



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Ingegneria Industriale DII

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

**SENSORI OTTICI DI GAS BASATI SU ETEROSTRUTTURE A MULTISTRATO DI
OSSIDI OTTENUTE TRAMITE METODO SOL-GEL**

Relatore: Prof. Alessandro Martucci

Correlatore: Ing. Elena Colusso

Laureando: Marco Tosetti

Anno Accademico 2021/2022

A chi mi ha sempre sostenuto.

Per avermi sempre spronato a dare il meglio.

Abstract

I sensori di gas sono dispositivi in grado di rilevare la presenza e/o la concentrazione di un certo gas analita in una miscela complessa ed essi hanno assunto un'importanza sempre maggiore per la loro varietà di possibili applicazioni, come nell'ambito della sicurezza o per l'ottimizzazione di processi produttivi. Per essere sfruttati a livello industriale, oltre ad avere alta specificità e basso limite di rilevazione per il dato analita, essi devono anche essere piccoli e facilmente maneggevoli e soprattutto economici.

In questo progetto di tesi si è deciso di sviluppare un metodo semplice e riproducibile per la realizzazione di un sensore di gas ottico basato su una eterostruttura multilayer di ossidi metallici (titania e allumina) e nanoparticelle di metalli nobili (oro e platino) per sfruttare l'alta densità elettronica all'interfaccia data dall'accoppiamento di questi materiali per incrementare l'effetto di rilevazione ottica dell'idrogeno dovuta all'effetto del picco di LSPR delle particelle d'oro.

Per la deposizione su substrati di quarzo si è optato per tecniche semplici, economiche e facilmente replicabili con un approccio in soluzione, partendo da soluzioni liquide contenenti o un precursore organo metallico dell'ossido desiderato o le nanoparticelle in sospensione colloidale e depositate tramite spin coating e successivamente ad un trattamento termico a 500°C per densificare ed eliminare i residui organici della soluzione.

Per ogni film si è in seguito eseguita una caratterizzazione ed ottimizzazione dello spessore, parametro fondamentale per avere l'effettiva creazione di un'interfaccia con alta densità elettronica, della morfologia e delle proprietà ottiche.

Una volta ottenuta la struttura completa si è proceduto con delle prove di rilevazione di idrogeno, testando quale fosse l'influenza dei diversi materiali componenti l'eterostruttura sulla variazione delle proprietà ottiche in presenza del gas analita.

Nel capitolo 1 verrà approfondito il sensing ottico ed in particolare il funzionamento del sensore prodotto, nel capitolo 2 si studieranno più nel dettaglio i vari metodi di sintesi, di deposizione e di caratterizzazione utilizzati durante il progetto, nel capitolo 3 si è riportato il procedimento standardizzato per la realizzazione dell'eterostruttura, analizzando nel dettaglio l'ottimizzazione delle proprietà dei vari materiali utilizzati, infine nel capitolo 4 si valuteranno le prestazioni del sensore con

dei test di sensing di idrogeno valutati in presenza ed in assenza dello strato di allumina e delle nanoparticelle d'oro in modo da valutarne l'effetto.

INDICE

CAPITOLO 1 Sensori di Gas.....	1
1.1 <i>Panoramica sui Sensori di Gas</i>	1
1.2 <i>Sensori di Gas Ottici basati sulla Risonanza Plasmonica di Superficie</i>	3
1.3 <i>Sensori di Gas per la rilevazione di H₂</i>	7
1.4 <i>Realizzazione di un Sensore di Gas Ottico per la Rilevazione di H₂</i>	11
BIBLIOGRAFIA.....	13
CAPITOLO 2 Materiali e Metodi.....	15
2.1 <i>Metodo Sol-Gel</i>	15
2.2 <i>Metodo Turkevich</i>	17
2.3 <i>Metodo dei Polioli</i>	18
2.4 <i>Deposizione attraverso Spin Coating</i>	18
2.5 <i>Sintesi della Soluzione di TiO₂</i>	21
2.6 <i>Sintesi della soluzione di Al₂O₃</i>	23
2.7 <i>Sintesi delle Nanoparticelle d'Oro (AuNPs)</i>	24
2.8 <i>Sintesi delle Nanoparticelle di Platino (PtNPs)</i>	27
2.9 <i>Metodi di Caratterizzazione</i>	29
BIBLIOGRAFIA.....	33
CAPITOLO 3 Realizzazione del Sensore Ottico.....	35
3.1 <i>Panoramica sul processo di produzione del sensore</i>	35
3.2 <i>Deposizione e Ottimizzazione della TiO₂</i>	37
3.3 <i>Deposizione e Ottimizzazione di TiO₂ e AuNPs</i>	42
3.4 <i>Deposizione e Ottimizzazione della Al₂O₃</i>	48
3.5 <i>Deposizione e Ottimizzazione delle PtNPs</i>	57
BIBLIOGRAFIA.....	61

CAPITOLO 4 Rilevazione di H₂ del Sensore.....	63
4.1 <i>Setup di prova e test di rilevazione effettuati.....</i>	63
4.2 <i>Studio degli Effetti sul Picco LSPR.....</i>	68
4.3 <i>Studio degli Effetti sul Band Gap della TiO₂.....</i>	71
4.4 <i>Prova Dinamica di Rilevazione dell'H₂.....</i>	80
 BIBLIOGRAFIA.....	 83
CONCLUSIONI.....	85
RINGRAZIAMENTI.....	87

Capitolo 1

Sensori di gas

Negli ultimi anni la ricerca sui sensori di gas sta vedendo uno sviluppo molto marcato soprattutto grazie alla scoperta di nuovi meccanismi che portano sensibilità e a nuovi metodi produttivi che stanno influenzando enormemente quest'ambito.

In questo capitolo si vuole dare una breve panoramica generale sul mondo del gas sensing, sulle varie tipologie di sensori disponibili oggi, fornire una breve spiegazione sui vari meccanismi che vengono utilizzati per generare l'effettiva sensibilità, concentrando l'attenzione in particolar modo sui sensori basati sulla risonanza plasmonica di superficie (SPR) e sui plasmoni localizzati (LSPR), dato che è il meccanismo che è stato scelto per la realizzazione del progetto di tesi.

Ci si è soffermati in particolare sui sensori per la rilevazione dell'idrogeno (H_2) e su quanto il poter controllarne la concentrazione possa assumere un ruolo cruciale in determinati ambiti, quali la sicurezza, il controllo dei processi di produzione e lo stoccaggio.

1.1 Panoramica sui sensori di gas

I sensori di gas hanno visto negli ultimi anni un notevole incremento nella produzione, nello sviluppo e nella ricerca, soprattutto a causa dell'aumento di problemi ambientali dovuti a gas inquinanti e all'ottimizzazione e la messa in sicurezza di svariati processi chimici, che rendono necessario monitorare la presenza di molti composti chimici gassosi e volatili.

Un sensore di gas può essere considerato un sensore chimico, definito come segue dalla IUPAC: "Un sensore chimico è un dispositivo che trasforma un segnale chimico in un segnale analiticamente significativo. Il segnale chimico può essere dovuto ad una reazione dell'analita oppure ad una variazione delle proprietà fisiche del sistema investigato." [1]

Metodi di misura molto precisi erano già disponibili da tempo, come per esempio la gascromatografia o la spettrometria di massa, ma essi sono molto dispendiosi in termini di tempo e costi e generalmente non possono essere impiegati per monitoraggi in tempo reale in continuo, per questo si stanno

studiando dei sensori di gas allo stato solido che riescano a fornire prestazioni abbastanza elevate pur mantenendo costi contenuti e che riescano a fornire misure in tempi relativamente brevi.

Un sensore è generalmente costituito da due componenti principali: un *ricettore*, in grado di trasformare un segnale chimico in un'energia misurabile e un *trasduttore*, ovvero un componente che trasforma quest'energia in un segnale analizzabile.

In base al principio di funzionamento del trasduttore si possono identificare diversi tipi di sensore di gas, ma i principali sono i sensori elettrici e quelli ottici.

I sensori che vengono più comunemente prodotti sono quelli elettrici, che in base al segnale elettrico misurato possono essere classificati come potenziometrici, amperometrici, impedimetrici o conduttometrici, per quanto riguarda i sensori ottici, oggetto di questo lavoro di tesi, essi possono essere suddivisi in due principali categorie: i *sensori ottici diretti*, che monitorano specifiche bande di assorbimento del gas obiettivo dell'analisi, e i *sensori mediati da reagenti*, nei quali il gas interagisce con il materiale del sensore, influenzando alcune delle sue proprietà ottiche, come l'assorbanza o la luminescenza. [2]

I sensori ottici, rispetto a quelli elettrici, hanno il vantaggio di essere più resistenti e flessibili, di non necessitare di collegamenti elettrici per il funzionamento e di non essere influenzati da disturbi elettromagnetici, oltre ad avere ottimi tempi di risposta e costi contenuti. Inoltre tali sensori sono meno suscettibili da inquinamento da altre sostanze che vi possono entrare in contatto impedendone il normale funzionamento. [2]

L'uso delle fibre ottiche per trasmettere le radiazioni elettromagnetiche verso la zona in cui è posizionato il sensore e per portare il segnale generato ad un terminale per le analisi fornisce anche enormi vantaggi in termini di miniaturizzazione dei dispositivi e del loro costo, permettendo misure anche a lunghe distanze o permettendone l'attuazione in luoghi di difficile accesso.[3]

Un sensore è caratterizzato da diversi parametri, tra i quali si possono individuare la *sensibilità*, la *selettività* e la *stabilità*.

Per *sensibilità* si intende la variazione di segnale misurato dal sensore al variare della concentrazione dell'analita, ed essa può essere considerata pari alla pendenza del diagramma intensità vs. concentrazione dell'analita (assumendolo come lineare).

La *selettività* è la capacità del sensore di rispondere a specifici analiti o a specifiche famiglie di analiti. Nei sensori di gas allo stato solido questa rappresenta una delle maggiori criticità perché presentano una selettività molto carente dato che i meccanismi responsabili della generazione di un segnale rilevabile sono molto spesso gli stessi o comunque molto simili per una moltitudine di composti gassosi. Il problema nasce dal fatto che le proprietà del sensore che generano il segnale rilevabile non variano solamente in presenza dell'analita di interesse, ma anche in presenza di molecole di gas che presentano caratteristiche fisico-chimiche equivalenti ed entrano in competizione negli stessi siti. Esistono diversi metodi per ottenere un aumento della selettività, come agire sulla temperatura di lavoro per modificare il comportamento del materiale (anche se l'ideale sarebbe un'alta sensibilità a temperatura ambiente), utilizzare dei catalizzatori da incorporare nel sensore in grado di convertire le molecole delle sostanze che possono interferire con la generazione del segnale, eliminando il meccanismo di competizione; oppure filtrare l'atmosfera che deve essere monitorata, per esempio attraverso membrane porose, in modo da permettere il raggiungimento del sensore soltanto al gas di interesse per l'analisi.

La *stabilità* è definita invece come la capacità di un sensore di fornire dei risultati riproducibili nel tempo ed è legata alla possibilità del sensore di interagire con l'analita stesso, o con altre sostanze contaminanti a causa di un'insufficiente stabilità strutturale e micro strutturale. [4]

Vi sono poi anche altre caratteristiche importanti dei sensori, come il limite di rilevabilità, ovvero la più bassa concentrazione di analita rilevabile dal sensore, la sua risoluzione, ovvero la più bassa differenza di concentrazione rilevabile e per ultimi, ma non meno importanti i tempi di risposta e di recupero.

1.2 Sensori Ottici di Gas basati sulla Risonanza Plasmonica di Superficie

Ci si vuole ora focalizzare in particolare sui sensori ottici che utilizzano la risonanza plasmonica di superficie (SPR dall'inglese *Surface Plasmon Resonance*) come meccanismo di rilevazione per l'analita, dato che sarà il meccanismo utilizzato per la realizzazione del progetto di tesi.

La SPR è la propagazione di un'oscillazione coerente degli elettroni di conduzione superficiali, che genera quindi un'oscillazione della densità di carica, detta per l'appunto "plasmone", di un materiale metallico quando esso viene colpito da una radiazione elettromagnetica ed esso si trova a contatto con un materiale avente costante dielettrica di segno opposto (ovvero un dielettrico).[5]

I plasmoni di superficie possono essere eccitati anche in interfacce metallo-dielettrico con dimensioni molto maggiori della lunghezza d'onda della luce incidente, come per esempio nel caso di sottili film metallici a contatto con un substrato dielettrico. Questo fenomeno include sia l'oscillazione delle cariche nel metallo (ossia il vero e proprio plasmon), sia quello delle onde elettromagnetiche nel dielettrico, prendendo il nome di Polaritone plasmonico di Superficie (SPP dall'inglese *Surface Plasmon Polariton*), come evidenziato nella Figura 1.1

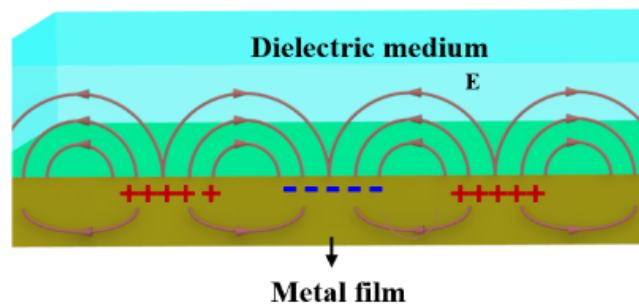


Figura 1.1 Rappresentazione di un SPR (adattata da [6]).

Data l'elevata sensibilità che le oscillazioni coerenti degli elettroni di superficie dei metalli dimostrano alle variazioni nelle proprietà dielettriche dell'ossido a cui sono interfacciati, come per esempio l'indice di rifrazione n , queste possono essere sfruttate per creare dei sensori di gas con elevata sensibilità. [7,8].

L'esistenza di tale fenomeno venne dimostrata teoricamente da Ritchie nel 1957. [9]

Le condizioni di propagazione per il SPP dipendono dalle proprietà del film metallico, dalla lunghezza d'onda della radiazione incidente e dall'indice di rifrazione nel mezzo sia nel film metallico che nel dielettrico.

La costante di propagazione β del SPP che si propaga all'interfaccia tra il film metallico e il dielettrico, utilizzando il modello di dielettrico semi-infinito, è dato dall' Eq.(1.1):

$$\beta = k \sqrt{\frac{\epsilon_m n_s^2}{\epsilon_m + n_s^2}} \quad (\text{Eq.1.1})$$

dove k indica il numero d'onda dello spazio libero, ϵ_m è la costante dielettrica del metallo, un numero complesso tale che $\epsilon_m = \epsilon_{mr} + i \epsilon_{mi}$, e n_s è l'indice di rifrazione del dielettrico.

Da questo ne consegue che l'SPP viene generata solo se viene soddisfatta la condizione $\epsilon_{mr} < -n_s^2$.

Alcuni metalli che soddisfano questa condizione sono, per esempio, metalli nobili come l'oro, l'argento, il platino, il palladio e il rame, ma anche non nobili, come alluminio, ferro, indio e piombo. [10]

Dato che alcuni metalli come l'indio sono particolarmente costosi, o che altri come rame e alluminio presentano un *broadening* troppo accentuato nel picco di SPR come risposta, i preferibili sono l'oro e l'argento. Quest'ultimo sembra essere il metallo che offre la maggiore sensibilità in termini di SPR sensing, ma data la sua elevata tendenza ad ossidarsi non è in grado di fornire una risposta stabile nel lungo periodo, anche con l'utilizzo di metodi per prevenirne l'ossidazione.

Al contrario l'oro, pur presentando una sensibilità minore rispetto all'argento, si dimostra molto più resistente e stabile nella risposta in termini di tempo, rappresentando un optimum nella combinazione delle due proprietà.

Tuttavia, nonostante la grande sensibilità, i sensori di gas basati sulla propagazione dei plasmoni sono intrinsecamente non selettivi, poiché qualsiasi gas analita in grado di causare un'alterazione delle proprietà elettriche e dielettriche all'interfaccia fra layer di metallo e substrato è teoricamente in grado di alterare la propagazione del plasmone; quindi, la selettività può essere raggiunta modificando la superficie del metallo con un layer funzionalizzato in modo che esso garantisca l'interazione soltanto con uno specifico analita. Queste tecniche sono state adottate nel caso di bio sensori e hanno dimostrato di essere molto valide, come riportato da Ince et al. [11]

I sensori basati sulla propagazione dell'SPP funzionano in modo efficiente in condizioni ambientali normali, ma la necessità di produrre sensori che possano garantire un certo livello di efficienza anche in condizioni ambientali più severe ha spinto verso un'ulteriore ricerca per superare la tecnologia sopracitata. L'aspetto di maggiore criticità è che i sensori di gas basati sull'SPR presentano una carenza di rilevamento nel volume localizzato e soprattutto ottengono una buona efficienza soltanto a temperature elevate.[12] Per ovviare a questi inconvenienti si è pensato di combinare la caratteristica

elevata stabilità alle alte temperature degli ossidi metallici con la capacità di inserire delle nanoparticelle metalliche all'interno di strati sottili.

Quando l' SPR viene confinato in strutture di dimensione comparabile con quella della radiazione incidente, come per esempio in nanoparticelle metalliche, gli elettroni liberi del metallo partecipano collettivamente all'oscillazione, generando l'eccitazione di un SPR localizzato (LSPR) che risulta in un intenso scattering della luce, che appare come un'intensa banda di assorbimento del LSPR e in un incremento del campo elettrico localizzato (Figura 1.2). Inoltre le nanoparticelle metalliche di alcuni materiali (come oro e platino) presentano anche elevate proprietà catalitiche che incrementano la sensibilità e la stabilità termica.

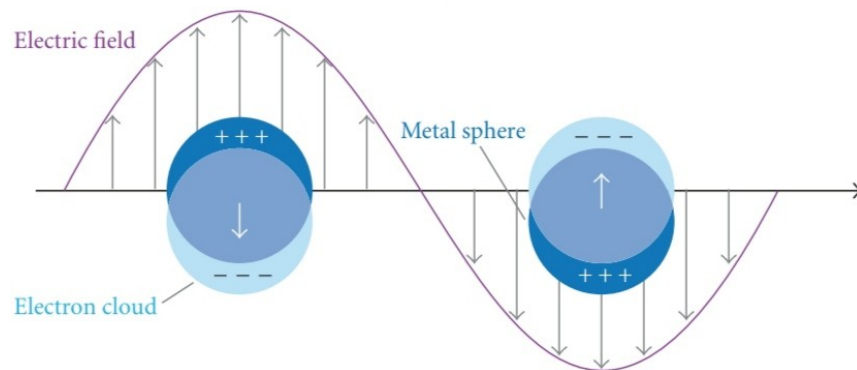


Figura 1.2 Rappresentazione di un LSPR (adattata da [13]).

Si può notare come i picchi di LSPR di nanoparticelle di oro (AuNPs) utilizzate in questo progetto mostrino sensibilità sia ai cambi di costante dielettrica nella matrice di ossido su cui esse sono supportate, sia ai cambiamenti di densità elettronica nelle nanoparticelle stesse, ed entrambi questi effetti sono stati studiati per l'utilizzo nei sensori di gas.

Sensori di gas basati sui plasmoni localizzati possono essere prodotti agevolmente inserendo le nanostrutture responsabili della generazione dei plasmoni localizzati, come per esempio nanoparticelle metalliche, nanorods e simili, all'interno di film sottili di ossidi ottenuti tramite metodi sol-gel.

Le strategie per sviluppare tali strutture sono principalmente due:

- 1) Includere un precursore per le nanoparticelle metalliche all'interno della soluzione sol-gel ed utilizzare l'effetto della nucleazione durante la deposizione e il trattamento del film sol-gel;
- 2) Sintetizzare le nanostrutture responsabili dei plasmoni localizzati separatamente ed inserirle solamente successivamente nella matrice sol-gel.

