto a quello appena descritto [14, 15], viene schematizzato dalla *Fig. 8.1*.

1.7 Sensibilità e selettività dei sensori

Per un sensore basato sull'assorbimento ottico possiamo definire come "sensibilità del sensore" la minima concentrazione di una certa specie in grado di provocare un'alterazione rilevabile del segnale in uscita. Se la concentrazione della specie è minore di questa quantità la variazione dell'assorbimento ottico non è significativa e pertanto non è rilevabile.

Sensori con sensibilità accentuata sono fondamentali per la rilevazione di perdite di gas pericolosi per la sicurezza, molto importante è anche la velocità di risposta che deve essere più rapida possibile per provvedere all'avviso tempestivo della condizione di pericolo.

La sensibilità del sensore può essere incrementata attraverso il controllo della microstruttura dei film di materiale sensibile favorendo la formazione di porosità a bordo grano o diminuendo la dimensione dei grani [14].

Sono molti i parametri che consentono di rilevare la concentrazione di gas come la variazione della resistenza del sensore R_s (a temperatura costante), la variazione dell'assorbimento ottico. Per la sensibilità si preferisce fare riferimento al parametro noto come *sensibilità* che per i semiconduttori di *tipo n*, la resistenza elettrica diminuisce all'aumentare di R_s :

$$S_G = \frac{R_A}{R_s} = \left(\frac{R_A}{R_0}\right) \left(\frac{R_0}{R_s}\right)$$

Dove S_G è la sensibilità del dispositivo; R_A è la resistenza in aria; R_s è la resistenza misurata sperimentalmente; R_0 è il valore della resistenza ad una certa temperatura di lavoro o ad una certa concentrazione di gas.

Per i semiconduttori di tipo p che aumentano la resistività elettrica vale invece l'inverso di quanto appena descritto.

Oltre alla scelta del materiale sensibile più opportuno per un certo tipo di rilevamento, per incrementare la sensibilità è possibile scegliere una temperatura di lavoro ottimale che renda

più favorevoli le reazioni chimiche sulla superficie del film. Film nanostrutturati a causa del favorevole rapporto superficie-volume, sono ideali per la realizzazione dei sensori poiché sono in grado di massimizzare il contatto tra il gas ed il materiale attivo.

La selettività ai gas è un notevole problema per i dispositivi sensitivi. Come descritto nei paragrafi precedenti, la variazione delle proprietà sia ottiche che elettriche dei film, è conseguenza di reazioni sulla superficie. Spesso sono presenti nel gas specie molecolari con comportamento chimico-fisico equivalenti o molto simile a quello della specie che si vuole rilevare e la presenza di meccanismi reattivi competitivi sui siti superficiali del sensore.

Per migliorare il comportamento dei sensori ed ottenere una selettività più elevata è possibile agire su diversi parametri:

- Temperatura di lavoro: ad una determinata temperatura un sensore può essere marcatamente sensibile nei confronti di una certa specie piuttosto che ad un'altra. L'utilizzo ad alte temperature è tuttavia limitato dalle eventuali trasformazioni strutturali del film di ossido come la variazione della dimensione della grana cristallina, riduzione della porosità superficiale ecc;
- Dispositivi multisensori: è possibile realizzare dispositivi costituiti da numerosi sensori di gas collegati in parallelo che sono in grado ciascuno di identificare specie differenti contemporaneamente. Lo stesso effetto può essere ottenuto tramite la realizzazione di film multistrato ma con costi molto sostenuti e di mantenimento energetico;
- Catalizzatori: la presenza di catalizzatori presenti nello strato poroso, favoriscono la conversione selettiva di gas eliminando eventuali interferenze e competizioni con altre specie gassose. Film sottili di semiconduttore NiO contenenti nanoparticelle di Au rendono i sensori maggiormente selettivi (e sensibili) nei confronti di gas riducenti come CO e H₂, anche a temperatura ambiente. I meccanismi che agiscono sono il risultato dell'interazione tra le bande plasmoniche delle particelle con le bande energetiche del semiconduttore, massimizzando l'assorbimento delle radiazioni luminose solo per certe lunghezze d'onda per una precisa specie riducente [16].
- Filtri fisici o chimici: la presenza di filtri tra la superficie del film e l'atmosfera permette il raggiungimento solo della specie interessata all'analizzatore. Il filtraggio

può essere di tipo fisico o chimico. Le membrane microporose (ad esempio zeoliti) permettono il passaggio selettivo di certe specie gassose in base alla dimensione dei pori [17, 18]. In alternativa esistono metodi che permettono di usare una miscela gassosa reattiva nei confronti di specie-bersaglio in modo da eliminarle dall'atmosfera.

1.8 Rilevazione di H₂ e CO

In questo lavoro di tesi sono stati utilizzati per i vari test sui campioni gas riducenti come CO e H₂, i quali ossidandosi per via catalitica sulla superficie del materiale del sensore formano rispettivamente CO₂ e H₂O.

E' stato dimostrato [17] che i sistemi Au-NiO immersi in aria contenente CO variano l'assorbimento ottico nella regione del visibile manifestando un picco di massimo ed uno di minimo per lunghezze d'onda prossime a quelle della regione plasmonica delle nanoparticelle di oro (550-600nm).

Questo comportamento è il principio su cui si basa la marcata selettività e sensibilità dei sensori nanostrutturati che sono stati realizzati in questo lavoro. Infatti analizzando lo spettro di assorbimento dei campioni in determinate lunghezze d'onda è possibile massimizzare o minimizzare il contributo del gas-bersaglio anche se disciolto in altri gas.

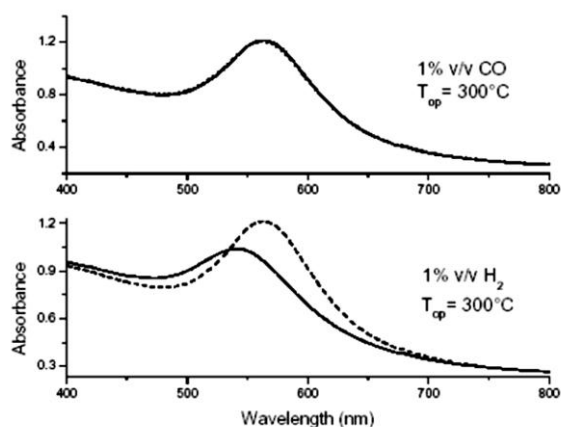


Fig. 9.1

Spettro di assorbimento UV-vis a 300°C in aria (linea tratteggiata) di un campione con composizione SiO₂:NiO=2.3:1 con rapporto Ni:Au=5:1 vediamo il comportamento in seguito all'esposizione di aria con 1% di CO e di H₂

I campioni soggetti ad una atmosfera di aria e H₂ presentano un massimo della variazione di assorbimento ottico nell'intorno della lunghezza d'onda del plasmone ma il picco dello spettro in atmosfera contenente CO ha un valore differente rispetto al picco in H₂. In questo modo

risulta evidente che il picco plasmonico del sensore subisce spostamenti di quantità differenti per esposizione a differenti tipi di gas riducenti, per riferimento vedesi *Fig. 9.1*.

In altri studi sono stati analizzati i tempi di risposta dei sensori a base di TiO_2 , i risultati hanno messo in evidenza che la risposta per la misura di H_2 avviene molto più velocemente rispetto al CO. Il comportamento differente per i due gas suggerisce che differenti sono i meccanismi di reazione: mentre per il monossido di carbonio vengono coinvolti gli strati superficiali dei rivestimenti, per l' H_2 invece le reazioni avvengono negli strati più interni.

Il modello proposto che descrive le reazioni chimiche superficiali di ossidazione catalitica del CO con gli anioni di ossigeno adsorbiti sulla superficie è stato a lungo studiato e verificato ma per l' H_2 sono stati ipotizzati altre reazioni. L' H_2 a contatto con la superficie dell'ossido subisce una ionizzazione catalitica, i protoni H^+ penetrano all'interno del materiale formando complessi come idruri metallici [18], oppure coppie elettrone-protone [19, 20]. Tali ipotesi trovano conferma nell'osservazione della traslazione della posizione del picco di risonanza plasmonica. La lunghezza d'onda del picco plasmonico è dipendente dalle proprietà ottiche ed elettriche del mezzo (costante dielettrica ed indice di rifrazione), proprietà che subiscono una variazione in presenza dell'idrogeno all'interno del reticolo.

1.9 Sensori ottici SPR

L'accoppiamento di nanoparticelle di metalli nobili con film di ossidi semiconduttori permette di ottenere un notevole aumento dell'efficacia dei sensori nella selettività e nella durata di vita, riuscendo a compensare gli svantaggi dei sensori basati unicamente su film di ossidi semiconduttori. Sfruttando le proprietà dell'accoppiamento, il principio di funzionamento dei sensori SPR ha come principale contributo la variazione della frequenza di oscillazione degli elettroni (superficiali, di conduzione) delle nanoparticelle del metallo nobile in seguito all'esposizione a certi gas.

La risonanza plasmonica superficiale è una variazione dell'oscillazione della densità di carica che si instaura all'interfaccia di due mezzi con costante dielettrica di segno opposto tra un metallo ed un dielettrico.

La scoperta del fenomeno della risonanza plasmonica superficiale risale al 1902 quando Wood [21] per primo osservò delle anomalie nello spettro di riflessione di un reticolo illuminato con luce polarizzata. Nel 1907, Rayleigh tentò di trovare una trattazione teorica del fenomeno con un approccio basato sullo scattering secondo il quale in corrispondenza di certe lunghezze d'onda, la formazione di un nuovo ordine diffratto provocava una ridistribuzione

di energia negli altri ordini e le conseguenti anomalie nello spettro di riflessione. Il concetto di eccitazione collettiva superficiale risale però solo agli anni '50, quando venne introdotto per la prima volta da Pines e Bohm, e poi da Ritchie. Ma è negli ultimi anni che la ricerca sui plasmoni superficiali è stata oggetto di numerosi studi in vista delle potenziali opportunità che essi sembrano offrire nel campo delle nanotecnologie.

L'anomala variazione dello spettro luminoso avviene quando un'onda elettromagnetica piana interagisce con gli atomi superficiali delle nanoparticelle metalliche nella matrice di ossido semiconduttore, in condizione di riflessione totale interna, trasferendo l'energia agli atomi superficiali provocando una variazione dell'assorbimento. Questo effetto implica uno spettro di lunghezze d'onda definito i cui valori possono essere sensibili alla presenza di una determinata specie gassosa. Inoltre, la variazione dello spettro della radiazione è fortemente dipendente dalle caratteristiche superficiali dell'interfaccia che possono variare in seguito all'adsorbimento di molecole gassose: una variazione dell'indice di rifrazione del mezzo a contatto con lo strato metallico genera uno spostamento nella curva di risonanza. Sfruttando questa tecnica e le conoscenze della reazione fra gas e superficie di alcuni metalli e semiconduttori, è possibile creare un sensore con ottime proprietà di sensibilità e selettività.

L'immagine in *Fig. 10.1* riportata di seguito mostra una rappresentazione schematica della struttura di un tipico sensore SPR secondo la configurazione di Kretschmann [22].



Fig. 10.1

Sensore SPR basato sull'accoppiamento prisma.

La variazione dell'intensità di luce riflessa, rileva le molecole di gas che interagisce con i siti attivi

Capitolo 1

In questa configurazione l'onda luminosa viene totalmente riflessa all'interfaccia tra l'accoppiamento prisma e sottile strato di metallo (quest'ultimo con spessore intorno ai 50nm, generalmente di oro).

L'interazione tra la luce ed il metallo genera un'onda evanescente che si attenua esponenzialmente in direzione perpendicolare all'interfaccia metallo-vetro. Se l'onda è in grado di raggiungere l'interfaccia metallo-aria e riesce a interagire con gli elettroni della shell più esterna eccitando il plasmone superficiale.

I parametri ottici che possono essere monitorati per osservare la presenza del gas sono:

- l'intensità della luce riflessa
- la variazione dell'angolo di incidenza risonante della luce incidente
- la variazione della lunghezza d'onda risonante della luce incidente
-

E' possibile definire la profondità di penetrazione d_e dell'onda evanescente:

$$d_e = \frac{\lambda_i}{2\pi\sqrt{n_i^2 \sin^2 \vartheta - n_t^2}}$$

Dove λ_i è la lunghezza d'onda del fascio luminoso incidente, ϑ_i è il suo angolo di incidenza, n_i e n_t sono gli indici di rifrazione dei mezzi che la luce attraversa. Se varia l'indice di rifrazione dell'atmosfera causata dalla presenza della di un altro gas, si ha una variazione della profondità d_e e quindi anche dell'intensità dell'onda evanescente riflessa, l'intensità e la polarizzazione. Occorre inoltre tutto il sistema sia mantenuto ad una temperatura costante poiché variazioni inducono notevoli cambiamenti degli indici di rifrazione.

Per implementare questo obiettivo è necessario realizzare accuratamente il materiale del sensore per ottenere nanostrutture che siano in grado di mostrare un'elevata sensibilità ai gas oltre a selettività nei confronti di diverse specie. I fattori presi in esame per la realizzazione dei sensori in questo progetto dipendono da:

- Utilizzo di oro come metallo (Au) nobile che presenta frequenza plasmonica superficiale di 2.5eV.
- Lo spessore deve essere progettato in modo da avere un valore minimo.

Al fine di realizzare sensori in grado di rilevare differenti tipi di specie gassose, è molto vantaggioso l'accoppiamento tra un semiconduttore in grado di reagire selettivamente con

certe molecole gassose ed un metallo nobile che sia in grado di dare origine a fenomeni di risonanza plasmonica.

1.10 Sensori per vapori organici

I composti organici volatili (VOC) sono l'insieme di tutti i composti chimici costituiti da idrocarburi di ogni tipo, con la caratteristica di avere punto di ebollizione per temperature comprese tra 50-100°C e 240-260°C. Per temperature superiori al punto di ebollizione, le sostanze organiche tendono a diventare volatili con relativa facilità, di frequente anche a temperatura ambiente.

Tra i composti organici più volatili troviamo molti tipi di idrocarburi come gli alcoli (etanolo, metanolo, butanolo e molti altri), gli esteri, le aldeidi, i chetoni, gli idrocarburi alifatici (n-esano, n-esadecano ecc), idrocarburi aromatici (benzene, toluene, o-xilene, stirene), idrocarburi alogenati (cloroformio, diclorometano, clorobenzeni).

Molti di questi composti organici sono facilmente rilevabili anche al fiuto umano per la loro tipica odorosità anche se presenti in basse concentrazioni. Tuttavia anche se in piccole quantità questi composti sono molto pericolosi per la salute umana, l'enorme varietà di composti organici comprende sostanze che provocano notevoli conseguenze sulla salute (da semplice perdita di sensi, alterazioni psicologiche a pesanti ripercussioni sulla salute come formazione di carcinomi e a volte anche decesso rapido) ma anche a livello ambientale, provocando fortissimo inquinamento sia delle acque che dell'aria oltre al forte rischio di infiammabilità o di esplosione.

La presenza dei composti organici volatili è largamente diffusa in ogni tipo di ciclo produttivo, sono impiegate per ogni settore dalle vernici, pitture, colle, adesivi, polimeri, solventi ed in moltissime altre applicazioni, emessi sia industrialmente sia dall'inquinamento urbano.

La rilevazione dei vapori organici è difficoltosa e costosa poiché i dispositivi presenti attualmente sul mercato sono particolarmente complessi per garantire la selettività nei confronti dell'ampia varietà di composti organici. Studi recenti sono rivolti alle proprietà degli ossidi metallici oppure polimerici (o ibridi) per realizzare sensori elettrochimici od ottici ad alta sensibilità e selettività.

Nello studio effettuato da Lee nell'elaborato [23], si realizzano sensori basati su ossidi metallici depositati su allumina contenenti varie tipologie di additivi come Pt, Pd, Au, CuO, La₂O₃, TiO₂, ZnO e molti altri ossidi con lo scopo di incrementare la sensibilità e la selettività

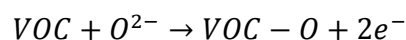
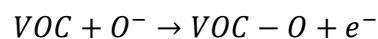
anche a basse concentrazioni di vapori organici (toluene, etil-alcol, metil-alcol, acetone, benzene).

Il lavoro di Zhu e altri [24], hanno realizzato sensori a base di film di ZnO drogati con Sb, Bi e In per incrementare la selettività e sensibilità ai vapori di composti aromatici. Il drogaggio infatti è in grado di influire sulla cristallizzazione e la crescita delle nanoparticelle.

Per quanto concerne il funzionamento, i vapori organici agiscono nei confronti del film attivo con meccanismi di reazione molto simili a quelli dei gas riducenti inorganici CO e H₂.

I composti organici sono reattivi nei confronti degli anioni ossigeno adsorbiti sulla superficie del film ed in seguito a reazioni chimiche con essi, sono in grado di liberare elettroni che vanno ad occupare i livelli energetici della banda di conduzione. Si ha pertanto un incremento della conducibilità del semiconduttore per il *tipo n* ma una diminuzione per i semiconduttori *tipo p*, il tutto si traduce nell'alterazione delle proprietà ottiche di assorbimento della luce da parte del materiale.

Il processo può essere sintetizzato con le seguenti reazioni chimiche superficiali:



Queste reazioni sono favorite dall'aumento della temperatura di lavoro poiché viene raggiunta l'energia necessaria per il superamento della barriera di attivazione della reazione. Ne consegue che il sensore aumenta la sensibilità nei confronti del VOC all'aumentare della temperatura.

I sensori di tipo ottico sono particolarmente efficaci nel rilevare vapori organici attraverso la variazione delle proprietà di assorbimento della luce. A titolo di esempio, sensori costituiti da vetro poroso impregnato con β-dichetone e ioni ammonio sono in grado di reagire con la formaldeide cambiando colore, da incolore a giallo, mostrano picco di assorbanza attorno ai 407-424 nm la cui intensità è direttamente proporzionale alla concentrazione del vapore organico [25].

Sfruttando invece il fenomeno della fluorescenza dei *quantum dots*, nel lavoro [26] viene utilizzato un metodo efficace per l'identificazione della formaldeide. Come drogante per il semiconduttore si utilizza il CdTe in un complesso a più strati alternato al PDDA la cui intensità di fluorescenza decresce all'aumentare della concentrazione della specie organica in atmosfera.

Il drogaggio del semiconduttore è un fattore cruciale e fortemente determinante per la sensibilità, è stato dimostrato [27] che un ossido semiconduttore a base di SnO_2 con nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT) mostra un'elevata nei confronti della formaldeide anche a concentrazioni di 0.03 ppm.

Vediamo dai lavori di ricerca riportati che la realizzazione di sensori per i vapori organici è piuttosto ampia e presenta molte alternative che spesso però risultano costose ma non posizionabili nei pressi delle sorgenti di inquinamento rendendo impossibile la rilevazione in continuo dell'atmosfera.

Una valida alternativa che risolve in parte questi problemi sono i dispositivi basati sulle onde acustiche superficiali (SAW, *Surface Acoustic Wave*). I sensori SAW si basano sull'assorbimento reversibile di vapori da parte di uno strato assorbente, generalmente polimerico depositato sulla superficie e sensibile a diversi vapori organici. Il vapore che si adsorbe sul film sensibile provoca un rigonfiamento dello stesso, modificando le proprietà acustiche di la velocità di propagazione delle onde superficiali. Le variazioni di velocità vengono misurate con grande precisione da un dispositivo apposito che rileva il cambiamento di frequenza in seguito ad assorbimento di vapore. E' ben noto che questi sensori SAW mostrano buone caratteristiche nelle applicazioni per rilevamento di VOC e richiedono l'integrazione del materiale attivo in un dispositivo elettronico; i materiali piezoelettrici come lo ZnO oppure il quarzo [28] si sono dimostrati adatti a questo tipo di utilizzo, sono in grado di convertire le variazioni acustiche in impulsi elettrici utilizzabili. I dispositivi SAW hanno mostrato caratteristiche molto interessanti per il rilevamento dei vapori chimici grazie alla possibilità di miniaturizzazione, economicità e basso costo di gestione, risposta di elevata sensibilità e velocità.

Bibliografia

- [1] *Artificial chemical sensing: olfaction and the electronic nose*, Joseph R. Stetter, William Roy Penrose
- [2] K. Ihokura, J. Watson: *The Stannic Oxide Sensor, principles and applications*, CRC Press, 1994
- [3] R. P. Gupta, Z. Gergintschew, D. Schipanski, P. D. Vyas: *YBCO-FET Room Temperature Ammonia Sensor*, *Sensor and Actuators*, B63, (2000) pag. 35-41
- [4] D. Buso, *Sol-Gel Films containing Metal and Semiconductor Nanoparticles for Gas Sensing*, tesi di dottorato, Università di Padova, 2008
- [5] I. Lundstrom, *Sensors and Actuators*, B 35-36, 1996, 11-19
- [6] E. Della Gaspera, *Ottimizzazione strutturale di film sottili nanocompositi per sensori ottici di gas*, tesi di laurea, Università di Padova, A.A. 2006-2007
- [7] Zusman, R. Rotman, C. Ottolenghi, M. Avnir, *Non-Cryst. Solids*, 122 (1990), pag. 107-109
- [8] G. P. Harper, *Anal. Chem.*, 47 (1975), pag. 348-351
- [9] Duk-Dong Lee and Dae-Sik Lee, *Environmental Gas Sensors*, *Ieee sensors journal*, vol. 1, n° 3, october 2001

- [10] D. Kohl, *The Role of Noble Metals in the Chemistry of Solid-state*, Sensor and Actuators BI (1990) 158-165
- [11] G. Bläser, T. Rühl, C. Diehl, M. Ulrich, D. Kohl, *Nanostructured Semiconductor gas sensors to overcome sensitivity limitations due to percolation effects*, Physica A, 266 (1999), pag. 218-223
- [12] N. S. Allen, J. F. McKeller, *Photochemistry of dyes and pygment polymers*, Applied Science Publ., London, 1980]
- [13] 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), pag. 135-141
- [14] M. De Monte, *Nanocompositi SiO_2 -NiO e SiO_2 -SnO₂ per sensori ohmici di gas*, tesi di laurea, Università di Padova, A.A. 2001-2002, pag. 171
- [15] G. C. Mather, F. M. B. Marques, J. R. Frade, *Detection Mechanism of TiO₂-based Ceramic H₂ Sensors*, Journal of European Ceramic Society, 19 (1999), pag. 887-891
- [16] G. P. Harper, *Anal. Chem.*, 47 (1975), pag. 348-351
- [17] C. Pijolat, J. P. Viricelle, G. Tournier, P. Montmeat, *Application of membranes and filtering films for gas sensors improvements*, Thin Solids Films, 490 (2005) pagg. 7-16
- [18] M. Hugon, M. Sauvan, P. Benech, C. Pijolat, F. Lafebvre, *Sensors and Actuators B Chem.* 67 (2000) pag. 235

- [19] X. Bévenot, A. Trouillet, C. Veillas, H. Gagnaire, M. Clement, *Surface plasmon resonance hydrogen sensor using an optical fiber*, Meas. Sci. Technol., 13 (2002), pag. 118-124
- [20] 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), pag. 2964-2968
- [21] R.W. Wood, *Philosophical Magazine*, 4, 1902, 396402
- [22] K. Nagata, H. Handa, *Real-Time Analysis of Biomolecular Interactions*, (2000)
- [23] Dae-Sik Lee, Jong-Kyong Jung, Jun-Woo Lim, Jeung-Soo Huh, Duk-Dong Lee, *Recognition of volatile organic compounds using SnO₂ sensor array and pattern recognition analysis*, Sensors and actuators B 77(2001) pag. 228-236
- [24] B.L. Zhu, C.S. Xie, J. Wu, D.W. Zeng, A.H. Wang, X.Z. Zhao, *Influence of Sb, In and Bi dopants on the response of ZnO thick films to VOCs*, Materials Chemistry and Physics 96 (2006) pag. 459–465
- [25] Yasuko Yamada Maruo, Jiro Nakamura, Masahiro Uchiyama, *Development of formaldehyde sensing element using porous glass impregnated with β -diketone*. Talanta 74 (2008) pag. 1141–1147
- [26] Qiang Ma, Honglei Cui, Xingguang Su, *Highly sensitive gaseous formaldehyde sensor with CdTe quantum dots multilayer films*, Biosensors and Bioelectronics 25 (2009) 839–844

- [27] J. Wang, Li Liu, Song-Ying Cong, Jin-Qing Qi, Bao-Kun Xu, *An enrichment method to detect low concentration formaldehyde*, Sensors and Actuators B 134 (2008) 1010–1015
- [28] M. J. Fernandez, J. L. Fontecha, I. Sayago, M. Aleixandre, J. Lozano, J. Gutiérrez, I. Gràcia, C. Canè, M. del Carmen Horrillo, *Discrimination of volatile compounds through an electronic nose based on ZnO SAW sensors*, Sensors and Actuators B 127 (2007) 277–283

Capitolo 2

Sintesi di Nanoparticelle e film sol-gel

2.1 Introduzione

Uno dei migliori vantaggi offerti dalle tecniche sol-gel è la possibilità di controllare la composizione degli strati depositati attraverso la scelta dei precursori. Tale tecnica di sintesi è stata oggetto di numerosi studi che hanno permesso di raffinarne la comprensione dal punto di vista chimico, è possibile infatti ottenere strutture microcristalline e nanocristalline del materiale controllate ad elevati gradi di precisione tramite l'aggiunta di additivi (non coinvolti direttamente nelle reazioni) che possono creare fasi eterogenee o modificare il grado di porosità del materiale.

Un materiale ottenuto tramite la sintesi sol-gel può essere impiegato come supporto o come matrice per altre specie attive/sensibili in grado di trasferire al rivestimento le proprietà fisiche. In questo senso le tecniche sol-gel si pongono come un interessante collegamento tra le proprietà innovative offerte dai materiali su nanoscala e le funzionalità del dispositivo su macroscale. Le proprietà fisiche esotiche dei nanomateriali osservate su scala ultra-piccola possono essere ridefinite su scala più ampia attraverso le tecniche sol-gel tramite la trasposizione delle proprietà dal nanocomponente al materiale finale.

L'idea base è quella di combinare le singolari proprietà ottiche/chimiche che caratterizzano i cristalli di dimensioni nanometriche (NP) con le possibilità offerte dalla sintesi con tecniche sol-gel di film di ossidi semiconduttori. Le nanoparticelle metalliche rappresentano un esempio eccellente di nanomateriali che mostrano proprietà ottiche e chimiche dipendenti dalle dimensioni ed il loro comportamento ottico ed elettrico è sensibile alle variazioni ambientali che derivano da reazioni chimiche con determinate specie. Conseguenze di queste reazioni superficiali possono essere facilmente misurabili e hanno la peculiarità di essere completamente reversibili cambiando le proprietà fisiche del nanocomposito.

Tuttavia le nanoparticelle vengono sintetizzate in fase liquida ed esistono in forma stabile all'interno di essa, non potrebbero trovare applicazioni interessanti se non vengono disperse o depositate in modo adeguato in supporti in stato solido. È per questo motivo che risulta evidente che la sintesi sol-gel è un candidato promettente per questo ruolo, permette la preparazione di una grande varietà di matrici o di superfici di supporto. I materiali ottenuti da sol-gel possono agire come mero supporto per altri nanomateriali oppure possono agire come ambiente attivo che permette di correlare in sinergia le proprietà delle particelle con quelle del materiale stesso.

Differenti sono le metodologie sviluppate per realizzare materiali nanocompositi intrappolando le nanoparticelle internamente a varie tipologie di matrici sol-gel in forma di film sottili, con particolare attenzione alla composizione e morfologia. Esistono diversi metodi che permettono l'introduzione di NP all'interno dei film come ad esempio fusione, sputtering, ion-planting. Il metodo di sintesi tramite sol-gel permette l'introduzione delle particelle in modo molto più efficace rispetto agli altri ed inoltre gli altri metodi che sono molto costosi non sono in grado di produrre film dopati con NP.

L'impiego in applicazioni pratiche inoltre, impone in questi materiali severe restrizioni riguardo all'accurato controllo delle particelle: distribuzione, forma, dimensioni ed omogeneità.

Vari sono metodi descritti in letteratura per ottenere NP all'interno di strati sol-gel, uno di questi consiste nella dispersione delle particelle metalliche nel film sol-gel [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10], per mescolamento dei precursori delle NP direttamente nella soluzione liquida sol-gel. Il trattamento termico successivo di ricottura induce la riduzione del precursore $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ oppure $\text{NaAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ed infine si ottiene la formazione di oro metallico internamente alla matrice sol-gel. Tale strategia viene adottata con successo per introdurre particelle metalliche di ogni genere internamente a matrici di ossidi come SiO_2 , TiO_2 , miscele di SiO_2 - TiO_2 , etc. Un esempio di nanocomposito ottenuto è dato dall'immagine TEM riportato di seguito in *Fig. 1.2*, mostra la visione in sezione di taglio di un film di TiO_2 contenente NP di oro.

Come si evince dalle immagini riportate in *Fig. 1.2*, metodi realizzati in molti studi permettono di ottenere film contenenti NP di dimensioni poco controllate, di forma casuale causate dallo scarso controllo durante gli stadi della nucleazione e dell'accrescimento delle NP stesse all'interno del film sol-gel.

Un film sol gel drogato con NP di Ag viene ottenuto per riduzione del precursore AgNO_3 nella soluzione sol-gel. Zhang e colleghi hanno preparato silice mesoporosa con NP di Ag internamente a pori tramite la decomposizione termica e riduzione con H_2 [11, 12]

osservando fenomeni di spostamento dell'assorbimento ottico variando la dimensione delle particelle.

Selvan e Hayakawa [13, 14] hanno invece incorporato particelle di Ag in matrice di SiO₂ drogata con Eu tramite riduzione con H₂. Il fenomeno della fluorescenza di SiO₂ dopato con Eu³⁺ viene incrementato dalla presenza di NP di Ag.

L'introduzione di NP di altri metalli nobili come il Pt in matrici sol-gel viene ottenuta per riduzione termica di composti come cloruri, idrocloruri, nitrati. Un esempio di questa tecnica è stato studiato da De e Rao [15, 16, 17, 18, 19, 20, 21] che hanno introdotto in matrice di SiO₂, NP di Au e Pt che precipitano sottoforma di nanocluster, mostrando ottime proprietà di sensibilità ai gas come CO, H₂, NO_x, CH₄.

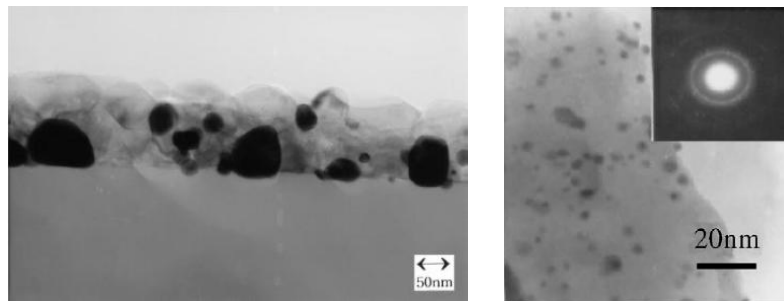


Fig. 1.2

A sinistra: NP di Au contenute in matrice TiO₂ [];

A destra: NP di Ag contenute in matrice di SiO₂ [];

Questi metodi di drogaggio dei semiconduttori hanno tutti il notevole vantaggio di avere un'alta carica di NP all'interno del film che costituisce il composito finale, con l'unica limitazione che deriva dalla solubilità dei precursori nella soluzione iniziale. Da un punto di vista puramente ingegneristico inoltre la precipitazione per riduzione termica delle particelle all'interno dei film sol-gel non offre un buon controllo sulla struttura finale delle particelle.

Con lo scopo di elevare il livello ingegneristico ed introdurre alti gradi di controllo della struttura finale del materiale è pertanto necessario adottare un approccio che consiste nella sintesi separata dei singoli costituenti del materiale. Pertanto NP con dimensioni, forma e distribuzione dimensionale ristretta richiedono una sintesi separata e l'introduzione successiva nella struttura del film di semiconduttore.

In letteratura tipo di approccio viene definito *sintesi ex-situ*, D. Buso nell'elaborato [22] ha drogato film sol-gel di SiO₂ con NP di oro disperse casualmente per rilevazione di gas riducenti.

Nelle sezioni seguenti di questo capitolo verranno fornite le descrizioni dei metodi chimici impiegati per ottenere i film sol-gel di semiconduttori, delle nanoparticelle metalliche di oro e della modalità in cui sono state disposte in monostrati.

2.2 Nanoparticelle di oro *ex-situ*

La sintesi separata di NP metalliche ed il loro successivo inserimento all'interno di monostrati sol-gel garantisce notevoli vantaggi in particolare sotto due punti di vista: dal punto di vista del dopante, un controllo ottimizzato della morfologia dei cristalli, delle dimensioni e distribuzione dimensionale influenzano in modo cruciale le proprietà fisiche che possono quindi essere controllate in una sintesi dedicata, mentre per gli strati sol-gel di ossidi semiconduttori una migliore cura della struttura finale del film è possibile grazie al fatto che il trattamento termico è volto all'ottimizzazione della microstruttura del film e non alla riduzione di precursori per ottenere nanoparticelle.

Il successo dell'approccio utilizzato è fortemente dipendente dalle caratteristiche di compatibilità chimica tra le NP ed il film sol-gel cristallizzato, attraverso la formazione di legami forti tra le particelle stesse e la superficie dell'ossido. In questo senso la considerazione della chimica superficiale delle NP metalliche diventa un fattore chiave per la realizzazione di monostrati e per la sintesi efficace del composito nanostrutturato. La procedura di sintesi di NP metalliche deve essere condotta provvedendo ad una efficace stabilizzazione per evitare l'aggregazione e la precipitazione delle stesse. Caratterizzate da un elevatissimo rapporto superficie-volume, le NP hanno elevata tensione superficiale poiché tale proprietà dipende dal rapporto tra energia libera ed area superficiale. Per soluzioni liquide una volta formati i primi nanocristalli, il sistema tende a diminuire la propria energia tramite il fenomeno di *Ostwald ripening*, in cui la spinta termodinamica tende ad accrescere i nanocristalli con dimensioni superiori a r^* mentre tende a dissolvere le particelle con dimensioni inferiori a r^* .

Molti sono i metodi di stabilizzazione che possono essere utilizzati, uno dei più utilizzati è la stabilizzazione sterica tramite la formazione di complessi di polimeri organici con la superficie delle particelle. In letteratura sono diversi gli studi effettuati sulla stabilizzazione sterica tramite polimeri come poli(N-vinil 2-pirrolidone) (PVP) [23], oppure con complessi di PVP e poliacrilonitrile (PAN).

Diversamente da molte sintesi che prevedono la stabilizzazione sterica delle particelle, in questo lavoro di tesi le NP metalliche sono state sintetizzate con il metodo di Turkevich.

Il controllo delle reazioni tramite gli agenti stabilizzanti di controllare la cinetica di accrescimento per influenza diretta sull'energia libera che induce variazioni della cinetica delle reazioni, in particolare velocità di crescita dei nuclei e forma. Grande influenza nelle reazioni di sintesi delle NP è determinata dagli agenti riducenti che in relazione al tipo, forza e concentrazione sono in grado di produrre NP.

In generale agenti riducenti forti favoriscono tassi di reazione elevati con formazione di NP di piccole dimensioni (2-10nm) mentre agenti riducenti deboli inducono reazioni più lente formando particelle di dimensioni maggiori (15-20nm). Tuttavia reazioni con cinetiche più lente portano a distribuzioni dimensionale ampie con formazione continua di nuovi nuclei o nuclei secondari. Al contrario se non si verifica la nucleazione di particelle secondarie, le reazioni lente portano alla crescita dei nuclei esistenti con una distribuzione dimensionale stretta. In diversi studi è constatato che gli agenti riducenti hanno una notevole influenza sulla morfologia delle NP: l'agente riducente citrato di sodio è in grado di generare NP sferiche mentre altri agenti riducenti come acido citrico hanno una struttura poligonale.

A titolo di esempio viene riportato in *Fig. 2.2* l'influenza della concentrazione sulle distribuzioni dimensionali delle particelle:

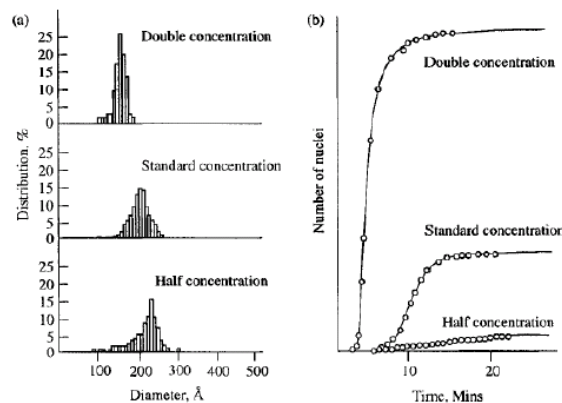


Fig. 2.2

Effetto della concentrazione sulla distribuzione dimensionale e sulla distribuzione dimensionale

Il processo di sintesi delle NP metalliche in soluzione può essere sintetizzato dei seguenti stadi:

- iniziale formazione delle specie;
- diffusione delle specie dalla soluzione alla superficie che si accresce;
- adsorbimento sulla superficie del nucleo;
- irreversibile incorporazione di specie monomeriche sulla superficie delle particelle;

La precipitazione delle particelle è dominata da meccanismi di diffusione e la velocità di crescita, è fortemente dipendente dal grado di supersaturazione, dalla tensione superficiale e dal valore della costante di Hamaker.

Secondo Turkevich la formazione di nuclei stabili in soluzione è dovuta al raggiungimento di condizioni di supersaturazione di atomi della specie metallica. Superata la soglia critica di concentrazione e raggiunte le condizioni di supersaturazione, la spinta termodinamica tende alla precipitazione di nuclei di una nuova fase. Gli atomi presenti nella soluzione iniziano a coalescere in nuclei di particelle solo quando le fluttuazioni statistiche locali portano a collisioni in numero sufficientemente elevato. Nuclei con raggio superiore ad un certo raggio critico r^* sono termodinamicamente stabili mentre se il raggio è inferiore a quello critico di soglia allora le particelle in seguito a fluttuazioni statistiche si dissolvono. L'ostacolo termodinamico è nella formazione di un nucleo è dunque quella di raggiungere una alta concentrazione locale di atomi per produrre particelle più grandi di un certo raggio critico. Questo evento è accompagnato dalla produzione di prodotti di ossidazione dell'agente riducente.

Possiamo aspettarci gli stessi fenomeni nella sintesi di oro colloidale con il metodo di Turkevich [23], supponendo che gli agenti nucleanti costruiscono gradualmente complessi tra gli ioni d'oro in soluzione come risultato della formazione di un gran numero di legami chimici tra ioni oro e molecole di agente riducente in macromolecole. Tali macromolecole danno riarrangiamenti con altri monomeri per produrre particelle di dimensioni sufficientemente grandi da essere termodinamicamente stabili. Il precursore può essere considerato un copolimero di ioni metallici che tramite l'agente riducente, genera legami tra le altre molecole presenti in soluzione.

Un vantaggio della sintesi con il metodo di Turkevich è l'assenza di agenti stabilizzanti, l'agglomerazione delle particelle è viene evitata con una di stabilizzazione di tipo cinetica, detta *elettrostatica*. L'azione dell'agente riducente induce la formazione di un doppio strato elettrico sulla superficie di tutte le NP metalliche nella soluzione in modo tale che i moti browniani (responsabili del continuo movimento delle stesse) non imprimono alle particelle sufficiente energia per il loro avvicinamento e per vincere la repulsione elettrostatica con conseguente formazione di aggregati massivi termodinamicamente più stabili e meno reattivi. Questo metodo di stabilizzazione è piuttosto sensibile alle variazioni ambientali, minime variazioni di pH delle soluzioni inducono variazioni del doppio strato elettrico con conseguente precipitazione irreversibile di coaguli di particelle.

Un miglioramento della stabilità delle particelle in soluzione è possibile effettuando la *stabilizzazione sterica* con l'aggiunta di molecole polimeriche adatte. Per questo lavoro come agente cappante la stabilizzazione delle particelle è stato utilizzato l'acido 11-mercapto-undecanoico (11-MUA). Introducendo agenti cappanti polimerici si ottiene la formazione di legami forti di tipo ionico tra i gruppi di testa delle molecole e le superfici delle particelle. Le particelle sono pertanto ricoperte da molecole che costituiscono una cella che ha lo scopo di evitare l'agglomerazione termodinamica tra le particelle, rendendo stabile la sospensione di NP. Come si osserva in *Fig. 3.2* viene mostrata la disposizione delle molecole polimeriche stabilizzanti sulla superficie delle NP::

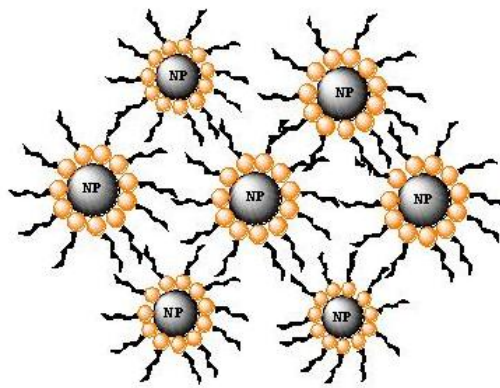


Fig. 3.2

Schematizzazione della stabilizzazione sterica delle NP

I monostrati di molecole cappanti sono sensibili alle variazioni di pH delle soluzioni. Variazioni dell'ambiente provocano la variazione dell'estensione delle molecole dalla superficie delle particelle verso la soluzione a causa della loro marcata polarità. Ambienti acidi riducono l'affinità delle molecole cappanti alla soluzione, costringendole al ritiro e diminuendone l'effetto stabilizzante. Conseguentemente a questo fenomeno si ha la diminuzione della repulsione tra le particelle e l'immediata aggregazione delle stesse. Viceversa ambienti basici sono in grado di favorire l'estensione delle molecole cappanti per affinità verso la soluzione con aumento dell'efficacia della repulsione e della stabilità delle NP. Da queste considerazioni risulta dunque evidente l'importanza della stabilizzazione sterica delle NP in soluzione che ha lo scopo di impedire l'aggregazione delle particelle e disgregare gli agglomerati di particelle. Tramite questo metodo è possibile modulare la precipitazione e dispersione delle particelle in modo reversibile per semplice variazione del pH dell'ambiente, consentendo l'eliminazione del solvente e la ridispersione in solventi differenti.

2.3 Chimica delle sintesi sol-gel

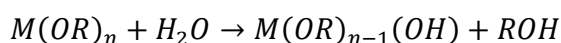
Le sintesi sol-gel comprendono numerosi e differenti metodi chimici partendo da soluzioni liquide di precursori molecolari. Largamente impiegati in queste sintesi, i composti metallorganici, alcossidi rendono possibili le deposizioni di ossidi complessi a temperature molto basse su una grande varietà di substrati e superfici [24, 25, 26]. Sono inoltre possibili le deposizioni di ossidi suscettibili alla decomposizione termica ad alta temperatura e di composti termodinamicamente sfavoriti. Le sintesi sol-gel permettono di depositare matrici vetrose di elevata purezza come studiato da Levene and Thomas [27] oppure contenenti un gran numero di elementi droganti in soluzione oppure in fase solida in film sottili di morfologia controllata. La vasta gamma di tipologie di materiali depositabili, la versatilità e le numerosissime varianti possibili, hanno reso questo tipo di sintesi molto interessanti dal punto dal punto di vista tecnologico per la realizzazione di dispositivi nanostrutturati in moltissimi settori.

L'approccio utilizzato in questo lavoro per la sintesi di tre diverse tipologie di ossidi con proprietà di semiconduttori, è basato sulla sintesi sol-gel e pertanto è necessaria una descrizione generale [28].

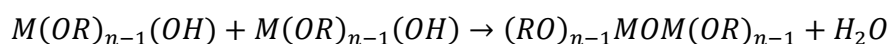
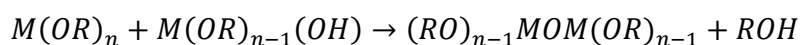
Una tipologia di precursori comunemente utilizzati tra molti altri, sono gli alcossidi.

Gli alcossidi sono molecole con formula generale $M(OR)_n$ dove R rappresenta un gruppo alchilico o arilico, M invece è il metallo che si ossida per formare la struttura inorganica del film finale. Tipicamente la soluzione iniziale è formata da soluzione alcolica dell'alcossido, utilizzando come solvente l'alcol corrispondente all'alcossido. Questa è chiamata stadio soluzione ed è seguito dallo stadio di gelificazione che inizia con l'introduzione di una certa quantità di acqua. In questo stadio i precursori reagiscono attraverso reazioni chimiche di idrolisi e condensazione, secondo il seguente schema generale:

- Idrolisi:



- Condensazione:



Come le reazioni procedono il numero di legami $\equiv\text{M-O-M}\equiv$ aumenta (viene assunto $n=4$), conduce ad un progressivo decremento della flessibilità della rete molecolare ed un relativo incremento della viscosità della soluzione. Si ha la progressiva formazione di un gel la cui natura è quella di un intermedio viscoelastico tra lo stato liquido e quello solido.

Pertanto dopo la gelificazione, il numero di $\equiv\text{M-O-M}\equiv$ continua ad incrementare (*gel ageing*) comporta una progressiva contrazione del gel con conseguente espulsione di solvente dai pori (*syneresis*). La completa densificazione dei pori del gel spesso viene ottenuta mediante la ricottura in cui si rimuove il residuo del solvente ed eventualmente si ha la sinterizzazione/cristallizzazione del materiale.

Ruolo fondamentale nelle reazioni è svolto dal tipo di catalisi delle soluzioni contenenti i precursori, può essere di tipo acido e di tipo basico:

- In condizioni di catalisi acida le reazioni avvengono con reazioni di protonazione l'ossigeno della molecola di alcossido con conseguente incremento della elettrofilicità dell'atomo metallico centrale (nell'esempio, il Si); il meccanismo è di tipo S_N2 ed avviene secondo la reazione descritta in Fig. 4.2:

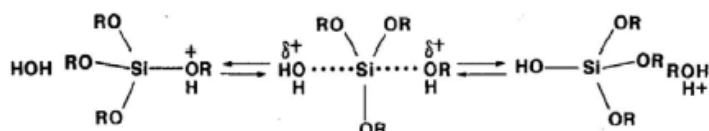


Fig.4.2

Meccanismo di idrolisi di alcossidi in ambiente acido

Nella condensazione in ambiente acido i gruppi che sono disponibili alla protonazione sono ovviamente basici, che sono in questo caso i gruppi silani contenuti nei monomeri/oligomeri con basse ramificazioni. La sostituzione dei gruppi alcossidi (elettron-donatori) con $-\text{OH}$ e gruppi $-\text{MO}$ (elettron-accettori) tendono a destabilizzare la formazione di cariche positive nello stato di transizione e comporta un rallentamento della cinetica di reazione.

- L'idrolisi in ambiente basico è tipicamente più lenta della precedente e avviene con meccanismo S_N2 in cui la sostituzione dei gruppi alcossidi avviene velocemente all'aumentare dei gruppi sostituenti, la reazione viene descritta nella Fig. 5.2.

La condensazione in ambiente basico comprende l'attacco nucleofilo delle molecole deprotonate verso l'atomo centrale metallico. Le reazioni avvengono sotto il punto isoelettrico delle molecole di monomero e dipendono dal grado di polimerizzazione.

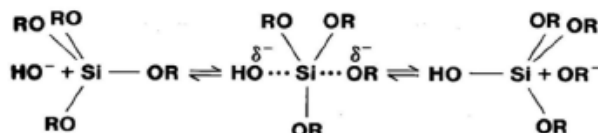


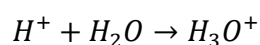
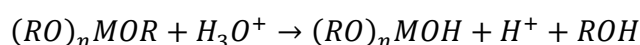
Fig. 5.2

Meccanismo di idrolisi di alcossidi in ambiente basico

Dalle considerazioni discusse precedentemente, la condensazione delle unità monomeriche da origine ad un polimero con catena molecolare lineare formato da numerose unità, con struttura prevalentemente lineare con basso grado di reticolazione chiamato *sol*.

Le reazioni di idrolisi in ambiente basico avvengono lentamente ma accelerano con la concentrazione dei monomeri in soluzione mentre lo stadio di condensazione è veloce e procede attraverso l'aggiunta di monomeri di alcossidi, nucleando in cluster sferoidali stericamente impediti nella compenetrazione. Il tasso di condensazione è più elevato in condizioni basiche come i gruppi deprotonati M-OR sono nucleofili reattivi.

L'ambiente acido invece favorisce le reazioni di idrolisi assieme all'inverso delle reazioni di condensazione (ri-esterificazione). La condensazione inoltre rallenta e procede grazie alla reazione di specie neutrali con i gruppi protonati M-OH sfavorendo le ramificazioni delle molecole polimeriche:



Di conseguenza la struttura finale della matrice sol-gel risulta essere una rete interconnessa lunga e lineare nel caso di catalisi acida mentre risulta essere costituita da domini sferoidali con alto grado di ramificazione nel caso di catalisi basica, in accordo con lo schema riportato in Fig. 6.2.

Una dettagliata descrizione delle reazioni di idrolisi e condensazione verrà fornita nel capitolo successivo a cui faranno riferimento la famiglia degli alcossidi dove verranno considerati le 3 tipologie di sintesi realizzate in questo lavoro.

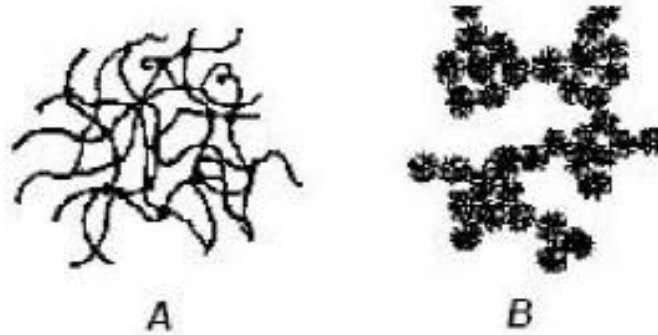


Fig. 6.2

a) Condensazione del gel in catalisi acida

b) Condensazione del gel in catalisi basica

2.4 Tecniche di deposizione dei film

Una volta che il precursore della soluzione è stato sottoposto ai processi di reazione è possibile procedere alla seguente deposizione del gel sulla superficie del substrato. Questo può essere svolto con molti tipi di tecniche differenti, una delle quali viene utilizzata di frequente è lo *spin-coating*.

La deposizione spin-coating è la tecnica più utilizzata sia in laboratorio che in scala industriale, è in grado di depositare rivestimenti omogenei su superfici di grandi dimensioni con basso consumo di soluzione sol-gel.

La tecnica stessa permette di formare film attraverso la rotazione rapida del substrato sopra il quale viene depositata una piccola quantità di soluzione di precursori sol-gel, l'intero processo di deposizione può essere suddiviso in 4 distinti stadi:

- Nello stadio iniziale avviene la deposizione del fluido per il rivestimento sulla superficie del substrato. Questo può essere effettuato utilizzando una comune pipetta da laboratorio oppure dispositivi che prevedono la somministrazione di quantità misurate attraverso ugelli. Spesso la somministrazione del fluido viene dosata in modo da eccedere l'effettiva quantità richiesta per il completo ricoprimento della superficie e per la formazione dello spessore del film. È intuibile che in questo stadio deve essere evitato l'incompleto ricoprimento della superficie per non compromettere gli stadi successivi e la struttura del rivestimento stesso.

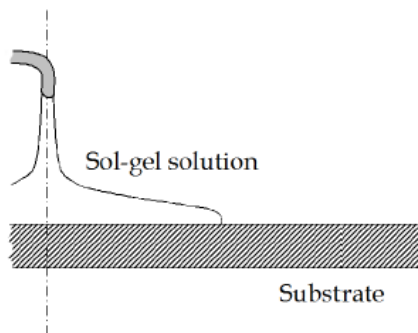


Fig. 7.2

Stadio 1 di spin-coating: deposizione di una quantità calibrata di soluzione sulla superficie del substrato

- Il secondo stadio consiste nell'accelerazione della rotazione del substrato fino alla velocità di regime. Questo stadio è spesso caratterizzato dall'espulsione violenta dell'eccesso di fluido per effetto centrifugo della rotazione. A causa dell'iniziale profondità del fluido sulla superficie, possono instaurarsi in questo stadio brevi vortici che si formano come risultato del moto rotatorio, causato dall'inerzia che ha il fluido nei confronti del substrato che accelera. Successivamente, il fluido è abbastanza sottile da co-ruotare completamente con il substrato e quindi le differenze di spessore non sono rilevabili.

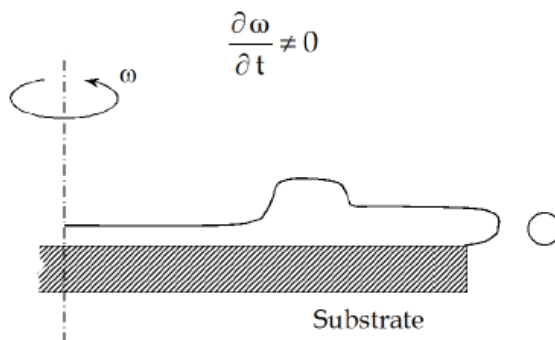


Fig. 8.2

Stadio 2 di spin-coating: accelerazione del substrato con espulsione del fluido in eccesso dalla superficie

- Nel terzo stadio il substrato raggiunge la velocità di rotazione desiderata ed il fluido è sottile abbastanza che le forze viscosive di taglio bilanciano esattamente le accelerazioni di rotazione. Durante il terzo stadio il substrato ruota a velocità costante e le forze viscosive dominano il comportamento di assottigliamento del film. Questo stadio è caratterizzato da un graduale assottigliamento del fluido.

Sorgono spesso effetti di bordo poiché il fluido fluisce uniformemente verso l'esterno ma si vengono a formare delle goccioline in prossimità dei bordi che poi vengono lanciate via. Pertanto, a seconda della tensione superficiale, viscosità, velocità di rotazione, possono esserci piccole differenze di spessore del rivestimento attorno all'orlo del rivestimento finale. La trattazione matematica del comportamento del flusso mostra che se il liquido mostra un comportamento di fluido Newtoniano (lineare) e se lo spessore del fluido è inizialmente uniforme sulla superficie allora il profilo dello spessore ad ogni istante successivo dovrà essere uniforme, portando all'uniformità del rivestimento finale (in condizioni ideali).

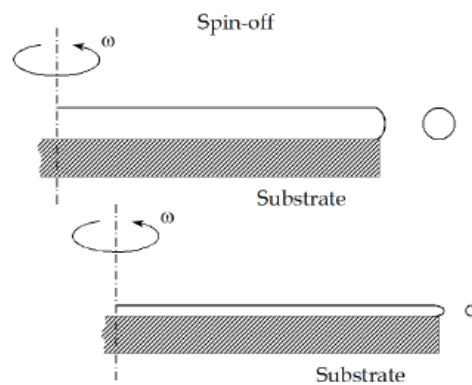


Fig. 9.2

Stadio 3 di spin-coating: rotazione del substrato a velocità costante di spinning e lo spessore del film è controllato da forze viscosive

- Il quarto stadio è caratterizzato dalla rotazione del substrato con velocità costante e l'evaporazione del solvente domina il comportamento di assottigliamento del rivestimento. Con l'avanzamento del primo stadio, lo spessore del fluido raggiunge un punto tale che l'effetto della viscosità produce un flusso abbastanza minore di fluido. A questo punto, l'evaporazione di ogni specie solvente volatile diventerà il processo dominante nel rivestimento. Infatti, il rivestimento effettivamente gelifica poiché la viscosità della soluzione rimanente cresce gradualmente.

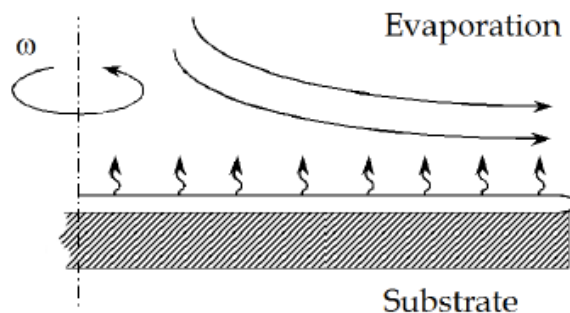


Fig. 10.2

Stadio 4 di spin-coating: rotazione a velocità costante con spessore controllato dall'evaporazione del solvente

Chiaramente lo stadio 3 e lo stadio 4 descrivono due processi che avvengono simultaneamente. Inoltre inizialmente domina l'effetto di flusso viscoso mentre successivamente domina il processo di evaporazione. Bilanciando le forze viscoso e centrifughe e tenendo conto della dipendenza della viscosità con il tempo, possiamo definire l'espressione matematica dello spessore del film come funzione della velocità angolare ω :

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

dove h è lo spessore del film, C_0 è la concentrazione del solido in soluzione, e è il tasso di evaporazione ($e=C_0\sqrt{\omega}$) e $K=(\rho\omega^2)/3\eta$ con ρ ed η densità e viscosità della soluzione rispettivamente.

La formula mette in relazione h con $\omega^{-1/2}$ e $\eta^{1/3}$, pertanto per ottenere film spessi è conveniente utilizzare soluzioni viscoso e basse velocità di rotazione, vale il viceversa per ottenere film sottili.

È possibile inoltre depositare rivestimenti multistrato ma lo strato ricoperto deve essere abbastanza densificato per evitare la dissoluzione dello stesso nella soluzione che viene depositata per lo strato successivo.

Un alto grado di condensazione e cristallizzazione del gel depositato si ottiene attraverso un adeguato trattamento di cottura del campione. La ricottura elimina completamente i residui del solvente, induce la cristallizzazione dei composti e permette di mantenere la porosità residua della matrice. Durante lo stadio dell'asciugatura la fase liquida tende a fluire fuori dai pori interni. A questo punto, il gel non è completamente rigido e si ritira progressivamente in accordo con il volume di liquido evaporato. Questo accade a causa della progressiva

sostituzione dell'interfaccia liquido-solido con l'interfaccia più energetica solido-gas che tende a minimizzare la superficie complessiva dei pori. Questo equilibrio di forze può facilmente innescare la formazione di cricche nel cuore della matrice, come i pori asciutti possono essere considerati come dei nanodifetti in un ambiente fortemente tensionato. La formazione di cricche può essere evitato in diversi modi, uno tra questi è la deposizione di film sottili o rallentare la velocità dello stadio di essiccamento per dare tempo alla struttura di autorafforzarsi.

2.5 Monostrati auto-assemblati di nanoparticelle

Componenti di dimensioni nanometriche possono essere utilizzati come droganti per la realizzazione di materiali con un alto livello di ingegnerizzazione. Tipicamente nanoparticelle di diversi elementi metallici o semiconduttori possono essere disperse in matrici oppure possono essere ancorate su interfacce o superfici per formare monostrati. L'omogenea deposizione di nanocomponenti è spesso molto difficile da ottenere ma è cruciale per ottenere nanostrutture con elevati gradi di controllo morfologico. Il primo requisito chiave necessario per ottenere dispositivi-sensori è la presenza di un alto grado di porosità superficiale. Questo obiettivo viene ottenuto tramite la sintesi sol-gel di rivestimenti, come descritto nei paragrafi precedenti. Il secondo requisito necessario è l'omogenea dispersione delle particelle attive per massimizzare la sensibilità senza presentare aggregazioni massive. La deposizione superficiale omogenea ed il legame chimico delle NP con diversi tipi di superfici è spesso difficile da ottenere e da controllare.

Per raggiungere questi obiettivi, diversi studi [29, 30] hanno mostrato l'efficacia del ricoprimento della superficie del substrato con molecole costituite da gruppi funzionali capaci di legarsi a certi oggetti specifici (in questo caso NP) con lo scopo di ottenere il loro ancoraggio tramite legami forti. I gruppi funzionali inoltre conducono l'ancoraggio delle NP attraverso interazioni specifiche per formare strati densi ed omogenei che sono stabilmente legate alla superficie del substrato ed in grado di resistere alla deposizione successiva di rivestimenti. Una efficace funzionalizzazione del substrato favorisce la formazione di legami forti con le NP, a sua volta è possibile utilizzare il substrato per deposizioni di film sol-gel permettendo controllando la morfologia e disposizione delle NP all'interno di film multistrato. L'idea chiave del processo consiste nella vicinanza della struttura finale all'equilibrio termodinamico e ciò porta alla formazione di monostrati con limitazione di difetti. In questo modo è possibile ricoprire le superfici dei substrati con una notevole varietà di tipologie di

molecole surfattanti, modulandone la scelta a seconda del tipo di particella con cui deve interagire. In molti studi è stata evidenziata l'influenza di parametri come concentrazione dei surfattanti, qualità dei solventi, temperatura e tempo di reazione, giocano un ruolo fondamentale sulla morfologia finale dei monostrati di NP.

La strategia più diffusa per la deposizione di monostrati di NP autoassemblati in array bidimensionali è basata su interazioni capillari laterali tra le singole particelle. L'origine delle forze capillari laterali è dovuta alla deformazione della superficie del liquido, supponendo piana in assenza di perturbazioni. L'intensità delle interazioni capillari tra due NP adiacenti è direttamente proporzionale alla deformazione interfacciale creata dalle particelle stesse ed ipotizzando due particelle adiacenti entrambe galleggianti sulla superficie aria-liquido o parzialmente immerse in un liquido a contatto con un substrato, possiamo descrivere le interazioni in due differenti modi:

- La particella solida è parzialmente immersa nel liquido che si è propagato sulla superficie dell'interfaccia aria-liquido. Gli array assemblati sulla superficie del liquido vengono trasferiti sulla superficie solida del substrato.
- Le particelle sono parzialmente immerse nel liquido e sono a diretto contatto con il substrato. La deformazione della superficie del liquido è legata alle proprietà di bagnabilità superficiale delle particelle.

Esistono differenti tipologie di legami tra i gruppi di testa e la superficie delle particelle, possono essere di natura covalente tramite alcantioli mentre possono essere legami ionici tramite molecole come ammine, alcoli, acidi carbossilici. Tali interazioni si sviluppano in seguito a reazioni esotermiche di adsorbimento chimico e costringe le molecole di surfattante ad occupare interamente tutta la superficie disponibile.

Strutturalmente, possiamo descrivere le molecole come una struttura suddivisa in tre differenti sezioni. Fondamentale è il gruppo di testa, una parte della molecola attiva rispetto alla superficie che è responsabile della formazione di interazioni (covalenti o ioniche). La parte intermedia della molecola è costituita da una catena alchilica che si frappone tra il gruppo di testa ed il gruppo funzionale, interagisce elettrostaticamente con altre molecole adiacenti tramite le forze di Van der Waals. Infine troviamo il gruppo funzionale posizionato sulla coda della molecola del surfattante che ha funzione di ancoraggio con altre molecole specifiche oppure su altre superfici come quelle delle NP di oro. Le immagini riportate in *Fig.*

11.2 mostrano la suddivisione delle sezioni delle molecole e la formazione ideale di legami silani con la superficie attraverso i gruppi di testa.

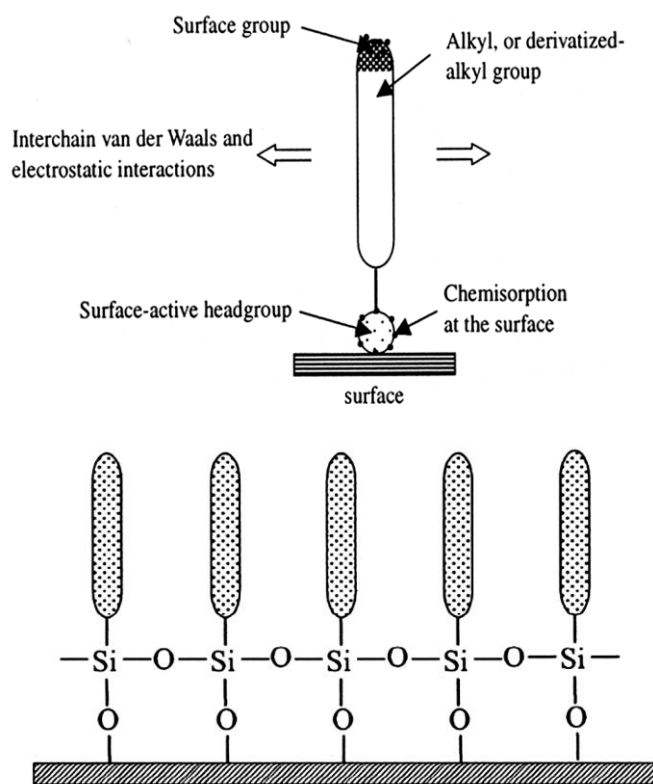


Fig. 11.2

a sinistra: Struttura di una molecola di surfattante

a destra: Struttura ideale di legami superficiali delle molecole di surfattanti

Nel caso specifico di questo lavoro, la scelta delle molecole surfattanti per funzionalizzare i substrati è ricaduta sul (3-amminopropil)trimetossisilano (APTMS) che sono particolarmente adatti alla formazione legami covalenti sulla superficie del substrato e di pilotare la formazione di monostrati di NP. Queste molecole hanno infatti il vantaggio di interagire con molti e differenti tipi di gruppi funzionali.