Nonostante il primo approccio risulti decisamente più semplice e lineare nella realizzazione, esso presenta svariate limitazioni: innanzitutto per quanto riguarda il controllo di forma e dimensioni delle nanoparticelle metalliche, della loro composizione e della loro distribuzione omogenea in tutto il layer di ossido in cui si vogliono posizionare, inoltre è necessario anche un accurato controllo della temperatura di riduzione del precursore e di nucleazione delle nanoparticelle. Il secondo approccio permette di ottenere un maggiore controllo dei parametri sopracitati, con lo svantaggio di una maggiore difficoltà tecnica e consumo di tempo nella realizzazione degli strati di ossido. [4]

1.3 Sensori di Gas per la Rilevazione di H₂

Si è deciso di investigare più nel dettaglio le prestazioni e le modalità di realizzazione di sensori di gas in grado di rilevare l'idrogeno (H₂) come specifico analita, data l'importanza che questo gas sta assumendo.

Infatti, questo gas è stato preso concretamente in considerazione come fonte di energia pulita e a basso impatto ambientale soprattutto grazie al suo elevato potere calorifico e alla bassa energia necessaria alla combustione, che vede come prodotto principale della reazione l'acqua. [14]

L'idrogeno quindi sta venendo recentemente utilizzato in molti ambiti, dalla produzione di carburanti per missili, produzione di vetri, fusione di metalli e fabbricazione di semiconduttori, dove viene utilizzato come fonte di energia.[14]

Una spinta verso l'utilizzo sempre crescente di questo gas è stata sicuramente fornita dalla transizione necessaria verso fonti di energia dal basso impatto ambientale alla quale stanno contribuendo varie organizzazioni politiche in tutto il mondo: nel 2022, per esempio, la Commissione Europea ha confermato l'impegno nella realizzazione di elettrolizzatori per produrre idrogeno pulito in modo tale da poter decuplicare la capacità di produzione degli impianti entro il 2025. Questo gas, infatti, è stato individuato come risorsa essenziale per garantire una decarbonizzazione dell'economia europea,

riducendo quindi le emissioni di gas serra, e contribuendo allo stesso modo alla competitività dal punto di vista energetico con le altre grandi economie mondiali. [15]

Assieme alla domanda di produzione è incrementata di conseguenza anche la domanda di stoccaggio di questo gas, in modo da poter essere conservato ed utilizzato all'occorrenza.

Tuttavia, nonostante le importanti caratteristiche che rendono l'idrogeno molto interessante dal punto di vista energetico, esso presenta delle controindicazioni che vanno tenute in seria considerazione: innanzitutto esso è un gas infiammabile ed esplosivo in un ampio intervallo di concentrazioni che spazia dal 4 al 75%; è incolore ed inodore, caratteristiche che rendono la sua individuazione da parte degli esseri umani impossibile senza un ausilio tecnologico. Inoltre, a causa della dimensione ridotta delle sue molecole, questo gas può facilmente diffondere attraverso cricche anche di piccolissime dimensioni nei serbatoi di stoccaggio in cui viene conservato, risultando in una fuoriuscita.

È essenziale quindi per evitare rischi legati alla sicurezza l'utilizzo di sensori per l'idrogeno con elevata sensibilità in grado di rilevare anche piccole concentrazioni di questo gas, in modo da arginare il problema di eventuali fuoriuscite dal sistema di stoccaggio prima che sia troppo tardi, e che quindi posseggano dei tempi di risposta relativamente brevi.

Sono state studiate diverse soluzioni per quanto riguarda la rilevazione dell'idrogeno e la ricerca sta continuando ad investigare fortemente questo ambito.

Il principale problema riguardante i sensori per idrogeno più convenzionali è che essi solitamente tendono ad esibire tempi di risposta molto lunghi e necessitano di un aumento di temperatura attraverso degli elementi riscaldanti per aumentare la loro prestazione, data la scarsa sensibilità che essi dimostrano a temperatura ambiente. A volte è necessario raggiungere temperature dell'ordine di 150-500 °C per aumentare la cinetica di diffusione del gas ed ottenere un sensing effettivo in tempi ragionevoli. [14]

Inoltre la necessità di operare a temperature elevate comporta inevitabilmente rischi per la sicurezza data la natura esplosiva di quest'ultimo, oltre che ad un costo in termini energetici ed economici.

Per quanto riguarda la realizzazione di sensori di idrogeno plasmonici, è stata dimostrata la possibilità di ottenere sensibilità a temperatura ambiente combinando un catalizzatore metallico, in particolare il

platino, con una matrice di ossido metallico contenente nanoparticelle di oro con duplice funzione di trasduttore ottico e catalizzatore.

Un esempio a tal riguardo è lo studio effettuato da Della Gaspera e dai suoi collaboratori. [16,17]. Nel loro lavoro è stato studiato l'effetto di diverse nanoparticelle metalliche, oro, platino e core-shell oro-platino, combinate con uno strato di ossido di titanio, sulle proprietà di sensing di idrogeno. Il sensore è stato realizzato partendo da inchiostri a base di nanoparticelle metalliche e di di titania (TiO_2), depositate su substrati di silice vetrosa (SiO_2). I materiali sono stati tutti sintetizzati mediante tecniche in fase liquida, metodo Turkevich (oro), metodo dei polioli (platino), metodo "seed growth" (particelle di tipo core-shell con nucleo di oro e guscio esterno di platino), e metodo sol-gel (titania). Si è potuto notare una cooperazione fra l'oro e il platino all'interno della titania, accoppiando le caratteristiche da trasduttore ottico delle nanoparticelle d'oro, grazie al loro plasmone localizzato, e le proprietà catalitiche del platino per quanto riguarda la rilevazione di idrogeno, ottenendo buoni risultati anche a temperatura ambiente.

Uno studio più recente di S.M.Kim et al. (2018) [14], propone invece l'utilizzo di eterostrutture per aumentare la sensibilità del sensore. Nella loro ricerca si realizzano dei sensori elettrici per il sensing di idrogeno basati su un'eterostruttura multistrato di un layer molto sottile di titania (10 nm) a cui è sovrapposto un secondo layer di allumina (Al_2O_3 , 3nm) depositati con la tecnica di *Atomic Layer Deposition* (ALD). Sulla superficie dell'eterostruttura sono state depositate delle nanoisole di palladio (Pd), materiale molto sensibile e selettivo nella rilevazione di idrogeno, con funzione di catalizzatore. La struttura così ottenuta è visibile nelle figure 1.3a e 1.3b.

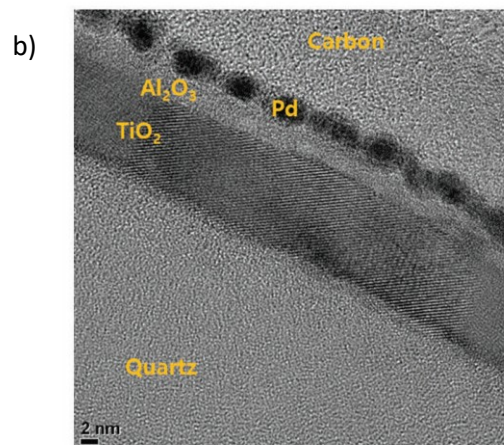
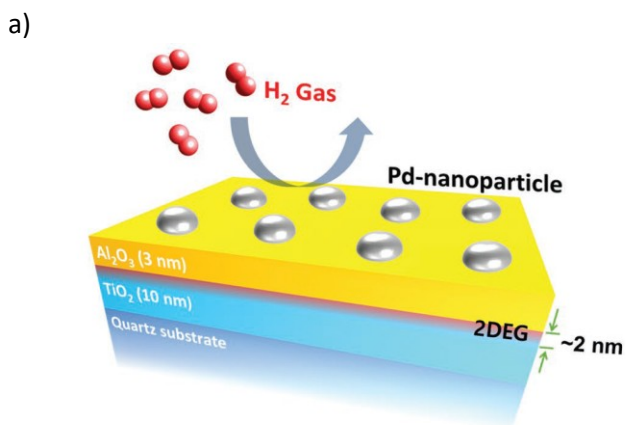


Figura 1.3: *a) rappresentazione schematica della struttura del sensore di idrogeno realizzato in [14]*
b) immagine TEM in cross-section della struttura dei vari layers della struttura realizzata in [14].

L'idea si basa sulla generazione all'interfaccia tra i due layer di ossido di un gas elettronico bidimensionale (2DEG), che consiste in un sottile strato in cui gli elettroni si possono muovere liberamente lungo le direzioni del piano dell'interfaccia $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, mentre essi si trovano confinati in pochi nanometri nella direzione uscente dal piano, capace di generare in questo modo una grande densità elettronica nell'ordine di $10^{13}\sim 10^{14}$ elettroni/cm².

Si è notato che questo tipo di effetto interfacciale si verifica all'interfaccia fra semiconduttori quando un layer amorfo (l'allumina in questo caso) viene depositato su un substrato cristallino (che in questo caso è rappresentato dalla titania). [18]

Si è indagato sul meccanismo responsabile della formazione del 2DEG, e una spiegazione può essere associata al meccanismo della catastrofe polare [14]: il layer di Al_2O_3 è composto da piani polari, mentre lo strato di TiO_2 è composto da piani neutrali. Questo accoppiamento quindi va a creare delle discontinuità di polarità attraverso l'interfaccia, per cui gli elettroni tenderanno ad accumularsi all'interfaccia generando uno strato con elevata densità elettronica per evitare appunto la catastrofe polare. Un altro meccanismo che può essere ricondotto alla generazione del 2DEG è la formazione di vacanze di ossigeno (V_O) nel layer di TiO_2 usato come substrato durante la deposizione del layer di Al_2O_3 , che agisce in questo caso come una sorta di dopante di tipo n, che contribuisce alla formazione del gas elettronico. [18]

Un aspetto rilevante è lo spessore dello strato di allumina. E' stato infatti dimostrato che tale strato influenza la sensibilità del sensore. Spessori superiori ai 7 nm attenuano il trasferimento di elettroni attraverso l'allumina durante l'assorbimento di H_2 .

Le nanoisole di palladio hanno la funzione di agire come catalizzatori per il sensing di idrogeno, dato che si è riscontrato che senza la loro presenza le variazioni della corrente misurata attraverso il 2DEG era trascurabile [14]. La volontà di realizzare delle particelle isolate una dall'altra è dovuta alla necessità di minimizzare la conducibilità laterale del palladio, rendendola trascurabile, in modo da poter valutare l'effetto della sensibilità all'idrogeno del 2DEG.

Per valutare la sensibilità del sensore si sono utilizzati degli elettrodi di indio collegati ai lati dello stesso.

I sensori così realizzati hanno dimostrato degli ottimi tempi di risposta e una sensibilità in un ampio range di concentrazione di idrogeno, arrivando anche a rilevare variazioni nell'ordine dei ppm (vedi figura 1.4) a temperatura ambiente.

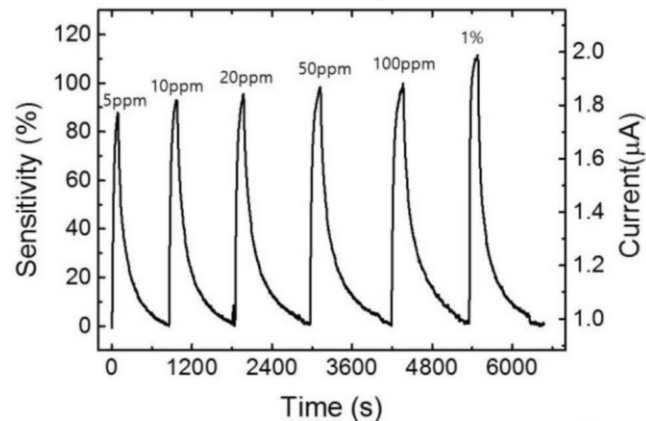


Figura 1.4 Diagramma sensibilità(%)vs.tempo(s) a varie concentrazione di idrogeno nella miscela di gas analizzata (estrapolata da [14].)

1.4 Realizzazione di un Sensore di Gas Ottico per la Rilevazione di H₂

Come riportato precedente in § 1.2 i plasmoni localizzati generati dalle nanoparticelle d'oro presentano la caratteristica di sensibilità sia ai cambi di costante dielettrica nella matrice di ossido su cui esse sono supportate, sia ai cambiamenti di densità elettronica che esse possono subire.

Nel progetto si è quindi pensato di combinare questi due effetti, sfruttando la morfologia analizzata da Kim in [14] per generare un layer di gas elettronico bidimensionale all'interfaccia tra due strati di ossidi per aumentare la densità elettronica, in modo che essa possa influenzare la sensibilità dei plasmoni localizzati delle particelle d'oro disperse nella matrice di ossido che funge da substrato.

L'idea per questa realizzazione nasce dalla volontà di traslare le notevoli caratteristiche che il 2DEG ha dimostrato nel sensing elettrico di idrogeno anche in un sensore di tipo ottico, dato che questi ultimi non risentono dell'eventuale influenza di disturbi elettromagnetici e non necessitano di un collegamento elettrico per poter funzionare.

Per le tecniche di deposizione si è optato per metodi sol-gel, data la volontà di creare dei sensori performanti con tecniche semplici, economiche e facilmente industrializzabili, che verranno approfondite più nel dettaglio nei capitoli successivi.

Nella figura 1.5 è possibile visualizzare la struttura finale scelta per la realizzazione del sensore ottico.

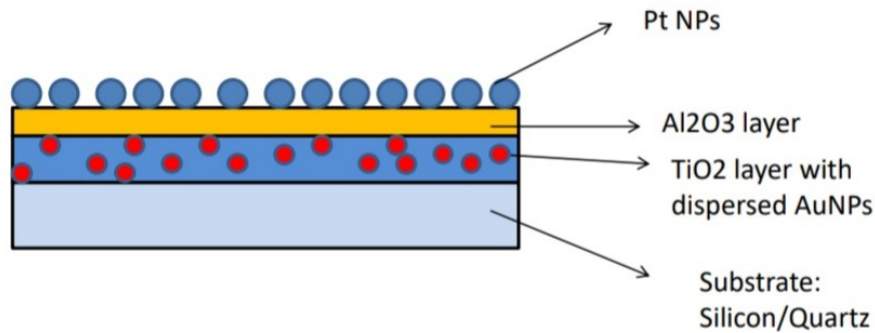


Figura 1.5 Struttura finale del sensore ottico realizzato.

Per prima cosa si è scelto di depositare un layer di TiO_2 nel quale sono state disperse delle nanoparticelle d'oro, che attraverso il loro picco di risonanza plasmonica superficiale localizzata fungono da trasduttori ottici, su substrati sia di quarzo per poi eseguire le effettive prove di sensing, sia di silicio per effettuare varie prove di caratterizzazione sui vari layers.

Come secondo passo si è depositato un sottile layer di Al_2O_3 sopra la titania in modo che l'accoppiamento fra i due materiali potesse generare il gas elettronico bidimensionale e che quest'ultimo incrementasse la densità elettronica e quindi la sensibilità del dispositivo.

Per ultimo si è depositato uno strato di nanoparticelle di platino, che, grazie alle sue proprietà catalitiche nei confronti dell'idrogeno, ha il compito di aumentare considerevolmente la sensibilità del dispositivo.

Bibliografia

- [1] A. Hulanicki, S. Glab, F. Ingman, *Chemical sensors definitions and classification*, Pure Appl. Chem. 63 (1991) 1247–1250.
- [2] C.C. Mc Donagh, C.S. Burke, B.D. Mac Craith, *Optical chemical sensors*, Chem. Rev. 108 (2008) 400–422.
- [3] X.D. Wang, O.S. Wolfbeis, *Fiber-optic chemical sensors and biosensors (2008–2012)*, Anal. Chem. 85 (2013) 487–508.
- [4] A. Martucci, L. Santos, R. E. Rojas Hernández, R Almeida, *Sol-Gel Derived Optical and Photonic Materials*, Woodhead Publishing (2020), 271-292.
- [5] J.Homola, M.Piliarik, *Surface Plasmon Resonance (SPR) Sensors*. In *Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors*, Springer Berlin Heidelberg (2006) 45-67.
- [6] Y. Liu, X. Zhang, *Microfluidics-Based Plasmonic Biosensing System Based on Patterned Plasmonic Nanostructure Arrays.*, Micromachines(2021), 12, 826.
- [7] D.R. Shankaran, K.V. Gobi, N. Miura, *Recent advancements in surface plasmon resonance immunosensors for detection of small molecules of biomedical, food and environmental interest*, Sens. Actuators B 121 (2007) 158–177
- [8] F.S. Ligler, *Perspective on optical biosensors and integrated sensor systems*, Anal. Chem. 81 (2009) 519–526.
- [9] R.H. Ritchie, *Plasma losses by fast electrons in thin films*, Phys. Rev. 106 (1957) 874–881.
- [10] M.A. Ordal, L.L. Long, R.J. Bell, S.E. Bell, R.R. Bell, R.W. Alexander, J. Ward, C.A. Ward, *Optical properties of the metals Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, and W in the infrared and far infrared*, Appl. Opt. 11 (1983) 1099–1119
- [11] R. Ince, R. Narayanaswamy, *Analysis of the performance of interferometry, surface plasmon resonance and luminescence as biosensors and chemosensors*, Anal. Chim. Acta 569 (2006) 1–20.

- [12] K.M. Mayer, J.H.Hafner, *Localized Surface Plasmon Resonance Sensors*, Chem. Rev. (2011), 111, 3282-3857.
- [13] Y. Hong, Y. M. Huh, D.S. Yoon, J. *Nanobiosensors Based on Localized Surface Plasmon Resonance for Biomarker Detection*, Journal of Nanomaterials (2013), 1-12.
- [14] S. M. Kim, H. J. Kim, H. J. Jung, J. Y. Park, T. J. Seok, Y. H. Choa, T.J. Park, S.W. Lee, *High-Performance, Transparent Thin Film Hydrogen Gas Sensor Using 2D Electron Gas at Interface of Oxide Thin Film Heterostructure Grown by Atomic Layer Deposition.*, Adv. Funct. Mat. (2019), 29, 1-8
- [15] https://italy.representation.ec.europa.eu/notizie-ed-eventi/notizie/la-commissione-sostiene-lalleanza-europea-lidrogeno-pulito-ridurre-la-dipendenza-dellue-dal-gas-2022-06-16_it
- [16] E. Della Gaspera, A. Antonello, M. Guglielmi, M. L. Post, V. Bello, G. Mattei, F. Romanato, A. Martucci, *A Colloidal Approach to Au-Loaded TiO₂ Thin Films with Optimized Optical Sensing Properties*, J. Mater. Chem. (2011), 21,4293.
- [17] E. Della Gaspera, M. Bersani, G. Mattei, T. L. Nguyen, P. Mulvaney, A. Martucci, *A Cooperative Effect of Au and Pt Inside TiO₂ Matrix for Optical Hydrogen Detection at Room Temperature Using Surface Plasmon Spectroscopy*, Nanoscale (2012), 4, 5972.
- [18] T. J Seok, Y. Liu, J. H. Choi, H. J. Kim, D. H. Kim, S. M. Kim, J. H. Jang, D. J. Cho, S. W. Lee, T. J Park, *In Situ Observation of Two-Dimensional Electron Gas Creation at the Interface of an Atomic Layer-Deposited Al₂O₃/TiO₂ Thin-Film Heterostructure*, Chem. Mater. 2020, 32, 7662–7669.

Capitolo 2

Materiali e Metodi

Come riportato nel capitolo precedente in questo progetto sono stati utilizzati diversi tipi di materiali e diversi metodi per sintetizzarli e per disporli nella configurazione adatta per la realizzazione del sensore di idrogeno.

In questo capitolo si vogliono analizzare gli aspetti sopracitati, entrando nel dettaglio delle tecniche utilizzate per arrivare alla fabbricazione del dispositivo ultimato.

Si analizzeranno nel dettaglio i metodi di sintesi e deposizione delle soluzioni sol-gel e delle nanoparticelle metalliche, e gli strumenti utilizzati per la deposizione e caratterizzazione dei vari layers.