Come sinteticamente rappresentato dalla Fig. 12.2, possiamo osservare le molecole surfattanti di APTMS reagiscono con la superficie del substrato attraverso i gruppi $-OH$ con i gruppi metilici dei silani in testa alle molecole di APTMS con eliminazione di CH_4 . Queste reazioni sono possibili se sulla superficie del substrato sono presenti molti gruppi $-OH$, in caso contrario la reazione tra surfattante e superficie non avviene in modo efficace.

Da queste considerazioni si evince l'importanza della formazione dei gruppi $-OH$ sulla superficie che è stata ottenuta attraverso una serie di prove in laboratorio tramite l'attacco chimico con soluzioni piranha basiche.

Introducendo NP sulla superficie del substrato funzionalizzato, il legame delle NP con le molecole di surfattanti è termodinamicamente favorito attraverso la riduzione del potenziale chimico, la formazione di legami covalenti stabili tra molecole organiche presenti sulle superfici delle NP e il gruppo ammidico presente nella parte terminale dei surfattanti. Il meccanismo è possibile ipotizzando che le superfici delle particelle siano ricoperte da gruppi carbossilici del tipo $-COOH$ che si formano sulle stesse durante la sintesi *ex-situ*. Nel caso specifico, i gruppi cappanti sono responsabili della stabilizzazione sterica delle NP ma sono cruciali per la formazione di legami covalenti forti con surfattanti specifici.

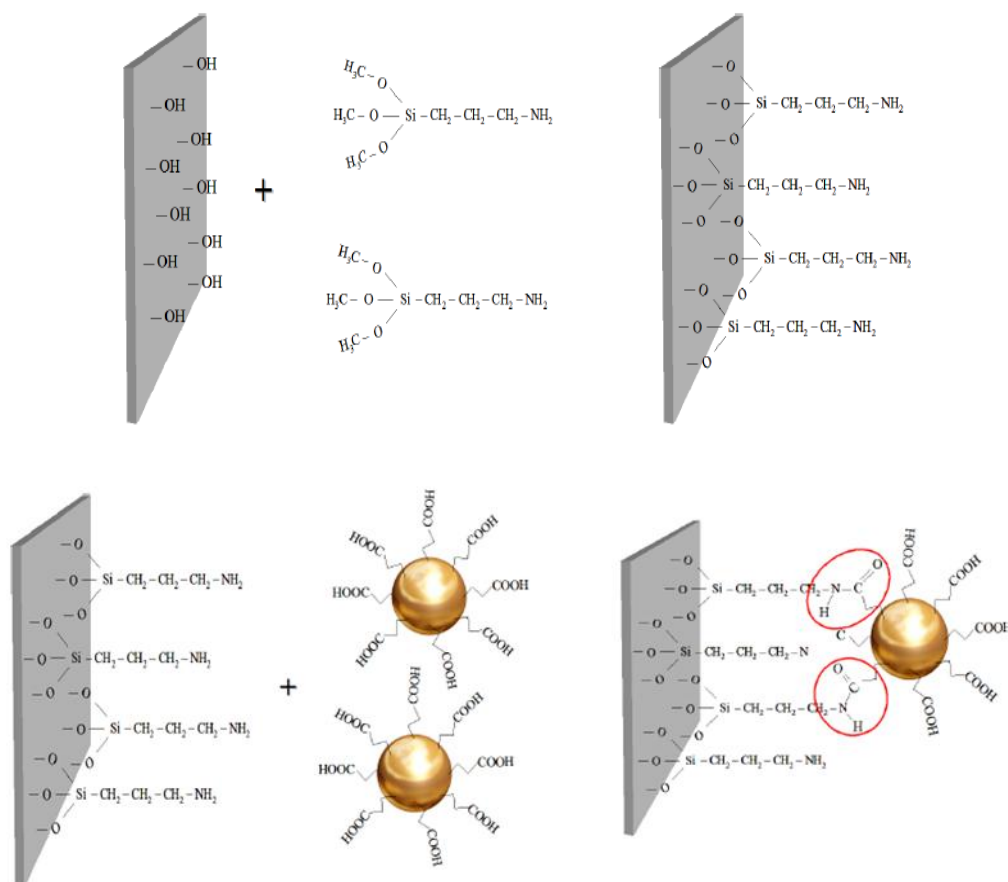


Fig. 12.2

in alto: meccanismo di funzionalizzazione della superficie con molecole di APTMS

in basso: legame tra le molecole funzionalizzanti con le NP di oro

Bibliografia

- [1] B.F.G. Johnson, R. Davis, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, edited by J.C. Bailor Jr., H.J. Emeleus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson, Pergamon, New York, 1973, 129
- [2] M. Lee, T.S. Kim, Y.S. Choi, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 211, 1997, 143-149
- [3] S.K. Medda, S.De, G.De, *Journal of Materials Chemistry*, 15, 2005, 3278-3284
- [4] G. De, C.N.R. Rao, *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 2003, 13597-13600
- [5] B. Kutsch, O. Lyon, M. Schmitt, M. Mennig, H. Schmidt, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 217, 1997, 143-154.
- [6] M. Lee, L.Chae, K.C. Lee, *Nanostructured Materials*, 11(2), 1999, 195-201
- [7] M.A. Debeila, M.C. Raphulu, E. Mokoena, M. Avalos, V. Petranovskii,
- [8] N.J. Coville, M.S. Scurrall, *Materials Science and Engineering A*, 396, 2005, 70-76
- [9] G. Zhao, H. Kozuka, T. Yoko, *Thin Solid Films*, 277, 1996, 147-154

- [10] W. Huang, J. Shi, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 20, 2001, 145-151
- [11] J. Shi, Y. Zhu, X. Zhang, W. R. G. Baeyens, A. M. Garca-Campana, *Trends in Analytical Chemistry*, 23-5, 2004, 1-10
- [12] H. Zhang, J. F. Banfield, *Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂*, *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104 (15), 3481-3487
- [13] S.T. Selvan, T. Hayakawa, M. Nogami, *Journal of Physical Chemistry B*, 103, 1999, 7064-7067.
- [14] T. Hayakawa, S.T. Selvan, M. Nogami, *Applied Physics Letters*, 74, 1999, 1513
- [15] W. Li, S. Seal, E. Megan, J. Ramsdell, K. Scammon, G. Lelong, L. Lachal, K.A. Richardson, *Journal of Applied Physics*, 93(12), 9553-9561.
- [16] J. Lerm, B. Palpant, B. Pvel, M. Pellarin, M. Treilleux, J.L. Vialle, A. Perez, M. Broger, *Physical Review Letters*, 80, 1998, 5105.
- [17] Y. Xie, Z.P. Qiao, M. Chen, Y.J. Zhu, Y.T. Qian, *Advanced Materials*, 11, 1999, 1512
- [18] G. Ershov, A. Henglein, *Journal of Physical Chemistry*, 97, 1993, 3434

- [19] G. De, C.N.R. Rao, *Journal of Materials Chemistry*, 15, 2005, 891-894
- [20] A.Ruiz, J. Arbiol, A. Cirera, A. Cornet, J.R. Morante, *Materials Science and Engineering C*, 19, 2002, 105-109
- [21] D. Buso, M.Guglielmi, A. Martucci, G. Mattei, P. Mazzoldi, C. Sada, *Au and NiO nanocrystals doped into porous sol-gel SiO₂ films and effect on optical CO detection*, *Nanotechnology* 17 (2006), 2429-2433
- [22] M.C. Daniel, D. Astruc, *Chemical Review*, 104, 2004, 293-346
- [23] Turkevich, J., *Discussions of Faraday Society* 11, 1951, 55-75
- [24] H. Dislich, *Angewandte Chemie*, 10, 1971, 363
- [25] H. Schroeder, G. Gliemeroth, U.S. Patent 3597252, 1971, assigned to Jenaer Glaswerk Schott and Gen.
- [26] H. Dislich, P. Hinz, R. Kaufmann, U.S. Patent 3759683, 1973, assigned to Jenaer Glaswerk Schott and Gen.
- [27] L. Levene, I.M. Thomas, U.S. Patent 3640093, 1972, assigned to Owens-Illinois, Inc.
- [28] C.J. Brinker, G.W. Sherrer, in: *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Accademic Press, 1990
- [29] D. Buso, L. Parlmer, V. Bello, G. Mattei, M. Post, P. Mulvaney, A. Martucci, *Self assembled gold nanoparticles monolayers in sol-gel*

matrices: synthesis and gas sensing applications, journal of materials chemistry (2008)

- [30] D. F. S. Petri, G. Wenz, P. Schunk and T. Schimmel, *An improved method for the assembly of amino-terminated Monolayers on SiO₂ and vapor deposition of gold layers*, Langmuir (1999) 15, 4520-4523

Capitolo 3

Sintesi dei sensori e caratterizzazioni strutturali

3.1 Introduzione

L'applicazione di nanocompositi per la realizzazione di sensori innovativi di gas apre nuove strade alla ricerca di migliori prestazioni di rilevamento mediante l'aumento della superficie specifica, dell'attività e la miniaturizzazione dei materiali attivi [1]. Il controllo ambientale richiede caratteristiche di elevata affidabilità e di alte prestazioni di sensibilità, selettività e stabilità nei confronti della rilevazione di gas in ambienti critici. Inoltre i sensori ottici nanostrutturati hanno proprietà ottiche che offrono significativi vantaggi rispetto ai comuni dispositivi elettrici-conduttometrici [2,3], mostrano una nuova classe di parametri che possono essere modulati in funzione del gas da rilevare [4].

Per molti anni l'idrogeno è stato utilizzato come agente riducente nei processi in industrie chimiche, nei processi di altoforno ed in particolare negli ultimi anni come vettore di energia in tecnologie a celle combustibile, per cui l'importanza di dispositivi con alta selettività per H_2 è notevolmente cresciuta.

La selettività dei sensori conduttometrici basati su semiconduttori è stata incrementata mediante l'utilizzo di filtri [6,7], oppure aggiungendo strati di catalizzatore per certe specie [8], tuttavia l'aumento delle proprietà selettive accresce la complessità del dispositivo che influisce negativamente sulla velocità di risposta del sensore, sulla durata nel tempo e sui costi. Kobayashi et al. [9] hanno osservato variazioni dello spettro di assorbimento nelle lunghezze d'onda nIR-Vis in film sottili di NiO con Co_3O_4 MnO_3 , indotto da emissioni di CO a temperature tra i 250°C-350°C. Tale variazione di assorbanza è stata attribuita ad una diminuzione nella densità di vacanze positive sulla superficie dell'ossido durante l'ossidazione del CO.

L'obiettivo del riconoscimento di determinate specie gassose può essere ottenuta con l'utilizzo di sensori ottici, in particolare dove le variazioni indotte dai gas possono essere monitorate da

parametri ottici che mostrano una chiara dipendenza della lunghezza d'onda senza necessariamente aver un peggioramento nelle altre proprietà, come nel lavoro di Ando et al. per film nanocompositi Au-Co₃O₄ [10] . Da questo concetto, nel presente lavoro è stata sviluppata una innovativa tipologia di sensori nanostrutturati capaci di modulare la rilevazione di CO e H₂ e di vapori organici utilizzando le proprietà peculiari di assorbimento ottico di ossidi di metalli di transizione (TiO₂, ZnO, NiO) con nanoparticelle di oro sottoforma di multistrati, valutando quindi la possibilità di combinare insieme matrici di tipo sol-gel con nanoparticelle di metalli nobili con architettura rappresentata in Fig. 1.3:

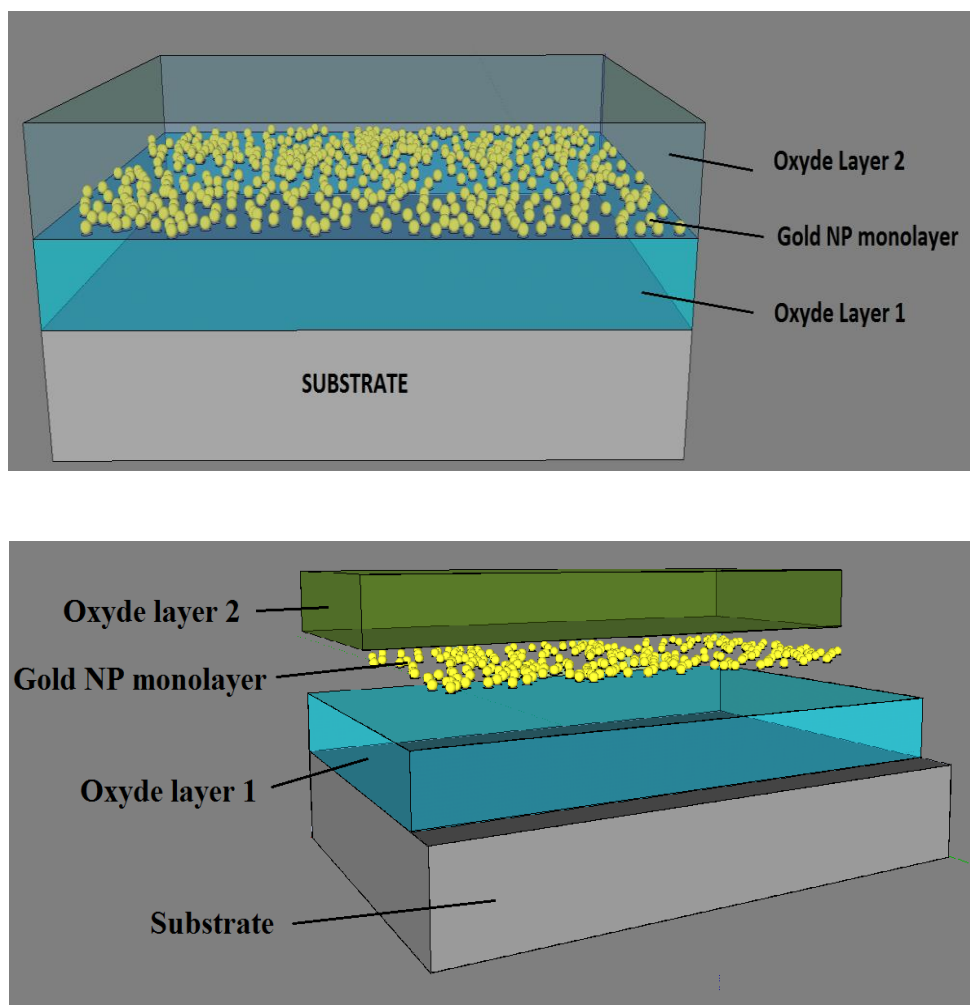


Fig. 1.3

Architettura strutturale dei campioni

Il nanocomposito è costituito da due film sol-gel di ossidi differenti sovrapposti con un monostrato di NP di oro all'interfaccia tra i due strati per uno spessore totale del multistrato intorno a 90-100nm. Le reazioni chimiche promosse sono responsabili di variazioni fisiche completamente reversibili, la strategia dello sviluppo della struttura si basa sulla formazione

controllata di monostrati di NP di oro all'interfaccia tra i due film. Questo è ottenibile grazie alla natura della tecnica sol-gel che permette di strutturare il materiale in strati senza alterare il materiale attivo contenuto (NP di oro). Inoltre grazie alla possibilità degli agenti cappanti delle NP di formare legami covalenti è possibile depositare monostrati di particelle. La tecnica sviluppata in questo lavoro presenta notevoli vantaggi tra cui l'intrinseca semplicità di sintesi dei film di ossidi semiconduttori, l'elevato grado di controllo della composizione e della struttura del nanocomposito, la formazione di monostrati di NP in modo riproducibile e controllato.

Il principale scopo di questo lavoro verrà presentato in questo capitolo dove sarà descritta la procedura di sintesi basata sulla chimica sol-gel con la deposizione di monostrati di nanoparticelle di oro in applicazioni per sensori di gas. Verranno discusse nelle sezioni seguenti la sintesi dei materiali per la realizzazione di campioni che successivamente verranno caratterizzati strutturalmente.

Nel capitolo 4 invece l'attenzione verrà focalizzata nella caratterizzazione funzionale dei film come materiali attivi per l'identificazione di gas riducenti e di vapori organici.

3.2 Procedura di sintesi di NP di oro

La sintesi di oro colloidale utilizzata in questo lavoro è stata effettuata con il metodo di Turkevich che prevede la preparazione di due soluzioni separate, la prima contenente il precursore dell'oro e la seconda contenente la soluzione dell'agente riducente. Le quantità dei precursori sono state formulate per ottenere NP di diametro medio intorno ai 10-12nm.

La prima soluzione è stata preparata in un becker diluendo in 400cc di H₂O millipore 2cc di soluzione acquosa di acido tetracloroaurico (HAuCl₄·H₂O) con concentrazione 0.1mM, il tutto è stato messo a scaldare e in agitazione su hot-plate fino al raggiungimento dell'ebollizione. Parallelamente è stata preparata all'interno di un secondo becker una soluzione acquosa di 20cc contenente 240mg di sodio citrato. Al raggiungimento dell'ebollizione della prima soluzione è stata aggiunta la soluzione riducente ed il tutto è stato lasciato in ebollizione per 15min. Durante l'ebollizione si è osservato che il colore della soluzione è virato dal giallo al trasparente e poi nero (a causa del graduale cambiamento dello stato ossidativo dell'oro Au⁺³ è passato a Au⁰, metallico), infine il colore della soluzione ha virato verso il rosso rubino. La soluzione contenente NP di oro è stata lasciata a raffreddare a temperatura ambiente.

Successivamente è stata preparata la soluzione contenente l'agente capping acido 11-mercaptoundecanoico (MUA) per stabilizzare e funzionalizzare le particelle. La soluzione è stata preparata in 12.5cc di H₂O contenente 0.0169mg di MUA ed è stato aggiunto il 2.5% in volume di NH₃. Il tutto è stato sciolto tramite agitazione meccanica e la soluzione così preparata è stata aggiunta goccia a goccia alla soluzione di NP mentre veniva preparata mantenuta in agitazione per 1h a T_{amb}.

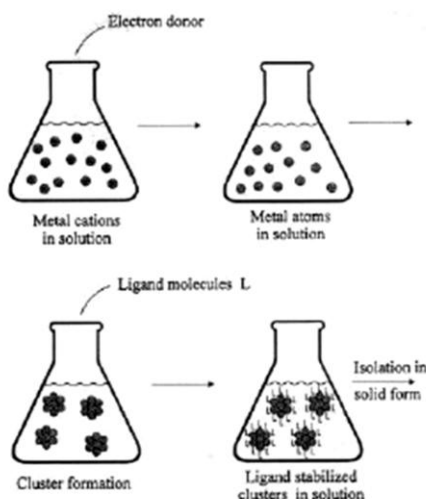


Fig. 2 .3

Sintesi di NP metalliche e stabilizzazione con agenti capping

Sono state aggiunte alcune gocce di HCl ed è stata interrotta l'agitazione fino ad ottenere il viraggio verso il colore nero della soluzione. Il tutto è stato lasciato a sedimentare per una notte e il giorno dopo è stato eliminato manualmente il solvente con una pipetta da laboratorio, il residuo è stato messo in 2 provette *falcon* e messo a centrifugare per 5min per ottenere la totale sedimentazione. Le particelle aggregate sul fondo dei falcon sono state ridisperse in 3.3cc di acqua con aggiunta di una goccia di NH₃ per ottenere la ridispersione con concentrazione 60mM.

Le immagini delle particelle ottenute tramite TEM (Trasmission Electron Microscope) hanno mostrato con precisione che il diametro delle particelle ottenute nella sintesi si avvicinava molto a quello teorico di 12nm. Dall'immagine in Fig. 3.3 inoltre è stato possibile osservare la posizione ordinata degli atomi di oro che costituiscono le sfere che formano una struttura poligonale a facce.

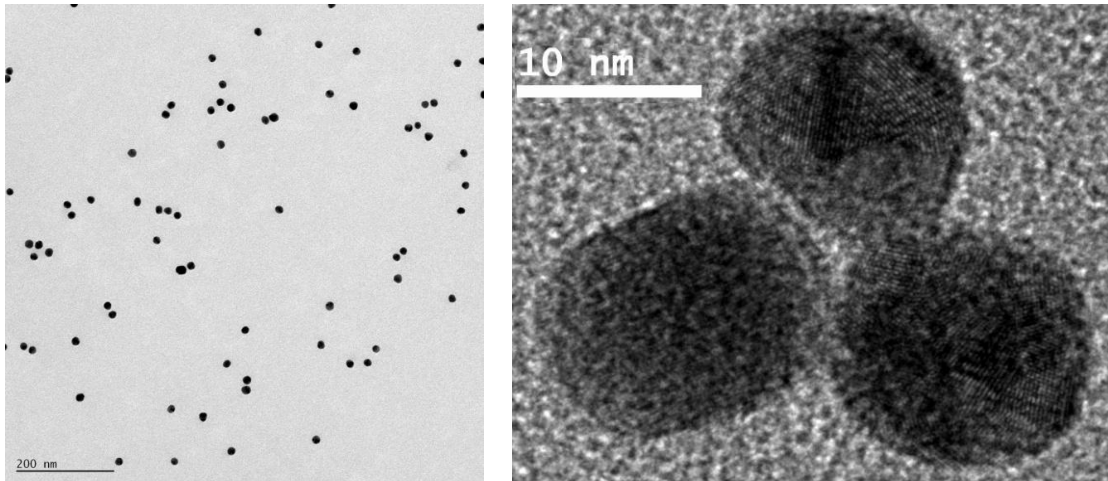


Fig. 3.3

Immagini al TEM di NP di oro

Tramite lo spettrofotometro Jasco-V570 è stata caratterizzata la soluzione di NP di oro in assorbimento. Dallo spettro riportato nell'immagine *Fig. 4.3* è facilmente osservabile la presenza del picco di intensità di assorbimento in corrispondenza della lunghezza d'onda di 524nm, dovuto alla risonanza plasmonica superficiale delle NP di oro:

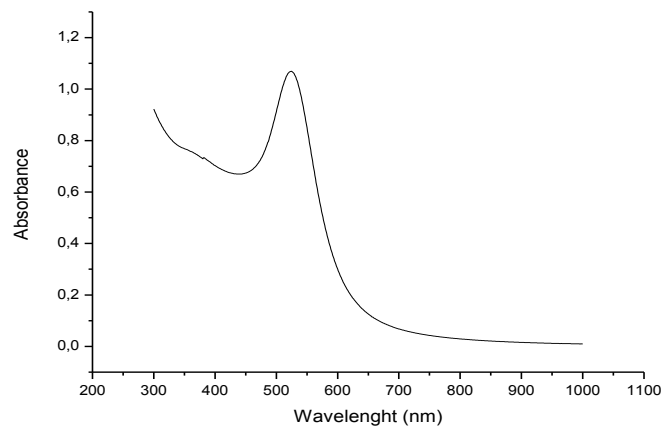


Fig. 4.3

Spettro di assorbimento di Au-MUA in soluzione acquosa

Le NP ottenute hanno proprietà ottiche differenti rispetto all'oro massivo. Tali proprietà dipendono dalla densità elettronica, dalla massa effettiva degli elettroni, dalla forma e dimensione della distribuzione di carica e dalla dimensione degli oscillatori.

Le proprietà ottiche sono dominate dalle interazioni tra la radiazione elettromagnetica incidente e gli elettroni della banda di conduzione. Una volta eccitati, gli elettroni iniziano ad oscillare collettivamente per interazione con il campo elettromagnetico della radiazione

incidente. Viene provocata l'oscillazione dipolare degli elettroni liberi che per determinate lunghezze d'onda della radiazione elettromagnetica, entrano in risonanza determinando un picco di assorbimento della radiazione che è facilmente misurabile. Queste particolari frequenze di risonanza sono dette *plasmoni di superficie* [11]. Tali proprietà sono osservabili in tutti i metalli nobili sottoforma di NP ma solo Au, Pt, Ag e Cu sono caratterizzati da frequenze di risonanza plasmonica nello spettro della luce visibile. Una rappresentazione schematica del fenomeno è mostrato in *Fig. 5.3*:

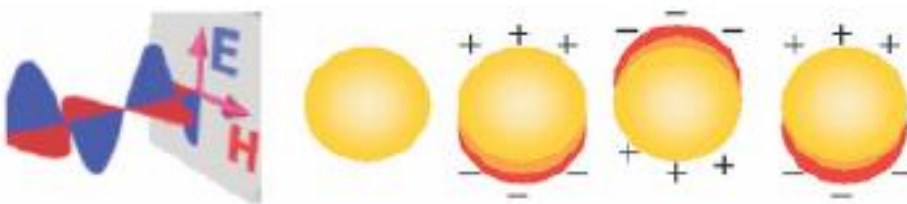


Fig. 5.3

Interazione degli elettroni delle NP di oro con radiazione elettromagnetica: eccitazione plasmonica di superficie causata da onda incidente

La teoria di Mie afferma che NP aventi diametro $2R \ll \lambda_{\text{luce}}$ (approssimazione di dipolo degli elettroni di conduzione oscillanti 10-20 nm [12]) la posizione e la larghezza del picco dipendono dalle dimensioni delle particelle. Si ha uno spostamento verso le lunghezze d'onda del rosso (*red-shift*) all'aumentare di R ed un aumento della larghezza di banda (generato dalle oscillazioni di ordine superiore nelle particelle più grandi oppure da fenomeni di scattering luminoso di superficie nelle particelle più piccole). Per particelle molto piccole ($2R=1-2\text{nm}$), non è più presente il picco plasmonico perché si ha la quantizzazione dei livelli energetici all'interno della banda di conduzione e quindi tutti gli effetti quantici che ne derivano. Infatti, osservando lo spettro di assorbimento della soluzione colloidale con nanoparticelle di dimensione inferiore ai 10 nm il picco plasmonico è allargato e spostato a 492 nm.

3.3 Struttura dei nanocompositi e scelta dei substrati

La scelta delle tipologie di materiali su cui realizzare i rivestimenti sensoristici è stata influenzata da diversi fattori. In primo luogo il progetto prevedeva di rimanere all'interno della categoria dei materiali otticamente trasparenti; tra questi, per ovvi motivi è stato

necessario scegliere materiali non solo trasparenti ma con le medesime caratteristiche ottiche compatibili con le applicazioni per cui sono stati realizzati.

Inoltre, mirando ad una eventuale industrializzazione dei risultati del progetto, si è optata la scelta di materiali per i substrati di largo impiego e di relativa economicità. Alla luce di queste richieste, la scelta ottimale dei materiali è ricaduta su vetro di SiO_2 , massimizzando i risultati delle caratterizzazioni ottiche sia strutturali che funzionali per le prove di sensibilità ai gas. Per le caratterizzazioni strutturali dei campioni con le tecniche di microscopia elettronica (SEM e TEM) ed analisi RBS, è stata necessaria la selezione di substrati ricavati da wafer di silicio monocristallino, comunemente disponibile nei laboratori

La valutazione delle proprietà di sensibilità ai gas dei nanocompositi e la ricerca del miglior compromesso tra le varie strutture, ci ha portato a progettare materiali con diverse tipologie di architetture. Inoltre, per correlare il comportamento delle varie interfacce ossido-NP di Au alla sensibilità dei sensori in funzione della concentrazione nel materiale delle NP di oro, si è optato per la deposizione di soluzioni di NP opportunamente diluite in tre concentrazioni a partire da soluzione con concentrazione 60mM:

- Au-sol : H_2O : EtOH = 3 : 7 : 10 (Low)
- Au-sol : H_2O : EtOH = 7 : 3 : 10 (Medium)
- Au-sol : H_2O : EtOH = 1 : / : 1 (High)

A partire da queste diluizioni della soluzione di NP di oro, sono state preparate due serie di campioni differenti. Nella prima tipologia di architettura, il primo film depositato su tutti i substrati è costituito da TiO_2 , a seguire il monostrato di NP ed infine il secondo strato sol-gel che è costituito da ZnO oppure NiO. Per ciascuna combinazione di ossidi sono stati realizzati campioni solamente costituiti dai due strati di ossidi (come riferimento) e campioni in cui sono state introdotte le NP con i tre gradi di diluizione (L, M, H) sopra descritti.

Nella tabella successiva viene riportata una sintesi dell'architettura dei nanocompositi della serie TiO₂:

Serie TiO ₂		
1° Strato	Au-sol :H ₂ O : EtOH	2° Strato
TiO ₂	3 : 7 : 10 (L)	NiO
		ZnO
	7 : 3 : 10 (M)	NiO
		ZnO
	1 : / : 1 (H)	NiO
		ZnO
	-	NiO
		ZnO

Nella serie NiO il primo strato di ossido depositato sui campioni è NiO seguita dalla deposizione di NP di oro con i tre differenti gradi di diluizione, sopra le quali è stato depositato il secondo strato di ossido TiO₂ oppure ZnO:

Serie NiO		
1° Strato	Au-sol :H ₂ O : EtOH	2° Strato
NiO	3 : 7 : 10 (L)	TiO ₂
		ZnO
	7 : 3 : 10 (M)	TiO ₂
		ZnO
	1 : / : 1 (H)	TiO ₂
		ZnO
	-	TiO ₂
		ZnO

Per la realizzazione dei campioni riportati nelle precedenti tabelle è stato necessario mettere a punto un'accurata procedura di preparazione con lo scopo di mantenere durante ogni stadio l'integrità, omogeneità, adesione di ogni strato depositato anche a seguito di altri trattamenti,

di ottenere un materiale con ottima qualità superficiale e ottica. Particolare attenzione è stata data alla durata dei trattamenti chimici di attivazione, ai trattamenti termici di stabilizzazione, di rimozione dei solventi e cristallizzazione dei film sol-gel, dopo molti tentativi è stata messa a punto un efficace procedura a stadi che ha permesso l'ottimale preparazione dei campioni.

Vengono riportati di seguito gli stadi seguiti per la preparazione di ciascun campione:

- Pulizia preliminare dei substrati
- Attivazione superficiale
- Deposizione primo strato di ossido sol-gel e stabilizzazione
- Trattamento termico breve di cristallizzazione
- Attivazione superficiale
- Funzionalizzazione della superficie con molecole ammino-terminate
- Deposizione di monostrato di NP di oro
- Deposizione del secondo strato di ossido sol-gel e stabilizzazione
- Trattamento termico definitivo di cristallizzazione

3.4 Procedura di sintesi dei campioni

L'adeguata preparazione preliminare dei substrati per la deposizione dei nanostrati è una fase cruciale per ottenere sensori con elevate qualità fisiche e chimiche, adatte alla successiva di caratterizzazione.

Dai materiali selezionati (vetro SL, vetro di SiO₂ e wafer di Si) sono stati ricavati pezzi di dimensioni identiche di circa 2x2.5cm. Una prima pulizia dei pezzi è stata effettuata per immersione in acetone con applicazione di ultrasuoni per circa 15min ed infine l'asciugatura con aria compressa.

Dopo la pulizia preliminare, i substrati sono stati sottoposti ad un ulteriore trattamento di preparazione attivazione superficiale e di ulteriore pulizia.

Attivazione superficiale dei substrati

In letteratura si trovano varie formulazioni di soluzioni in grado di aggredire le superfici creando siti attivi ed elevati gradi di pulizia. Per il trattamento dei substrati scelti, miscele basiche piranha si sono rivelate particolarmente adatte per questi scopi: sono state preparate con reagenti fortemente ossidanti ammoniaca (NH₃ in soluzione acquosa al 25%) e perossido di idrogeno (H₂O₂ in soluzione acquosa al 40%) in rapporto NH₃ : H₂O₂: H₂O = 1: 3: 9,

trattando ogni substrato per 8min circa a 70°C (seguiti da asciugatura con getto di aria), in riferimento al lavoro di D. Buso [13]. La concentrazione degli agenti ossidanti è un parametro fondamentale per la regolazione dell'aggressività tuttavia le soluzioni così preparate vengono utilizzate riscaldate. La temperatura favorisce la cinetica delle reazioni, aumentando il tasso di ossidazione e l'efficacia della soluzione. Soluzioni piranha ad alta temperatura nei confronti delle superfici esercitano un forte attacco ossidativo con la formazione di siti attivi superficiali del tipo -OH. La formazione di questi gruppi è particolarmente favorevole al legame con altre molecole funzionalizzanti tuttavia una conseguenza secondaria ma molto importante per le deposizioni successive di rivestimenti è l'aumento della bagnabilità superficiale.