2.1 Metodo Sol-Gel

Il processo sol-gel è uno dei metodi più versatili, semplici e più comunemente utilizzati per effettuare la sintesi di ossidi in forma di nanoparticelle, fibre, composti massivi o film sottili, come nel caso in esame.

Il punto di partenza per tale tecnica sono soluzioni liquide contenenti composti metallorganici, precursori dell'ossido di interesse, nei quali le reazioni di idrolisi e di condensazione portano alla formazione di soluzioni liquide colloidali che vengono in seguito tramutate in gel. Il prodotto così ottenuto deve essere ulteriormente trattato, attraverso il riscaldamento, in modo da permettere la completa evaporazione del solvente ed eliminazione di eventuali composti organici residui, così da ottenere un solido amorfo o cristallino. [1]

Una soluzione per la sintesi sol-gel è solitamente composta da un precursore dell'ossido che si vuole ottenere come prodotto finale, per esempio metalli alcoxidi o sali sia organici sia inorganici, che devono essere sciolti in un solvente che a sua volta può essere sia organico che acquoso a seconda del precursore. Inoltre possono essere aggiunti dei catalizzatori per controllare la cinetica delle reazioni di idrolisi e condensazione, ed eventuali agenti stabilizzanti. [1]

Il processo è schematizzato nella figura 2.1.

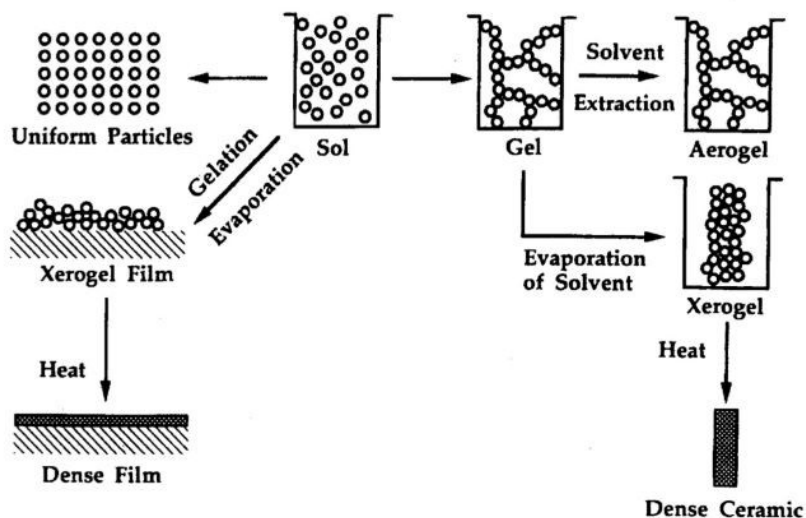


Figura 2.1 Schema del processo sol-gel nelle sue diverse fasi.

Il processo si articola in più fasi: a partire dalla soluzione colloidale ottenuta dai precursori, attraverso reazioni di idrolisi e di condensazione delle particelle colloidali o dei polimeri la sospensione viene trasformata in un gel, ovvero un reticolo solido rigido interconnesso che racchiude una fase liquida continua.

Le principali reazioni sono le seguenti:



La reazione di idrolisi permette la rottura del legame O-R tra la catena organica e l'ossigeno portando alla formazione di un gruppo ossidrilico-OH, mediante la formazione di un alcol R-OH, mentre le reazioni di condensazione permettono la polimerizzazione dei monomeri portando quindi alla formazione di un reticolo in cui gli atomi di ossigeno si dispongono come elementi pontanti.

Idrolisi e condensazione sono influenzate da molti fattori, tra i quali distinguiamo: il rapporto acqua/alcolossidi, l'acidità o la basicità della soluzione, la natura del gruppo R, il solvente utilizzato, la concentrazione e la temperatura.

2.2 Metodo Turkevich

Il metodo Turkevich è uno dei metodi più semplici ed utilizzati per ottenere delle nanoparticelle d'oro con un controllo dimensionale abbastanza preciso.

Questo metodo venne perfezionato da John Turkevich nel 1951 [2] riuscendo ad ottenere delle nanoparticelle d'oro dalla forma sferica con diametro medio di circa 20 nm con un'alta riproducibilità.

Il processo utilizza come precursore dell'oro l'acido tetracloroaurico (HAuCl_4) solubilizzato in acqua e come agente riducente il sodio citrato diidrato ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), portando inoltre la soluzione a bollore per incrementarne la cinetica.

Il sodio citrato diidrato funge sia da agente riducente (porta gli ioni Au^{3+} a oro metallico) che da stabilizzante sterico, grazie alla notevole dimensione delle molecole, portando ad una buona dispersione delle nanoparticelle d'oro nel caso di soluzioni diluite.

Nel caso, invece, si volessero ottenere delle soluzioni più concentrate di nanoparticelle d'oro è necessario utilizzare degli altri tipi di agenti stabilizzanti, come polimeri, in modo che riescano a generare un maggiore ingombro sterico ed impediscano l'agglomerazione anche con concentrazioni molto elevate. Questo aspetto verrà approfondito in seguito nel paragrafo dedicato al processo di sintesi usato in questo lavoro.

È interessante notare come il tipo, la quantità e la potenza dell'agente riducente influenzino la dimensione e la forma delle nanoparticelle d'oro: più un agente riducente è forte più le particelle formate avranno una dimensione minore ed una distribuzione delle dimensioni più stretta.

2.3 Metodo dei Polioli

Il metodo dei polioli rappresenta un ottimo metodo con cui poter produrre delle nanoparticelle metalliche in modo semplice e riproducibile e con grande possibilità di controllare forma, dimensioni e dispersione delle stesse.

Questo tipo di processo utilizza un precursore metallico che viene sciolto in polioli, ovvero alcoli multifunzionali, che hanno una molteplice funzione: infatti, essi agiscono da solventi, da agenti riducenti (grazie al grande numero di gruppi funzionali) e da stabilizzanti.

Il processo prevede quindi la riduzione del precursore metallico da parte del poliolo in cui è disciolto, in presenza di un appropriato agente cappante e ad una temperatura sufficientemente elevata per incrementare la cinetica.

A temperature elevate, infatti, i polioli vengono ossidati, generando degli aldeidi e dei chetoni che a loro volta permettono la riduzione del precursore metallico. [3]

Questo metodo ha destato negli ultimi anni un particolare interesse poiché permette un controllo ottimale di dimensioni, forma e distribuzione delle nanoparticelle metalliche sintetizzate, andando ad agire su alcuni parametri essenziali come il tipo di poliolo utilizzato come solvente, e quindi di conseguenza il suo potere riducente, la quantità di agente cappante e la concentrazione del precursore metallico nella soluzione di sintesi. [3]

Questo metodo è stato scelto in questo progetto per la sintesi di nanoparticelle di platino e verrà descritto in modo specifico in un paragrafo successivo.

2.4 Deposizione attraverso Spin Coating

Il metodo di deposizione per spin coating prevede il posizionamento della soluzione di precursore su di un substrato, il quale poi viene fatto ruotare su un asse perpendicolare alla superficie da rivestire per distribuire il colloide omogeneamente sulla stessa. Con questa tecnica si possono ottenere dei film dagli spessori molto variabili, dai pochi nanometri fino anche a 10 micrometri.

Bornside et al.[4] hanno diviso il processo di spin-coating in 4 passaggi.

I passaggi, rappresentati graficamente in Figura 2.2, prevedono:

- la deposizione di un eccesso di soluzione sul substrato; per tante soluzioni in questa fase è meglio utilizzare filtri in modo da eliminare particelle che potrebbero portare a difetti.
- l'aumento della velocità di rotazione del substrato fino a velocità che vanno da 1500 a 4000 rpm in modo da spingere il liquido verso l'esterno per eliminarlo con l'aiuto delle forze centrifughe (questa fase è detta di spin-up).
- la continua rotazione a velocità costante per rimuovere l'eccesso di soluzione; in questo stadio prevalgono le forze viscoso e il deposito subisce una diminuzione graduale dello spessore (Questa fase viene detta di spin-off).
- l'evaporazione del solvente dove l'ulteriore assottigliamento dello spessore.

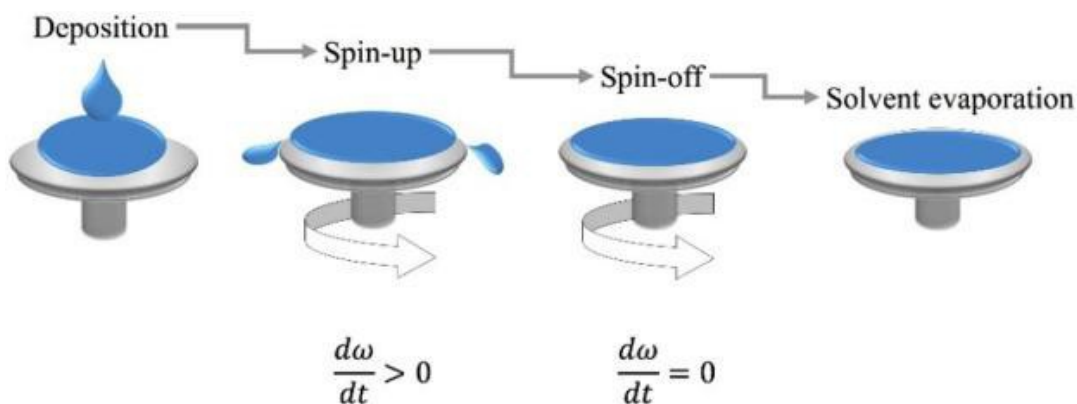


Figura 2.2 Schema della deposizione attraverso spin-coating.

La qualità del coating dipende dalle proprietà reologiche del colloide ed è necessario operare in regime newtoniano. Un altro parametro da tenere sotto controllo è il numero di Reynolds dell'atmosfera circostante, il quale deve essere basso abbastanza da evitare turbolenza che porterebbe a scarsa qualità del deposito.

Anche in questo caso lo spessore dipende dalla velocità di rotazione del substrato e dalla viscosità della soluzione.

Lo spessore finale è inoltre influenzato da altre condizioni di spinning, come tempo di rotazione, atmosfera, tempo di trattamento termico e temperatura.

Per il calcolo dello spessore teorico si ricorre all'equilibrio delle forze centrifughe e viscosi, assumendo un piano infinito in rotazione, un film sottile radialmente simmetrico in regime Newtoniano con una piccola velocità radiale, si ottiene la seguente equazione:

$$h(t) = \frac{h_0}{\left(1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0^2 t}{3\eta}\right)^{1/2}} \quad (\text{Eq.2.4})$$

dove $h(t)$ è lo spessore del film dopo un tempo t , h_0 è lo spessore iniziale del film, ω è la velocità angolare, η è la viscosità e ρ è la densità della soluzione

Da questa formula si può notare come lo spessore diminuisca all'aumentare della velocità di rotazione. Anche strati inizialmente non uniformi tendono nel tempo ad avere uno spessore omogeneo. Lo spessore finale viene raggiunto con l'evaporazione del solvente dopo la formazione del gel rigido. L' Eq.2.4 è basata sull'assunzione che non avvenga evaporazione durante la fase di spin-off e quindi che η e ρ vengono considerate costanti.

Meyerhofer inoltre ha derivato le formule approssimate per ricavare lo spessore finale h_f e del tempo totale trascorso t_f come funzione di ρ_L (massa del solvente volatile per unità di volume di soluzione), ρ_{L0} (massa del solvente volatile per unità di volume di soluzione all'inizio del processo di evaporazione) e e (velocità di evaporazione).[5]

$$h_f = \left(1 - \frac{\rho_{L0}}{\rho_L}\right) \cdot \frac{3\eta e}{\rho_0 \omega^2} \quad (\text{Eq.2.5})$$

$$t_f = t_{spin-off} + h_{spin-off} \rho_{L0} / e \rho_L \quad (\text{Eq.2.6})$$

Entrambe le formule dello spessore (Eq. 2.4 e Eq. 2.5) prendono in considerazione il liquido come newtoniano, la cui viscosità non dipende dalla velocità di scorrimento durante la fase di *spin-off*.

I sistemi a gel hanno di solito un comportamento shear thinning e ciò può causare la formazione di uno strato più spesso verso il centro del campione.

Bisogna tenere a mente che la finitura della superficie del substrato è molto importante per quanto riguarda lo spessore e la qualità del film.

Per quanto riguarda questo lavoro di tesi, tutte le deposizioni sono state eseguite con la tecnica di spin coating utilizzando uno spin coater Laurell WS-650MZ-23NPPB e testando diverse velocità e tempi di rotazione in base al layer di interesse (per i dati numerici vedi Capitolo 3).

2.5 Sintesi della soluzione di TiO_2

Si vuole ora trattare nel dettaglio le sintesi che si sono effettuate nella realizzazione dei diversi layers che compongono il sensore oggetto di questa ricerca.

Per quanto riguarda il layer di TiO_2 si sono utilizzati i seguenti reagenti (Tabella 2.1):

Nome	Formula	PM(g/mol)	Densità(g/ml)
TiOPr Isopropossido di titanio	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	284,2	0,96
nPrOH n-propanolo	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	60,095	0,803
AcAc Acetil acetone	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	100,12	0,98
H_2O Acqua deionizzata	H_2O	18,01	1,0

Tabella 2.1. Reagenti utilizzati per la sintesi della TiO_2 .

L'isopropossido di titanio (TiOPr) è un metallo alcossido che funge da precursore del biossido di titanio. L'n-propanolo (n-PrOH) ha la funzione di solvente mentre l'acetil-acetone (AcAc) svolge il ruolo di agente chelante.

Dato che gli alcossidi metallici presentano delle reazioni di idrolisi molto rapide in presenza di acqua si è prima deciso di preparare una soluzione stock, denominata soluzione A con le seguenti quantità (Tabella 2.2):

SOLUZIONE A	
Reagente	ml
TiOPr	4,5
nPrOH	10
AcAc	1,6

Tabella 2.2. Composizione soluzione A.

Con un volume finale di 16,1 ml. Tale soluzione si dimostra molto stabile nel tempo, potendo essere utilizzata anche dopo 30-40 giorni senza alcuna modifica alle sue proprietà, questo per effetto dell'AcAc che aiuta la dispersione e inibisce l'idrolisi.

Solamente appena prima della fase di spinning si prepara la soluzione da deposizione, denominata soluzione B, con la composizione riportata in Tabella 2.3 e tenendo conto dei seguenti rapporti molari: $nPrOH+H_2O = 1,8$ ml e $H_2O/Ti = 11:1$.

SOLUZIONE B	
Reagente	ml
Soluzione A	1
nPrOH	1,613
H ₂ O	0,187

Tabella 2.3. Composizione soluzione B.

In questa soluzione sono poi state aggiunte le nanoparticelle d'oro, la cui sintesi verrà approfondita in un paragrafo successivo, in modo da poter ottenere una loro dispersione omogenea in tutta la matrice di TiO_2 .

2.6 Sintesi della soluzione di Al_2O_3

Anche per quanto riguarda la sintesi della soluzione per la deposizione del layer di Al_2O_3 si è deciso di partire da un metallo alcossido come precursore dell'allumina.

Per la sintesi sono stati utilizzati i seguenti composti (riportati in tabella 2.4):

Nome	Formula	PM(g/mol)	Densità(g/ml)
AlBut Alluminio tri- sec-butossido	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{AlO}_3$	246,33	0,96
EtOH Etanolo	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	46,07	0,806
AcAc Acetil acetone	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	100,12	0,98

Tabella 2.4 Reagenti utilizzati per la sintesi della Al_2O_3 .

L'alluminio tri-sec-butossido (AlBut) è il metallo alcossido che funge da precursore dell'allumina, l'etanolo (EtOH) ha la funzione di solvente mentre l'acetil-acetone, come nel caso precedente, svolge la funzione di agente chelante in modo da tenere la soluzione stabile più a lungo.

Per la sintesi si sono utilizzate le seguenti quantità:

SOLUZIONE C	
Reagente	ml
AlBut	2,0
EtOH	27,0
AcAc	0,8

Tabella 2.5 Composizione soluzione C.

Per un volume totale di 29,8 ml.

Per prima cosa si sono aggiunti in una vial di vetro attraverso una pipetta di vetro ed una micro pipetta l'EtOH e l'AcAc. Si è successivamente riscaldata la soluzione a 60-70 °C tramite una hot plate e si è introdotto un intenso stirring tramite una stirring bar magnetica. Queste operazioni servono a favorire la solubilità dell'AlBut e garantire omogeneità alla soluzione.

In seguito l'AlBut è stato aggiunto goccia a goccia attraverso un pasteur di plastica, poiché esso possiede un'elevata viscosità (simile a quella del miele).

La soluzione viene in seguito lasciata in stirring a 70°C per 30 minuti e successivamente raffreddata a temperatura ambiente.

È di vitale importanza che la deposizione avvenga subito dopo la sintesi senza lasciar passare troppo tempo fra i due eventi: infatti la reazione di idrolisi per quanto riguarda questa soluzione è molto rapida ed avviene a contatto con l'umidità atmosferica (per questo non è stato necessario aggiungere acqua alla soluzione). Già dopo poche ore (<4h) si possono notare dei piccoli precipitati che si iniziano a formare nella soluzione. L'effetto dell'aging sulla struttura del layer di allumina depositato verrà analizzato più nel dettaglio nel capitolo successivo.

2.7 Sintesi delle Nanoparticelle d'Oro (AuNPs)

Le nanoparticelle sono state sintetizzate a partire da una soluzione 50mM di Acido Tetracloroaurico (HAuCl₄), che è il precursore dell'oro.

Si è innanzitutto preparata una prima soluzione in una beuta contenente i seguenti reagenti (Tabella 2.6):

SOLUZIONE 1	
Reagente	ml
HAuCl ₄ 50mM Acido Tetracloroaurico	4,0
H ₂ O Acqua deionizzata	400

Tabella 2.6 Composizione soluzione 1.

La soluzione è stata poi portata a bollire.

Nel frattempo si è preparata una seconda soluzione, sciogliendo in acqua del sodio citrato diidrato (C₆H₅Na₃O₇·2H₂O) nelle seguenti quantità (Tabella 2.7):

SOLUZIONE 2	
Reagente	Quantità
C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ·2H ₂ O Sodio CitratoDiidrato	280 mg
H ₂ O Acqua deionizzata	24 ml

Tabella 2.7 Composizione soluzione 2.

Tale soluzione è stata poi preriscaldata sullo stesso hot plate su cui la soluzione 1 è stata posizionata per portarla ad ebollizione.

La soluzione preriscaldata è stata rapidamente aggiunta alla soluzione 1 al punto di ebollizione, mentre si trovava in forte agitazione a circa 1200 rpm (la massima velocità permessa dallo stirrer) in modo che possa avvenire la rottura dei wires di oro che si vengono a formare attraverso la riduzione dell' HAuCl₄.

In questa fase è possibile notare il cambiamento di colore della soluzione che passa da un giallo pallido prima ad un grigio intenso, poi ad un violetto ed infine ad un rosso vinaccia, segno che lo stirring ha effettivamente avuto l'effetto sperato di rottura dei wires d'oro.

Dopo che è avvenuto il cambio di colore la soluzione è stata lasciata in ebollizione per altri 15 minuti in modo che la reazione di riduzione potesse essere completata, dopodiché si è raffreddata fino a temperatura ambiente.

Le nanoparticelle così formate sono state successivamente precipitate o concentrate e ridisperse in un diverso solvente, mediante l'utilizzo di un diverso agente stabilizzante.

Nello specifico sono stati considerati due diversi agenti stabilizzanti, il polivinilpirrolidone e il mercaptoundecanoico.

Inizialmente si è testato l'acido 11-mercaptoundecanoico (MUA) come agente capping per concentrare la soluzione di nanoparticelle d'oro mantenendo l'acqua come solvente, ma data la grande suscettibilità all'idrolisi della soluzione di TiO_2 la quantità d'acqua richiesta era molto esigua, con il rischio di non poter ottenere concentrazioni sufficientemente alte di oro. Tale metodo è stato quindi poi abbandonato.