Deposizione del primo strato di ossidi

Lo stadio successivo all'accurata preparazione delle superfici dei substrati è stata la deposizione di film di ossidi. In riferimento alle tabelle riportate nelle precedenti sezioni, il primo strato di ossido è costituito da TiO_2 è stato depositato sulla prima serie di 12 campioni (su 6 substrati vetro SiO_2 e 6 di Si) mentre per la seconda serie sono stati depositati film di NiO su altrettanti substrati. Le sintesi sono state così preparate con le seguenti formulazioni:

- *Sintesi di NiO sol-gel:* in una provetta di laboratorio è stato sciolto 250mg di nikel(II)-acetato (NiAc, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$) solido in 2.5cc di metanolo (MeOH). Durante l'agitazione della soluzione sono stati aggiunti 96 μ l di dietanol-ammina (DEA, $HN(C_2H_4OH)_2$). Analogamente alla soluzione descritta nel punto precedente, l'ammina promuove la dissoluzione promuovendo le reazioni di idrolisi. Il tutto è stato lasciato in agitazione per 30min. La soluzione è stata messa a sonicare per 5 minuti con lo scopo di disgregare gli eventuali residui non disciolti ed infine a centrifugare per alcuni minuti a 12000g/min.
- *Sintesi di TiO_2 sol-gel:* in una provetta sono stati disciolti 0.32cc di titanio butossido (TiButox, $Ti(OC_4H_9)_4$) in 0.295cc di EtOH. Sono stati aggiunti 0.155cc di acetil acetone (AcAc, $CH_3COCH_2COCH_3$) mantenendo il tutto in forte miscelazione. Dopo 10min sono stati aggiunti 70 μ L di H_2O millipore come catalizzatore basico per la formazione del gel. Dopo 20min di continua miscelazione la soluzione è stata ulteriormente diluita con 1.97cc di EtOH e la soluzione così preparata è stata lasciata in agitazione per altri 10 min.

I film sono stati depositati tramite uno *spin-coater*, impostando come parametri di deposizione 3000g/min per 30sec di tempo. Con lo scopo di migliorare la qualità dei film sol-gel depositati e la riproducibilità del processo, le deposizioni sono state tutte effettuate in atmosfera inerte (flussando Ar) sottraendo l'umidità ambientale che avrebbe generato interferenze con il processo di evaporazione del solvente durante la deposizione stessa.

La stabilizzazione per evaporazione del solvente dei film sol-gel depositati è stata ottenuta per riscaldamento di ogni singolo campione su piastra hot-plate da laboratorio a 140°C per 5min. Tutti i campioni sono stati trattati termicamente in forno a 500°C per circa 10min per favorire la cristallizzazione dello strato di ossido rimuovendo completamente tutto il solvente.

Attivazione superficiale degli ossidi

Dopo numerosi tentativi, l'attivazione superficiale delle superfici di ossidi si è rivelata indispensabile per la creazione di siti disponibili per i trattamenti successivi.

Le prove effettuate hanno infatti evidenziato l'impossibilità di depositare NP di oro su film di ossidi così depositati senza provvedere ad un trattamento chimico intermedio. Tale trattamento è stato ricercato per favorire la reattività superficiale nei confronti delle molecole funzionalizzanti, indispensabili per il successivo legame con le superfici delle NP di oro. Per questi motivi, il trattamento che si è mostrato più adatto all'attivazione superficiale degli ossidi si è una soluzione preparata in H₂O contenente il 10% di H₂O₂ (al 40%). Tale soluzione è stata preparata a seguito di diverse prove variando sia la concentrazione (dal 1 al 100% di H₂O₂) sia il tempo di trattamento. La composizione scelta per la soluzione è il risultato di un ottimo compromesso tra i tempi di trattamento e aggressività nei confronti del materiale. Infatti l'immersione per il tempo di 1min ha mostrato un considerevole aumento della bagnabilità superficiale delle superfici degli ossidi (a seguito della probabile formazione di gruppi -OH) mantenendo inalterate proprietà le ottiche e strutturali. A testimonianza di ciò, le misure XRD dei campioni su vetro di SiO₂ hanno mostrato spettri inalterati rispetto agli strati di ossido non trattati con la soluzione attivante diluita di H₂O₂.

Funzionalizzazione delle superfici

Il processo chiave di questo lavoro di tesi è stata la funzionalizzazione di superfici di ossidi per la formazione di. In molti lavori è possibile trovare la trattazione di differenti metodologie di funzionalizzazione di substrati [13]. Basandosi su queste tecniche con opportune modifiche è stato possibile effettuare la funzionalizzazione con molecole di APTMS.

La funzionalizzazione è stata ottenuta per immersione dei campioni attivati in soluzione calda (tenuta a 65°C) contenente 1% di APTMS in toluene per 8min. Il processo è stato eseguito

mantenendo tutto il sistema in atmosfera inerte (in flusso di Ar) per evitare reazioni indesiderate con l'umidità dell'aria ed assicurando un buona riproducibilità della procedura. Alla fine del trattamento ogni campione è stato sciacquato con toluene fresco ed asciugato con flusso di azoto. Nell'ottica di garantire migliori risultati nello stadio successivo, la rimozione completa di solvente organico eventualmente adsorbito sulle superfici dei campioni è stata attuata per riscaldamento dei campioni a 150°C su hot-plate per 5min circa. Infatti la presenza di film adsorbito di composti organici come il toluene rende le superfici completamente idrofobe nei confronti delle soluzioni acquose, nel nostro caso la deposizione della soluzione acquosa contenente le particelle sarebbe stata completamente compromessa.

Deposizione di monostrati di oro autoassemblati

Nello stadio successivo sono stati realizzati i monostrati di NP di oro. Le superfici degli ossidi funzionalizzati con molecole reattive e disponibili alla formazione di legami covalenti tramite i gruppi amminici, è particolarmente reattiva nei confronti dei gruppi -COOH che ricoprono le NP di oro. Come descritto nel capitolo precedente, le reazioni di formazioni di monostrati autoassemblati è termodinamicamente spinta dalla diminuzione di energia superficiale e comporta la formazione di legami covalenti tra le NP e le molecole di APTMS a loro volta legate alle superfici. Con lo scopo di ottenere diverse densità di NP nei nanocompositi, sono state preparate tre soluzioni di NP con diversi gradi di diluizione in acqua ed etanolo (con volume totale di 200µl) e successivamente depositate per spinning a 2000g/min per 30sec. Per ogni diluizione sono stati preparati 4 campioni (2 sui campioni su vetro di SiO₂ e 2 su campioni su wafer di Si) per ognuna delle due serie.

Dopo la deposizione delle soluzioni ogni campione preparato con il monostrato di NP di oro è stato posto su hot-plate a 120°C per 2min per ottenere la completa rimozione dei solventi.

Deposizione del secondo strato di ossidi

La preparazione dei campioni si è conclusa con la deposizione del secondo strato di ossidi.

In accordo con la tabella dei campioni riportata nel paragrafo precedente, i campioni sono stati rivestiti con il secondo strato di ossido con le medesime procedure seguite per il primo strato: per la serie TiO₂ per il secondo strato è stato depositato NiO oppure ZnO mentre per la serie NiO il secondo strato depositato è stato TiO₂ oppure NiO.

Poiché l'ossido ZnO è risultato essere particolarmente reattivo con le soluzioni attivanti, l'attivazione superficiale non è facilmente ottenibile senza compromissione dell'integrità complessiva dell'intero strato. Dopo numerosi tentativi anche l'attivazione con soluzioni con agenti ossidanti molto diluiti (H₂O₂ al 1% oppure HCl 1N diluito 1%) per pochi secondi, si è

osservata la totale alterazione ottica del materiale ed analisi qualitative al microscopio ottico hanno confermato l'avvenuta alterazione. Si è optato dunque per la deposizione degli strati di questo materiale come secondo strato. L'ossido di ZnO è stato depositato per spinning (con medesimi parametri degli altri ossidi) con la seguente procedura:

- *Sintesi di ZnO sol-gel:* in una provetta da laboratorio è stato pesato 275mg di zinco acetato basico (ZnAc, Zn(OH)(CH₃COO)) solido; sono stati aggiunti 2.5cc di etanolo (EtOH) mantenendo forte agitazione. Lo zinco acetato non è facilmente solubile in solvente alcolico, è stato aggiunto 76µL di etanolamina EtNH₂. L'ammina promuove la dissoluzione promuovendo le reazioni di idrolisi. Il tutto è stato lasciato in agitazione per 40minuti e la soluzione ottenuta era così pronta per essere depositata.

Tutti i campioni sono stati sottoposti al trattamento di stabilizzazione, in maniera analoga a quanto svolto con i precedenti strati per riscaldamento a 140°C su hot-plate per 5min.

Infine tutti i campioni sono stati trattati in forno a 500°C per 30min per la completa cristallizzazione e densificazione di tutto il nanocomposito.

I materiali ottenuti sono stati sottoposti a prove di caratterizzazione per la determinazione della struttura interna, effettuando approfondite indagini tramite spettrometria a diffrazione ai raggi X e caratterizzazione ottica con lo scopo di verificare la coerenza tra il grado di diluizione delle NP di oro e la reale quantità depositata all'interno dei materiali. Le caratterizzazioni XRD permettono di rilevare la presenza di eventuali fasi secondarie all'interno degli strati e la possibile presenza di prodotti di reazione generati dall'interdiffusione durante il trattamento termico delle specie chimiche tra uno strato di ossido e l'altro con precipitazione di composti intermedi.

3.5 Caratterizzazione ottica

Nel primo stadio del protocollo di caratterizzazione, i campioni sono stati caratterizzati otticamente allo spettrofotometro jasco-V570. Sono stati misurati gli spettri di assorbimento dei campioni preparati su substrati di vetro di SiO₂ con lo scopo di ricavare informazioni sulle quantità di oro sottoforma di NP depositate tra i film di ossidi.

La caratterizzazione dei campioni è stata effettuata sui campioni strutturati in TiO₂-Au-NiO, i risultati vengono riportati in *Fig. 6.3*:

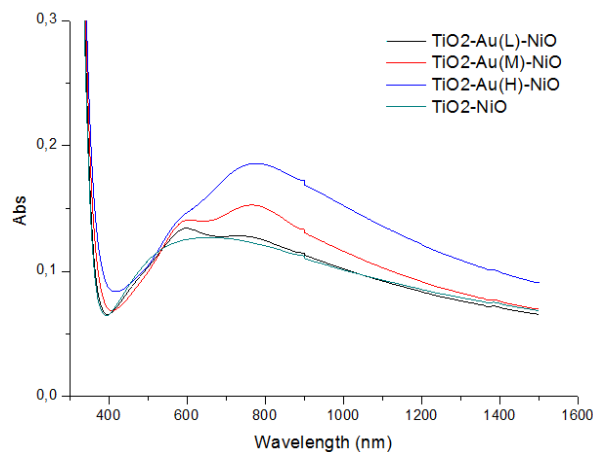


Fig. 6.3

Spettri di assorbimento ottico dei campioni TiO_2 -Au-NiO

Gli spettri ottenuti mettono in evidenza la chiara presenza di un duplice picco plasmonico dell'oro all'interno dei film di ossidi. Prendendo come riferimento lo spettro del TiO_2 -NiO, la presenza di NP di oro produce un primo picco di assorbanza alla lunghezza d'onda di 598nm, spostato rispetto alla lunghezza d'onda della soluzione di partenza poiché sono depositate in una matrice con indice di rifrazione differente. Un secondo picco di assorbanza con larghezza maggiore del picco precedente è collocato a lunghezze d'onda circa di 800nm, viene generato dall'interazione plasmonica tra NP vicine. All'aumentare della quantità di NP di oro gli spettri aumentano progressivamente l'intensità dell'assorbanza ed i picchi plasmonici a 800nm aumentano anche di larghezza nella lunghezza d'onda del plasmone, in accordo con i gradi di diluizione delle particelle depositate. All'aumentare dell'assorbanza è osservabile anche lo spostamento dei picchi verso lunghezze d'onda progressivamente superiori a causa della crescente aggregazione di NP di oro depositate.

Le misure dei campioni costituiti da TiO_2 -Au-ZnO i cui spettri vengono riportati in *Fig. 7.3* mostrano invece un certo grado di incoerenza. Gli spettri dei campioni TiO_2 -Au(M)-ZnO e TiO_2 -Au(L)-ZnO non sono in accordo con la nanostruttura progettata. In particolare, questi campioni presentano un picco di assorbanza a lunghezze d'onda inferiori rispetto a quello dell'oro e rispetto a quello del campione TiO_2 -Au(H)-ZnO, inoltre lo spettro ha un alto grado di discostamento dalla linea di base rispetto al campione con solo gli strati TiO_2 -ZnO. Da queste misure si evince che la struttura del materiale non è stata sintetizzata secondo il progetto previsto a causa di probabili errori nella procedura sperimentale.

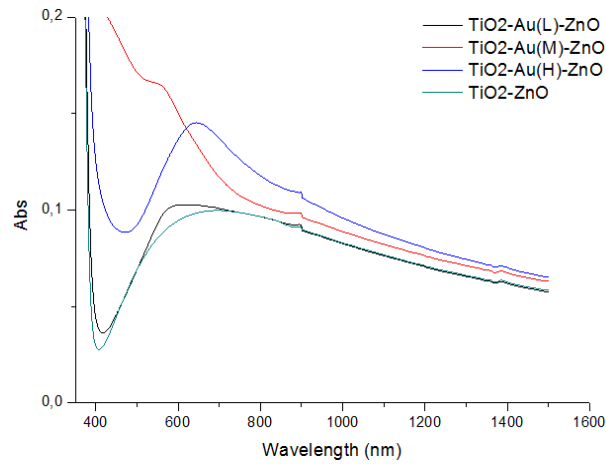


Fig. 7.3

Spettri di assorbimento ottico dei campioni TiO₂-Au-ZnO

L'analisi ottica del campione NiO-Au-TiO₂ (Fig. 8.3) evidenzia la presenza di NP di oro progressiva all'interno del nanocomposito in accordo con le soluzioni preparate per la deposizione. La quantità delle NP di oro presenti sulla superficie dell'ossido NiO è proporzionale all'intensità dei picchi di assorbimento che si collocano a 648nm. Il progressivo aumento della quantità di oro provoca lo spostamento del picco a lunghezze d'onda maggiori, per i campioni NiO-Au(H)-TiO₂ e NiO-Au(H)-TiO₂ rispettivamente 651 e 654nm. Contrariamente ai campioni TiO₂-Au-NiO i picchi plasmonici non sono separati e lo spettro manifesta un unico picco di assorbanza che potrebbe indicare che le NP di oro all'interno della struttura del materiale non sono sufficientemente vicine per interagire tramite variazione del plasmon. Tale teoria tuttavia non può essere ulteriormente accertata con queste tecniche di caratterizzazione ottica.

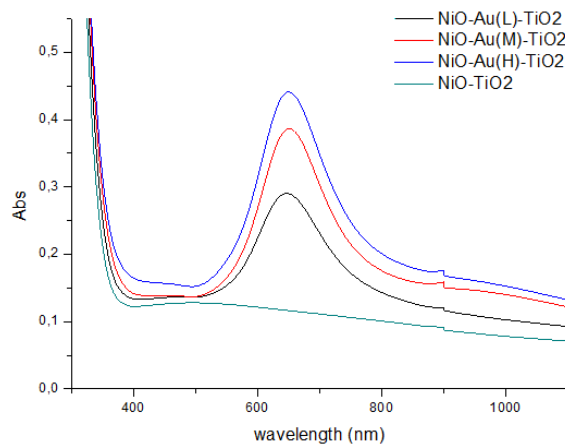


Fig. 8.3

Spettri di assorbimento ottico dei campioni NiO-Au-TiO₂

L'assorbanza dei campioni NiO-Au-ZnO in *Fig. 9.3* mostra la presenza di un duplice picco di assorbimento. Prendendo come riferimento il campione con privo di NP di oro (NiO-ZnO), negli altri materiali è osservabile la presenza del picco plasmonico che aumenta di intensità a lunghezze d'onda tipiche delle NP di oro a circa 570, 581 e 595nm rispettivamente con quantità di NP di oro a basse, media ed alta concentrazione. I picchi di assorbanza a lunghezze d'onda intorno ai 750nm descrivono l'interazione plasmonica dovuta alla vicinanza tra le NP di oro che risulta marcata per alte quantità di NP di oro depositate e poco evidente per soluzioni di oro depositate diluite.

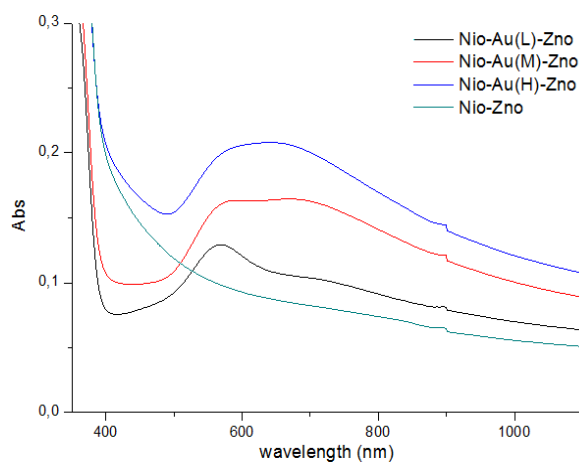


Fig. 9.3

Spettri di assorbimento ottico dei campioni NiO-Au-ZnO

Complessivamente, dalle misure effettuate è possibile osservare che le quantità di NP di oro depositate sono in accordo con le procedure sperimentali di sintesi, tuttavia i dati sperimentali dei campioni TiO₂-Au-ZnO non sembrano soddisfare le strutture di progetto. Le misure di tutti i campioni mostrano la presenza di picchi plasmonici generati dalle NP di oro ma anomalie sono riscontrabili nel confronto con i campioni TiO₂-Au(M)-ZnO per probabili errori nella procedura sperimentale. I campioni NiO-Au-TiO₂ e TiO₂-Au-NiO presentano spettri differenti. Dal confronto dell'assorbanza i picchi dei campioni NiO-Au-TiO₂ sono di intensità doppia rispetto a tutti gli altri campioni probabilmente a causa dell'elevata quantità di NP di oro che vengono ancorate alla superficie.

Possiamo pertanto concludere che tutti gli altri campioni hanno una densità di ricoprimento superficiale di NP di oro che dipende dalle soluzioni depositate, i dati sperimentali mostrano nei campioni anomali la criticità della procedura di sintesi che si riflette nella quantità di particelle depositate.

3.6 Diffrazione a raggi X (DRX)

Indagini più approfondite sulle strutture ottenute con le deposizioni è sono state ottenute tramite la diffrazione a raggi X (DRX). Questo tipo di caratterizzazione permette di identificare composti cristallini basandosi sull'unicità del pattern di diffrazione per una determinata sostanza cristallina. Un reticolo cristallino in cui gli atomi sono disposti secondo strutture regolari con distanza reciproche sufficientemente basse, costituisce condizione ideale per la diffrazione di raggi X. I raggi diffratti da una famiglia di piani reticolari paralleli ($h k l$) subiscono interferenza costruttiva solo in determinate direzioni stabilite dalla legge di Bragg:

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Dove d è la distanza interplanare, λ la lunghezza d'onda della radiazione incidente e θ l'angolo di incidenza del fascio di radiazione.

Tutti i piani disposti nello spazio con angolo di incidenza θ rispetto al raggio incidente danno effetti di diffrazione che vengono misurati da un rivelatore (con movimento goniometrico, disposto secondo angoli specifici tali da soddisfare la geometria di Bragg) e vengono trasformati in impulsi elettrici in modo da ottenere un diffrattogramma dell'intensità in funzione degli angoli 2θ . Da tale analisi è possibile inoltre determinare la dimensione media dei cristalliti attraverso la formula di Sherrer in cui viene evidenziata la relazione inversa tra le dimensioni del cristallo e l'ampiezza del raggio diffratto:

$$D = k \frac{\lambda}{\Delta\theta \cos\theta_0}$$

Dove D è la dimensione del cristallo, $\Delta\theta$ l'ampiezza a metà altezza del picco di diffrazione, λ la lunghezza d'onda della radiazione incidente, θ l'angolo di incidenza del fascio, k una costante geometrica.

Tutte le misure effettuati sui campioni sono compiute da un diffrattometro Philips equipaggiato in configurazione ad incidenza radente. L'analisi è stata condotta utilizzando come radiazione incidente la riga K_α del rame (1.54\AA) a 40kV e 40 mA. Campioni costituiti da ossidi di TiO_2 , di NiO e ZnO , sono stati scelti come angoli di misura l'intervallo $2\theta = 65^\circ - 75^\circ$.

L'individuazione qualitativa della presenza dell'oro all'interno dei nanocompositi è stata valutata mediante le misure DRX dei campioni preparati. Tramite l'analisi dei picchi di intensità corrispondenti a ciascun angolo 2θ è possibile ricavare informazioni sulla cristallinità del film e sulla sua composizione. La presenza di composti intermedi di reazione tra gli strati di ossidi è pertanto facilmente identificabile tramite variazione degli spettri rispetto a quelli dei corrispondenti ossidi puri. Negli pattern di diffrazione dei campioni preparati ci si aspetta la presenza di diffrazione corrispondenti a TiO_2 in corrispondenza di angoli 2θ di 25° , 48° e 55° (JCPDS-No.841285) che verranno contrassegnati con il simbolo ■; la presenza del NiO è identificabile di picchi in corrispondenza di 37° e 43° (JCPDS-No. 471049) contrassegnati dal ▲ nei grafici; i picchi dell'oro si trovano ad angoli 38° e 44° (JCPDS-No. 040714) segnati con ●; infine ZnO verrà contrassegnato con i simboli ▼ per gli angoli $31,7^\circ$, $34,4^\circ$, $36,3^\circ$, $47,5^\circ$, $56,6^\circ$ (JCPDS-No. 361451). Un confronto dei campioni con diverse quantità di oro denominate (High, Medium, Low) verrà proposto nelle pagine successive.

Gli spettri dei campioni della serie TiO_2 vengono riportati in *Fig. 10.3* nella pagina successiva. In particolare, le misure DRX comparative dei campioni $\text{TiO}_2\text{-Au-NiO}$ (*Fig. 10.3* in alto) mostrano la presenza evidente di ossidi di TiO_2 e di NiO depositati. I picchi di intensità degli ossidi di TiO_2 rimangono quasi identici per intensità per ciascun campione, provando qualitativamente che gli strati di questo ossido sono pressoché identici per quantità. In prossimità di questi segnali sono tuttavia presenti altri picchi, dalle schede degli elementi il picco a 38° corrisponde a quello dell'oro che è stato depositato all'interno del nanocomposito. Solo per il segnale d'angolo 38° è possibile dedurre la quantità presente in accordo con le diluizioni delle soluzioni preparate. È possibile osservare l'aumento di intensità del picco dell'oro a 38° dal campione $\text{TiO}_2\text{-Au(L)-NiO}$ preparato con soluzione diluita di NP di oro, al campione $\text{TiO}_2\text{-Au(H)-NiO}$ in cui l'intensità del segnale è più elevata rispetto agli altri.

Le analisi DRX dei campioni $\text{TiO}_2\text{-Au-ZnO}$ vengono riportate in *Fig. 10.3* in basso. Le misure mostrano la chiara presenza dei segnali dell'ossido TiO_2 (depositato come primo strato) con i picchi di segnale analoghi ai segnali dei campioni precedenti. I segnali dell'ossido ZnO variano di intensità tra ogni campione mentre i segnali a $47,5^\circ$ e $56,6^\circ$ sono costanti di intensità. Di particolare interesse sono i picchi dei segnali dell'oro a 38° e 44° . La quantità di NP di oro presente nei campioni è maggiore nel campione $\text{TiO}_2\text{-Au(H)-ZnO}$ rispetto a quella contenuta in $\text{TiO}_2\text{-Au(L)-ZnO}$. I picchi a 38° di tutti i campioni evidenziano un andamento di

crescita di intensità in accordo con la preparazione delle soluzioni di oro depositate. In maniera meno marcata il picco a 44° cresce di intensità.

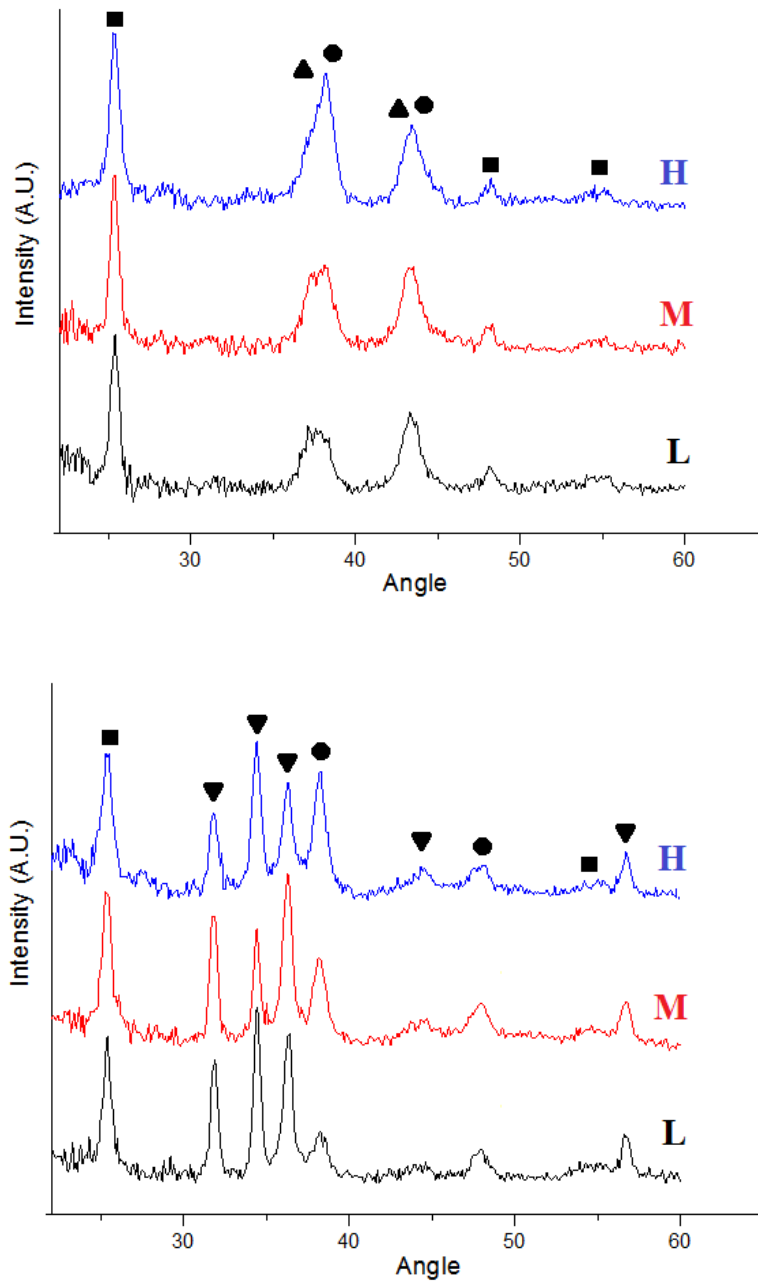


Fig. 10.3

*Pattern XRD dei campioni della serie TiO_2 :
in alto: pattern dei campioni $\text{TiO}_2\text{-Au-NiO}$;
in basso: pattern dei campioni $\text{TiO}_2\text{-Au-ZnO}$;*

I pattern di diffrazione dei campioni della serie NiO vengono riportati in *Fig. 11.3* :

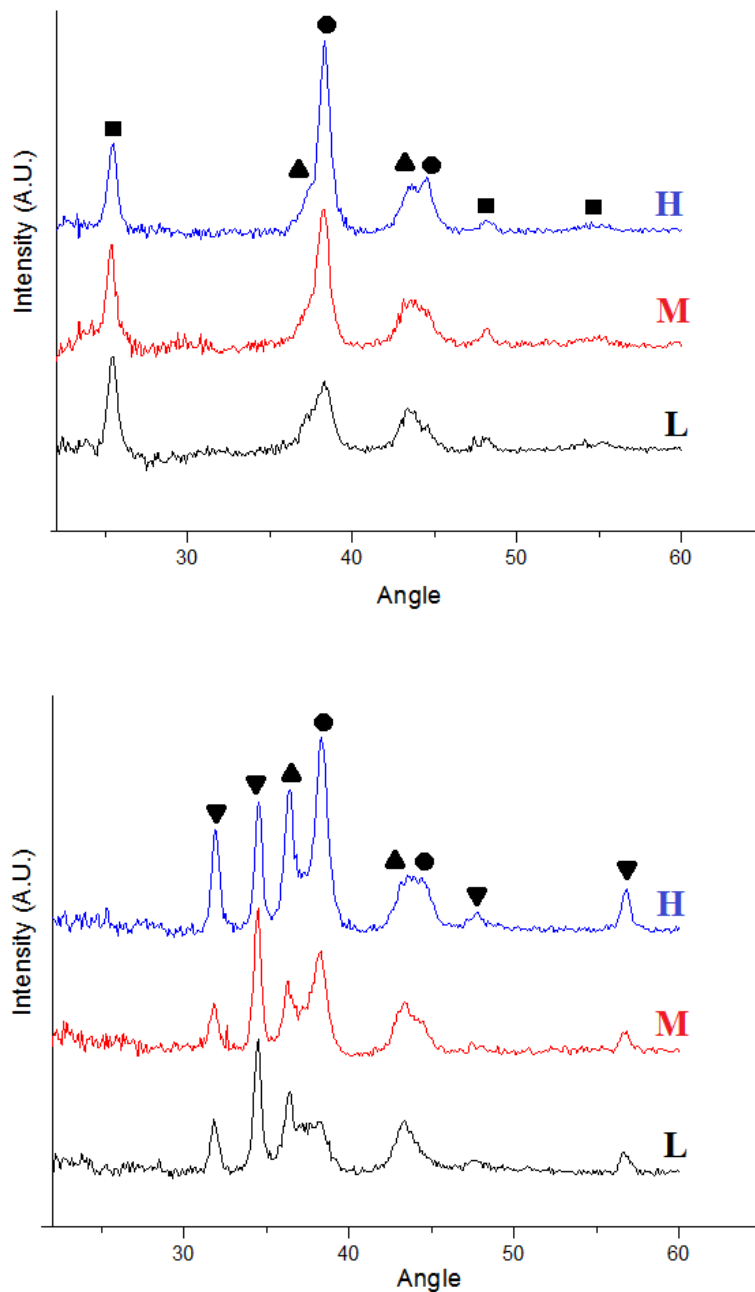


Fig. 11.3

*Pattern XRD dei campioni della serie NiO:
in alto; pattern dei campioni NiO-Au-TiO₂;
in basso: pattern dei campioni NiO-Au-ZnO;*

I pattern di diffrazione dei campioni NiO-Au-TiO₂ (Fig. 11.3 in alto) mostrano la presenza evidente di ossidi di TiO₂ e di NiO, in maniera analoga ai campioni della serie TiO₂ in cui gli stessi ossidi sono depositati in ordine inverso.

La presenza degli strati di NiO (depositati per primi) è rilevata dai picchi in corrispondenza di 37° e 43° difficilmente identificabili a causa dell'adiacenza dei segnali di spettro dell'oro in NP. L'anomala intensità dei segnali dell'oro in questi campioni è chiaramente osservabile dai

segnali a 38° che aumentano notevolmente l'intensità all'aumentare della quantità (a partire dal campione NiO-Au(L)-TiO₂ al NiO-Au(H)-TiO₂); a 44° la vicinanza con i segnale del NiO a 43° rende meno evidente l'aumento di intensità del segnale dell'oro.

Gli spettri dei campioni strutturati come TiO₂-Au-ZnO vengono riportati in *Fig. 11.3* in basso. Depositato come primo strato, il NiO è rilevato dai picchi di intensità simile tra i tre campioni. Lo ZnO depositato come secondo strato e produce picchi di intensità variabile. Le crescenti quantità di oro in NP depositate sono individuabili nell'aumento progressivo dei segnali di intensità a 38° e 44° , in accordo con le diluizioni delle soluzioni depositate; la concentrazione di NP è crescente dal campione NiO-Au(H)-ZnO rispetto al campione NiO-Au(L)-ZnO. Comparando qualitativamente gli spettri di tutti campioni NiO-Au-ZnO ed i campioni NiO-Au-TiO₂ rispetto ai campioni della serie TiO₂, i segnali dell'oro a 38° e 44° sono di intensità maggiore in relazione alla quantità di NP di oro depositata. Le evidenze sperimentali ci hanno portato ad ipotizzare che le NP depositate sui campioni sono state ancorate sulle superfici degli ossidi formando monostrati sulla superfici costituite da ossido TiO₂ (molto compatto con bassi gradi di porosità superficiale) mentre la morfologia molto porosa della superficie dell'ossido di NiO potrebbe aver bloccato una quantità molto maggiore di particelle all'interno dei pori. La *Fig. 12.3* schematizza la differenza di copertura superficiale tra gli ossidi TiO₂ e NiO:

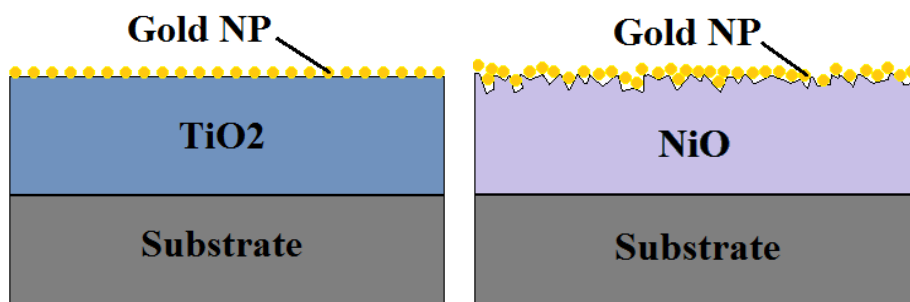


Fig. 12.3

a sinistra: monostrato di NP di oro su TiO₂

a destra: maggiore quantità di NP di oro su NiO

Tramite la tecnica di analisi DRX è stata effettuata una analisi qualitativa dell'azione delle soluzioni attivanti sulle superfici di nanocompositi costituiti da un monostrato di NP di oro seguito da uno strato di ZnO.

Diversi campioni sono stati attaccati da soluzioni attivanti con diversa concentrazione e con diversi tempi di esposizione con lo scopo di trovare il miglior metodo di attivazione

superficiale con la simultanea minimizzazione dell'alterazione della struttura cristallina dell'ossido. Come descritto nel paragrafo precedente, le prove di attacco chimico sulle superfici di questi ossidi hanno provocato visibili variazioni delle proprietà ottiche a causa della particolare reattività del materiale mentre gli ossidi NiO e TiO₂ non hanno subito nessuna variazione ottica e strutturale.

Soluzioni basiche sono state preparate diluendo perossido di idrogeno in acqua distillata al 10% a temperatura ambiente. L'immersione dei campioni in soluzioni così preparate è da 20 a 60sec. Altre soluzioni meno aggressive sono state ottenute per diluizione di HCl 1N al 1‰ in acqua distillata ed i campioni sono stati immersi per i medesimi tempi delle soluzioni precedenti.

I pattern in Fig. 13.3 (a sinistra) mostrano le alterazioni dei film di ZnO contenenti NP di oro a vari tempi di esposizione alle soluzioni attivanti:

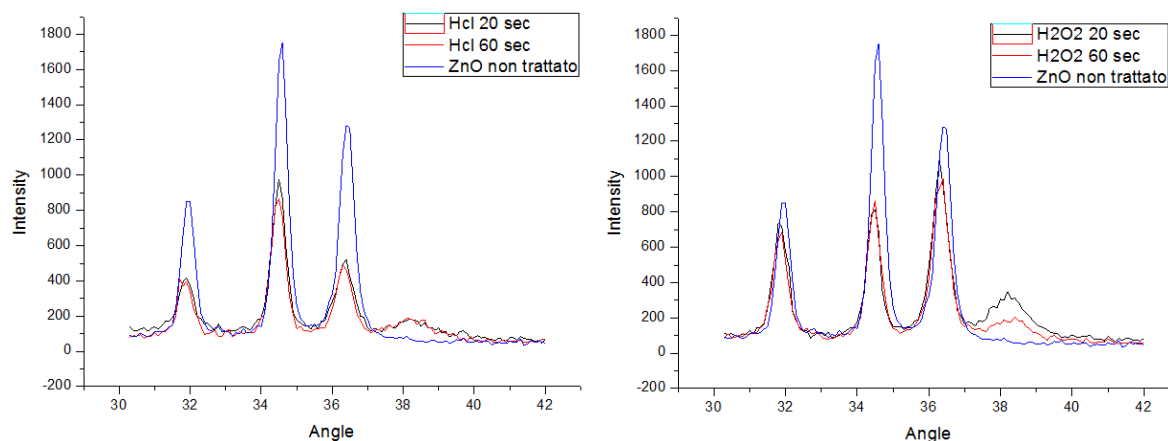


Fig. 13.3

*a sinistra: confronto tra spettri XRD dei film di ZnO sottoposti a diversi tempi di esposizione a H₂O₂ diluita
a destra: confronto tra spettri XRD dei film di ZnO sottoposti a diversi tempi di esposizione a HCl*

La caratterizzazione DRX dei campioni trattati con le soluzioni attivanti con tempi di esposizione differenti hanno evidenziato qualitativamente gli effetti sull'integrità dei film. Gli spettri mostrano infatti una significativa alterazione della struttura cristallina dell'ossido: per l'attacco acido con soluzione di HCl molto diluita, l'alterazione è osservabile dalla notevole diminuzione di intensità di tutti i picchi rispetto a quello del film non trattato; all'aumentare del tempo di esposizione il picco a 31,7°, 34,4°, 36,3° diminuiscono di intensità (i picchi 47,5°, 56,6° sono rimasti invariati); per l'attacco basico con H₂O₂ notevole diminuzione del picco a 34,4° è significativa mentre la diminuzione dei picchi a 31,7° e 36,3° è meno marcata. La presenza del picco a 38° indica la presenza dell'oro che rimane costante per i campioni

trattati con HCl (*Fig. 13.3* a sinistra). Il medesimo segnale varia per i due campioni trattati con H_2O_2 diminuendo di intensità all'aumentare del tempo di esposizione del materiale alla soluzione. Si ipotizza che questo comportamento possa essere correlato al deterioramento strutturale del film che riveste il monostrato di NP esponendo così le particelle stesse all'ambiente e provocandone la perdita oppure alla più probabile incertezza sperimentale durante la deposizione della soluzione di NP di oro.

Dalle misure effettuate dunque si è evidenziata la notevole variazione delle strutture dei film con attacchi chimici attivanti anche molto diluiti e hanno dato ulteriore prova a supporto dell'ipotesi di alterazione ottica osservata ad occhio nudo. Per questi motivi i film di ZnO non sono attivabili superficialmente senza provocare significative degradazioni e hanno portato come unica alternativa l'utilizzo di questo ossido come secondo strato per i nanocompositi.

3.7 Caratterizzazione RBS (*Rutherford Back Scattering*)

I fondamenti di questa tecnica analitica sono basati sugli stessi esperimenti di Rutherford sullo scattering a grande angolo di particelle α che confermarono la validità del modello atomico che fu proposto all'epoca.

Un fascio di particelle cariche ad elevata energia che incide sulla superficie di un solido penetra quasi interamente all'interno del materiale mentre una modesta frazione di particelle viene retrodiffusa [14]. Quando il fascio è costituito da ioni leggeri o da particelle (particelle α o protoni) accelerati ad energie dell'ordine del MeV, il meccanismo predominante di retrodiffusione a grande angolo è la collisione singola con un nucleo del solido bersaglio, governata dalla repulsione coulombiana (diffusione di Rutherford). La spettrometria Rutherford a retrodiffusione (RBS) consiste nella misura di questa piccola frazione di particelle che passando ad una piccola distanza dai nuclei bersaglio (10^{-4} - 10^{-5} Å), vengono retrodiffuse: la loro energia di uscita è direttamente proporzionale alla massa dei nuclei stessi urtati e consente quindi un'analisi elementare del campione in questione. Nella *Fig. 14.3* viene rappresentata la geometria di scattering nel sistema di riferimento del laboratorio: M_1 ed M_2 sono rispettivamente le masse della particella proiettile e del bersaglio ($M_1 < M_2$, M_2 massa a riposo della particella), E_0 l'energia iniziale della particella incidente, ϑ e ϕ gli angoli di scattering e di rinculo, E_1 ed E_2 le energie di proiettile e del bersaglio dopo l'urto.

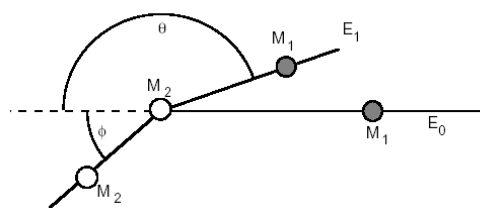


Fig. 14.3

Rappresentazione schematica di un processo di collisione

La cinematica del processo di repulsione coulombiana tra i nuclei positivamente carichi del fascio incidente ed i nuclei del solido bersaglio è risolta applicando il principio di conservazione dell'energia e della quantità di moto (la forza è di tipo centrale e quindi conservativa e si ha urto elastico). Il rapporto tra le energie della particella di massa M1 dopo l'urto e prima dell'urto risulta essere:

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left(\frac{M_1 \cos \vartheta + \sqrt{M_2^2 - M_2^2 \sin^2 \vartheta}}{M_1 + M_2} \right)^2$$

La quantità K è il fattore cinematico che indica l'energia delle particelle retrodiffuse è funzione solo della massa M2 dell'atomo bersaglio per una data configurazione sperimentale (M1, ϑ fissati). Pertanto l'identificazione energetica costituisce la base dell'analisi in massa dei costituenti atomici del bersaglio. Per un bersaglio poliatomico la separazione in energia tra gli eventi di scattering dai vari tipi di atomi è massima quando $\vartheta=180^\circ$, ossia quando K assume il suo valore di minimo avendo simultaneamente il massimo trasferimento di energia all'atomo bersaglio. Per questo motivo la posizione preferenziale del rivelatore è posta il più vicino possibile a questo angolo ($\vartheta=170^\circ$).

L'apparato sperimentale utilizzato si compone da tre parti: l'acceleratore ed il sistema di focalizzazione del fascio, la camera di scattering e l'apparato di misura. L'acceleratore elettrostatico di Van der Graff produce un fascio di particelle leggere (ioni H, ^2H , ^3He , ^4He) con energie variabili tra 0.5 e 2.3 MeV. Lungo la linea di trasporto del fascio sono sottoposte a focalizzazione tramite lenti elettrostatiche e ad un processo di selezione per la definizione di massa e carica di ioni e particelle. Tutti i condotti che servono al trasporto delle particelle fino alla camera di scattering e la camera stessa sono mantenuti in vuoto di circa 10^{-6} Torr, ottenuto con pompe turbomolecolari. Il fascio dunque viene fatto incidere sul campione che si trova all'interno di una camera di scattering e tutti gli ioni e particelle diffuse vengono raccolte da un complesso sistema di rivelatori.

Tutti i segnali vengono raccolti in spettri che riportano il numero di conteggi in funzione del canale di rivelazione in cui l'ascissa è facilmente convertibile in scala di energia tramite opportune curve di calibrazione. In ordinata compare il numero dei conteggi relativi a ciascuna energia.

A supporto delle misure DRX, la tecnica RBS si è rivelata essere un utile metodo per indagare la composizione atomica dei campioni ed il numero degli atomi di un certo elemento. Per ottenere un confronto approfondito dei campioni tra la due sono stati scelti campioni con gli strati costituiti dai medesimi ossidi. Prendendo come riferimento gli ossidi TiO_2 e NiO è stato scelto il campione in cui questi materiali erano stati depositati; la scelta è ricaduta dunque sui campioni con gli strati di ossidi contenenti le NP di oro con la stessa quantità di NP con la combinazione di strati di ossidi invertita. Idealmente, i campioni sono i seguenti:

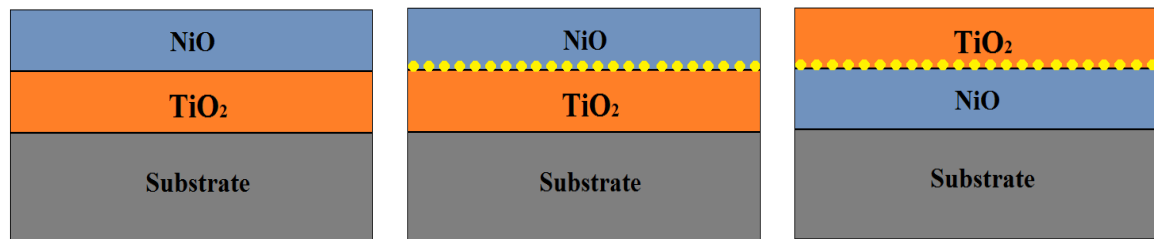


Fig. 15.3

*a sinistra: campione con gli strati di ossido TiO_2 e NiO
 in centro: campione con gli strati di ossidi TiO_2 e NiO contenenti NP di oro
 in centro: campione con gli strati di ossidi NiO e TiO_2 contenenti NP di oro*

Campione NiO - TiO_2

Nella *Fig. 16.3* i picchi dello spettro di questo campione sono ben distinguibili e si riferiscono al segnale del Ti e del NiO. Dallo spettro è facilmente osservabile l'elevata intensità del segnale del Ni mentre il Ti ha picco meno intenso spostato a più basse energie poiché è contenuto nello strato più superficiale.

Con la simulazione si cerca di ottenere lo spettro che interpoli con minor indeterminazione lo spettro ottenuto sperimentalmente variando parametri quali la composizione, stechiometria e spessore del film. In particolare, la simulazione è stata effettuata con la seguente sequenza di strati (partendo dalla superficie) ed il buon fitting degli spettri con la simulazione ha ottenuto gli spessori per ciascun strato:

- Strato 1: TiO₂ spessore 38 nm
- Strato 2: NiO spessore 40 nm

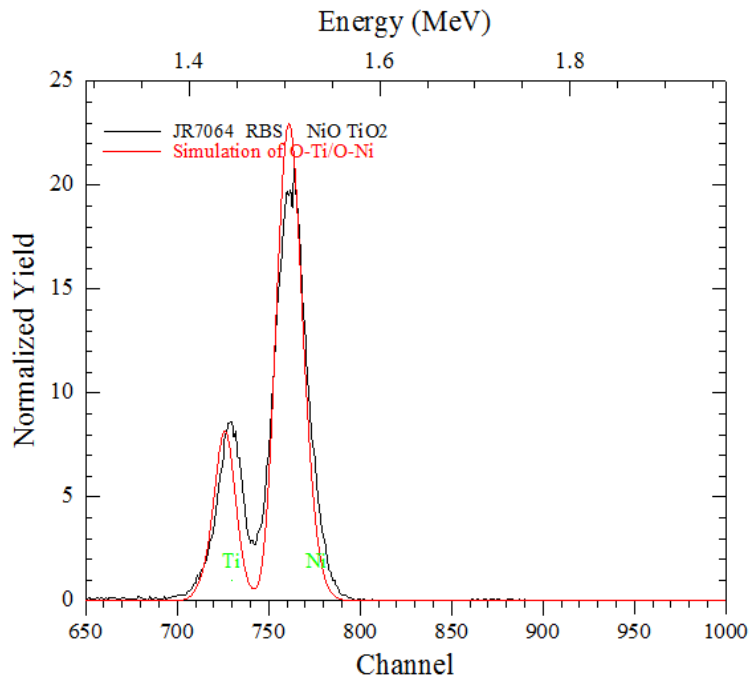


Fig. 16.3

Spettro RBS del campione NiO - TiO₂

Dalla simulazione si evince che effettivamente la deposizione di questi ossidi è stata eseguita in modo molto preciso poiché gli strati presentano spessori quasi identici. I risultati della simulazione hanno mostrato inoltre che lo spessore di entrambi gli strati è inferiore a quello previsto (50nm ciascuno). Questa differenza tra lo spessore reale e quello del modello è correlabile alla porosità dei film stessi, in quanto la tecnica RBS permette la determinazione del numero di atomi presenti all'interno del materiale ma senza tenere in considerazione la microstruttura dei film di ossidi. Come è noto infatti la sintesi di film sol-gel genera film con rilevante porosità residua che il trattamento termico di densificazione e cristallizzazione non è in grado di eliminare completamente. Tale porosità dunque è in grado di spiegare la differenza tra lo spettro RBS ottenuto ed il reale spessore del materiale.

Campione NiO - Au(H) - TiO₂

Lo spettro in Fig. 17.3, mostra un campione costituito dai medesimi strati di ossidi del precedente con la stessa disposizione. I picchi di intensità a 1.45 e 1.5MeV sono collocati alle stesse energie del campione precedente e mostrano la chiara presenza di Ti e Ni rispettivamente.

Il picco di elevata intensità in corrispondenza di 1.84MeV è il picco dell'oro che è stato depositato sottoforma di NP tra gli strati di ossidi. La simulazione dello spettro di questo campione è stata effettuata con la seguente sequenza di strati e di spessori, partendo dalla superficie:

- Strato 1: TiO₂ spessore 40 nm
- Strato 2: Au spessore 3.4 nm
- Strato 3: NiO spessore 40 nm

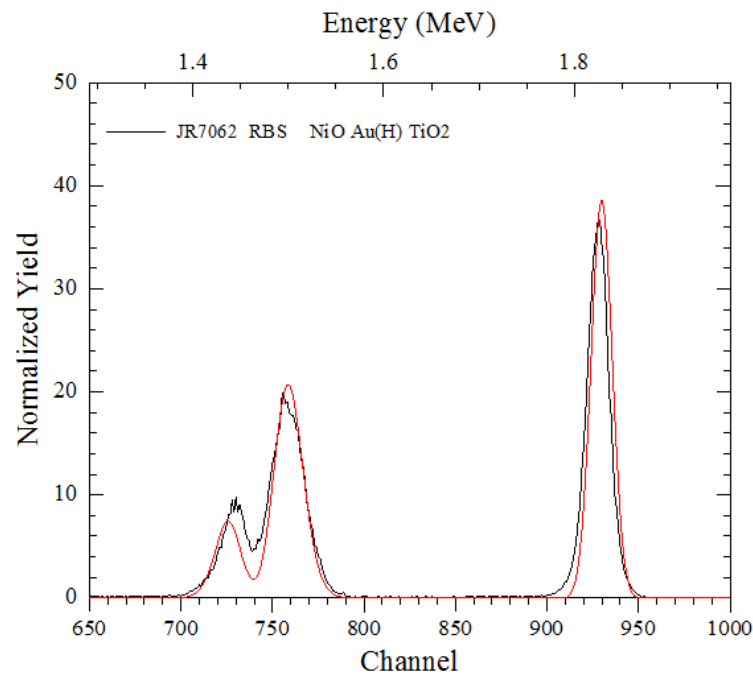


Fig. 17.3

Spettro RBS del campione NiO - Au (H)- TiO₂

Dai risultati della simulazione si è ricavato lo spessore degli strati che vengono riportati. Si nota che lo spessore di entrambi gli strati è perfettamente identico ed è possibile sottolineare l'analogia perfetta con gli spessori degli strati de campione precedente, testimoniando dunque l'ottima riproducibilità del processo di deposizione.

Dal grafico è stato possibile calcolare la dose di Au contenuta nel materiale che stata calcolata dall'integrale del picco dell'oro, è risultata essere $2.0 \times 10^{16} \text{at/cm}^2$. Supponendo che tutti gli atomi ricoprano in maniera uniforme tutta la superficie del materiale, la dose di atomi di oro corrisponde ad un ricoprimento a strati di atomi di spessore pari a 33.7\AA , con una densità nominale di 19.31 g/cm^3 . Nell'ipotesi di atomi di oro con raggio atomico pari a 150 pm e particelle perfettamente sferiche con diametro identico per tutte di 12 nm , ogni particella è costituita mediamente da 64000 atomi di oro. Dal numero di atomi per particella è facilmente calcolabile la densità superficiale di particelle per unità di area, che risulta essere circa

$3 \cdot 10^{11} \text{NP/cm}^2$. Nell'ipotesi di NP omogeneamente distribuite sulla superficie la distanza media risulta essere circa 18nm.

Campione TiO₂ Au(H) NiO

In questo campione la tecnica RBS ha prodotto lo spettro riportato in *Fig. 18.3*. Analogamente ai campioni precedenti, i picchi di intensità a 1.45 e 1.5MeV corrispondenti agli elementi Ti e Ni sono collocati alle stesse energie e con le medesime intensità di segnale. La simulazione dello spettro è stata effettuata con la seguente sequenza di strati e di spessori, partendo dalla superficie:

- Strato 1: NiO spessore 38 nm
- Strato 2: Au spessore 2.27 nm
- Strato 3: TiO₂ spessore 47 nm

Dai dati ricavati dalla simulazione del campione, gli strati di ossidi hanno una significativa differenza di spessore. Lo strato di TiO₂ risulta infatti più spesso di 10nm circa rispetto allo strato 1. Tale anomalia potrebbe essere correlabile a differenti fattori come la possibile variazione di incertezza nella procedura svolta durante la deposizione oppure il differente spessore ottenuto durante la fase di spinning a causa della superficie di NiO che ha promosso la formazione dello strato su superiore di maggiore spessore.

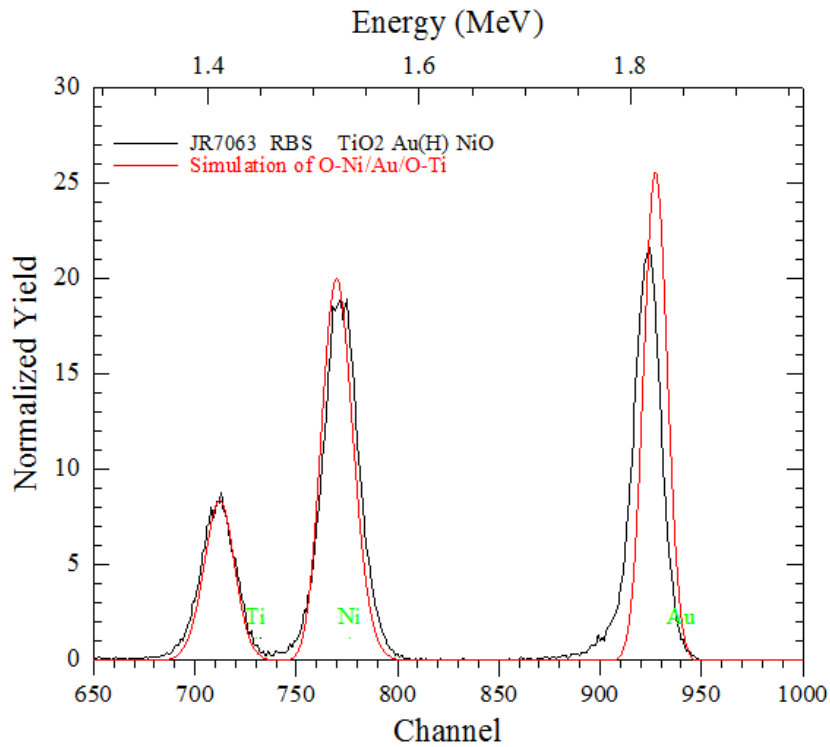


Fig. 18.3

Spettro RBS del campione NiO - Au (H)- TiO₂

Lo spettro del campione ha dato importanti informazioni sulla quantità di oro depositata sulla superficie sottoforma di NP sferiche. La dose di Au che è stata calcolata dall'integrale del picco corrispondente a 1.82MeV, è pari a 1.34×10^{16} at/cm².

Supponendo che tutti gli atomi ricoprano in maniera uniforme tutta la superficie del materiale, la dose di atomi di oro corrisponde ad un ricoprimento a strati di atomi di spessore totale pari a 22.7Å, con una densità nominale di 19.31 g/cm³. Nelle medesime ipotesi che sono state trattate per il campione precedente, il numero di atomi di oro per ogni particella risulta essere 64000. Dal numero di atomi per particella è facilmente calcolabile la densità superficiale di particelle per unità di area, che risulta essere circa $2 \cdot 10^{11}$ NP/cm². Nell'ipotesi di NP omogeneamente distribuite sulla superficie la distanza media risulta essere circa 22nm.

Una più approfondita analisi dei campioni presi in esame è stata effettuata sovrapponendo gli spettri dei tre campioni NiO-TiO₂, NiO-Au(H)-TiO₂, TiO₂-Au(H)-NiO riportando il confronto nella Fig. 19.3:

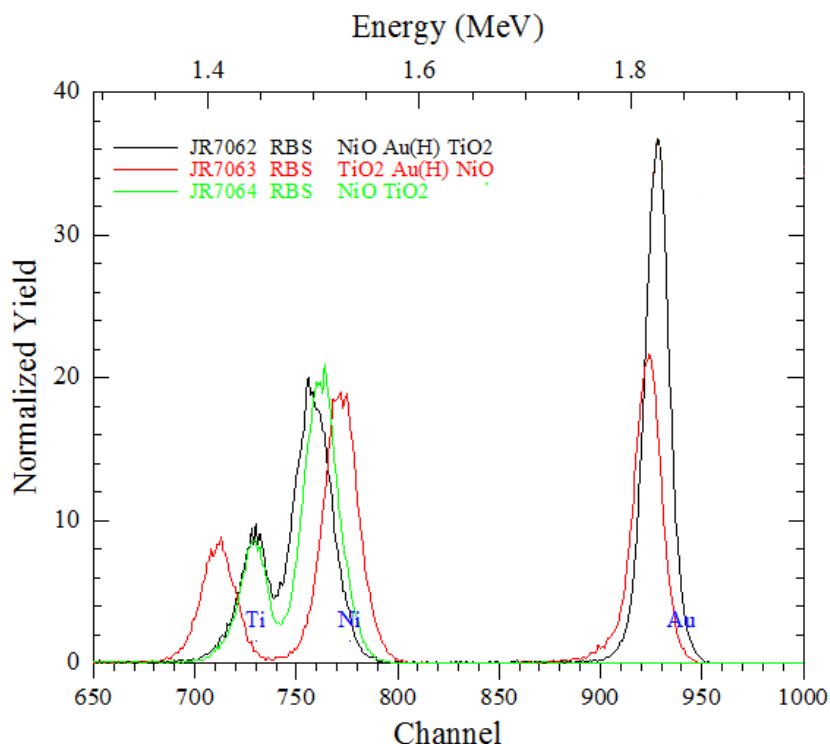


Fig. 19.3

Confronto tra gli spettri dei campioni:
NiO-TiO₂, NiO-Au(H)-TiO₂, TiO₂-Au(H)-NiO

Dal confronto degli spettri dei campioni è possibile notare la differenza tra gli spettri degli strati degli ossidi. Mentre per i campioni NiO-TiO₂ e NiO-Au(H)-TiO₂ l'energia corrispondente ai picchi di Ti e Ni sono molto simili sia per larghezza sia per intensità. Il segnale del campione TiO₂-Au(H)-NiO mostra picchi di intensità simili ai precedenti campioni ma con spostamento verso energie più basse per il Ti e più elevate per il Ni dovute alla differenza di spessore degli strati degli ossidi.

Una ulteriore ed importante differenza si evince dalla differenza tra i picchi dell'oro dei campioni NiO-Au(H)-TiO₂, TiO₂-Au(H)-NiO. Il segnale dell'oro del primo è infatti di intensità quasi doppia rispetto a quello del secondo. Questo si traduce in differenti dosi di atomi di oro per unità di superficie. Pertanto è ragionevole ipotizzare che il campione NiO-Au(H)-TiO₂ ha una densità di NP di oro per unità di superficie superiore al campione TiO₂-Au(H)-NiO. Tuttavia ulteriori informazioni si possono ottenere dalle immagini al microscopio elettronico che verranno riportate nella sezione successiva.

3.8 SEM (Scanning Electron Microscope)

Una migliore investigazione della natura dei nanocompositi è stata ottenuta tramite le analisi delle immagini ottenute da SEM. L'indagine approfondita dei materiali per immagini ha dato ulteriore supporto ai risultati mostrati con le tecniche RBS ed DRX.

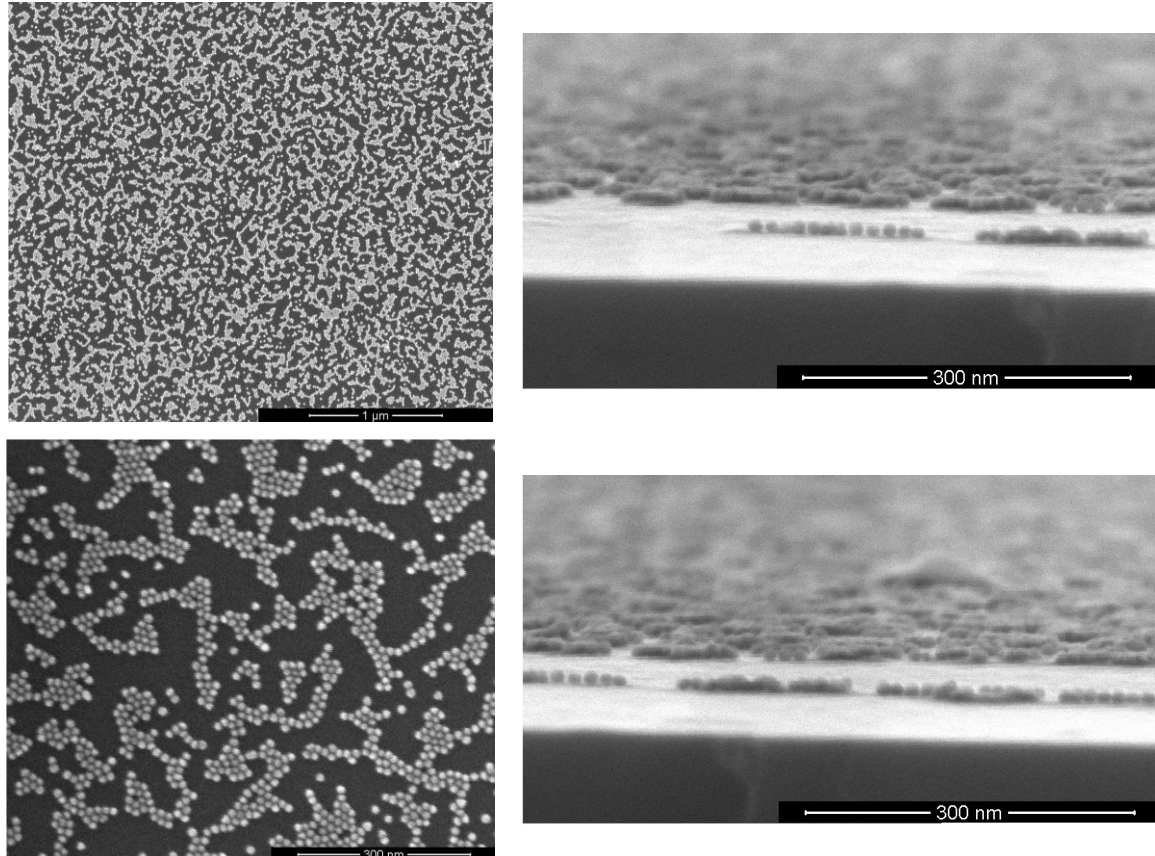


Fig. 20.3

Nanoparticelle di oro su substrati di silicio

La caratterizzazione SEM è stata effettuata inizialmente su substrati di wafer di Si funzionalizzati con molecole di APTMS e ricoperti da monostrati di NP di oro.

Le immagini in *Fig. 20.3* mostrano chiaramente la disposizione sulla superficie delle NP di oro in monostrati autoassemblati sottoforma di aggregati planari senza sovrapposizioni. Con un software per analisi di immagine si è misurato il diametro medio delle particelle che è risultato essere circa 12nm, in accordo con le immagini più dettagliate ottenute al TEM, in *Fig. 3.3*.

Wafer di Si ricoperti da monostrati di NP di oro sono stati sottoposti a trattamenti termici in forno per 30min, in maniera analoga a quanto svolto nel lavoro di F. Toderas [15].