Si è deciso quindi di adottare il polivinilpirrolidone 10K (PVP 10K) dato che, oltre alle egregie proprietà stabilizzanti, esso permette anche la possibilità di poterle trasferire in un solvente alcolico, per esempio nel n-propanolo utilizzato anche per la sintesi sol-gel della TiO_2 , in modo che esse possano essere disperse omogeneamente in tutto il layer di ossido.

Si sono solubilizzati 200 mg di PVP 10K in 4 ml di acqua che poi sono stati aggiunti alla soluzione di nanoparticelle d'oro sintetizzata e si sono lasciate trascorrere almeno 2 ore. La soluzione è stata poi concentrata tramite l'evaporazione termica del solvente attraverso l'utilizzo di un rotavapor.

In seguito le particelle sono state flocculate aggiungendo alla soluzione concentrata acetone in un rapporto volumetrico Acetone/ Soluzione Au = 4/1, ed in seguito le nanoparticelle sono state fatte precipitare tramite centrifugazione a 4400 rpm per 15 minuti.

Dopo aver rimosso il liquido surnatante, le nanoparticelle sono state ridisperse in 1 ml di n-propanolo.

Per il calcolo della nuova concentrazione molare si è considerata una resa della reazione del 70%, ottenendo una soluzione 70 mM.

2.8 Sintesi delle Nanoparticelle di Platino (PtNPs)

Per la sintesi delle nanoparticelle di platino dal diametro di circa 10 nm si è deciso di utilizzare il metodo di sintesi dei polioli.

L'idea alla base del metodo è la riduzione del precursore del platino (l'acido esacloroplatinico, H_2PtCl_6) da parte di un poliolo (etilen glicole) a temperatura elevata (il potere riducente dei polioli è fortemente dipendente dalla temperatura), in presenza di un agente complessante (polivinilpirrolidone, PVP).

Per ottenere le nanoparticelle di platino si è prima di tutto preparata una soluzione utilizzando i seguenti reagenti (Tabella 2.8):

SOLUZIONE 1 Pt	
Reagente	Quantità
H_2PtCl_6 Acido Esacloroplatinico	67 mg
NaCl Cloruro di Sodio	18,7 mg
$C_2H_6O_2$ Glicole Etilenico	3 ml

Tabella 2.8 Composizione soluzione 1.

facendo attenzione che il platino non reagisca con l'aria durante la fase di pesata.

Si è lasciato che i reagenti solidi si sciogliessero nell'etilen glicole dopo aver flussato azoto (N_2) all'interno del pallone, in modo da ottenere un'atmosfera inerte, e chiuso ermeticamente, in modo da evitare reazioni accidentali con l'aria.

A parte si è preparata in un pallone a tre colli una seconda soluzione utilizzando i seguenti reagenti (Tabella 2.9):

SOLUZIONE 2 Pt	
Reagente	Quantità
NaNO ₃ Nitrato di Sodio	150 mg
PVP 10K Polivinilpirrolidone	55 mg
C ₂ H ₆ O ₂ Glicole Etilenico	13 ml

Tabella 2.9 Composizione soluzione 2.

La soluzione è stata successivamente scaldata a 160°C mentre veniva flussato azoto in modo da ottenere un'atmosfera inerte.

Dopo che la soluzione 2 ha raggiunto i 160 °C, la prima soluzione è stata velocemente iniettata in quest'ultima, osservando nel giro di pochi minuti un cambiamento di colore da arancione pallido a nero brunastro, segno dell'avanzamento della reazione di riduzione.

La soluzione colloidale di nanoparticelle di platino così ottenuta è stata quindi lasciata a 160°C e in flusso di azoto per circa 30 minuti per poi raffreddarla fino a temperatura ambiente.

La soluzione è stata poi concentrata, come nel caso delle nanoparticelle d'oro, facendo precipitare le nanoparticelle aggiungendo Acetone in modo che il rapporto in volume Acetone/ soluzione di PtNPs = 2:1 e centrifugando a 4000 rpm per 5 minuti.

Dopo aver rimosso il liquido surnatante le particelle sono state ridisperse in etanolo fino a raggiungere una concentrazione di 30mM.

Con questo metodo di sintesi la soluzione di nanoparticelle di platino presenta già all'interno il PVP 10K con la funzione di agente capping che evita quindi la formazione di agglomerati di particelle di grosse dimensioni, quindi la soluzione è già pronta all'utilizzo senza dover ricorrere ad ulteriori passaggi di stabilizzazione.

2.9 Metodi di caratterizzazione

Sono state utilizzate le seguenti tecniche per svolgere la caratterizzazione dei vari materiali: ellissometria, diffrazione a raggi X (XRD), microscopia ottica a scansione (SEM), spettroscopia UV-VIS.

L'**ellissometria** è una tecnica ottica per indagare le proprietà dielettriche (in particolare l'indice di rifrazione complesso) e gli spessori dei film sottili basata sulla misurazione del cambiamento della polarizzazione della luce incidente dopo che questa viene riflessa dal materiale in esame. Misurando il rapporto tra la radiazione riflessa nel piano di incidenza (R_p) e quella perpendicolare a quest'ultimo (R_s) è possibile identificare due parametri ψ e Δ per ogni combinazione di angolo-lunghezza d'onda. [1]

Il primo parametro ψ identifica l'angolo fra le due componenti del raggio polarizzato riflesso, mentre Δ identifica la differenza di fase dei raggi riflessi appartenenti ai due piani.

Il valore di Δ fornisce valori molto precisi degli spessori dei film.

Una volta raccolti i valori di questi parametri per un intervallo di lunghezze d'onda di interesse, è possibile tramite un software integrato con lo strumento ottenere una convergenza dei valori costruendo un modello, fornendo come parametri iniziali per il fitting uno spessore iniziale e un indice di rifrazione.

Per indagare lo spettro visibile di materiali trasparenti si è utilizzato il modello di Cauchy:

$$n(\lambda) = a_n + \frac{b_n}{\lambda^2} + \frac{c_n}{\lambda^4} \quad (\text{Eq.2.7})$$

Dove n è l'indice di rifrazione, a_n , b_n e c_n sono parametri di Cauchy variabili con la convergenza e λ è la lunghezza d'onda. Come è possibile notare, n varia con la lunghezza d'onda incidente. [1]

Poiché lo spessore è un parametro di importanza fondamentale per la realizzazione di sensori ottici di gas si è utilizzata questa tecnica per valutare lo spessore ottenuto dalla deposizione per eventualmente ottimizzarlo modificando gli opportuni parametri. Per le misure si è impiegato un ellissometro VASE

J.A: Woollam. Le analisi sono state condotte nel range di lunghezze d'onda di 300-1000 nm, a due angoli di incidenza 65-75° (silicio) e 50-60° (quarzo).

La **diffrazione a raggi X (XRD)** è una tecnica non distruttiva che fornisce informazioni dettagliate sulla struttura cristallografica, la composizione chimica e le proprietà fisiche dei materiali.

In questa analisi un fascio di raggi X viene inviato ad un campione ed un detector registra la figura di diffrazione che si genera dalla riflessione del raggio. Riportando l'intensità dei raggi che raggiungono il detector in funzione dell'angolo di riflessione si ottiene lo spettro che viene poi confrontato con quelli presenti in letteratura per l'identificazione della struttura cristallina. [1]

Questa tecnica è stata utilizzata per identificare la presenza o meno di fasi cristalline nei vari layers depositati. Per le analisi si è utilizzato un diffrattometro Philips PW1710, nella configurazione ad angolo radente (glancing angle XRD), con una sorgente $\text{CuK}\alpha$, operante a 30 kV e 30 mA

La **microscopia elettronica a scansione (SEM)** è una tecnica ottica molto utile per avere informazioni precise sulla topografia superficiale, struttura cristallina e composizione chimica della superficie dei campioni.

In un SEM un fascio di elettroni ad alta energia (2-40 keV), detti elettroni primari, viene generato da un cannone elettronico (catodo); il fascio viene attratto verso l'anodo, condensato attraverso delle lenti collimatrici e focalizzato attraverso delle lenti obiettivo sul campione. Il fascio elettronico colpisce quindi il campione, producendo elettroni secondari, auger, retrodiffusi e raggi X in base alla possibilità di penetrazione del fascio, delineata dall'energia dello stesso. Gli elettroni così generati vengono raccolti da diversi detector e rielaborati per ottenere un'immagine ad alta risoluzione su più livelli di grigio.

L'utilizzo del SEM rispetto al più comune microscopio ottico comporta una serie di vantaggi considerevole: il SEM possiede una maggiore profondità di campo, riesce a mettere a fuoco tutta la superficie anche se essa possiede delle rugosità, a differenza del microscopio ottico che necessita di una superficie molto liscia per ottenere immagini di buona qualità ad elevati ingrandimenti; inoltre il SEM permette ingrandimenti molto maggiori (1'000'000X contro i 1'000X al massimo del microscopio ottico) e con una risoluzione che può arrivare fino ad 1 nm nel caso di microscopi ad alta risoluzione FE-SEM (field emission FE-SEM); infine la possibilità di ottenere un maggior numero di informazioni oltre alla morfologia superficiale, come per esempio la composizione chimica e la struttura cristallina.

[6] Nel corso del progetto si sono effettuate analisi FE-SEM con un microscopio Zeiss Sigma.

La **spettroscopia UV-Visibile** è una tecnica ottica che permette di determinare la trasmittanza (“trasparenza”) e l’assorbanza di un materiale ad una determinata lunghezza d’onda quando questa attraversa il materiale.

Gli spettrofotometri più comunemente usati operano nel range dell’UV-visibile, ma alcuni possono arrivare a operare nello spettro del vicino infrarosso. Questi strumenti misurano quantitativamente la frazione di luce che passa attraverso un dato campione, chiamata trasmittanza, e possono rielaborarlo per trasformarlo in assorbanza utilizzando una semplice relazione matematica:

$$A = 2 - \log_{10} T\% \quad (\text{Eq.2.8})$$

dove A rappresenta l’assorbanza e T% è la trasmittanza.

Questa tecnica risulta fondamentale ai fini di questo progetto, in quanto la rilevazione dell’idrogeno verrà valutata mediante la misurazione della variazione dell’assorbanza del materiale sensibile, che verrà affrontata nel dettaglio in un capitolo successivo. Per le misure si è utilizzato uno spettrofotometro Jasco V650.

Bibliografia

- [1] A.Martucci, Slides del corso “Nanostructured Materials”, Università degli studi di Padova,2021-2022
- [2] J.Turchevich, *Coagulation of colloidal gold*, Journal of the American Chemical Society 1963,85, 3317-3328
- [3] D.E.N. Bastos, R. Galhano dos Santos, L.M.D.R.S. Martins, A.P.C. Ribeiro, A.F. Cristino, *Handbook of Greener Synthesis of Nanomaterials and Compounds*, Elsevier (2021), 585-612.
- [4] D.E. Bornside, C. W. Macosko, L.E. Scriven, *Modeling of Spin Coating*, Journal of Imaging Technology (1987), 13, 122-130.
- [5] D. Meyerhofer, *Key stages in spin coating process*, J. Appl. Phys. (1978), 49, 3993.
- [6] K.D. Vernon-Parry, *Scanning electron microscopy: an introduction*, *III-Vs Review* 13.4 (2000), 40-44.

Capitolo 3

Realizzazione del Sensore Ottico

Dopo aver presentato i principi di funzionamento e i metodi fondamentali per la realizzazione e la caratterizzazione del sensore ottico oggetto di questo progetto di tesi, in questo capitolo si tratterà nello specifico il processo produttivo che ha portato alla realizzazione del sensore ottico finale.

In particolare si descriveranno i vari passaggi che si sono svolti per arrivare al prodotto finale, ed in seguito la caratterizzazione e l'ottimizzazione dei diversi materiali utilizzati.

3.1 Panoramica sul processo di produzione del sensore

In figura 3.1 si riportano tutti i passaggi fondamentali del metodo di produzione utilizzato.

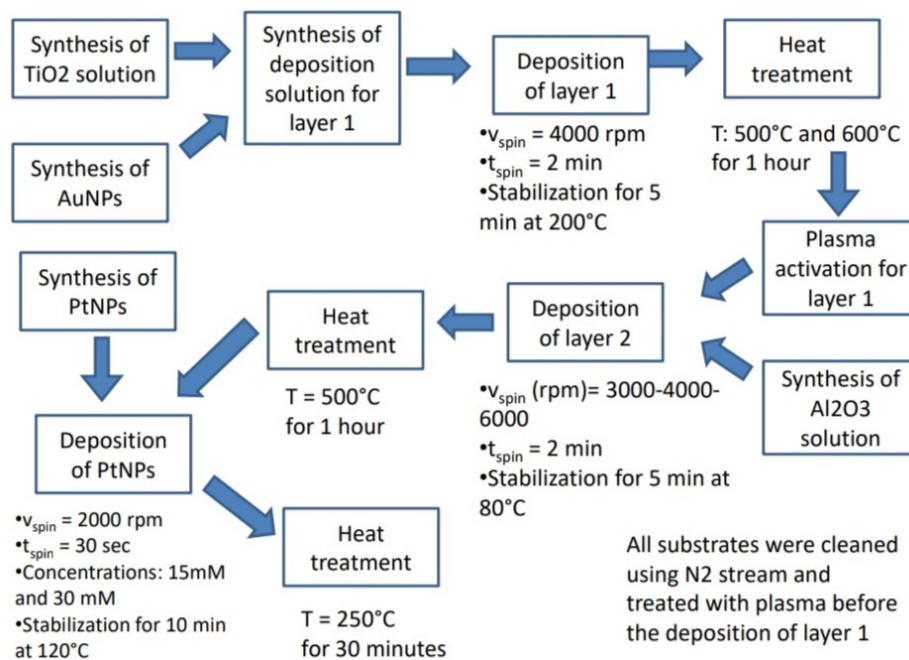


Figura 3.1 Schema del processo produttivo del sensore.

Innanzitutto si sono utilizzati come substrati per la deposizione sia il silicio (Si) che il vetro di quarzo (SiO_2), il primo per la possibilità di eseguire la caratterizzazione al SEM, il secondo perché grazie alla sua trasparenza è un ottimo candidato come supporto per il sensing ottico effettivo.

Tutti i substrati prima della deposizione del primo layer di materiale sono stati puliti in prima istanza con l'utilizzo di un solvente (solitamente isopropanolo) e di un flusso di azoto, e successivamente grazie anche ad un trattamento di *plasma cleaning* sotto vuoto.

Di seguito sono spiegati nel dettaglio i vari passaggi della procedura attuata:

- Si prepara la soluzione per la deposizione del primo layer partendo dalla soluzione stock per la TiO_2 (vedi §2.5) e dalla soluzione concentrata di nanoparticelle d'oro (vedi §2.7) in modo tale da ottenere un rapporto molare Au/Ti=1%;
- Si deposita il primo layer con lo spin coater (i parametri utilizzati saranno esaminati in §3.2 e §3.3) e lo si stabilizza termicamente con l'utilizzo di un hot plate;
- Si effettua il primo trattamento termico della durata di 1 ora per far evaporare il solvente, degradare i composti organici e ottenere la morfologia cristallina desiderata utilizzando un forno per ceramici;
- Si prepara la soluzione di deposizione per il secondo layer (vedi §2.6);
- Si deposita il secondo layer con lo spin coater (i parametri utilizzati saranno esaminati in §3.4) dopo aver attivato la superficie del primo layer attraverso un trattamento con il plasma per modificarne la bagnabilità, e lo si stabilizza termicamente con l'utilizzo di un hot plate;
- Si effettua il secondo trattamento termico di 1 ora per permettere l'evaporazione del solvente e la degradazione di composti organici indesiderati utilizzando nuovamente il forno per ceramici;
- Si prepara la soluzione di nanoparticelle di platino (vedi §2.8);
- Si deposita un layer di nanoparticelle di platino (i parametri utilizzati saranno esaminati in §3.5);
- Si effettua l'ultimo trattamento termico sull'hot plate;

Nei paragrafi successivi saranno riportati nel dettaglio i processi di caratterizzazione ed ottimizzazione che sono stati effettuati sui diversi layer, individuando i parametri più idonei per la sua realizzazione.

3.2 Deposizione e Ottimizzazione della TiO₂

Si è deciso inizialmente di depositare dei campioni di sola titania senza la presenza di nanoparticelle d'oro per evitare lo spreco di materiale dal costo elevato durante la fase di perfezionamento dei parametri del processo.

Come primo approccio si è scelto di utilizzare dei parametri noti da precedenti esperienze del nostro gruppo di ricerca per quanto riguarda la deposizione della titania:

- La velocità di rotazione del substrato v è stata impostata a 4000 rpm;
- Il tempo di rotazione t scelto è pari a 2 minuti;

Una volta scelti i parametri con una micropipetta si è prelevata una quantità nota di soluzione e si è depositata sul substrato e si è avviato il programma.

Una volta terminata la fase di spinning i campioni sono stati posizionati su un hot plate a 200°C per 5 minuti. Quest'operazione permette la stabilizzazione dello strato depositato, facendo evaporare il solvente e destinando al trattamento termico successivo la decomposizione dei composti organici usati come agenti chelanti.

Per quanto riguarda il trattamento termico, si sono testate due diverse temperature, 500 e 600°C, per poter individuare se la fase cristallina si potesse formare già alla temperatura più bassa.

Una volta completato il trattamento termico si è svolta la fase di caratterizzazione per valutare lo spessore del layer e la fase cristallina della titania che si è venuta a creare.

Per fare ciò si è utilizzato un ellissometro Vase J.A: Woollam per identificare lo spessore e l'indice di rifrazione, e un diffrattometro a raggi X Philips PW1710 per identificare la fase cristallina che si è venuta a creare.

Nella tabella 3.1 sono riportati i valori dello spessore dei vari campioni di titania depositati sia su quarzo che su silicio.

Per i campioni depositati su silicio si sono misurati i parametri ψ e Δ ad angoli di incidenza di 65° e 75°, mentre per i campioni depositati su quarzo si sono valutati ad angoli di 50° e 60°. Per ricavare le

costanti ottiche si è utilizzato il software in dotazione con lo strumento, utilizzando un modello di Cauchy.

Campione	Substrato	Velocità di rotazione (rpm)	Tempo di rotazione (s)	Spessore (nm)	n @550 nm
S1-TiO ₂	Silicio	4000	120	32,204	2,26
S2-TiO ₂	Silicio	4000	120	36,526	2,25
S3-TiO ₂	Silicio	4000	120	32,639	2,19
S4-TiO ₂	Silicio	4000	120	32,975	2,17
S5-TiO ₂	Silicio	4000	120	33,093	2,16
Q1-TiO ₂	Quarzo	4000	120	28,965	2,23
Q2-TiO ₂	Quarzo	4000	120	28,644	2,24
Q3-TiO ₂	Quarzo	4000	120	28,484	2,21
Q4-TiO ₂	Quarzo	4000	120	30,095	2,19
Q5-TiO ₂	Quarzo	4000	120	30,594	2,20

Tabella 3.1 Spessore e indice di rifrazione dei vari campioni di TiO₂ valutati attraverso l'ellissometria.

Si può notare che lo spessore medio è di 33,4874 nm per quanto riguarda i campioni depositati su silicio è di 29,3564 nm per quanto riguarda i campioni depositati su quarzo. Questi spessori così ottenuti permettono di avere delle ottime proprietà in termini di trasmittanza dei film di titania (vedi figura 3.2) e quindi questi parametri di spinning sono stati selezionati.

L'indice di rifrazione medio ottenuto è pari a 2,21. Il valore ottenuto risulta inferiore al valore teorico per n a 550nm che è pari a 2,51.[1] Ciò è dovuto alla presenza di porosità all'interno del film depositato.