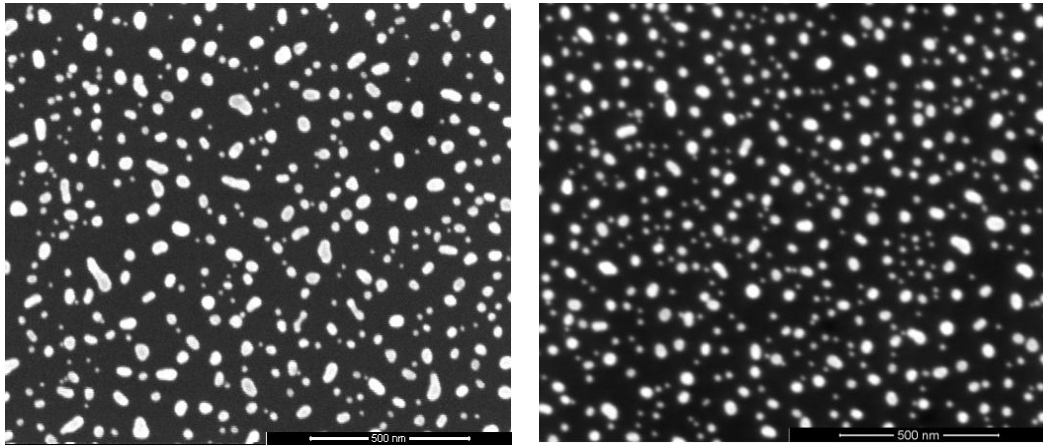


Fig. 21.3

Confronto tra nanoparticelle di oro sottoposte a cottura:

a sinistra: cottura per 30min a 200°C

a destra: cottura per 30min a 300°C

Nelle immagini in *Fig. 21.3* mostrano l'effetto di coagulazione degli aggregati di particelle in particelle con dimensioni superiori al diametro iniziale a causa dalla spinta termodinamica delle NP stesse alla diminuzione dell'energia libera superficiale.

I risultati ottenuti da questa prova possono portare ad ipotizzare che durante il trattamento termico finale dei campioni per cristallizzazione degli strati sol-gel, gli aggregati di NP disposte in monostrati tra gli ossidi possono aver subito coalescenza in modo analogo a quanto osservato nella *Fig. 21.3* le proprietà di sensibilità ai gas dei dispositivi.

La morfologia porosa con superficie irregolare con alto grado di microrugosità è tipica degli ossidi ZnO e NiO depositati sui campioni. In particolare, per quest'ultimo ossido vengono riportate le immagini nella *Fig. 22.3*:

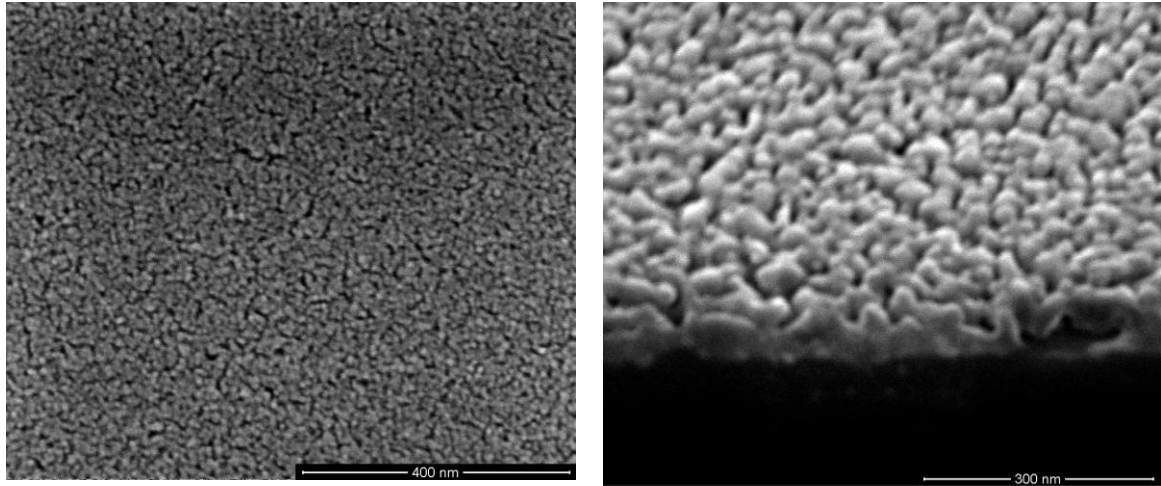


Fig. 22.3

a sinistra: superficie del film sol-gel cristallizzati di NiO

a destra: superficie del film sol-gel NiO con monostrato di NP di oro

Per un utile confronto della porosità superficiale dei film di ossidi, vengono riportate le immagini relative alle superfici degli ossidi di ZnO e TiO₂:

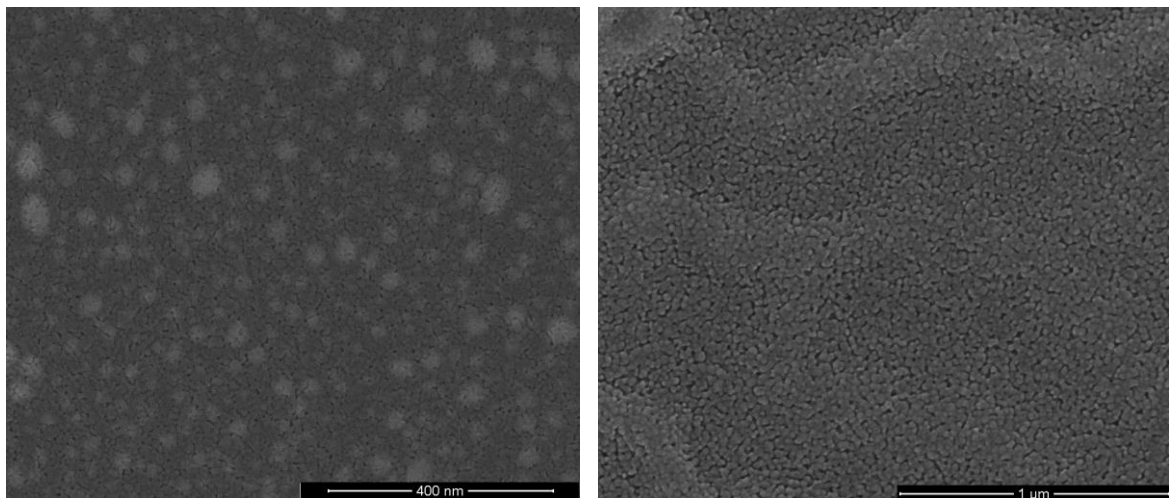


Fig. 23.3

A sinistra: superficie dell'ossido TiO₂

A destra: superficie dell'ossido ZnO

Gli strati di ossidi mostrano differenti gradi di porosità in grado di influenzare la permeabilità dei gas attraverso lo strato. Nelle immagini agli stessi ingrandimenti, l'ossido TiO₂ nella Fig. 23.3 (a sinistra) risulta essere molto più compatto e con rugosità superficiale inferiore rispetto all'ossido di NiO in Fig. 22.3. L'ossido ZnO risulta essere decisamente più poroso e con alti gradi di rugosità superficiale a ingrandimenti inferiori (Fig. 23.3 a destra) e queste

caratteristiche hanno contribuito alla scelta di questo ossido come secondo strato per il multistrato.

Ulteriori informazioni sulle NP di oro depositate all'interno dei nanocompositi e sulle strutture multistrato possono vedersi nelle immagini di sezione riportate di seguito:

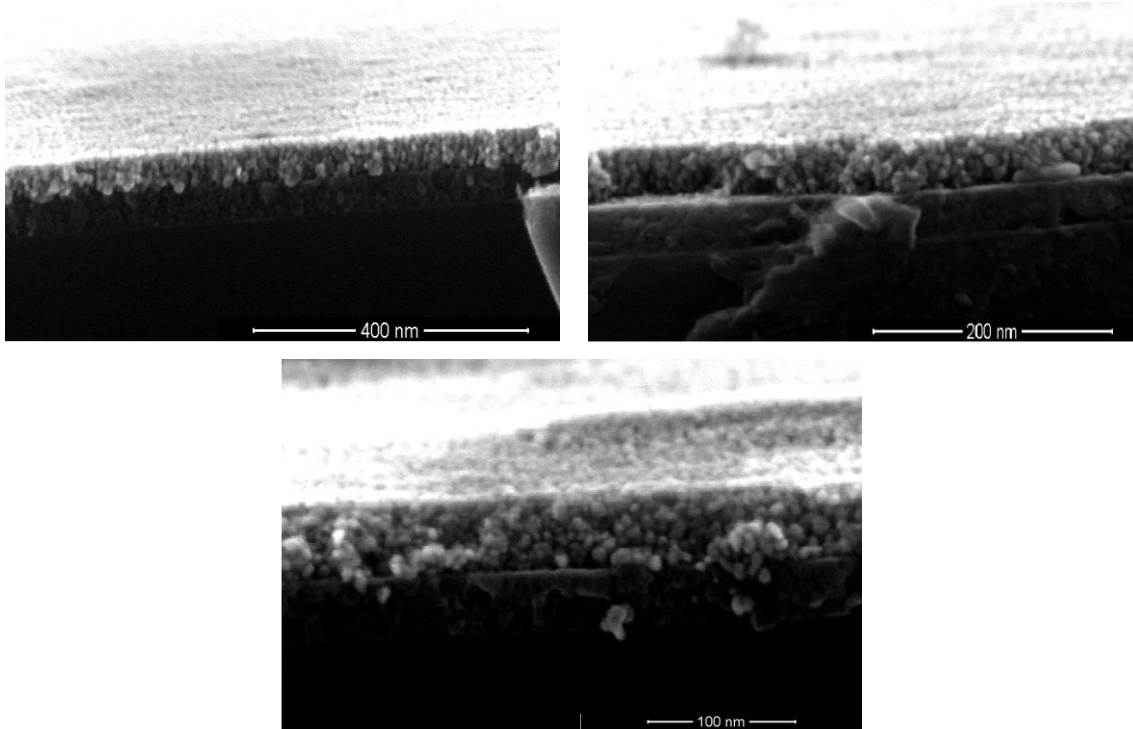


Fig. 24.3

Campione TiO₂-Au(H)-NiO

Nelle immagini in *Fig. 24.3* sono ben visibili a diversi ingrandimenti i due strati sovrapposti di ossidi, nello strato inferiore è visibile il film di TiO₂ di spessore circa 50nm mentre di analogo spessore, sopra di esso è osservabile lo strato di NiO. Quest'ultimo si presenta di aspetto granuloso con elevata porosità interna e superficiale dovuta all'elevato tasso di nucleazione durante le reazioni sol-gel. Al di sotto dello strato di NiO, lo strato di TiO₂ si presenta denso e compatto. Le immagini forniscono ulteriore prova a sostegno delle ipotesi ricavate dalle misure RBS, mostrando la differente struttura degli ossidi ma la presenza di NP di oro non è visibile.

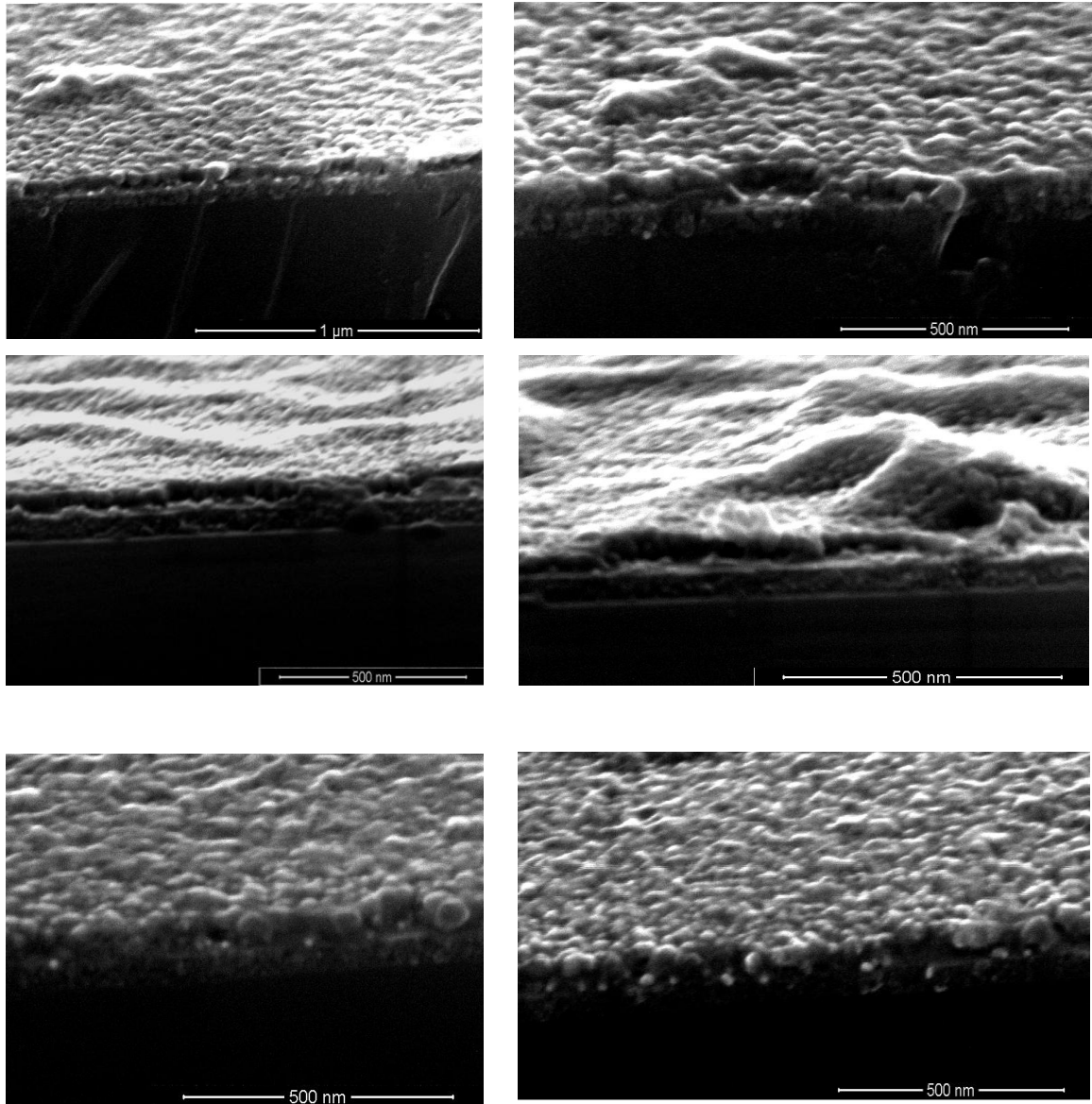


Fig. 25.3

*in alto: Campione $\text{TiO}_2\text{-Au(L)-ZnO}$
 in mezzo: Campione $\text{TiO}_2\text{-Au(M)-ZnO}$
 in basso: Campione $\text{TiO}_2\text{-Au(H)-ZnO}$*

Tramite il contrasto di composizione resa possibile dalle immagini SEM, le NP di oro sono chiaramente osservabili all'interno dei film in Fig. 25.3, con struttura $\text{TiO}_2\text{-Au(L)-ZnO}$ (in alto), $\text{TiO}_2\text{-Au(M)-ZnO}$ (in mezzo) e $\text{TiO}_2\text{-Au(H)-ZnO}$ (in basso). In tutte le immagini delle sezioni dei campioni sono osservabili in superficie gli strati di ZnO con alti gradi di irregolarità e grani grossolani con dimensioni maggiori di quello dell'ossido NiO. Sottostante al film di ZnO, lo strato di TiO_2 è più denso, compatto e presenta una superficie regolare con rugosità limitata. In queste immagini è possibile osservare la presenza di NP di oro all'interfaccia tra i due ossidi. Nelle immagini di destra in particolare è visibile un tratto in cui

lo strato soprastante è asportato e sopra allo strato di TiO_2 sono ancorate le NP. NP di oro depositate con alta concentrazione sono distinguibili anche nelle immagini del campione $\text{TiO}_2\text{-Au(H)-ZnO}$ (in basso alla *Fig. 25.3*).

La misura delle NP di oro con un software di analisi di immagini ha rivelato il diametro medio delle NP è circa 12nm. L'indagine delle dimensioni della NP di oro all'interno di questo campione fornisce una conferma certa che all'interno dei nanocompositi mantengono le loro dimensioni iniziali, la loro distribuzione dimensionale e la loro forma a seguito di un prolungato trattamento termico a 500°C . Diversamente, nell'immagine in *Fig. 26.3* gli aggregati di NP di oro sulle superfici dei substrati senza essere ricoperte da strati di ossidi hanno subito coalescenza con variazione delle proprietà ottiche delle stesse.

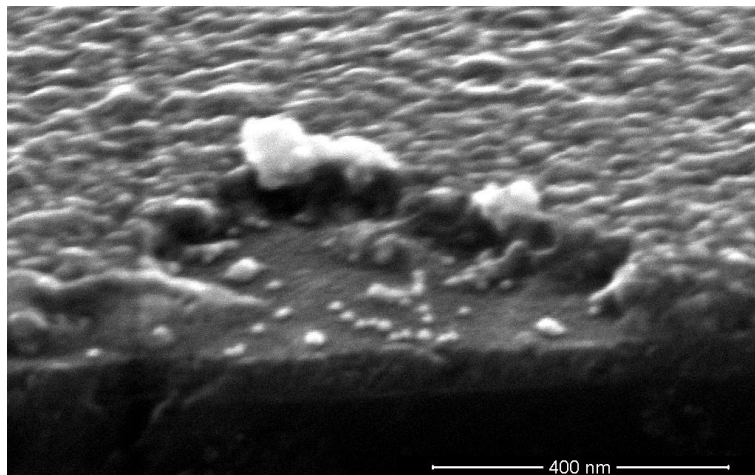


Fig. 26.3

Dettaglio delle NP di oro depositate nel campione $\text{TiO}_2\text{-Au(L)-ZnO}$

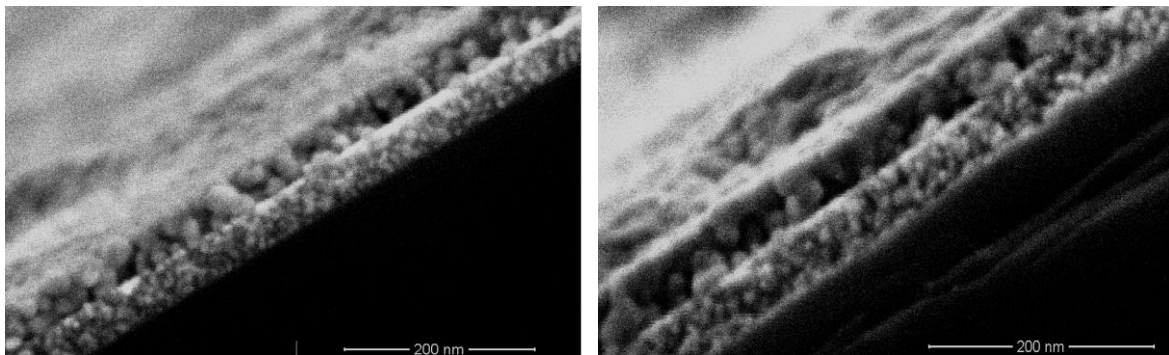


Fig. 27.3

Campione NiO-Au(M)-ZnO

Un confronto morfologico tra gli strati di ossidi ZnO e NiO è osservabile nelle immagini SEM riportate nelle *Fig. 27.3*. Gli strati di ZnO hanno una struttura interna costituita da grani di dimensioni maggiori rispetto a quelle di NiO; le immagini mostrano inoltre lo spessore quasi identico dei film di ossidi depositati, evidenziando la notevole riproducibilità del processo di deposizione. Nell'immagine di sinistra i corpi sferici di colore chiaro situati all'interfaccia tra gli ossidi sono probabilmente NP di oro che sono state depositate a concentrazione intermedia.

Il nanocomposito NiO-Au-TiO₂ in *Fig. 28.3* presenta invece notevole regolarità di struttura interna, lo strato di NiO sottostante ha una granulometria grossolana mentre il film di TiO₂ che lo ricopre ha grani più piccoli e la superficie è particolarmente liscia con bassissima rugosità. Appena visibili, all'interfaccia tra gli ossidi i corpi bianchi presenti sono probabilmente correlabili alle NP di oro depositate:

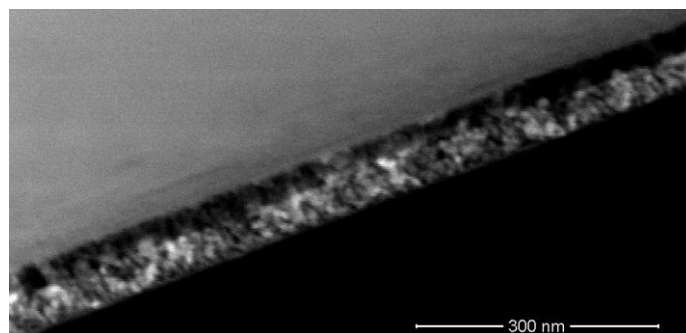
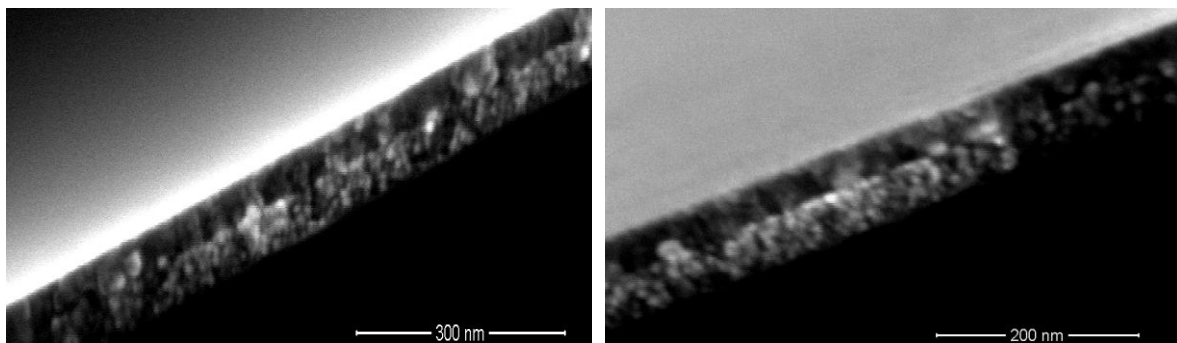


Fig.29.3

Campione NiO-Au(M)-TiO₂

Più in dettaglio, la sezione del campione NiO-Au(H)-TiO₂ mostrata in *Fig. 30.3*, rappresenta la struttura dei due ossidi ma rimane ugualmente difficile l'individuazione delle particelle in esso contenute:

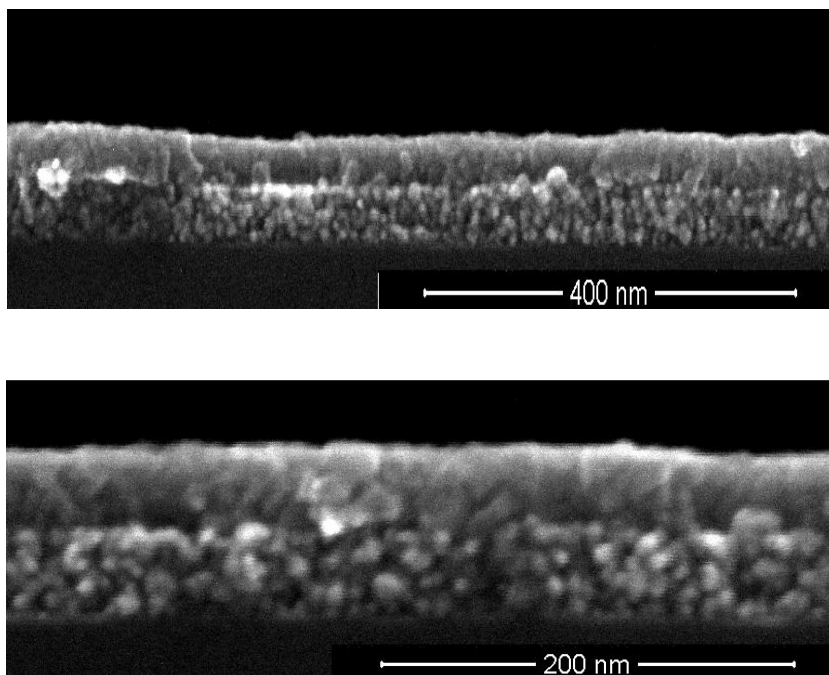


Fig. 30.3
Campione NiO-Au(H)-TiO₂

Nel capitolo successivo si verificheranno le caratteristiche dal punto di vista funzionale di tali campioni, valutando quantitativamente la sensibilità ai gas riducenti come CO e H₂ a temperatura di 300°C. Ulteriori indagini sulla sensibilità ai vapori organici verranno riportate nel capitolo successivo.

Bibliografia

- [1] J. Shi, Y. Zhu, X. Zhang, W. R. G. Baeyens, A. M. Garca-Campana, Trends in Analytical Chemistry, 23-5 (2004) 1-10
- [2] M. Ando, T. Kobayashi, M. Haruta, The Chemical Society Faraday Transactions, 90 (1994) 1011-1016
- [3] K. Eguchi, in: G. Sberveglieri (Ed.), Gas Sensors, Kluwer, Dordrecht, The Netherlands (1992) 307
- [4] M. Ando, T. Kobayashi, S. Iijima, M. Haruta, Journal of Materials Chemistry, 7 (1997), 1779-1783
- [5] Z. Zhan, D. Jiang, J. Xu, Materials Chemistry and Physics, 90 (2005) 250-254
- [6] K. Wada, M. Egashira, Sensors and Actuators B, 53, 1998, 147-154
- [7] T. Hyodo, Y. Baba, K. Wada, Y. Shimizu, M. Egashira, Sensors and Actuators B, 64, (2000) 175
- [8] N. Yamazoe, Y. Muta, T. Seiyama, Journal of Surface Science, 5, (1984), 241-247
- [9] T. Kobayashi, M. Haruta, H. Sano, B. Delmon, Proceedings of the 3rd International Meeting on Chemical Sensors, Cleveland (1990), 318-321

- [10] V. Kamat: Photophysical, Photochemical and Photocatalytic aspects of Metal Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) pag. 7729-7744
- [11] U. Kreibig, M. Vollmer, Optical Properties of Metal Clusters, Springer-Verlag, Berlin, 1996
- [12] B. Palpant, B. Prével, J. Lerm, M. Treilleux, and J. Vialle, Physical Review B, 57, 1998, 1963-1970
- [13] D. Buso, Lauren Palmer, Valentina Bello, G. Mattei, M. Post, Paul Mulvaney, A. Martucci, *Self assembled gold nanoparticles monolayers in sol-gel matrices: synthesis and gas sensing applications* (2008)
- [14] *RF magnetron sputtering: deposizione di film sottili di vetri al piombo*, Corrado Sighel, tesi di laurea (1992)
- [15] F. Toderas, M. Baia, L. Baia, S. Astilean, *Controlling gold nanoparticles assemblies for efficient surface-enhanced Raman scattering and localized surface plasmon resonance sensors*, Nanotechnology 18 (2007)

Capitolo 4

Caratterizzazione funzionale dei sensori di gas

4.1 Introduzione al *gas-sensing*

Materiali che presentano proprietà di assorbimento ottico misurabili e modificabili reversibilmente in presenza di certe specie gassose hanno considerevoli interessi applicativi potenziali come sensori optochimici. [1, 2]. I vantaggi di questi dispositivi sono la loro insensibilità al rumore elettromagnetico, resistenza alla fiamma e insensibilità ad ambienti con atmosfere infiammabili, la possibilità di utilizzo in remoto tramite trasferimento di informazioni tramite fibre ottiche. Kobayashi nell'elaborato [3] osservò per primo il comportamento dei film di NiO, Co₃O₄ e MnO₃ di modificazione reversibile dello spettro di assorbimento nelle lunghezze d'onda NIR-Vis indotte da CO a temperature tra 250 e 350°C. Il cambiamento dell'assorbanza dei campioni nel lavoro di Kobayashi erano associati al decremento in densità di vacanze positive sulla superficie dell'ossido durante la decomposizione catalitica del CO.

La caratterizzazione funzionale dei campioni in questo lavoro è stata svolta per dimostrare le migliorate proprietà ottiche dell'effetto di sensibilità ai gas che sono indotte dall'introduzione di NP di oro in monostrati inserite all'interfaccia tra due ossidi semiconduttori di *tipo n* e di *tipo p*. D. Buso, A. Martucci e altri [4] hanno dimostrato ampiamente l'efficacia dei sensori di gas disperdendo NP di oro in matrici di NiO. Questi sensori mostravano variazioni degli spettri di assorbimento reversibili quando esposti a CO in aria a 330°C. Inoltre NP di oro disperse in matrici SiO₂-NiO risultano essere particolarmente efficaci nella rilevazione del CO per il miglioramento della catalisi superficiale nei processi ossidativi del CO.

Nel presente capitolo, verranno descritte le prestazioni di sensibilità in accordo con tre principali caratteristiche tecniche che un materiale deve esibire per essere considerato un sensore attendibile ed efficace: sensibilità, selettività e stabilità.

Le proprietà ottiche di un sensore di gas vengono valutate per mezzo di apparati sperimentali che misurano le variazioni del comportamento ottico del sensore variando la pressione parziale del gas (p_i). Un esempio schematicizzato responso di un dispositivo sensibile alla presenza di determinate specie gassose è riportato in *Fig. 1.4*:

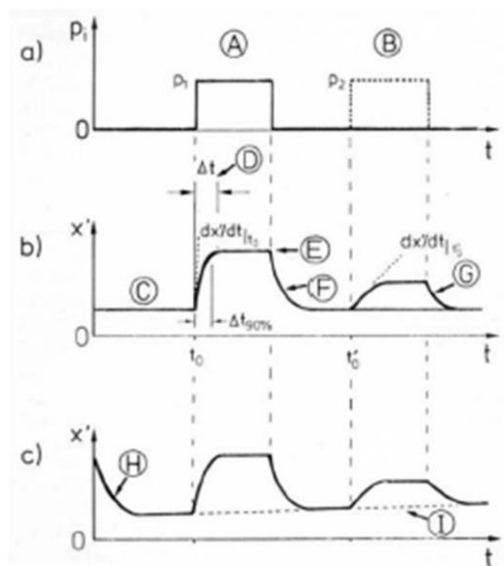


Fig. 1.4

Tipiche risposte di sensori di gas (b) e (c) in seguito ad aumento e diminuzione delle pressioni parziali p_1 e p_2 di due diversi gas 1 e 2 (a)

I segnali di risposta $x'(t)$ durante la sua esposizione a due gas differenti con pressioni parziali p_1 e p_2 rispettivamente stadio A e stadio B vengono schematicizzati in *Fig. 1.4*. La variazione delle pressioni parziali dei gas p_1 e p_2 provoca l'aumento dell'intensità del segnale dallo stato C che tende ad assestarsi a valori costanti dopo un breve transiente (stato D). L'aumento del segnale $(dx'/dt)_{t_0}$ in seguito all'esposizione al gas nell'istante t_0 genera una risposta nel tempo Δt che corrisponde al 90% del segnale di risposta (Δt_{90}); successivamente l'intensità del segnale x' si assesta a valori costanti durante l'esposizione al gas con pressione p_1 . Infine quando viene ripristinata l'atmosfera di riferimento, il segnale decresce di intensità fino al raggiungimento dei valori dello stadio C attraverso un transiente del segnale detto "recupero"(stadio F).

Nel caso di sensori non-specifici il dispositivo produce un segnale in presenza del gas a pressione parziale p_2 introdotto al tempo t_0' (stadio G). Tipicamente i sensori di gas reali frequentemente producono delle risposte che si discostano dall'idealità rappresentata in *Fig. 1.4* per la presenza di fenomeni secondari che avvengono durante funzionamenti prolungati oppure di adsorbimento irreversibile di specie gassose.

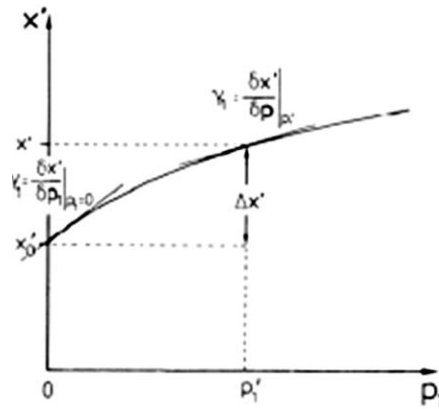


Fig. 2.4

Curva di calibrazione di un sensore di gas in seguito ad esposizione a differenti pressioni parziali p_1 di un gas "1".

Per ogni sensore di gas è definibile una *curva di calibrazione* per il responso ad un determinato gas presente ad una certa pressione parziale p_1 (Fig. 2.4) in cui x' è funzione della pressione parziale del gas stesso:

$$x' = f(p_1)$$

Considerando la sensibilità S_i del dispositivo espressa come rapporto tra l'intensità misurata x' all'esposizione al gas obiettivo e l'intensità misurata al gas di riferimento x_0' possiamo definire il rapporto:

$$S_i = \frac{x'}{x_0'}$$

La sensibilità parziale è data dalla pendenza della curva:

$$y_1 = \frac{\partial x'}{\partial p_1}$$

Nel paragrafo seguente una descrizione delle proprietà di sensibilità ai gas dei nanocompositi verranno espone in accordo con questi requisiti. Test più approfonditi sono stati svolti per i campioni Au(H)-TiO₂ e NiO-Au(H)-TiO₂ che si sono rivelati efficaci anche per la rilevazione di vapori organici.