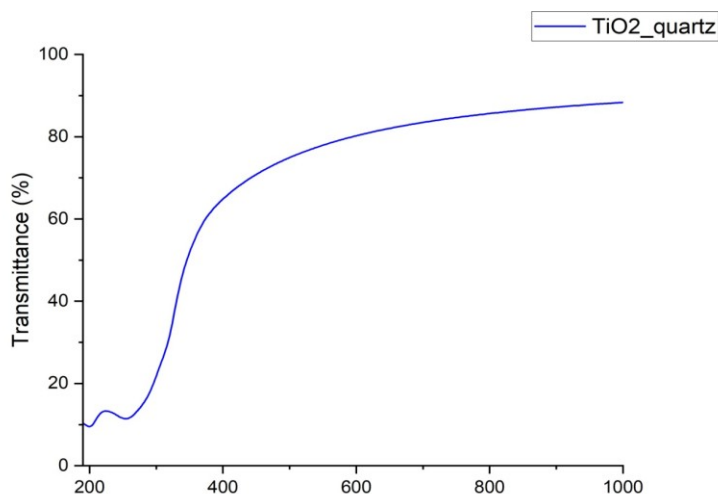


Figura 3.2 Trasmittanza dei campioni di TiO_2 su substrato di quarzo.

Per quanto riguarda l'analisi XRD essa è stata effettuata utilizzando una radiazione filtrata $CuK\alpha$ Ni a 30 kV e 30 mA con un angolo di incidenza di $0,5^\circ$ nel range tra 20° e 50° .

L'analisi è stata svolta sia su un campione su cui è stato effettuato un trattamento termico a $500^\circ C$ (denominato S1500) sia su un campione in cui il trattamento è stato eseguito a $600^\circ C$ (denominato S1600), in modo da poter valutare a quale temperatura vi sia la presenza di una fase cristallina.

I diffrattogrammi ottenuti per entrambi i campioni sono riportati di seguito

Essi sono stati successivamente confrontati con dati in letteratura per individuare la fase cristallina presente.

Si è utilizzato a tale scopo il pattern di riferimento per l'anatasio ICDD 84-1285 che presenta i seguenti picchi:

2θ ($^\circ$)	Piano Cristallino
25,305	(101)
36,954	(103)
37,8	(004)
38,57	(112)
48,039	(200)

Tabella 3.2 Picchi caratteristici dell'anatasio da ICDD 84-1285

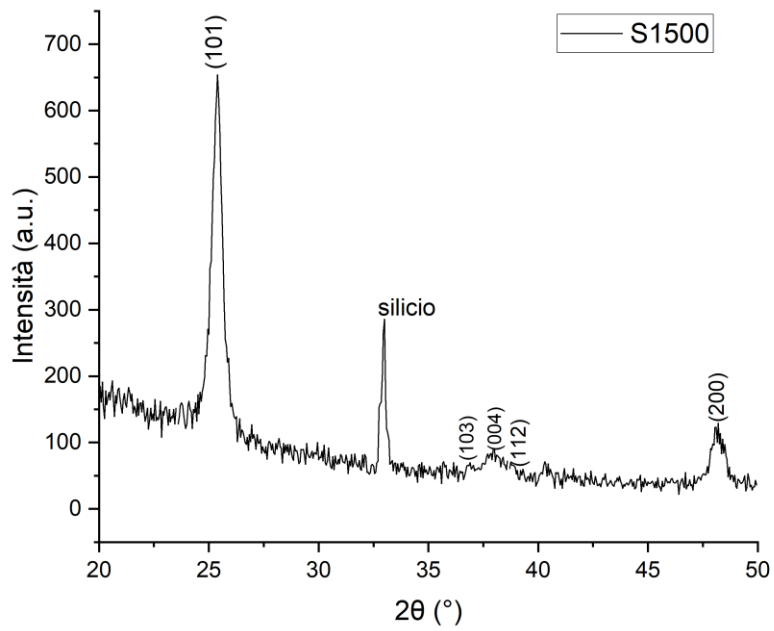


Figura 3.3 Pattern XRD di S1500.

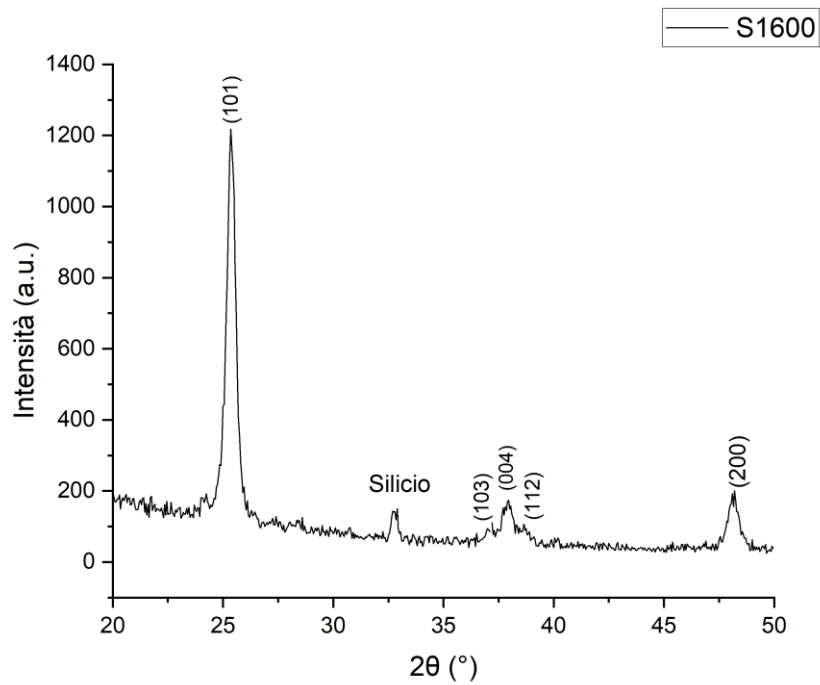


Figura 3.4 Pattern XRD di S1600.

I diffrattogrammi confermano la formazione di una fase cristallina di titania, nello specifico nella forma allotropica di anatasio ad entrambe le temperature senza la presenza di altre fasi, come per esempio il rutilo, altra forma allotropica della titania.

Al fine di questo progetto si è quindi scelto di selezionare come temperatura del trattamento termico $T=500^{\circ}\text{C}$, in quanto è la più bassa e comporta minori costi in termini di energia e di tempo per raggiungere tale temperatura e raffreddare in seguito il forno.

La presenza di domini cristallini in questo layer è comprovata anche dalle immagini del microscopio elettronico a scansione (SEM) che sono state ottenute (Figura 3.5).

Per calcolare la dimensione media dei domini cristallini si è utilizzata l'equazione di Scherrer

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Dove d è la dimensione media dei domini cristallini in nm, K è un fattore di forma adimensionale con un valore vicino all'unità (qui è stato considerato 0,94, ovvero il valore per cristalliti sferici con simmetria cubica), λ è la lunghezza d'onda dei raggi X utilizzati in nm (0,154 nm nel nostro caso), β ampiezza a metà del picco più intenso (FWHM) in rad e θ angolo di Bragg in gradi in corrispondenza dello stesso picco. [2]

La dimensione media dei domini cristallini calcolata tramite questa tecnica è di 14,20 nm.

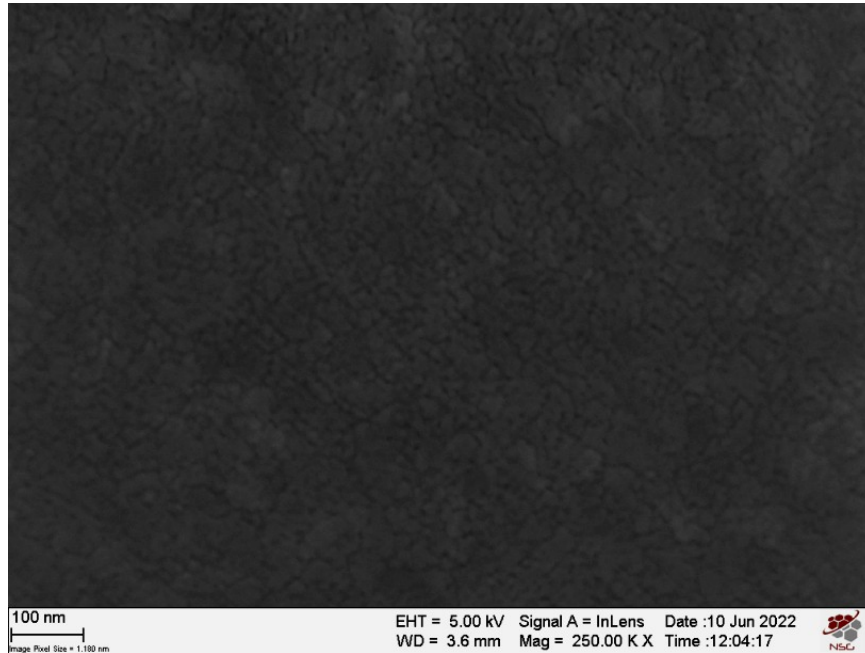


Figura 3.5 Immagine SEM del layer di TiO₂. In particolare la presenza di domini cristallini.

3.3 Deposizione e Ottimizzazione di TiO₂ e AuNPs

Una volta completata l'ottimizzazione dei parametri di deposizione e di trattamento termico si è passati a testare nelle medesime condizioni la soluzione di deposizione per il primo layer contenente anche le nanoparticelle d'oro, sintetizzate con il metodo esposto in §2.7.

Dalle misure UV-Vis effettuate sulla soluzione di nanoparticelle d'oro effettuata in acqua si è evidenziato un picco di LSPR alla lunghezza d'onda di 522 nm

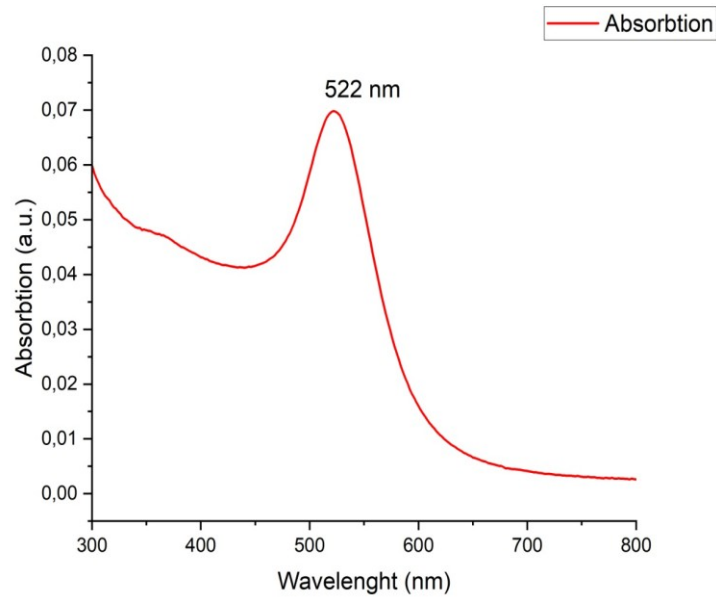


Figura 3.6 Spettro di assorbimento delle AuNPs in acqua in cui si evidenzia un picco di LSPR a 522 nm.

Le nanoparticelle d'oro sono state aggiunte alla soluzione di deposizione della titania in modo tale che il rapporto molare Au/Ti fosse pari all'1%.

I parametri di spinning sono stati mantenuti uguali rispetto alla deposizione della sola titania, quindi la velocità di rotazione $v = 4000$ rpm, il tempo di rotazione $t = 120$ secondi, in modo da valutare l'influenza della presenza delle nanoparticelle d'oro sullo spessore del film.

Anche il trattamento termico è stato mantenuto alla temperatura di 500°C per 1 ora, dato che, come si era visto precedentemente, esso permetteva la formazione della fase cristallina di anatasio.

Anche in questo caso si è scelto di utilizzare come substrato sia il silicio sia il quarzo, in modo da poter caratterizzare in modo completo il film depositato.

In Tabella 3.3 si riportano gli spessori e gli indici di rifrazione ottenuti per i vari campioni ottenuti mediante analisi ellissometrica. Per il fitting dei dati sperimentali si è utilizzato un modello Genosc in modo da poter valutare più accuratamente le costanti ottiche.

Campione	Substrato	Velocità di rotazione (rpm)	Tempo di rotazione (s)	Spessore (nm)	n @ 550nm
S1-TiO ₂ +AuNPs	Silicio	4000	120	35,350	2,19
S2-TiO ₂ +AuNPs	Silicio	4000	120	38,509	2,16
Q1-TiO ₂ +AuNPs	Quarzo	4000	120	32,199	2,13
Q2-TiO ₂ +AuNPs	Quarzo	4000	120	36,680	2,15

Tabella 3.3 Spessore e indice di rifrazione dei vari campioni di TiO₂ e AuNPs valutati attraverso l'ellissometria.

Si può notare che lo spessore medio è di 36,9295 nm per quanto riguarda i campioni depositati su silicio e di 34,4395 nm per quanto riguarda i campioni depositati su quarzo.

Gli spessori risultano essere leggermente più elevati rispetto a quelli dei campioni di sola titania, ma comunque ragionevoli per un utilizzo per quanto riguarda il sensing ottico.

Dalle misure di assorbanza e trasmittanza allo spettrofotometro UV-VIS, eseguite utilizzando uno spettrofotometro JASCO V-650 UV-VIS, si può notare il picco del plasmone localizzato delle nanoparticelle d'oro, segno che il rapporto molare utilizzato è idoneo per avere un buon segnale ottico in fase di gas sensing. Si può osservare un redshift del plasmone a 622 nm (rispetto alla posizione in soluzione), dovuto al fatto che le particelle si trovano in una matrice con un elevato indice di rifrazione.

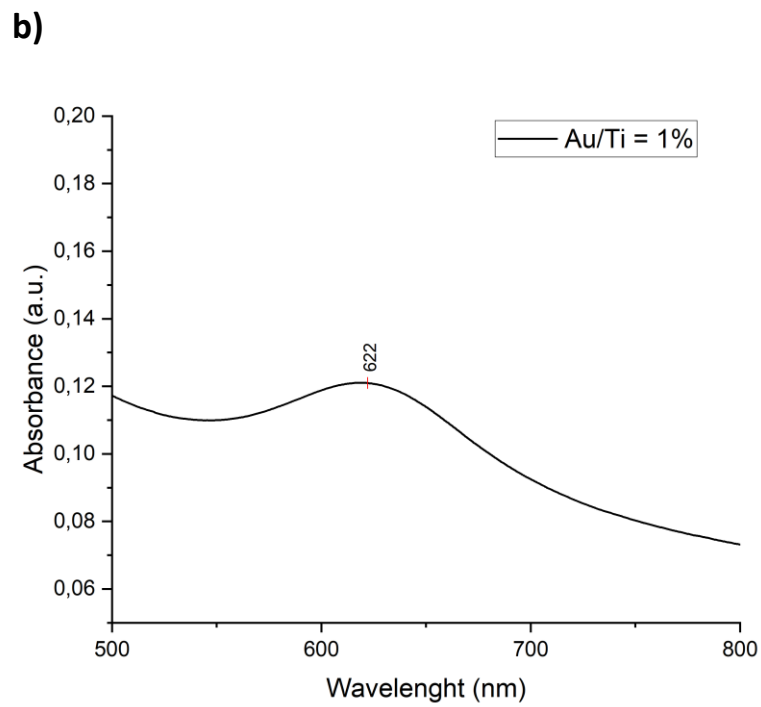
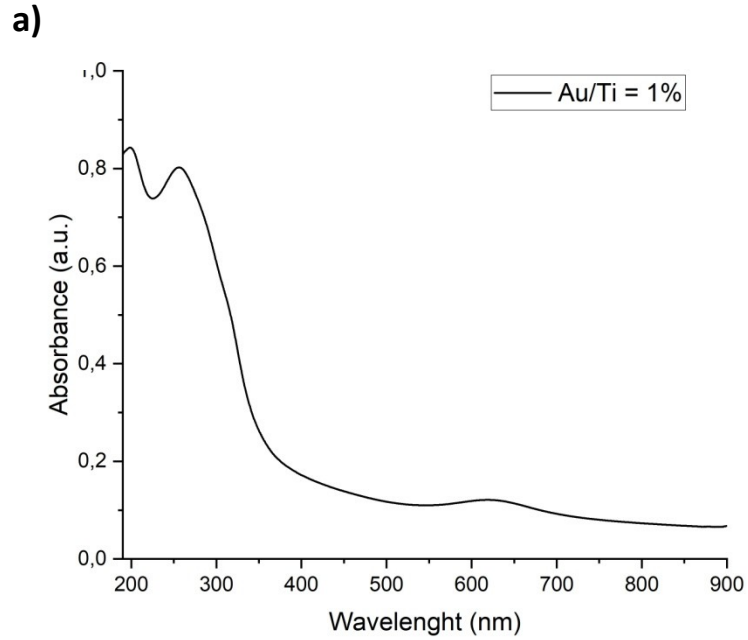


Figura 3.7 a) Spettro di assorbimento del campione Q2-TiO₂+AuNPs di TiO₂ e AuNPs depositato su quarzo. **b)** Ingrandimento dello spettro di figura 3.6 a, in particolare picco del plasmon localizzato a 622 nm

Si è poi osservata la morfologia dei campioni depositati su silicio al FE-SEM (Figura 3.8).

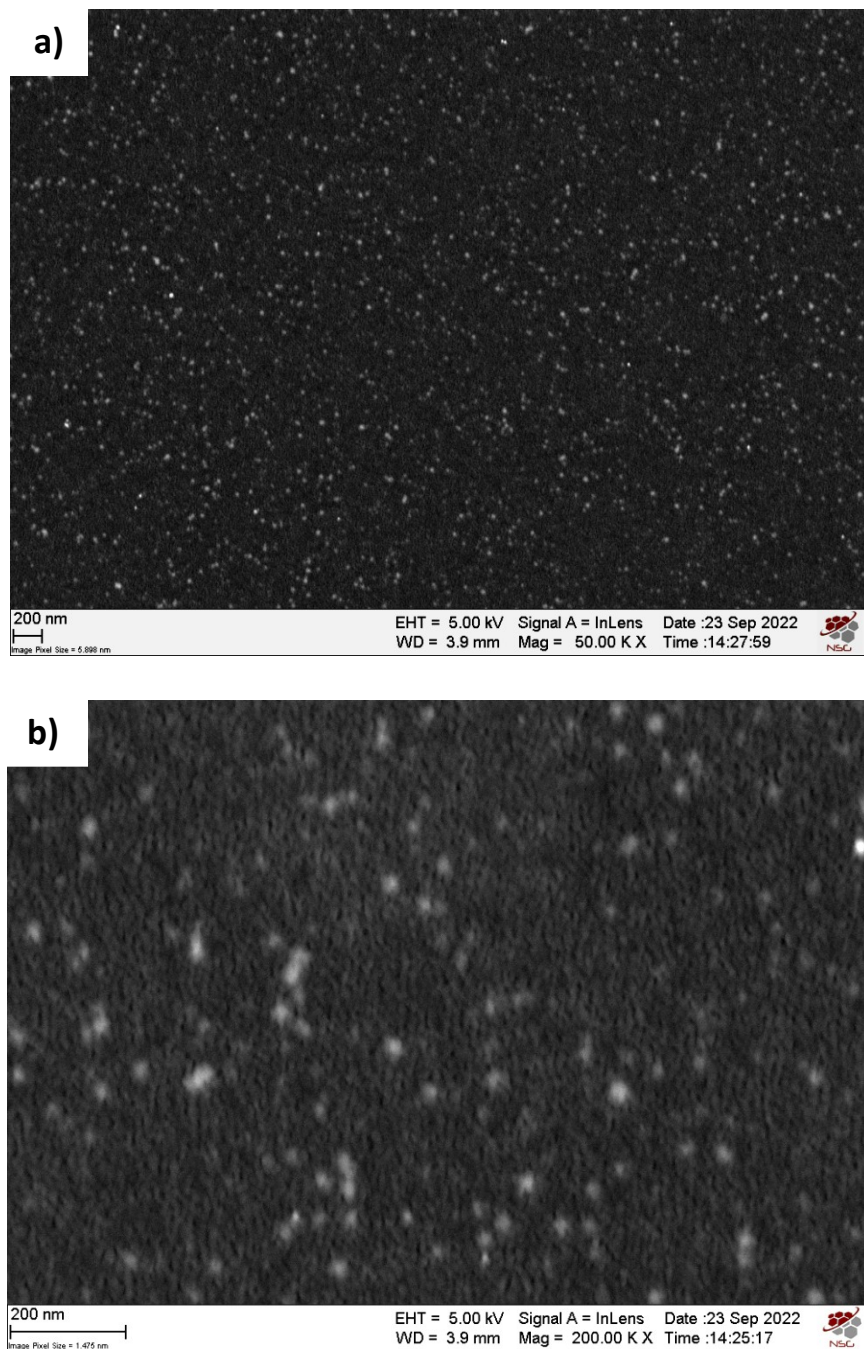


Figura 3.8 a) Immagine SEM con ingrandimento 50000X del campione S2-TiO₂+AuNPs che mostra la buona dispersione delle nanoparticelle d'oro. **b)** Immagine SEM con ingrandimento 200000X del campione S2-TiO₂+AuNPs, le particelle sembrano avere una

Gli spot chiari rappresentano le nanoparticelle di oro. Dalle immagini è possibile notare come siano disperse in modo omogeneo su tutta la superficie del campione. La dimensione stimata delle nanoparticelle è di 17 nm.

Come controprova per verificare l'effettivo spessore del layer depositato si è deciso di svolgere un'analisi cross section e quindi valutare con un altro metodo lo spessore del campione. Le immagini ottenute sono riportate in figura 3.9.

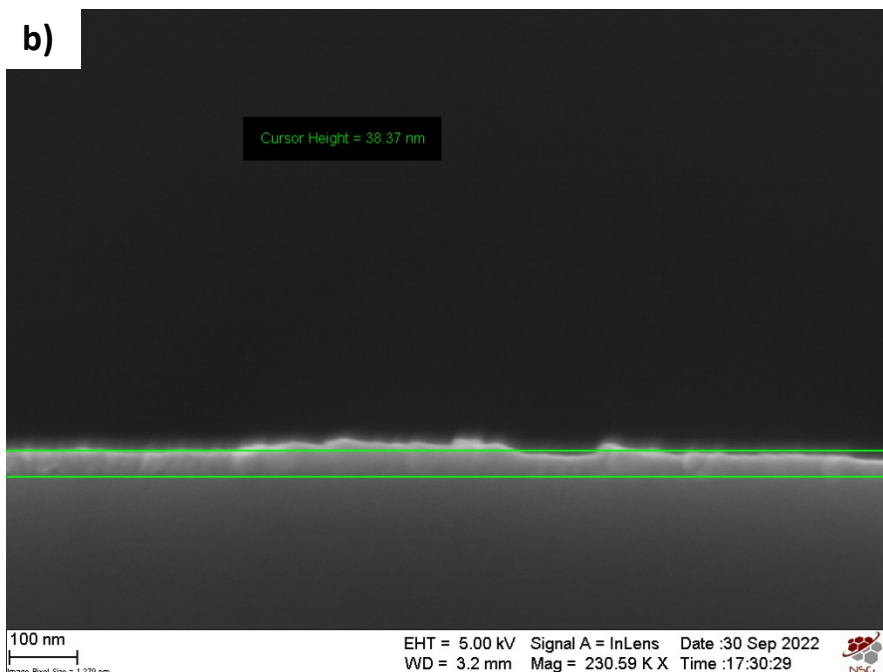
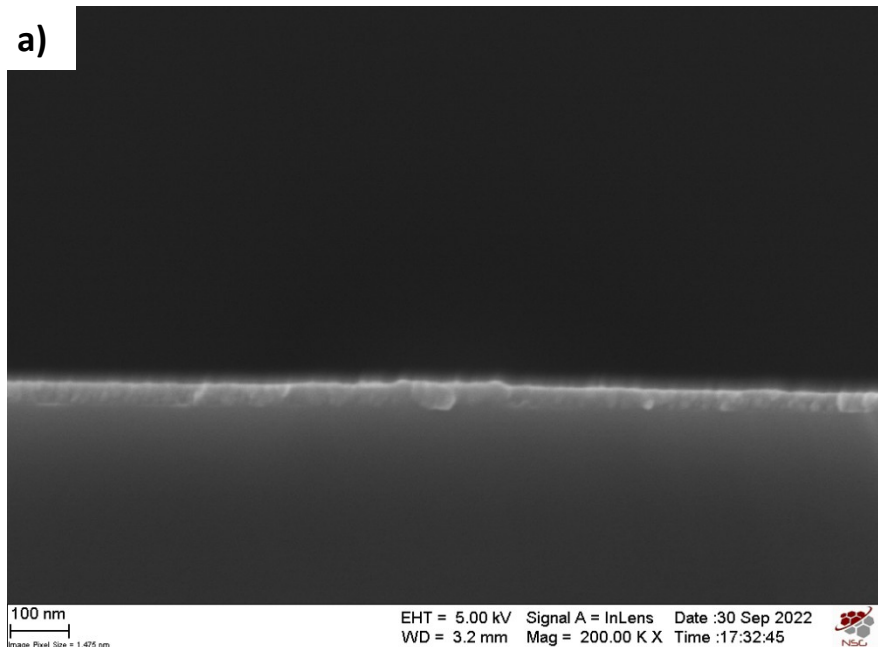


Figura 3.9 a) Immagine SEM in cross-section con ingrandimento 200000X del campione S2-TiO₂+AuNPs. b) Immagine SEM in cross-section con ingrandimento 230000X del campione S2-TiO₂+AuNPs in cui si è analizzato lo spessore.

Come è possibile notare dalla figura 3.9b, l'altezza risulta essere di circa 38 nm, quindi in linea con le misurazioni effettuate attraverso l'ellissometria.

Quindi il processo di deposizione del primo layer è stato completamente caratterizzato ed ottimizzato per ottenere campioni idonei alla realizzazione del multistrato.

3.4 Deposizione e Ottimizzazione della Al₂O₃

Come primo approccio si è deciso di testare la soluzione di deposizione presentata in §2.6 sul solo substrato di silicio senza la presenza del primo layer, in modo da poter valutare in modo preventivo i parametri da utilizzare.

Inizialmente si è deciso di utilizzare la soluzione con [Al]=0,26 M presentata in §2.6 e di provare una diluizione con etanolo fino a raggiungere la concentrazione [Al]=0,13 M e di depositarle attraverso la tecnica di spin coating testando diverse velocità di rotazione: 2000 , 3000 e 4000 rpm per 2 minuti.

Per la deposizione la soluzione è stata filtrata in quanto l'elevata suscettibilità all'idrolisi provocava una rapida formazione di agglomerati che compromettono l'omogeneità del layer.

In seguito si è eseguito un trattamento termico di stabilizzazione su di un hot plate alla temperatura di 80°C per 5 minuti in modo da iniziare a far evaporare l'etanolo utilizzato come solvente.

Si è provato anche ad eseguire trattamenti termici preliminari a temperature più elevate (150-200°C), ma si assisteva alla completa evaporazione e degradazione del layer depositato, probabilmente dovuta all'elevato sbalzo termico che quindi non permetteva una stabilizzazione adeguata.

Si è quindi scelta la temperatura di 80°C dato che essa permetteva la stabilizzazione senza avere fenomeni di evaporazione e degradazione come con le temperature più elevate.

I campioni sono stati successivamente trattati in forno a 500°C per un ora per il vero e proprio trattamento termico e densificazione del layer.

A seguito di questa prima prova si sono svolte le misure ellissometriche per valutare lo spessore e l'indice di rifrazione dello strato di allumina ottenuto (i risultati sono riportati in tabella 3.4)

Anche per l'allumina si è scelto di utilizzare un modello di Cauchy dato che essa non presenta assorbimento ottico nelle lunghezze d'onda del visibile e una variazione monotona decrescente dell'indice di rifrazione con il crescere della lunghezza d'onda come nel caso della titania.

Campione	[Al] (M)	Substrato	Velocità di rotazione (rpm)	Tempo di rotazione (s)	Spessore (nm)	n @550 nm
S1-Al ₂ O ₃	0,26	Silicio	2000	120	26,797	1,548
S2-Al ₂ O ₃	0,26	Silicio	3000	120	24,208	1,552
S3-Al ₂ O ₃	0,26	Silicio	4000	120	22,662	1,474
S4-Al ₂ O ₃	0,13	Silicio	2000	120	5,467	1,489
S5-Al ₂ O ₃	0,13	Silicio	3000	120	3,328	1,473
S6-Al ₂ O ₃	0,13	Silicio	4000	120	2,738	1,482

Tabella 3.4 Spessore e indice di rifrazione dei vari campioni di Al₂O₃ valutati attraverso

Gli spessori ottenuti utilizzando la soluzione con concentrazione di Al = 0,26 M risultano essere nell'ordine dei 20-30 nm. Tali valori sono troppo elevati per poter assistere al fenomeno di confinamento elettronico che avviene all'interfaccia dell'eterostruttura generata dai due layer di titania ed allumina; infatti tale fenomeno si presenta in modo significativo solamente quando lo spessore del layer di allumina presenta spessori minori di 10-15 nm.

Valori dello spessore che soddisfano tale condizione sono però raggiunti utilizzando la soluzione diluita con concentrazione di Al = 0,13 M. Si è deciso quindi di utilizzare quest'ultima per effettuare le prove di sovrapposizione al primo layer di TiO₂ (senza nanoparticelle d'oro per risparmiare materiale) e di mantenere le velocità di rotazione di 3000 e 4000 rpm per tali test.

L'indice di rifrazione medio è pari a 1,503, valore che risulta inferiore al valore teorico di 1,68 per l'allumina nella forma cristallina di zaffiro. [1] Ciò è molto probabilmente dovuto sia alla natura amorfa dello strato, sia alla presenza di porosità.

Per quanto riguarda l'analisi XRD essa è stata effettuata utilizzando una radiazione filtrata $\text{CuK}\alpha$ Ni a 30 kV e 30 mA con un angolo di incidenza di $0,5^\circ$ nel range tra 20° e 50° .

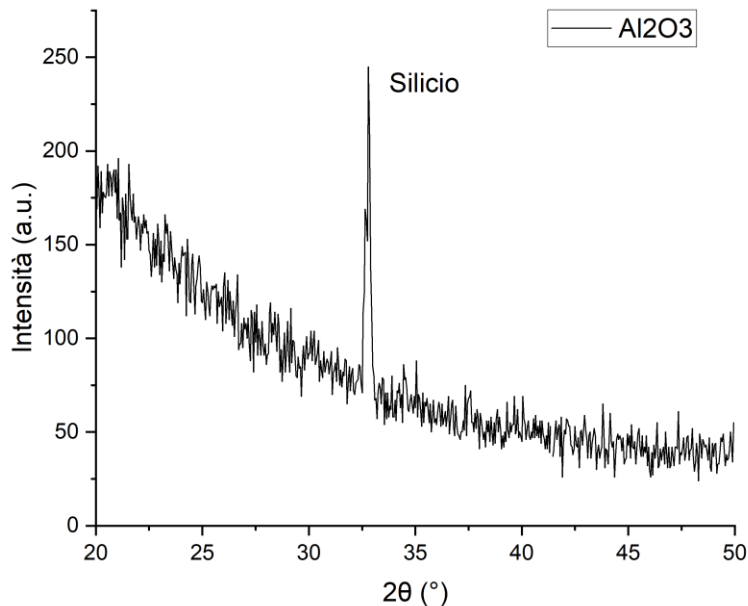


Figura 310 Pattern XRD di S3- Al_2O_3 .

Dal diffrattogramma ottenuto si può notare come non sia presente nessun picco caratteristico all'infuori di quello del substrato, il che suggerisce la formazione di un film amorfo di allumina.

Come passaggio successivo si è deciso di depositare la soluzione 0,13 M su campioni su cui era già stata depositata della titanina in modo tale da confrontare i risultati ottenuti sul solo substrato di silicio.

La titanina è stata depositata utilizzando i parametri utilizzati in §3.2, mentre per quanto riguarda l'allumina si è utilizzata la soluzione 0,13 M e le velocità di rotazione di 3000 e 4000 rpm.

Dopo un primo trattamento termico a 500°C per 1 ora per densificare il primo film di titanina si è semplicemente pulito il substrato facendo fluire azoto (N_2). In seguito è stata depositata l'allumina ed eseguito un secondo trattamento in forno nelle medesime condizioni per densificare anche questo secondo strato.

Si sono quindi eseguite delle misure ellissometriche della struttura ottenuta valutando separatamente i due film depositati: una volta eseguito il fitting del primo film di titania si sono fittati i dati ottenuti dall'ellissometria del multistrato per ricavare quindi lo spessore del film di allumina (Tabella 3.5).

Dato il rischio di non poter visualizzare delle immagini significative dall'analisi in cross section, dato il basso spessore del layer di allumina, si è deciso di verificare l'accuratezza dei dati ellissometrici costruendo a partire dai parametri delle equazioni di Cauchy, ottenuti per la struttura multistrato, dei modelli che simulano la riflettanza dei campioni multistrato per diversi spessori del layer di allumina agli angoli di 65°, 70° e 75°. I dati reali di riflettanza sono poi stati misurati attraverso l'ellissometro e confrontati con i dati simulati dal modello per verificarne il buon fitting, e quindi lo spessore. Si può vedere un esempio in figura 3.11 in cui il modello con uno spessore del layer di allumina di 10 nm fornisca un buon fitting dei dati reali ottenuti per il campione S11

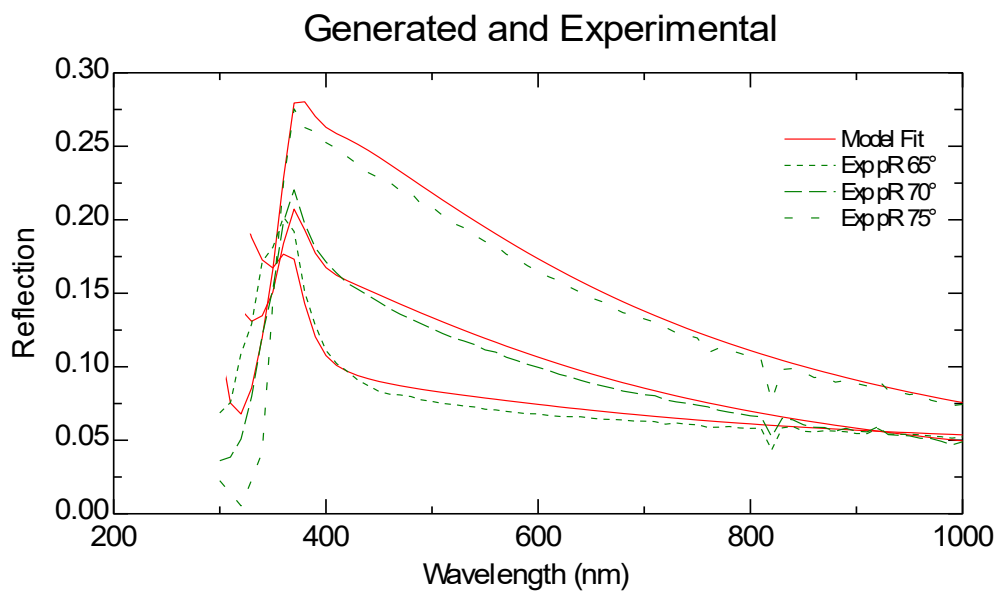


Figura 3.11 Confronto dei dati di riflettanza misurati attraverso l'ellissometria per il campione S11 agli angoli di 65°, 70° e 75° (in verde) e i dati generati dal modello (in rosso).

Campione	[Al] (M)	Substrato	Spessore TiO ₂ (nm)	Velocità di rotazione (rpm)	Tempo di rotazione (s)	Spessore Al ₂ O ₃ (nm)
S7- TiO ₂ +Al ₂ O ₃	0,13	Silicio	32,543	3000	120	17,031
S8- TiO ₂ +Al ₂ O ₃	0,13	Silicio	32,617	4000	120	15,987

Tabella 3.5 Spessori dei campioni di TiO₂ e Al₂O₃ valutati tramite misure ellissometriche.

Come è possibile notare anche dalla figura 3.12, lo spessore dei campioni depositati sopra al primo layer di titania risulta maggiore di circa un ordine di grandezza rispetto a quelli depositati sul solo substrato di silicio. Questo effetto è probabilmente dovuto alla differente bagnabilità delle due superfici, essendo quindi essa minore sul layer di titania rispetto che sul substrato di silicio.

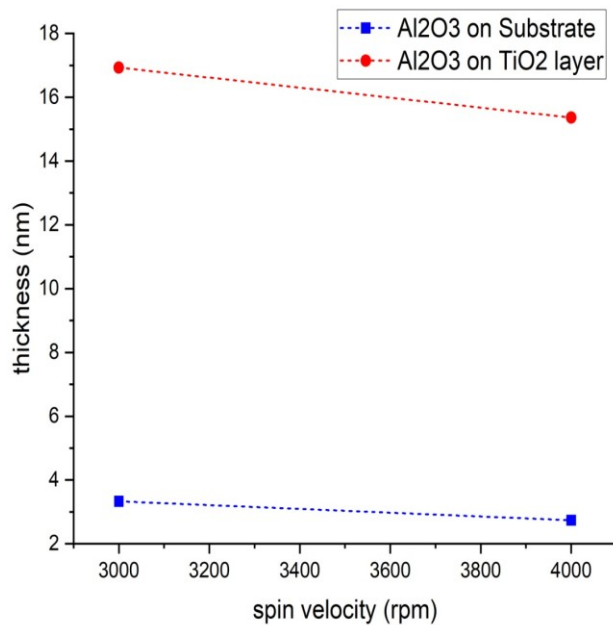


Figura 3.12 Confronto fra gli spessori dei film di allumina depositati: in blu i film depositati sul substrato di silicio, in rosso i film depositati sul primo film di titania.

Si è deciso quindi di agire modificando diversi parametri per cercare di modificare lo spessore del film di allumina depositato sopra al primo di titania.

Fondamentalmente si è deciso di provare a modificare due parametri:

- Aumentare la velocità di rotazione del substrato durante la fase di spinning, raggiungendo i 6000 rpm;
- Modificare la bagnabilità superficiale del film di titania sottostante sottoponendo il campione ad un trattamento di attivazione utilizzando il plasma una volta completato il primo trattamento termico e appena prima della deposizione del secondo film.

Questi due effetti sono stati testati sia separatamente che combinati in modo da ottenere la massima riduzione possibile dello spessore.

I campioni, dopo essere stati trattati termicamente per eseguire la densificazione del film, sono stati analizzati tramite l'ellissometria per determinare il loro spessore (Tabella 3.6)

Campione	[Al] (M)	Substrato	Spessore TiO ₂ (nm)	Velocità di rotazione (rpm)	Tempo di rotazione (s)	Spessore Al ₂ O ₃ (nm)	Attivazione Superficie Plasma
S8- TiO ₂ +Al ₂ O ₃	0,13	Silicio	32,617	4000	120	15,987	NO
S9- TiO ₂ +Al ₂ O ₃	0,13	Silicio	32,975	6000	120	14,422	NO
S10- TiO ₂ +Al ₂ O ₃	0,13	Silicio	32,639	4000	120	13,314	SÌ
S11- TiO ₂ +Al ₂ O ₃	0,13	Silicio	33,093	6000	120	12,200	SÌ

Tabella 3.6 Spessori dei campioni di TiO₂ e Al₂O₃ valutati tramite misure ellissometriche. In particolare si è valutato l'effetto dell'attivazione superficiale attraverso il trattamento con il plasma e l'aumento della velocità di rotazione del substrato.