4.2 Misure di sensibilità ai gas H₂ e CO

Le prove di sensibilità alle specie gassose hanno costituito il primo stadio del protocollo di caratterizzazione funzionale [5, 6, 7, 8]. Le prove sono state simulate in condizioni analoghe a quelle operative dei sensori e hanno lo scopo di definire l'entità delle modificazioni ottiche indotte dall'esposizione ai gas. Il sistema sperimentale è costituito da una camera di analisi in acciaio inossidabile portacampioni che viene posta all'interno dello spettrofotometro Jasco-V570. La camera di acciaio è provvista di un sistema di raffreddamento ad aria ed il passaggio del fascio luminoso dello spettrofotometro è garantito da due aperture circolari sigillate da due finestre di vetro di SiO₂ (trasparente per un ampio spettro di lunghezze d'onda) che hanno la funzione di mantenere l'ambiente interno completamente sigillato.

La camera portacampioni viene dettagliatamente descritta e schematizzata nelle immagini riportate in *Fig. 3.4*:

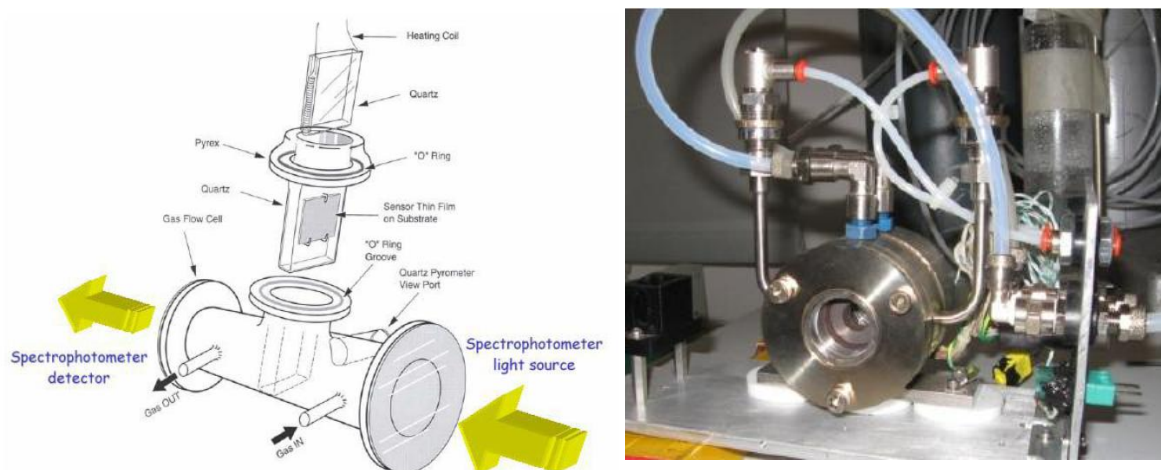


Fig. 3.4

a sinistra: schema dell'apparato di misura

a destra: foto della camera utilizzata per le misure di gas sensing

Il campione viene allocato al centro della camera per fissaggio con viti ad un supporto ad anello che provvede al riscaldamento tramite un sistema di resistenze. Un circuito di controllo automatico esterno è collegato all'anello al quale viene fissato il campione ed un sistema di termocoppie provvede alla regolazione per feedback, mantenendo il riscaldamento a T=300°C per tutte le misure; la camera è dotata di due fessure poste rispettivamente frontalmente e posteriormente al campione, tramite di esse avviene l'irradiazione della camera con i gas provenienti da una linea di alimentazione. I gas di alimentazione vengono introdotti

in flussi controllati tramite flussimetro analogico ed i gas esausti vengono convogliati al sistema di abbattimento allo scarico.

La misurazione della variazione di assorbanza ottica dei campioni prevede l'iniziale misura complessiva dello spettro del materiale in regime di temperatura (fissata a 300°C in flusso di aria secca) scegliendo la banda di lunghezze d'onda più opportuna da investigare. Nel caso particolare, per i campioni presi in esame tutte le misure verranno riportate per lunghezze d'onda tra 300 e 1500nm. Il campione è stato sottoposto a numerosi cicli di condizionamento variando la composizione dell'atmosfera all'interno della camera di analisi. Cicli alternati di aria-monossido di carbonio e aria-idrogeno sono stati effettuati di seguito e simultaneamente per ogni alternanza vengono raccolti gli spettri (in tutta la banda di lunghezze d'onda prese in esame). Per tutte le misurazioni i flussi di gas sono stati tenuti costantemente regolati a 0.4l/min. Con lo scopo di individuare la lunghezza d'onda corrispondente alla massima variazione tra gli spettri in atmosfera contenente il gas analita (CO e H₂) ed il gas di riferimento (aria), è stato utilizzato un software di analisi dati per definire OAC (*Optical Absorbance Change*):

$$OAC = \Delta A = A_{gas} - A_{ref}$$

Dove OAC è pari alla differenza tra l'assorbanza A_{gas} del campione immerso nel gas analita e l'assorbanza A_{ref} nel gas di riferimento (aria).

Analogamente è possibile definire ORC (*Optical Reflection Change*):

$$ORC = \Delta R = R_{gas} - R_{ref}$$

Dove ORC è pari alla differenza tra la riflessione del materiale R_{gas} del campione immerso nel gas analita e la riflessione R_{ref} nel gas di riferimento (aria oppure N₂).

La variazione dell'assorbanza ottica del materiale tra il gas analita e l'aria viene riportata in un grafico che esprime la variazione dello spettro in funzione della lunghezza d'onda.

Riportando nello stesso grafico le variazioni di assorbanza da CO-aria e H₂-aria è possibile focalizzare le misure su una singola lunghezza d'onda determinando la selettività del dispositivo per un certo gas. Si massimizza in questo modo il segnale ottico per la rilevazione di CO annullando il contributo del H₂ oppure viceversa. Scelta una lunghezza d'onda, lo spettrofotometro è in grado di fornire la variazione di assorbanza in funzione del tempo, variando dinamicamente l'atmosfera nella camera di analisi.

Campione TiO₂

La misurazione della sensibilità alla variazione dell'atmosfera del campione costituito da uno strato di ossido di TiO₂ ha mostrato una quasi-invariabilità alla presenza di specie gassose riducenti. Nel grafico riportato in *Fig. 2.4* viene riportata la variazione dell'assorbanza OAC in funzione della lunghezza d'onda:

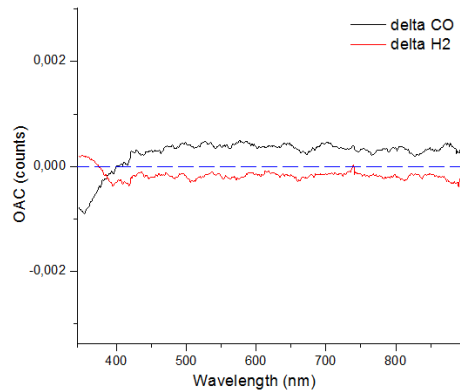


Fig. 4.4

A sinistra: Confronto tra i delta degli spettri tra aria-CO e aria-H₂ per il campione TiO₂;

Dal grafico si evince il comportamento dell'ossido TiO₂ che rimane pressoché insensibile ad atmosfere riducenti. I valori quasi-nulli di OAC evidenziano che i gas riducenti non provocano variazioni significative delle proprietà ottiche. È noto che film di TiO₂ (semiconduttore di *tipo p*) in atmosfera riducente subiscono la riduzione degli anioni ossigeno adsorbiti con riduzione sensibile della conduttanza elettrica.

Campione NiO

Lo strato di NiO reagisce in modi differenti nei confronti di CO e H₂. In presenza di atmosfera di H₂ l'ossido varia il comportamento ottico mentre in presenza di CO l'ossido è insensibile:

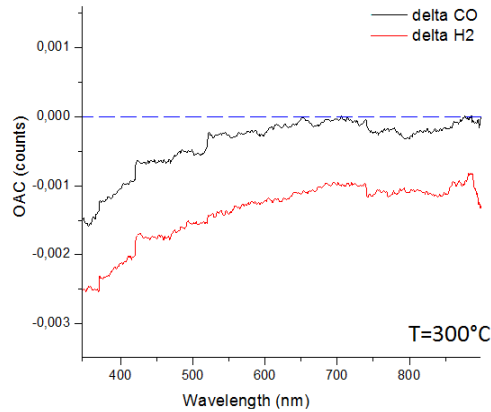


Fig. 3.4

Confronto tra i delta degli spettri tra aria-CO e aria-H₂ per il campione NiO

Fissando la lunghezza d'onda d'indagine a $\lambda=700\text{nm}$ (simile alla lunghezza d'onda di misura utilizzata per gli altri campioni) è stata condotta la misura dinamica variando ciclicamente l'atmosfera da aria a H₂ e poi lo stesso è stato fatto con CO. In Fig. 4.4 viene riportato il responso del campione:

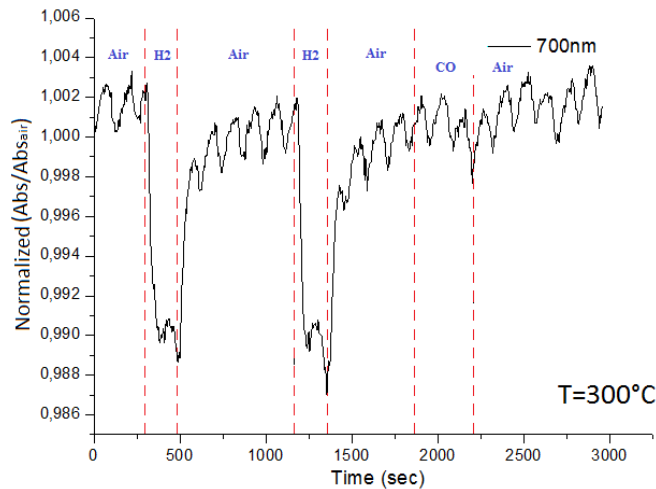


Fig. 4.4

**Misure dinamiche in funzione del tempo a $\lambda=700\text{nm}$
Campione NiO**

Lo strato di NiO mostra la variazione dell'intensità di assorbanza solo in presenza di H₂ mentre il CO non induce modificazioni del comportamento ottico. Il NiO è un semiconduttore di *tipo p*, specie come H₂ (fortemente riducente rispetto al CO) sono in grado di ridurre l'ossigeno adsorbito sulla superficie aumentando la conducibilità elettrica dell'ossido simultanea alla variazione delle proprietà ottiche.

Campione Au(M)

L'indagine sul monostrato di NP di oro depositate con concentrazione media, ha mostrato un'apparente sensibilità alla presenza di specie riducente come H₂ mentre per la specie riducente CO le NP di oro non manifestano cambiamenti di spettro ottico:

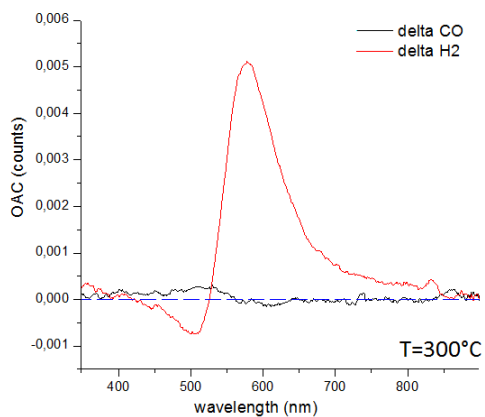


Fig. 5.4

Confronto tra i delta degli spettri tra aria-CO e aria-H₂ per il campione Au(M)

L'osservazione del picco di massima differenza tra gli spettri in aria e H₂ ha suggerito di effettuare la misura nella lunghezza d'onda a $\lambda=577\text{nm}$. La misura dell'intensità ha mostrato l'effettiva variazione dell'assorbanza del campione esposto a H₂:

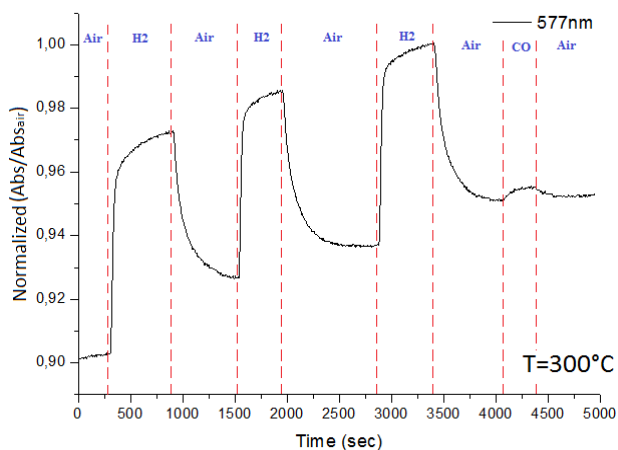


Fig. 6.4

*Misure dinamiche in funzione del tempo a $\lambda=577\text{nm}$
Campione Au(M)*

E' dimostrato in molti lavori di ricerca, le NP di oro non manifestano comportamenti di sensibilità e questo risulta essere apparentemente in contrasto con quanto ottenuto in queste

misure. È infatti noto che aggregati di NP di oro a partire da 150°C di trattamento termico tendono a fondere in particelle con dimensioni maggiori. Per questo motivo è possibile che le NP di oro durante la misura a 300°C abbiano subito alterazione rispetto alle condizioni iniziali delle dimensioni e distribuzioni dimensionali. Esposte a specie fortemente riducenti come H₂, NP di oro isolate possono essere state ridotte superficialmente nelle molecole cappanti di MUA, variando il comportamento di assorbanza ottica. Le molecole di CO invece non sono in grado di promuovere queste reazioni superficiali. Tuttavia le misure effettuate mostrano un certo grado di risposta del campione ma è possibile che in pochi cicli di misura il segnale si possa estinguere completamente per la completa riduzione delle molecole cappanti delle particelle.

Un utile confronto del comportamento dei monostrati di NiO, di TiO₂ e di NP di oro è posto nella Fig. 7.4.

Dall'analisi dei grafici confrontati è possibile stabilire che tutti i film di ossidi e le NP di oro sono insensibili alla presenza della specie riducente CO. Gli spettri OAC messi a confronto evidenziano infatti una varianza dei comportamenti ottici intorno allo zero. All'esposizione alla specie H₂ che si comporta da riducente forte, l'ossido TiO₂ non varia il comportamento ottico che rimane identico a quello in aria mentre l'ossido NiO mostra una bassa sensibilità. Le NP di oro invece a causa dell'instaurazione di fenomeni di coalescenza ad alta temperatura non variano il plasmone per contatto con agenti riducenti e pertanto non sono sensibili ai gas.

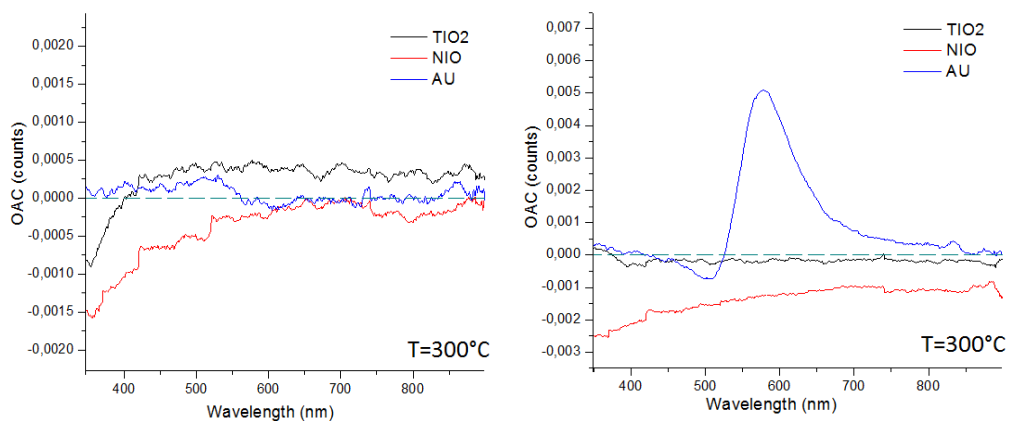


Fig. 7.4

a sinistra: Confronto tra le variazioni di assorbanza CO-aria dei monostrati TiO₂, NiO, Au(M)

a destra: Confronto tra le variazioni di assorbanza H₂-aria dei monostrati TiO₂, NiO, Au(M)

Campione Au(M)-NiO

Il comportamento all'esposizione dei gas riducenti del campione costituito da un monostrato di NP di oro con sovrapposto un monostrato di ossido NiO è rappresentato nel grafico in Fig. 8.4:

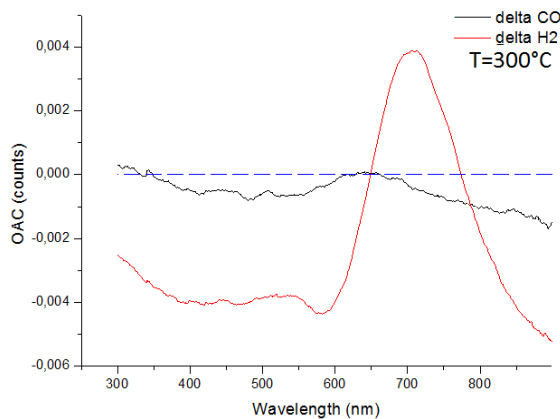


Fig. 8.4

Confronto tra i delta degli spettri aria-CO e aria-H₂ per il campione Au(M)-NiO

La risposta OAC del campione sottolinea due comportamenti differenti del campione preso in esame. Osserviamo infatti un responso circa nullo nei confronti di CO mentre un segnale di maggiore intensità con un picco di massimo a circa $\lambda=720\text{nm}$. Misure dinamiche sono state ottenute per $\lambda = 582\text{nm}$ e $\lambda=685\text{nm}$ in prossimità del picco di massima variazione per H₂ (annullando completamente il contributo del CO).

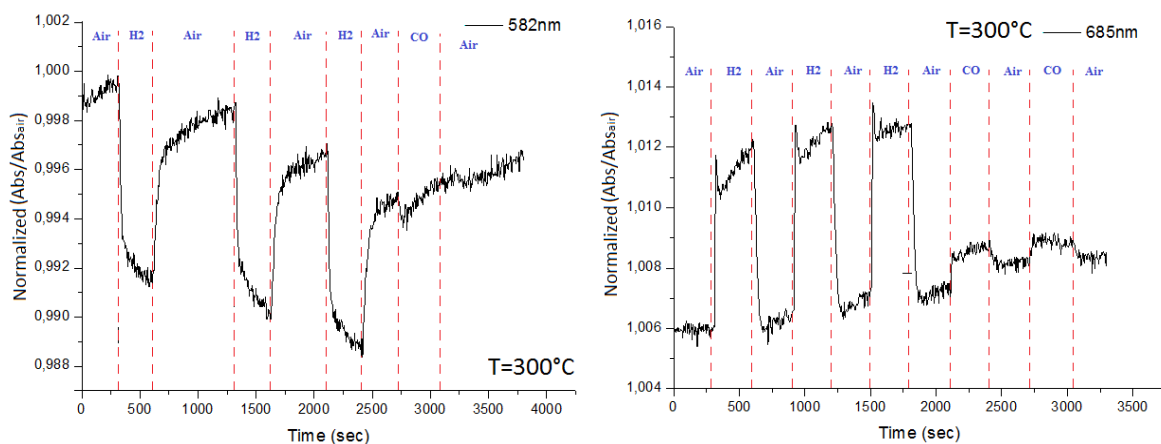


Fig. 9.4

Misure dinamiche in funzione del tempo a $\lambda=582\text{nm}$ e $\lambda=685\text{nm}$
Campione Au(M)-NiO

Il responso riportato in *Fig. 9.4* mostra come il campione in cui le NP disposte in monostrato accoppiate con l'ossido NiO, mostri una variazione reversibile dell'assorbanza in presenza di gas riducenti. L'OAC mette in evidenza la quasi-nulla sensibilità del nanocomposito nei confronti di CO mentre per l'H₂ possiamo osservare un picco di massimo a $\lambda=685\text{nm}$ e $\lambda=582\text{nm}$. Possiamo osservare inoltre che per λ compresi tra 400 e 582nm i valori di OAC si assestano a valori quasi-costanti per il contributo ottico dell'ossido NiO (le cui misure in *Fig. 4.4* hanno rivelato una mediocre sensibilità al H₂). Per $\lambda>582\text{nm}$ è osservabile in modo chiaro il contributo dei plasmoni delle NP di oro. Per i medesimi fenomeni evidenziati negli studi di D. Buso [24] le NP di oro accoppiate ad una matrice di NiO subiscono alterazioni ottiche misurabili del plasmon a causa del cambiamento delle proprietà di conducibilità elettrica dell'ossido conseguente all'ossidazione catalitica superficiale degli anioni ossigeno adsorbiti. Le misure dinamiche a $\lambda=582\text{nm}$ evidenziano dunque un aumento dell'assorbanza ottica in presenza di H₂ ma i tempi risposta sono molto lunghi e non valutabili. Nella lunghezza d'onda $\lambda=685\text{nm}$ il campione mostra tempi di risposta molto rapidi (intorno ai 30sec) e tempi di recupero intorno agli 80-90sec. L'andamento progressivo della crescita dell'intensità del segnale è probabilmente correlata all'instaurarsi di fenomeni secondari di adsorbimento correlabili all'elevata porosità dell'ossido di NiO. A questa lunghezza d'onda è stato testato anche il CO che ha portato a modeste variazioni delle proprietà ottiche del materiale.

Campione Au(M)-TiO₂

L'analisi del campione costituito da NP di oro rivestite con ossido TiO₂ ha mostrato le variazioni dell'assorbanza ottica riportate in *Fig. 10.4*:

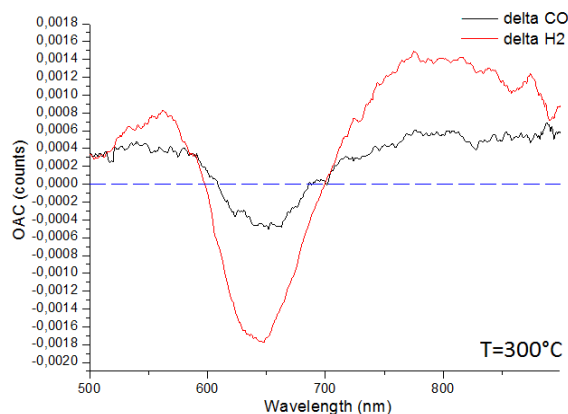


Fig. 10.4

Confronto tra i delta degli spettri aria-CO e aria-H₂ per il campione Au(M)-TiO₂

La misura dinamica della risposta del campione è stata effettuata a $\lambda=646\text{nm}$, in corrispondenza del picco di massima variazione sia per H_2 che per CO . In Fig. 11.4:

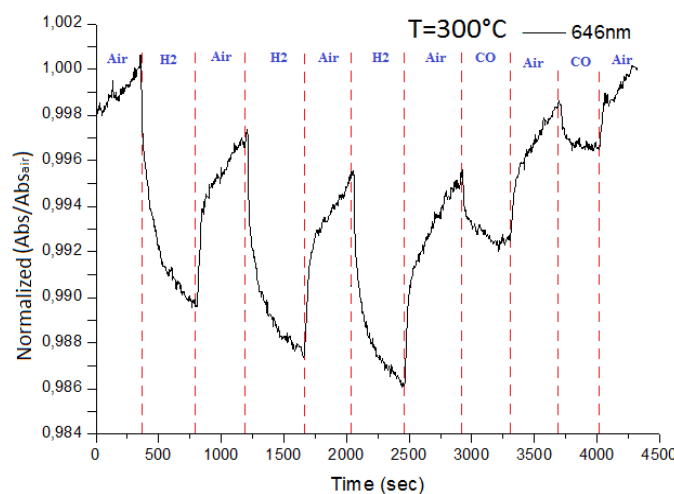


Fig. 11.4

Misura dinamica in funzione del tempo a $\lambda=646\text{nm}$

Campione Au(M)-TiO_2

Dalla misura in Fig. 10.4 possiamo notare la presenza di un picco di variazione negativa alla lunghezza d'onda di $\lambda=646\text{nm}$, un picco di variazione positiva per $\lambda=800\text{nm}$ circa. Per entrambe le lunghezze d'onda il campione manifesta variazione OAC maggiore con H_2 , minore con CO . Fissandola misura nell'intorno delle lunghezze d'onda dei precedenti campioni ($\lambda=646\text{nm}$), in Fig. 11.4 il campione è maggiormente sensibile rispetto al campione precedente Au(M)-NiO , mostrando variazione dell'ordine del decimale di intensità normalizzata. La matrice di TiO_2 (semiconduttore di tipo *n*) in presenza di agenti riducenti catalizza superficialmente reazioni di riduzione degli anioni ossigeno adsorbiti, aumentando la conducibilità elettrica senza variare significativamente le proprietà ottiche. Queste variazioni di cariche elettriche influiscono sulla banda plasmonica delle NP di oro spostando l'assorbanza ottica a lunghezze d'onda differenti producendo un segnale rilevabile.

La specie CO è un riducente con minore forza del H_2 ma allo stesso modo è in grado di indurre significative modificazioni del comportamento elettrico che modificano i plasmoni delle NP di oro. Infine, gli spettri ottenuti mostrano che i tempi di risposta ed i tempi di recupero del nanocomposito sono piuttosto lunghi, non viene raggiunto un valore di regime costante. È probabile che il prolungamento dei tempi sia dovuto a reazioni superficiali secondarie che provocano anche lo spostamento delle intensità a valori sempre più negativi.

Campione TiO_2 -Au(M)-NiO

Le misure di OAC del campione TiO_2 -Au(M)-NiO vengono riportate nella Fig. 12.4:

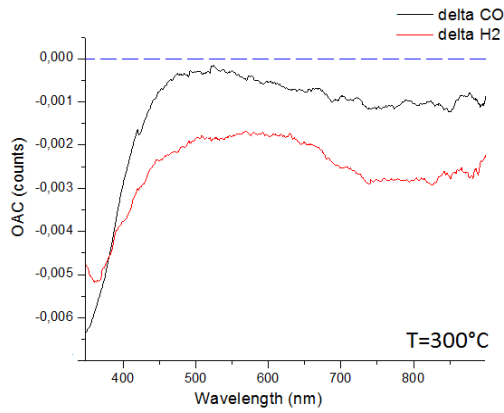


Fig. 12.4

*Confronto tra i delta degli spettri aria-CO e aria- H_2
per il campione TiO_2 -Au(M)-NiO*

La risposta dinamica del campione è stata ricavata impostando come lunghezza d'onda di indagine a $\lambda=580nm$ per ottenere un segnale significativo per entrambi i gas. In Fig. 13.4 viene riportata tale misura:

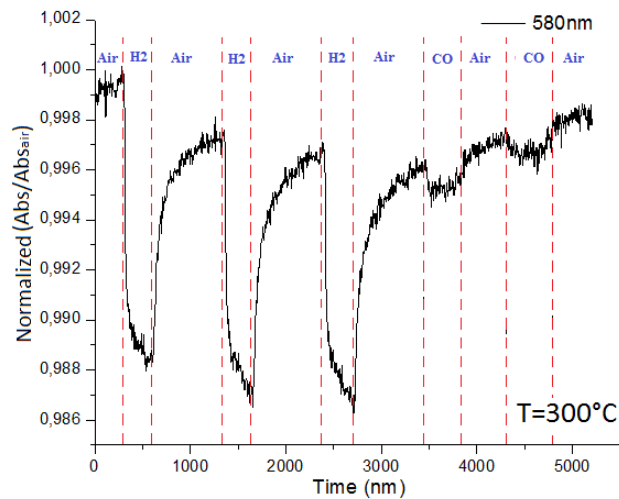


Fig. 13.4

*Misure dinamiche in funzione del tempo a $\lambda=580nm$
Campione TiO_2 -Au(M)-NiO*

Il comportamento in *Fig. 12.4* del nanocomposito multistrato mostra un massimo di variazione dell'OAC a 800nm, tuttavia la misurazione è stata effettuata a lunghezze d'onda inferiori (580nm). Possiamo ugualmente osservare che il campione in presenza di H₂ genera picchi di intensità elevata dell'ordine del decimale ma in tempi prolungati. Possiamo ipotizzare che la superficie del materiale a contatto con agenti riducenti (ossido NiO) diminuisce la conducibilità elettrica variando la banda plasmonica delle NP di oro manifestando un comportamento simile al campione Au(M)-NiO. Possiamo tuttavia osservare che l'esposizione al gas riducente CO genera un segnale rilevabile derivante dal contributo dell'accoppiamento NP di oro e TiO₂, in modo analogo al campione Au(M)-TiO₂. Il segnale rimane troppo basso per determinare una selettività nei confronti di questa specie riducente.

Campione NiO-Au(M)-TiO₂

Il grafico in *Fig. 14.4* corrispondente al campione sopra riportato, evidenzia un comportamento differente dal campione precedente con gli strati degli ossidi invertiti:

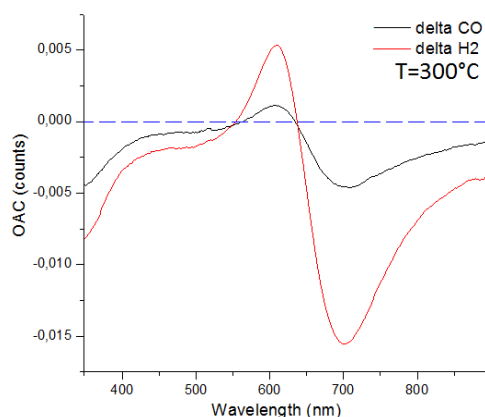


Fig. 14.4

Confronto tra i delta degli spettri aria-CO e aria-H₂ per il campione NiO-Au(M)-TiO₂

Le misure dinamiche sono state effettuate alla lunghezza d'onda di 609nm e sono riportate in *Fig. 15.4*:

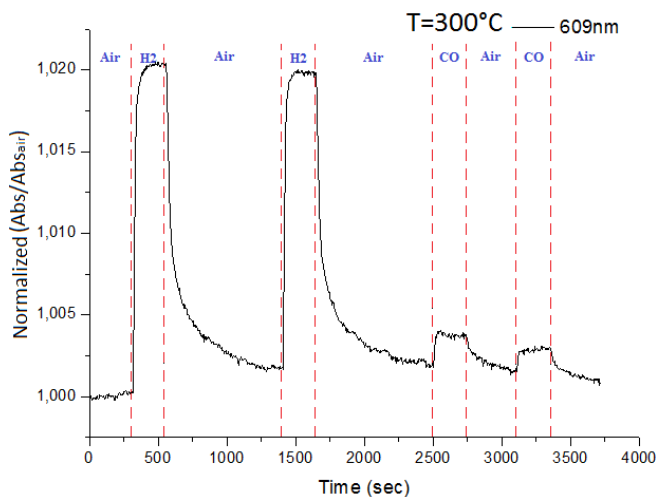


Fig. 15.4

Misure dinamiche in funzione del tempo a $\lambda=609\text{nm}$

Campione NiO-Au(M)-TiO₂

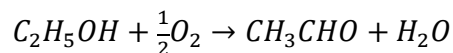
A differenza del campione precedente (strutturato in sequenza inversa: TiO₂-Au-NiO), questo campione presenta due picchi ben distinti nel grafico riportato in Fig. 14.4. Fissando la misura nella lunghezza d'onda del primo picco, abbiamo ottenuto lo spettro in Fig. 15.4 in cui sono visibili e ben definiti i picchi di intensità degli spettri ad ogni variazione di atmosfera. In particolare, durante l'esposizione all'agente riducente H₂ vengono prodotti dei picchi con variazione di intensità dell'ordine del decimale generati da fenomeni analoghi a Au(M)-TiO₂. Viene evidenziato in questo campione la sensibilità al CO che si ipotizza essere derivata dall'interazione tra NiO che varia la conducibilità elettrica.

Di notevole interesse tecnologico sono le risposte di questo campione che sono molto rapide rispetto agli altri e quasi completamente reversibili: in atmosfera di H₂ la risposta del sensore è circa 100sec mentre il tempo di recupero è rispettivamente 700sec per il primo stadio e 550sec per il secondo stadio. Per il gas riducente CO il nanocomposito risponde all'esposizione in entrambi gli stadi in 40sec e recupera in 300sec.