Dai risultati (riportati anche graficamente in figura 3.13) si può notare come entrambi gli effetti risultino leggermente benefici in termini di riduzione dello spessore del film, seppur essi non comportino una variazione dello stesso abbastanza grande da incidere in modo rilevante.

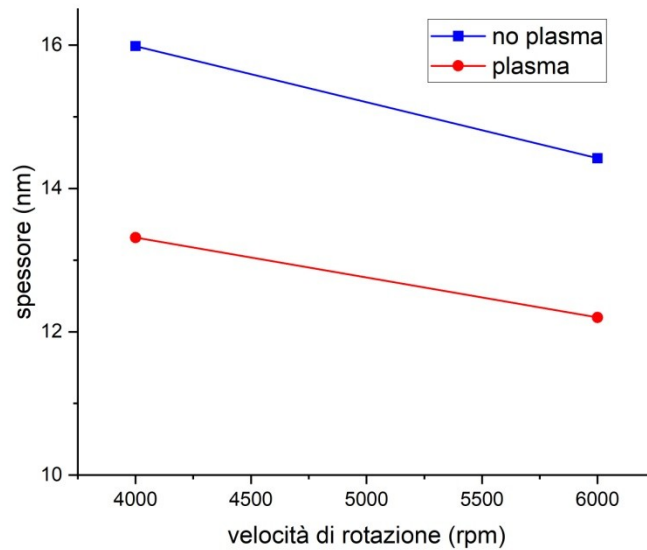


Figura 3.13 Confronto fra gli spessori dei film di allumina depositati: in blu i film depositati senza l'attivazione superficiale della titania con il plasma, in rosso i film depositati a seguito del trattamento.

Si è deciso quindi di tentare anche un'ulteriore diluizione in etanolo della soluzione di deposizione, per arrivare ad avere una concentrazione di $Al = 0,09 M$

Con tale concentrazione si è deciso di testare direttamente i parametri che permettevano di raggiungere gli spessori inferiori, ovvero velocità di rotazione pari a 6000 rpm e l'attivazione superficiale con il plasma.

Dalle misure ellissometriche effettuate, però, lo spessore risulta pari a 12,107 nm, un valore che, secondo letteratura, rappresenta un caso limite per ottenere l'effettiva creazione di un 2DEG che possa produrre un fenomeno rilevante dal punto di vista della rilevazione dell'idrogeno [3].

Dato che l'eccessiva diluizione delle soluzione o l'eccessivo aumento della velocità di rotazione del substrato potrebbero portare alla forte disomogeneità o addirittura alla copertura parziale del film di titania sottostante, di fatto impedendo la generazione del 2DEG e di conseguenza l'elevata densità

elettronica che ne deriva, si è deciso di non spingersi oltre con l'utilizzo di tale tecnica, ma di testare se tale spessore fosse sufficientemente basso in fase di gas sensing.

Durante la fase di deposizione dei vari campioni si è potuto notare un interessante effetto dell'invecchiamento della soluzione di deposizione sulla morfologia del film depositato.

Come evidenziato in §2.1 le soluzioni contenenti metallo alcossidi presentano delle reazioni di idrolisi molto rapide. Questo è particolarmente vero per la soluzione contenente il precursore dell'allumina, che infatti utilizza la sola umidità atmosferica come agente di idrolisi, portando alla rapida formazione di precipitati.

Nella figura 3.14 è possibile osservare l'effetto dell'eccessivo invecchiamento della soluzione sulla morfologia del film di allumina (analizzato tramite il SEM).

Un invecchiamento di 48 ore porta alla deposizione di film più spessi e rugosi, con una morfologia reticolare che non permette l'ottenimento di un film omogeneo. L'utilizzo della soluzione appena sintetizzata permette invece il raggiungimento di tale obiettivo (Figura 3.14a). È quindi fondamentale effettuare la deposizione negli istanti successivi alla sintesi. Nell'immagine si può osservare una morfologia piatta, con zone più scure corrispondenti ad aree in cui il film è parzialmente rimosso, mostrando il layer di titania sottostante (più scuro).

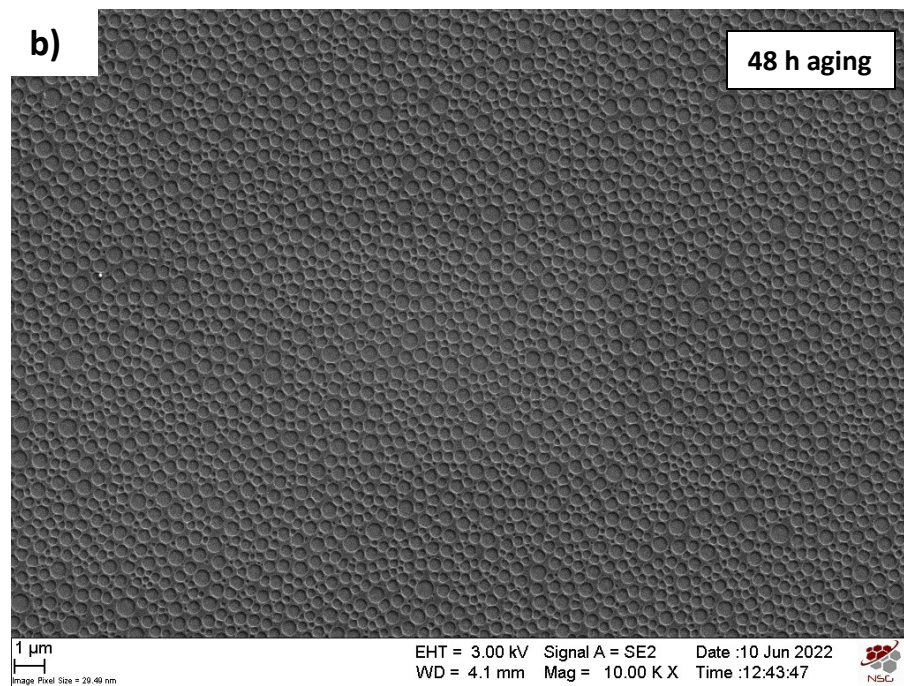
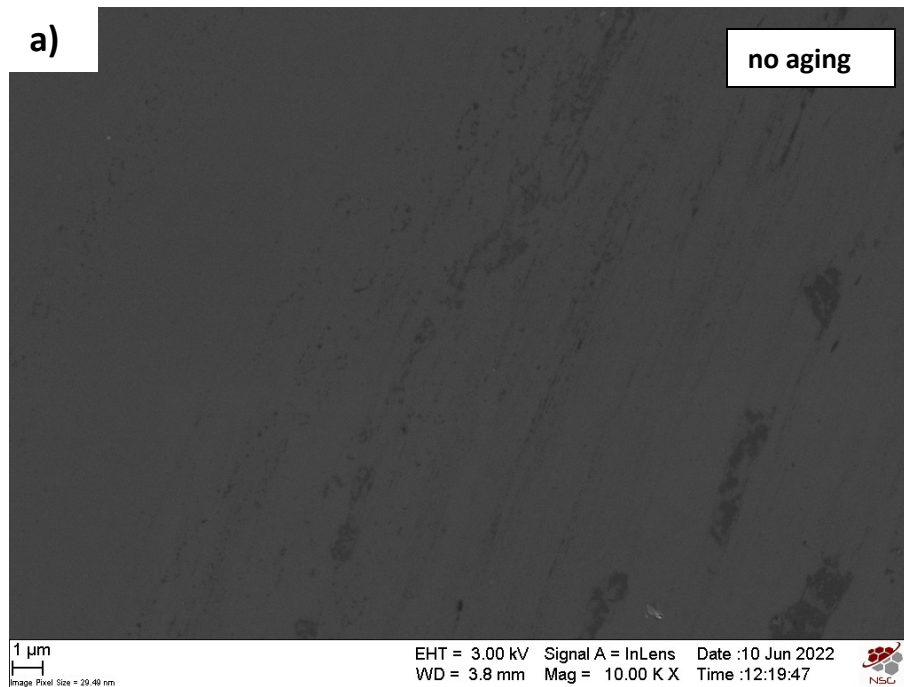


Figura 3.14 Effetto dell'invecchiamento della soluzione sulla morfologia del film di allumina. **a)** una soluzione non invecchiata genera un film omogeneo **b)** una soluzione invecchiata 48 ore genera una morfologia reticolare non

3.5 Deposizione e Ottimizzazione delle PtNPs

Come ultimo passaggio della realizzazione del sensore si è proceduto con la deposizione delle nanoparticelle di platino al di sopra del secondo film di allumina.

Si sono testate a tale scopo due diverse concentrazioni della soluzione, 15 mM e 30 mM, in modo tale da constatare se la soluzione più diluita fosse sufficiente ad ottenere una buona dispersione delle nanoparticelle.

Prima della deposizione i campioni sono stati puliti attraverso un flusso di azoto (N_2) in modo da evitare il più possibile la presenza di impurità che possono generare difetti in fase di spinning.

I parametri utilizzati per la deposizione sono :

- Velocità di rotazione di 2000 rpm
- Tempo di rotazione pari a 30 secondi.

Una volta completata la fase di deposizione, i campioni sono stati trattati alla temperatura di 120°C per 10 minuti per eliminare il solvente. Si è testato anche un trattamento termico a 250°C per 30 minuti su alcuni campioni in modo da rimuovere completamente il PVP utilizzato come agente cappante durante la sintesi (vedi §2.9)

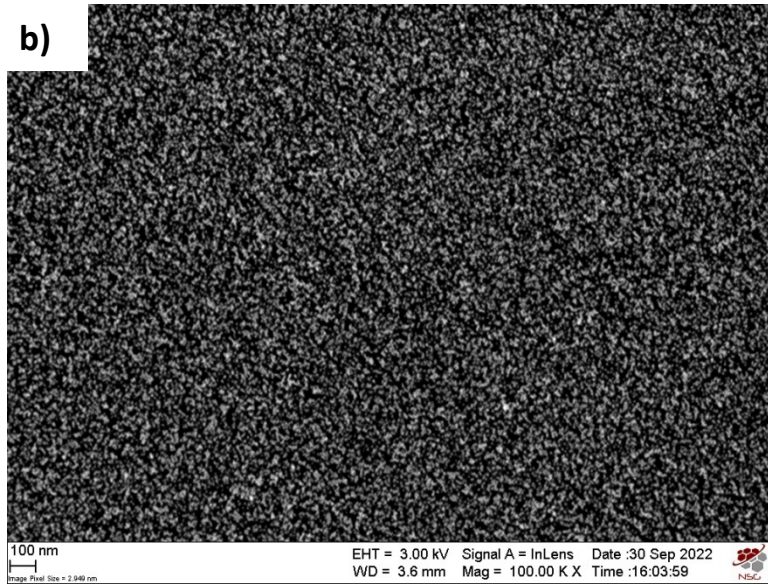
A seguito dei trattamenti termici si è eseguita un'analisi al SEM per determinare la dispersione delle nanoparticelle e l'effetto dei diversi trattamenti termici, inoltre si sono ottenute anche delle analisi in cross section in modo da poter valutare lo spessore della copertura di nanoparticelle (Figure 3.15 e 3.16).

Dalla figura 3.15 è possibile notare come anche con la soluzione 15 mM si riesca ad ottenere una buona copertura del film. Il trattamento a 250 °C (Figura 3.15b e d) comporta la formazione di aggregati dalle dimensioni maggiori, quindi si è deciso di mantenere 120°C come temperatura di riferimento.

a)



b)



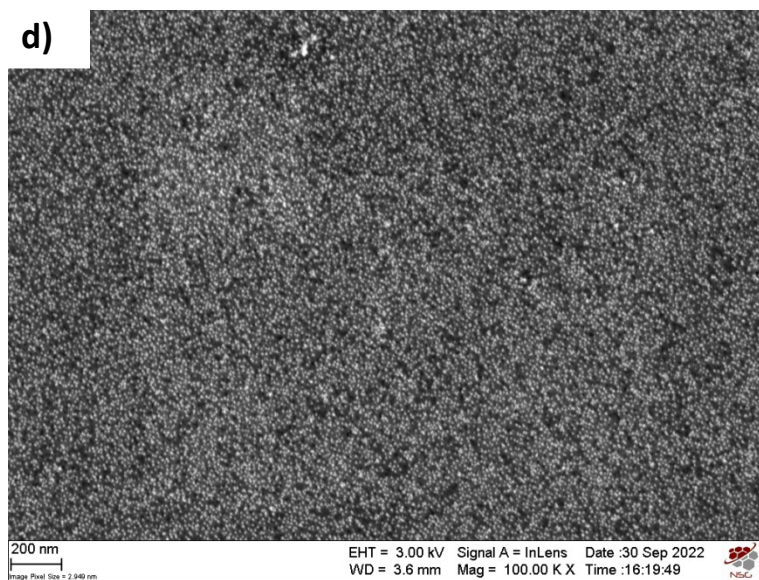
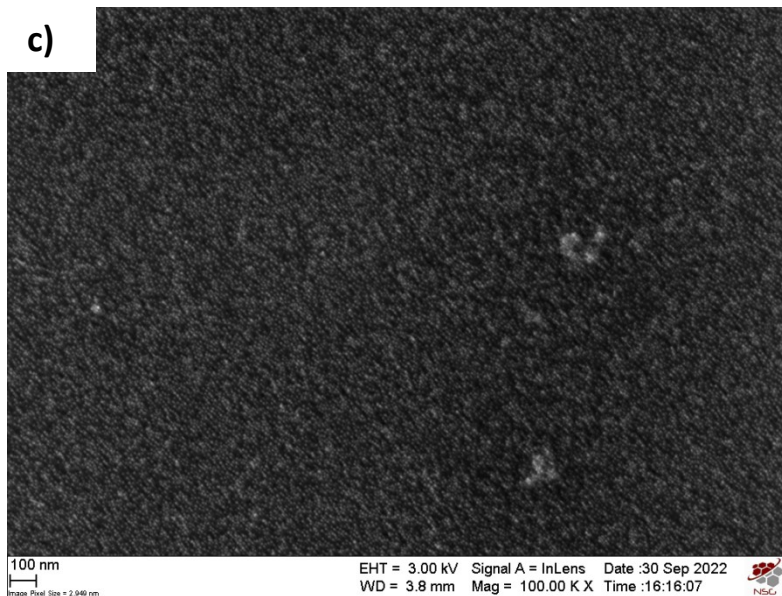


Figura 3.15 Immagini SEM dei campioni dopo la deposizione delle nanoparticelle di platino. a) soluzione 30 mM, trattamento a 120°C b) soluzione 30 mM, trattamento a 250 °C c) soluzione 15 mM, trattamento a 120°C d) soluzione 15 mM, trattamento a

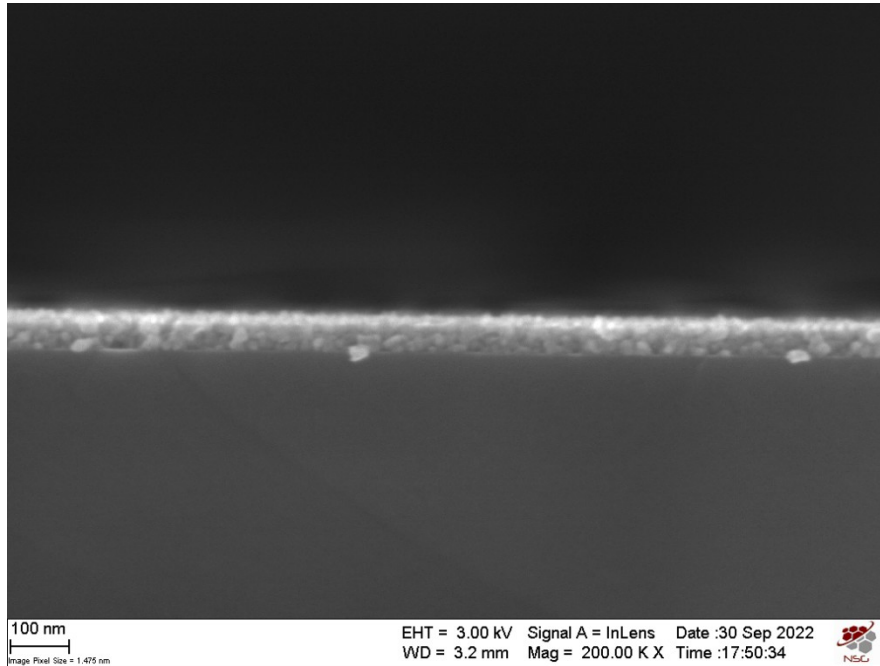


Figura 3.16 Immagine SEM in cross section del campione c).

Dall'immagine in cross-section è possibile distinguere uno strato superficiale più chiaro, corrispondente alle nanoparticelle di platino, di spessore di circa 10 nm.

Bibliografia

- [1] <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book>
- [2] A.Martucci, Slides del corso “Nanostructured Materials”, Università degli studi di Padova,2021-2022
- [3] S. M. Kim, H. J. Kim, H. J. Jung, J. Y. Park, T. J. Seok, Y. H. Choa, T.J. Park, S.W. Lee, *High-Performance, Transparent Thin Film Hydrogen Gas Sensor Using 2D Electron Gas at Interface of Oxide Thin Film Heterostructure Grown by Atomic Layer Deposition.*, Adv. Funct. Mat. (2019), 29, 1-8

Capitolo 4

Rilevazione di H₂ del Sensore

Per concludere la descrizione del progetto di tesi in questo capitolo si vogliono presentare i diversi test di gas sensing che si sono svolti preliminarmente per verificare la capacità di rilevazione di idrogeno e caratterizzare preliminarmente il meccanismo, analizzando lo spostamento del picco di risonanza plasmonica localizzata e la variazione del band gap della titania in presenza di idrogeno.

Dopo aver descritto brevemente il setup per eseguire le prove di rilevazione di idrogeno e le modalità di prova, si procederà con la caratterizzazione dal punto di vista della rilevazione, studiando l'effetto dei diversi componenti del sensore, in particolare soffermandosi sulle nanoparticelle d'oro e sullo spostamento del plasmon localizzato dopo l'assorbimento dell'idrogeno e sull'effetto che la presenza del layer di allumina presenta sul band gap della titania.

4.1 Setup di prova e test di rilevazione effettuati

Per prima cosa si è deciso di testare l'effetto che i vari materiali che costituiscono l'eterostruttura alla base del sensore vanno ad esercitare in fase di rilevazione dell'idrogeno.

Si è deciso quindi di realizzare diversi campioni per studiare separatamente il comportamento dei diversi materiali componenti il sensore in presenza di idrogeno in modo da ottenere una caratterizzazione il più completa possibile.

Nella tabella 4.1 sono riportati i vari campioni realizzati.

Campione	TiO ₂	AuNPs	Al ₂ O ₃	Pt
TAu/Al/Pt	Sì	Sì	Sì	Sì
TAu/Pt_noplasma	Sì	Sì	No	Sì
TAu/Pt_plasma	Sì	Sì	No	Sì
T/Al/Pt	Sì	No	Sì	Sì
T/Pt_plasma	Sì	No	No	Sì

Tabella 4.1 Campioni realizzati per le prove di rilevazione di H₂.

I campioni T Au/Pt_noplasma, T Au/Pt_plasma e T/Pt_plasma sono stati realizzati senza effettuare la deposizione del film di allumina sovrapposto al primo film di titania, mentre nei campioni T Au/Al/Pt e T/Al/Pt la deposizione è stata effettuata nelle modalità esposte in §3.4. Lo scopo di ciò è di valutare come la presenza o l'assenza del film influisca sulle capacità di rilevazione a livello del plasmon localizzato. Si vuole inoltre analizzare se la presenza del layer di allumina, seppur di spessore molto prossimo al limite massimo in cui tale effetto è rilevabile secondo letteratura [1], abbia influenza sul band gap della titania quando il sensore si viene a trovare a contatto con l'idrogeno. Si è infine voluto valutare se il trattamento superficiale con il plasma eseguito sulla titania avesse un effetto sulla generazione di vacanze di ossigeno (V_O) e quindi sulla variazione dell'energia del bandgap della titania, come riportato da Seok et al. in [2].