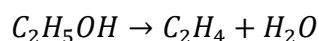
4.3 Misure di sensibilità all'etanolo

Le prove di sensibilità alle specie organiche sono state oggetto della seconda fase di caratterizzazione funzionale. Le proprietà di sensibilità ai vapori organici associate alla modifica delle proprietà elettriche superficiali dei campioni avvengono in maniera simile alle interazioni descritte per i gas inorganici. Per i semiconduttori di tipo *n* (come ZnO, TiO₂) l'ossigeno adsorbito sulla superficie con cessione degli elettroni alla banda di conduzione

sulla superficie del semiconduttore provocando un aumento della conducibilità. Per i semiconduttori di *tipo p* (NiO) provoca invece un decremento della conducibilità superficiale. In generale, la reazione tra ossigeno adsorbito e l'etanolo può essere così descritta:



Oppure:



La prima reazione è un processo di ossidazione che avviene per deidrogenazione dell'etanolo a CH₃CHO mentre nella seconda reazione il processo è una deidratazione a C₂H₄.

La variazione dei comportamenti ottici dei campioni in regime di flusso di vapori di gas organici è stato valutato tramite un apparato sperimentale simile a quello utilizzato per la caratterizzazione con gas inorganici. Alcune differenze sono tuttavia presenti con lo scopo di impedire la condensazione di vapori organici all'interno della camera di misura o sui sistemi di misura. L'apparecchiatura schematizzata in *Fig. 16.4* è costituita da una camera di analisi (ricavata da un cilindro in acciaio inossidabile) in cui viene alloggiato orizzontalmente il campione e bloccato sul portacampioni tramite delle clip metalliche, disposto in configurazione tangenziale al flusso dei vapori.

La camera è provvista di un sistema di riscaldamento posto al di sotto del portacampioni che provvede al riscaldamento della parte inferiore della camera e del campione. La camera di analisi è inoltre dotata di un ugello di ingresso dei gas e di un foro per lo scarico; il coperchio circolare che la chiude tramite bulloni (assicurato a tenuta da guarnizione o-ring) è provvisto di un foro per la sporgenza di una fibra ottica coassiale. Tale fibra è collegata per un capo direttamente alla sorgente luminosa (lampada xeno-deuterio) e l'altro allo spettrofotometro Oceanoptics USB2000.

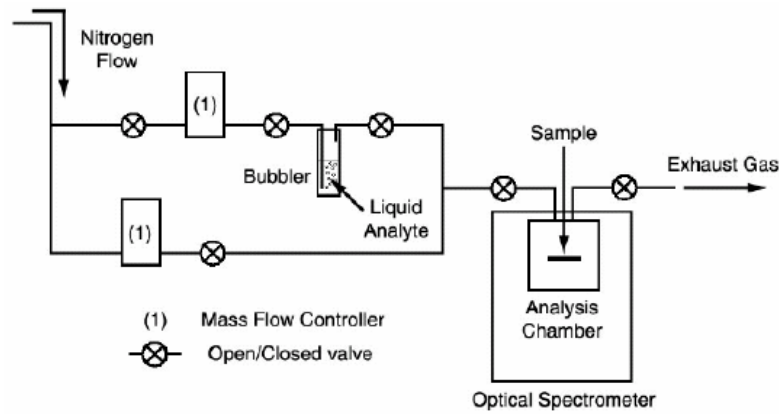


Fig. 16.4

Schema dell'apparato sperimentale utilizzato per le misure VOC

A monte della camera, il sistema di alimentazione è formato da un duplice ingresso: il primo è collegato ad una bombola di azoto mentre il secondo ingresso è collegato ad un gorgogliatore collegato a sua volta direttamente con la bombola di N_2 . Tutti i flussi vengono aperti/chiusi tramite valvole manuali e regolati da flussimetri di massa. I gas che hanno reagito con la superficie del campione vanno poi allo scarico dove si trova un ulteriore flussimetro di massa che misura i flussi di uscita. All'interno della camera di la regolazione termica è controllato da termocoppie le cui estremità vengono direttamente fissate tramite pasta di argento sulla superficie del campione. La temperatura della superficie del campione viene regolata con un trasformatore elettrico che permette la regolazione di tensione/corrente per il riscaldamento della resistenze poste inferiormente al portacampioni.

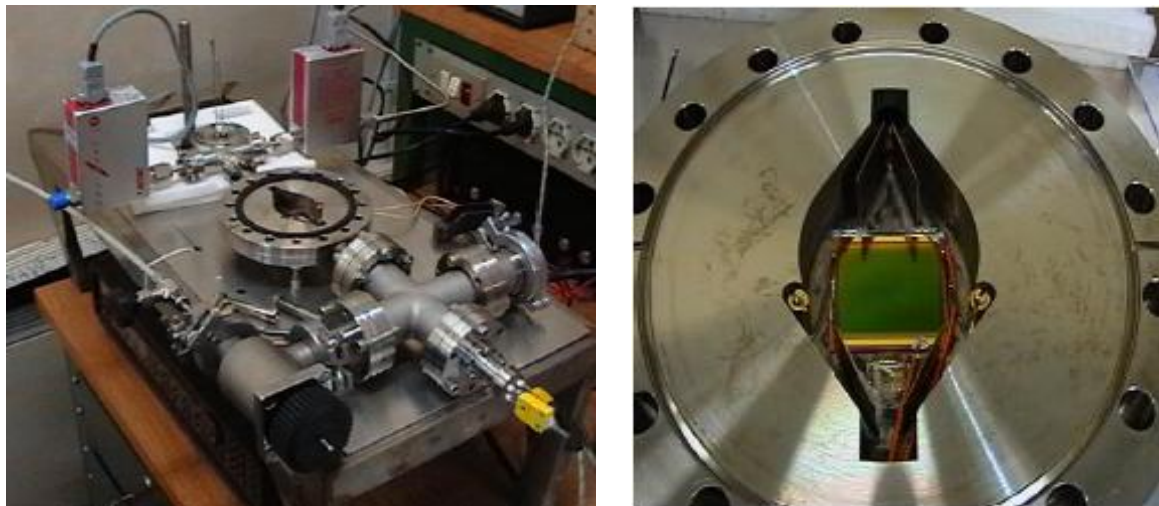


Fig. 17.4

a sinistra: setup sperimentale per misure VOC

a destra: camera di analisi con campione e termocoppie di controllo

Tutte le prove svolte sono state condotte utilizzando etanolo come gas-bersaglio introdotto in condizioni di vapor saturo all'interno della camera di analisi con flusso di 500sccm. La temperatura della camera è stata impostata a 150°C e prima di ogni misura è stato effettuato il lavaggio della camera tramite flusso di 1000sccm. Dopo un primo ciclo di condizionamento del campione (su substrato di vetro di SiO₂), sono stati raccolti gli spettri durante il flusso di etanolo e di N₂ (gas di riferimento) e con le stesse modalità sono stati trovati i grafici ORC. Le misure di sensibilità all'etanolo sono state condotte misurando la riflessione (alla lunghezza d'onda fissata) e conducendo le misure in funzione del tempo.

Le misurazioni effettuate sui campioni hanno mostrato comportamenti differenti, strettamente correlati alla struttura del nanocomposito in relazione alla disposizione e dal tipo di ossidi depositati.

Prendendo come riferimento il campione costituito da un solo monostrato di NP di oro, le misure non hanno evidenziato alcun responso, la differenza tra lo spettro misurato in etanolo introdotto in vapor saturo e lo spettro misurato in atmosfera di N₂ era nulla. Le NP di oro anche in alta concentrazione sono insensibili ai cambiamenti ambientali indotti dall'etanolo. Comportamento simile è stato riscontrato anche nei campioni di TiO₂ o di NiO, in cui le proprietà optoelettriche superficiali sono rimaste inalterate poiché l'etanolo non ha indotto variazioni di cariche o di decomposizione catalitica.

Per questioni pratiche le misure sono state effettuate solamente sui campioni con medie/alte concentrazioni di NP di oro, i test eseguiti sui nanocompositi multistrato TiO₂-Au(H)-NiO, TiO₂-Au(M)-NiO e tutti i campioni con film di ossido ZnO non hanno mostrato alcuna variazione di comportamento, analogamente ai campioni precedenti. La realizzazione di ulteriori campioni (provenienti da un altro lavoro) costituiti da un monostrato di NP di oro rivestito da uno strato di ossidi sono stati utilizzati per ottenere spettri per un confronto qualitativo. I campioni Au(H)-NiO, Au(M)-NiO non hanno prodotto significativi risultati, solamente i campioni Au(H)-TiO₂ e NiO-Au(H)-TiO₂ si sono mostrati reattivi nei confronti dell'atmosfera contenente i vapori organici.

Verranno analizzati in dettaglio questi ultimi due nelle seguenti sezioni:

Au(H)-TiO₂

Per questo campione viene riportato il grafico del ORC (*Optical Reflection Change*). L'elevato rumore generato dalla configurazione in riflessione della misura ha reso difficoltosa

l'individuazione del picco di massima ORC, tramite un software di elaborazione dati si è riusciti ad ottenere il valore di massimo corrispondente a circa 30 conteggi a 594nm.

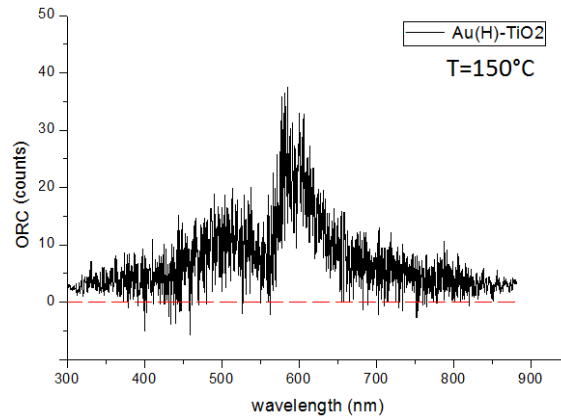


Fig. 18.4
Spettri relativi al OAC, in funzione della lunghezza d'onda per il campione Au(H)-TiO₂

Per $\lambda=594\text{nm}$ corrispondente alla massima variazione di segnale, si è misurata la riflessione del materiale in funzione del tempo modulando la composizione dell'atmosfera da N₂ a etanolo e viceversa. Viene riportato di seguito il responso del campione normalizzato all'unità:

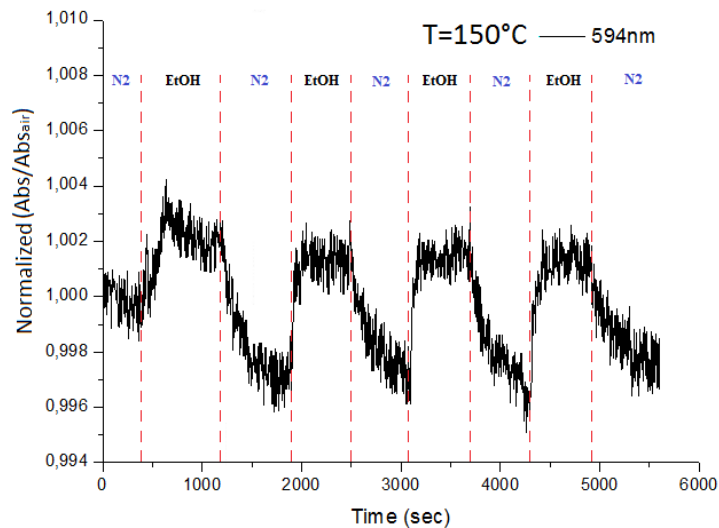


Fig. 19.4
*Misura dinamica in funzione del tempo a $\lambda=594\text{nm}$:
 Campione Au(H)-TiO₂ in atmosfera di etanolo*

Dalla misura in *Fig. 19.4* si è ottenuto il responso del campione alla variazione dell'atmosfera da N₂ ad etanolo. Dopo un primo stadio di condizionamento residuo, la risposta del campione all'esposizione di etanolo sembra essere rapida e regolare di intensità (numero di conteggi) anche se la bassa intensità della risposta e la presenza di un elevato rumore di fondo della misura ha reso difficoltosa l'analisi. Per spiegare la minore sensibilità all'etanolo rispetto all'esposizione dello stesso campione ai gas riducenti, si ipotizza che le reazioni che avvengono sulla superficie di TiO₂ siano ostacolate dalla minore diffusione delle molecole del vapore. Le molecole di etanolo notoriamente hanno maggiori rispetto alle specie riducenti ed in particolare rispetto alle molecole di H₂. È plausibile inoltre che la bassa porosità e compattezza dello strato di ossido mostrata nelle immagini al SEM nel capitolo precedente, ostacolano e rallentano ulteriormente le reazioni superficiali di riduzione degli anioni ossigeno adsorbiti sulla superficie e nei pori del film di TiO₂. Tale ipotesi potrebbe trovare conferma nell'analisi dei tempi di risposta del nanocomposito in cui si nota un allungamento dei tempi di risposta e . Nel secondo stadio di esposizione il tempo di risposta del campione è di circa 20sec che aumentano a 130sec per il terzo stadio e 180sec per il quarto. Il tempo di recupero del campione risulta essere quasi identico tra il secondo e terzo stadio risultando rispettivamente di 570sec e 600sec.

NiO-Au(H)-TiO₂

Con una procedura analoga a quella riportata per il campione precedente viene riportato il grafico del ORC per il campione NiO-Au(H)-TiO₂:

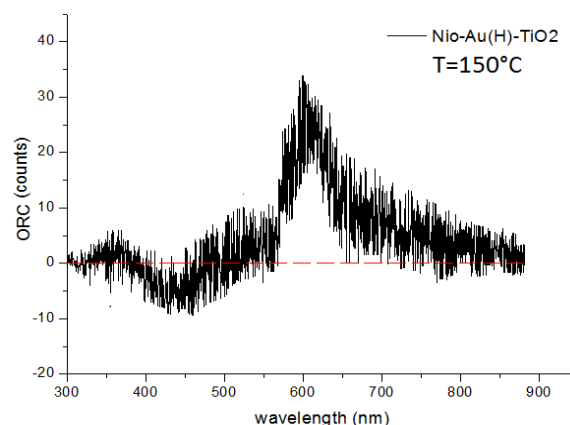


Fig. 20.4

Spettro ORC funzione della lunghezza d'onda per il campione NiO-Au(H)-TiO₂

Individuato il punto di massima variazione del segnale del campione, in corrispondenza di 30 conteggi si è condotta la misura dinamica alla lunghezza d'onda $\lambda=610\text{nm}$ variando ciclicamente l'atmosfera da N_2 a etanolo:

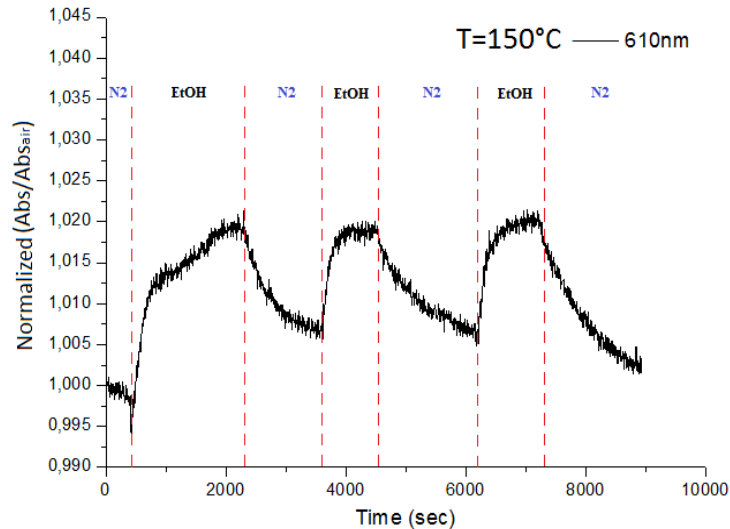


Fig. 21.4

*Misura dinamica in funzione del tempo per $\lambda=610\text{nm}$:
campione NiO-Au(H)-TiO_2 in atmosfera di etanolo*

Lo spettro ORC del campione mostra in maniera analoga alla misura precedente un picco di massimo ORC nella lunghezza d'onda intorno ai 600nm, analoga al campione precedente (picco di massimo a $\sim 594\text{nm}$). Le evidenze sperimentali mostrano come la risposta del campione sia fortemente dipendente dalla struttura del materiale. In particolare possiamo stabilire con certezza che la risposta di questo campione alle variazioni ambientali sia provocata dall'accoppiamento tra NP di oro e strato di ossido TiO_2 in accordo con le misure del campione precedente. Possiamo dunque ipotizzare che il responso ottico sia principalmente causato dalla presenza di NP di oro che modificano in maniera misurabile la banda plasmonica alla lunghezza d'onda intorno ai 600nm.

Considerazioni più approfondite possono ricavarsi dalla misura (riportata in *Fig. 21.4*). Si nota che il responso del primo stadio è dovuto a reazioni secondarie residue dalla fase di condizionamento precedente, risulta sensato considerare la misura negli istanti successivi a 3700sec. Il campione risponde alla presenza di etanolo in modo regolare con segnali di intensità di un ordine di grandezza superiore al campione precedente, il recupero del segnale del campione porta i valori di intensità quasi a quelli iniziali. Per spiegare il fenomeno, si può dedurre che le reazioni chimiche siano analoghe a quelle del campione precedente, in cui il la banda del plasmone delle NP di oro modifica il comportamento ottico a seguito

dell'alterazione delle proprietà elettriche di conducibilità superficiali dell'ossido TiO_2 indotte dall'etanolo. A supporto di queste ipotesi, i tempi di risposta del secondo e terzo stadio sono rispettivamente di 400 e 700sec mentre i tempi di recupero (a partire dal primo stadio fino al terzo stadio) sono in ordine 1300, 1600, 1800 secondi circa. L'allungamento dei tempi di risposta e dei tempi di recupero in modo regolare possono suggerire che le molecole di etanolo possono reagire con gli anioni superficiali in modo reversibile. Inoltre la morfologia compatta e poco rugosa della superficie dell'ossido, la temperatura di analisi sfavoriscono i processi di diffusione delle molecole di grandi dimensioni dell'analita provocando l'aumento dei tempi.

Ulteriori indagini in trasmissione possono verificare queste ipotesi poiché la configurazione sperimentale (in riflessione) non ottimale, non è in grado di produrre misurazioni dettagliate generando alto rumore di fondo.

Bibliografia

- [1] T. Kobayashi, M. Ando, M. Haruta, B. Delmon: Optical Detection of CO in air through catalytic chromism of metal-oxide thin films, *Proc. 3rd Int. Meet. Chemical Sensors*, Cleveland, OH (1990), pagg. 318-321
- [2] I. Hotovy, J. Huran, P. Siciliano, S. Capone, L. Spiess, V. Rehacek: The influences of preparation parameters on NiO thin films properties for gas sensing application, *Sensors and Actuators B*, **78** (2000), pagg. 126-132
- [3] N. Brilis, C. Foukaraki, E. Bourithis, D. Tsamakis, A. Giannoudakos, M. Kompitsas, T. Xenidou, A. Boudouvis: Development of NiO-based thin film structures as efficient H₂ gas sensors operating at room temperatures, *Thin Solid Films* (2007)
- [4] N. Koshizaki, K. Yasumoto, T. Sasaki: A gas-sensing CoO-SiO₂ nanocomposite, *Nanostructured Materials*, **12** (1999), pagg. 971-974
- [5] D. Buso, L. Parlmer, V. Bello, G. Mattei, M. Post, P. Mulvaney, A. Martucci, *Self assembled gold nanoparticles monolayers in sol-gel matrices: synthesis and gas sensing applications*, journal of materials chemistry (2008)
- [6] Zinc oxide ceramic semi-conductor gas sensor for ethanol vapour B. Bhooloka Rao *Materials Chemistry and Physics* **64** (2000) 62–65
- [7] E. Negro, Doctoral Thesis, Univ. Trento (2005)

- [8] Gianluigi Maggioni, *Production of thin film materials for gas*
- [9] M. Haruta, M. Dat, *Applied Catalysis A: General*, 222, 2001, 427-437
- [10] J.M.C. Soares, P. Morrall, A. Crossley, P. Harris, M. Bowker, *Journal of Catalysis*, 209(1), 2003, 17-24
- [11] M. Haruta, *Gold Bulletin*, 37(1-2), 2004, 27-36
- [12] M. Haruta, *Catalysis Today*, 36, 1997, 153-166
- [13] K. Wada, M. Egashira, *Sensors and Actuators B*, 53, 1998, 147-154
- [14] J. Shi, Y. Zhu, W. R. G. Baeyens, A. M. Garca-Campana, *Trends in analytical chemistry*, 25-5 (2004), 1-10
- [15] M. Ando, T. Kobayashi, M. Haruta, *the chemical society Faraday-transactions*, 90 (1994), 1011-1016
- [16] K. Ehuchi, in: G. Sberveglieri (Ed.), *Gas sensors*, Kluwer, Dordrecht, the nethernands (1992), 307
- [17] T. Kobayashi, S. Iijima, M. Haruta, *Journal of Materials Chemistry*, 7, 1997, 1779-1783
- [18] Z. Zhan, D. Jiang, J. Xu, *Materials Chemistry and Physics*, 90 (2005) 250-254.

- [19] T. Hyodo, Y. Baba, K. Wada, Y. Shimizu, M. Egashira, *Sensors and Actuators B*, 64 (2000) 175
- [20] M. Ando, T. Kobayashi, M. Haruta, *Catalysis Today*, 36, 1997, 135-141
- [21] W.R. Seiz, *Analytical Chemistry*, 56, 1984, 16A-34A
- [22] N. Yamazoe, Y. Muta, T. Seiyama, *Journal of surface science*, 5 (1984) 241-247
- [23] Sol-Gel Films containing metal and semiconductor nanoparticles for gas sensing, D. Buso Doctoral thesis

CONCLUSIONI

L'attività sperimentale descritta in questa tesi ha avuto come obiettivo la sintesi di film sottili nanostrutturati multistrato costituiti da due strati di ossidi semiconduttori sovrapposti con un monostrato di NP nanoparticelle di metalli nobili all'interfaccia. L'idea di produrre strati di ossidi sovrapposti come supporto per specie attive all'interfaccia, come le NP di oro che come riportato in letteratura possono avere un ruolo di interazione sinergica con esse, appare di notevole interesse per la rilevazione di specie gassose inquinanti e pericolose. La notevole varietà di ossidi che possono essere sintetizzati con le tecniche di sintesi sol-gel permette di ottenere una notevole possibilità di combinazioni e di strutture per modulare strutturalmente a livello nanometrico un materiale raggiungendo alti gradi di controllo della morfologia e precisione. Le matrici di ossidi sol-gel sono caratterizzate da un'elevata superficie specifica dovuta alla porosità, un requisito di base per i dispositivi sensibili ai gas, inoltre permettono di modulare a piacimento la composizione del materiale attraverso un semplice approccio chimico, senza ricorrere a sofisticati processi produttivi. La qualità del prodotto risulta essere pertanto molto elevata con costi relativamente contenuti che rendono questo processo molto interessante per l'applicazione su larga scala. I dati che verranno presentati confermano inoltre che i dispositivi ottenuti con queste matrici risultano essere concordanti con i tre requisiti-base per soddisfare l'affidabilità dei sensori di gas: sensibilità, selettività e stabilità. Accanto all'utilità funzionale, la ricerca che è stata condotta con l'obiettivo di produrre dispositivi attraverso processi chimici raffinati per incrementare il livello di ingegnerizzazione del materiale complessivo modulando le proprietà ottiche, strutturali e quindi quelle funzionali.

Nanoparticelle di oro con dimensioni medie di 12nm e ristretta distribuzione dimensionale sono state inizialmente sintetizzate ex-situ in soluzione liquida con il noto metodo di Turkevich, la loro stabilizzazione e disponibilità alla funzionalizzazione è stata ottenuta con capping di molecole di MUA (acido 11-mercaptoundecanoico). Substrati di vetro di SiO_2 e di wafer di Si dopo una accurata fase preparazione preliminare sono stati rivestiti con il primo strato sol-gel di ossido, NiO per i campioni della *serie NiO* e TiO_2 per la *serie TiO₂*. Alla ricottura del primo strato di ossido, le superfici sono state attivate mediante attacchi chimici opportunamente studiati per creare gruppi ossidrilici superficiali facilitando così la successiva funzionalizzate con molecole di APTMS; in questo modo la formazione di monostrati

autoassemblati di NP di oro è stata favorita. Infine è stato depositato il secondo strato di ossido (TiO_2 , NiO , ZnO) creando diverse combinazioni per ciascuna serie.

Il protocollo di caratterizzazione dei campioni prodotti è stato diviso in due sezioni: nella prima parte si è cercato di determinare attraverso le tecniche disponibili, la struttura morfologica dei film multistrato mentre nella seconda parte i campioni sono stati oggetto di un'attenta caratterizzazione funzionale per la quantificazione delle proprietà di sensibilità ai gas.

Caratterizzazioni ottiche dei campioni sono state ottenute tramite misure allo spettrofotometro, hanno dimostrato in primo luogo che le anomalie cromatiche osservate nei film derivano direttamente dalla natura del plasmon che circonda le NP di oro depositate all'interfaccia tra gli ossidi. Gli spettri dei campioni evidenziano un trend di crescita di intensità dei picchi di assorbimento ed un loro progressivo allargamento provocato dalla disposizione superficiale sempre più aggregata all'aumentare della concentrazione di NP della soluzione di partenza. Sono state rilevate tuttavia anomalie degli spettri dei campioni NiO-Au-TiO_2 che mostrano picchi plasmonici con intensità molto maggiori e un trend di shift del plasmon ad alte lunghezze d'onda meno accentuato (rispetto agli altri campioni), dovuti probabilmente ad una combinazione di due fattori: maggiori quantità di nanoparticelle d'oro depositate sulla superficie di NiO con parziale distacco di esse durante la deposizione del film di TiO_2 , e quindi relativa miscelazione delle NP di oro all'interno del film sol-gel di TiO_2 .

Ulteriori indagini sui campioni sono state ottenute tramite gli spettri XRD dei campioni. I picchi degli spettri hanno evidenziato la presenza effettiva degli ossidi TiO_2 , ZnO e NiO e l'assenza di fasi o composti intermedi dovuti a interdiffusione di atomi durante i trattamenti termici di cristallizzazione. Di ogni spettro è stato possibile osservare (attraverso l'intensità dei picchi corrispondenti all'oro) la quantità di oro depositata, è stata fornita una prova a supporto delle analisi ottiche sulla quantità proporzionale di oro depositata in accordo con le diluizioni delle soluzioni.

È stato inoltre possibile calcolare la densità di NP di oro per unità di superficie e la loro distanza media attraverso la tecnica di indagine nucleare RBS. Prendendo come riferimento il multistrato NiO-TiO_2 , sono stati analizzati gli spettri dei campioni NiO-Au-TiO_2 e NiO-Au-TiO_2 con gli strati di ossidi invertiti. I dati ottenuti sono stati ben fittati con le curve degli elementi Ni e del Ti e ricavando spessori depositati pressoché identici (senza riportare il contributo della porosità) intorno ai 40nm per tutti i film, testimoniando l'ottima riproducibilità del processo di produzione dei campioni e regolarità di struttura. Dal fitting dei picchi dell'elemento Au si è riusciti a calcolare la densità di ricoprimento: per il campione $\text{TiO}_2\text{-Au-NiO}$ le NP di oro risultano spaziate mediamente di 18nm con densità superficiale

$3 \cdot 10^{11} \text{NP/cm}^2$ mentre per NiO-Au-TiO₂ la distanza media è risultata 22nm con densità superficiale intorno a $2 \cdot 10^{11} \text{NP/cm}^2$. Probabile causa delle differenze di densità superficiale delle NP potrebbe essere imputabile alla differente affinità delle molecole di APTMS nei confronti degli ossidi oppure alla rugosità e porosità superficiale delle superfici su cui sono state depositate le NP. A sostegno di quest'ultima ipotesi, le immagini SEM dimostrano l'elevata rugosità e porosità dell'ossido NiO mentre risulta essere compatto e con bassa rugosità l'ossido TiO₂. Dalle immagini SEM si è potuto osservare la morfologia porosa e con alti gradi di rugosità degli ossidi ZnO, minore invece per gli ossidi NiO e molto ridotte invece negli strati di TiO₂. È stato possibile osservare che la procedura adottata per ha prodotto film di ossidi con spessore quasi identico e prossimo ai valori previsti di 50nm seppur con minime differenze. L'osservazione delle NP di oro invece è stata difficoltosa ma le immagini dei campioni TiO₂-Au-ZnO hanno dimostrato che la procedura di funzionalizzazione ha mantenuto fortemente ancorate le NP di oro che sono presenti solo all'interfaccia tra i due ossidi. Le particelle inoltre intrappolate all'interno degli ossidi non hanno avuto la possibilità di coalescere per formare particelle più grandi, pertanto le dimensioni e proprietà ottiche non sono state alterate dai processi di cottura e di misura ad alta temperatura.

Questi nanocompositi si sono mostrati essere efficaci nella rilevazione ottica di specie gassose riducenti come CO e H₂ (presenti in molte realtà industriali) attraverso cambiamenti reversibili o quasi-reversibili dell'assorbanza o trasmissione ottica. Le analisi in trasmissione dei campioni con monostrati di TiO₂ hanno dimostrato che l'ossido singolo non è sensibile alle variazioni ambientali. Risultati analoghi sono stati osservati per le NP di oro in monostrato (è evidente una certa risposta ma dovuta a fenomeni secondari). Lo strato di NiO invece ha mostrato segnali di risposta variando l'assorbanza del 7% circa.

La combinazione tra le strutture Au-NiO esposto ad atmosfere di H₂ ha incrementato i segnali di assorbanza del 8-10% con brevi tempi di risposta e di recupero, l'accoppiamento tra Au-TiO₂ esposto ad H₂ ha incrementato i segnali di assorbanza del 10% ma con tempi molto più lunghi probabilmente a causa della morfologia del materiale. Aumentando il grado di complessità con il numero di strati, significativi risultati di sensibilità ottica alle specie riducenti sono stati ottenuti dai multistrato TiO₂-Au(M)-NiO NiO-Au(M)-TiO₂. Il primo si è rivelato selettivo nei confronti della specie riducente H₂ (ma insensibile alle specie CO) con variazioni ottiche intorno al 12-14% mentre il secondo ha mostrato picchi del 20-25% e alta selettività rispetto a H₂, al CO e completa reversibilità delle misurazioni.

Gli stessi campioni sono stati testati secondo il protocollo di caratterizzazione all'esposizione di vapori organici di etanolo, solamente i campioni Au-TiO₂ e NiO-Au-TiO₂ si sono dimostrati sensibili. Le reazioni superficiali tra gli anioni ossigeno e l'etanolo hanno indotto

modificazioni elettriche della matrice semiconduttore, influenzando sulla lunghezza d'onda della risonanza plasmonica superficiale degli elementi attivi. L'esposizione all'etanolo ha modificato del 4% il comportamento di riflessione del campione Au-TiO₂ mentre si è dimostrato molto più efficace il campione NiO-Au-TiO₂ le cui variazioni di riflessione si sono attestate al 20% con buona reversibilità. Le evidenze sperimentali ci hanno portato ad ipotizzare che la sensibilità ai vapori di etanolo è il risultato dell'accoppiamento di NP e TiO₂. L'esigenza di ottenere un elevato controllo a livello nanometrico nella produzione di materiali sensibili a gas riducenti e vapori organici ha permesso di investigare una procedura semplice, multistadio e facilmente riproducibile. Strati di ossidi sovrapposti con elementi attivi depositati in modo controllato hanno permesso di ottenere effetti sinergici delle proprietà elettriche tra ossidi semiconduttori ed i comportamenti ottici delle NP metalliche. Tali dispositivi si sono rivelati con successo sensibili alle variazioni ambientali indotte da gas riducenti producendo segnali ottici di assorbanza (in trasmissione) rilevabili e reversibili. Variazioni ottiche significative e reversibili in presenza all'etanolo si sono registrate solo per i nanocompositi con lo strato di ossido TiO₂ (accoppiato con NP di oro) a contatto con l'atmosfera.

Attraverso lo sviluppo di procedure sintetiche descritte in questo lavoro, viene osservata una stretta correlazione tra la struttura dei materiali e la loro funzionalità come sensori di gas ma che tuttavia non sembra ancora essere ottimizzata per l'implementazione industriale in applicazioni come dispositivi attivi nei confronti di specie gassose inquinanti o pericolose. Con ulteriori miglioramenti e accorgimenti durante le procedure di sintesi è possibile spingere ulteriormente a livelli di ingegnerizzazione più avanzati questi dispositivi verso lo sviluppo di sensori con prestazioni migliori. Questo lavoro dunque rappresenta un promettente punto di inizio per futuri sviluppi di questa classe di materiali che in termini di progetto di matrici multistrato come supporto per NP attive danno un esempio di ottimizzazione della selettività e di sensibilità ai gas.