Si è monitorata l'assorbanza dei diversi campioni attraverso l'utilizzo di uno spettrofotometro UV-Visibile JASCO V-650 UV-VIS equipaggiato con una cella di flusso per gas in cui è possibile collocare il campione. Nella cella è possibile fare fluire gas in modo da ottenere un'atmosfera con una concentrazione nota di analita e testare in questo modo il funzionamento del sensore; per questo motivo essa è stata collegata ad un mixer di gas in modo da poter controllare la portata dei gas all'interno della cella.

Per effettuare queste prove si è scelto di utilizzare l'aria, in modo tale da valutare l'assorbanza in condizioni normali di funzionamento ed una miscela di gas composta al 5% di H_2 in argon per testare gli eventuali cambiamenti nelle proprietà ottiche. Le misure sono state effettuate a temperatura ambiente, circa 20°C.

Per ogni campione si è eseguita una serie di misure dell'assorbanza in diverse condizioni che sono riportate di seguito:

N° Step	Gas	Portata (ml/min)	Tempo di flusso (min)
1	Aria	400	30
2	5% H_2	400	30
3	Aria	400	30

Tabella 4.2 Programmi di flusso eseguiti sui diversi campioni.

Per prima cosa si è fatta fluire nella cella aria con una portata volumetrica di 400 ml/min per 30 minuti. Tale portata permette un flusso stabile senza la presenza di turbolenze.

Dopo aver eseguito questo primo ciclo si è eseguita la prima misura di assorbanza attraverso lo spettrofotometro nell'intervallo di lunghezze d'onda compreso tra 190 nm e 900 nm in modo da poter avere una panoramica completa sia sui picchi di risonanza plasmonica localizzata delle nanoparticelle d'oro, che si trovano attorno ai 600 nm, sia sulle lunghezze d'onda in cui avviene l'assorbimento della titania (200-300 nm) da cui è possibile ricavare l'energia del band gap. A seguito della prima misura si è fatta fluire la miscela al 5% di H₂ in argon con la stessa portata volumetrica di 400 ml/min per 30 min a seguito dei quali si è eseguita la seconda misura di assorbanza tra 190 e 900 nm, così da poter valutare come variasse l'assorbanza del sensore a seguito dell'assorbimento di idrogeno. Per concludere si è eseguito un secondo flusso di aria a 400 ml/min per 30 minuti a seguito dei quali si è eseguita una misura di assorbanza in modo da valutare se le proprietà ottiche del sensore fossero reversibili, ovvero se il desorbimento dell'idrogeno fosse efficace.

Tutte le misure sono state svolte per ogni campione a temperatura ambiente in modo da poter valutare l'efficacia del sensore anche in condizioni normali senza dover ricorrere necessariamente ad elementi riscaldanti.

Di seguito si riportano gli spettri di assorbimento ottenuti per ogni campione e i diagrammi di Optical Absorbance Change (OAC) in cui viene valutata la variazione di assorbanza del campione ottenuta in aria e quella ottenuta in miscela al 5% di H₂.

TAu/Al/Pt

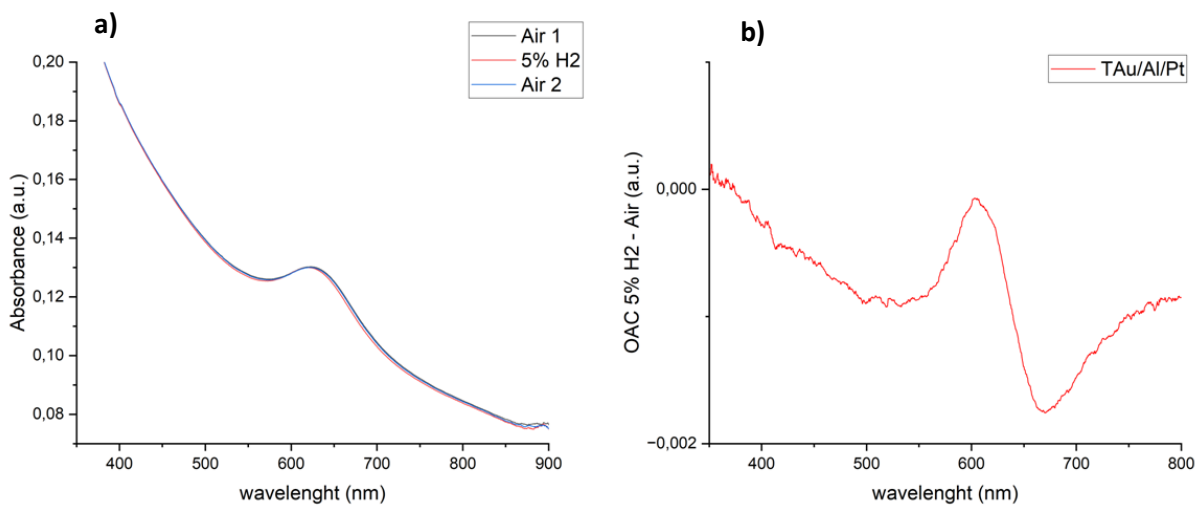


Figura 4.1 a) Spettri di assorbimento a seguito dei cicli in aria e 5% di H₂ per il campione TAU/Al/Pt. **b)** Diagramma OAC per il campione TAU/Al/Pt.

TAu/Pt_noplasma

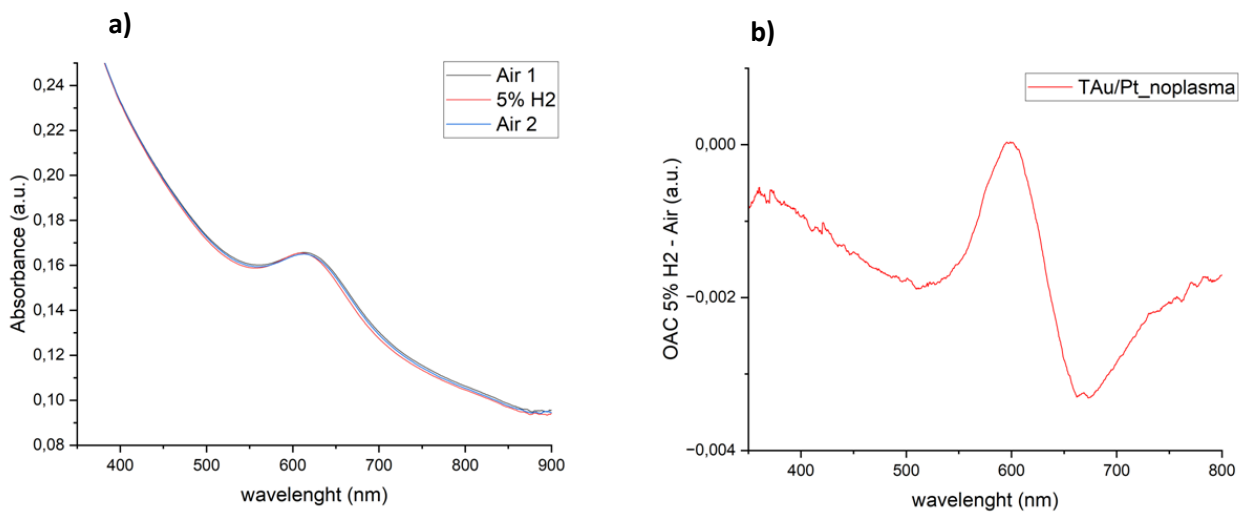


Figura 4.2 a) Spettri di assorbimento a seguito dei cicli in aria e 5% di H₂ per il campione TAU/Pt_noplasma. **b)** Diagramma OAC per il campione TAU/Pt_noplasma.

TAu/Pt_plasma

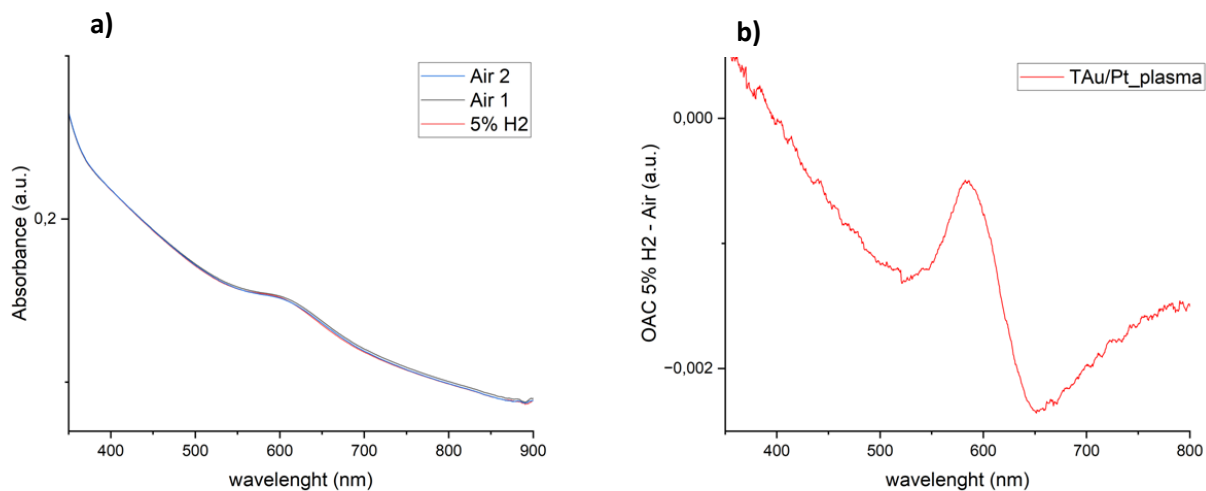


Figura 4.3 a) Spettri di assorbimento a seguito dei cicli in aria e 5% di H₂ per il campione T/Au/Pt_plasma. **b)** Diagramma OAC per il campione T/Au/Pt_plasma.

T/Al/Pt

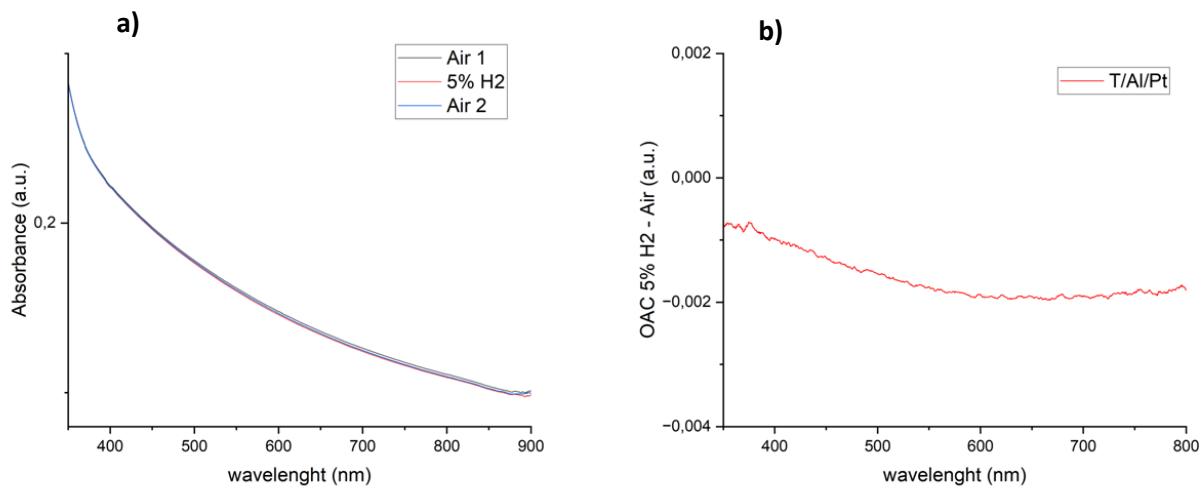


Figura 4.4 a) Spettri di assorbimento a seguito dei cicli in aria e 5% di H₂ per il campione T/Al/Pt. **b)** Diagramma OAC per il campione T/Al/Pt.

T/Pt_plasma

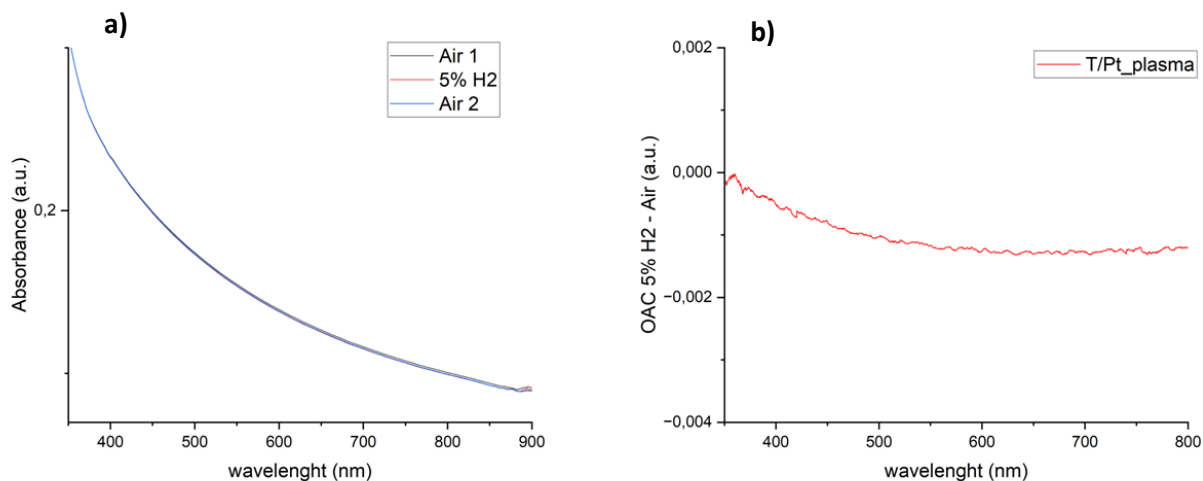


Figura 4.5 a) Spettri di assorbimento a seguito dei cicli in aria e 5% di H₂ per il campione T/Pt_plasma. **b)** Diagramma OAC per il campione T/Pt_plasma.

Come si può notare dalle figure dalla 4.1 alla 4.5 gli spettri di assorbimento ricavati presentano delle variazioni molto limitate per quanto riguarda l'assorbanza nel corso dei diversi cicli di flusso di gas, ma attraverso i diagrammi OAC è stato possibile apprezzare delle variazioni di assorbanza.

4.2 Studio degli Effetti sul picco LSPR

Si è deciso di analizzare come la presenza dell'idrogeno influenzi i picchi dei plasmoni localizzati. Si è quindi valutato lo spostamento dei picchi dei plasmoni, in modo da poter effettivamente stabilire se la struttura del multistrato influenzi efficacemente la rilevazione dell'idrogeno.

Di seguito sono riportati degli ingrandimenti dei picchi dei plasmoni localizzati estratti dagli spettri di assorbimento dei vari campioni testati e le posizioni dei picchi LSPR e delle rispettive assorbanze misurate.

TAu/Al/Pt

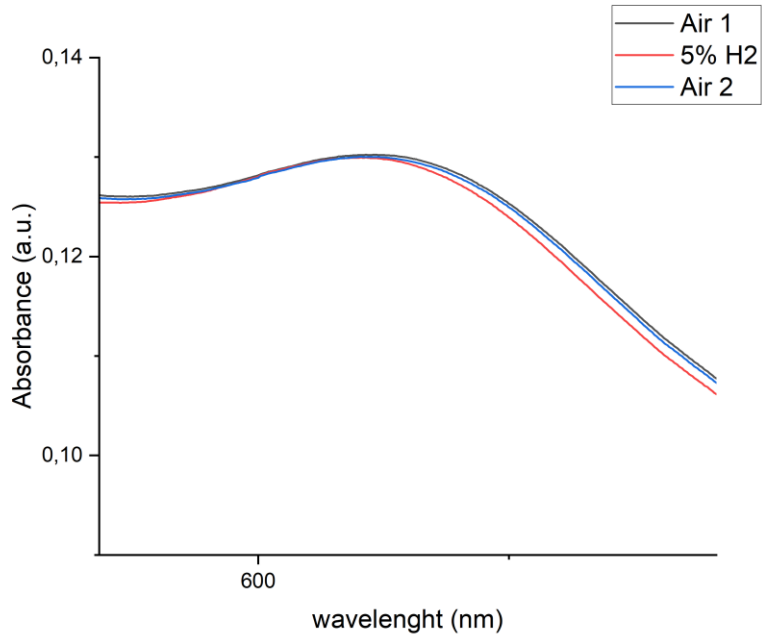


Figura 4.6a *Ingrandimento dei picchi di LSPR ottenuti per il campione T Au/Al/Pt.*

TAu/Pt_noplasma

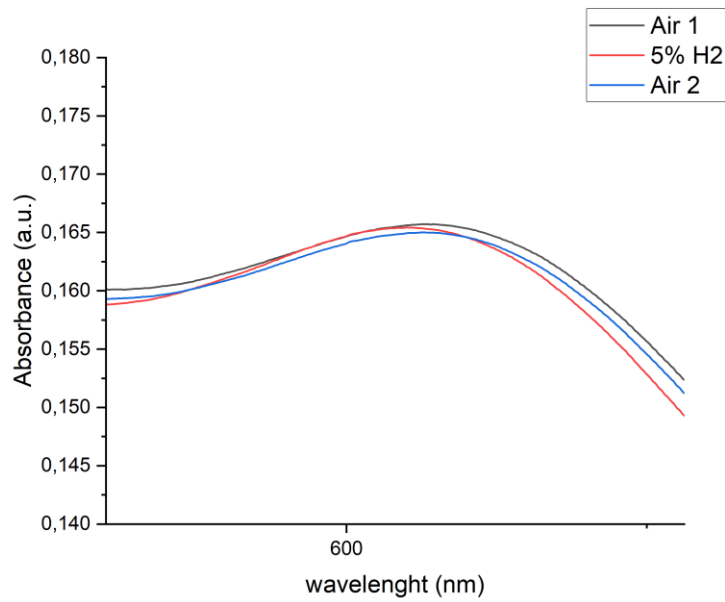


Figura 4.6b *Ingrandimento dei picchi di LSPR ottenuti per il campione T Au/Pt_noplasma.*

TAu/Pt_plasma

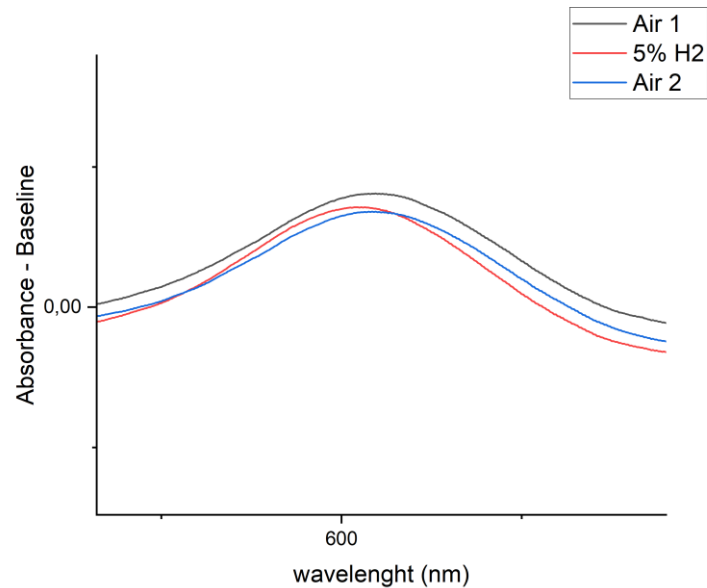


Figura 4.6c Picchi di LSPR ottenuti per il campione TAu/Pt_plasma.dopo aver sottratto la baseline.

Campioni	λ_{LSPR} aria 1 (nm)	Abs _{LSPR} aria 1	λ_{LSPR} 5% H ₂ (nm)	Abs _{LSPR} 5% H ₂	λ_{LSPR} aria 2 (nm)	Abs _{LSPR} aria 2	$\Delta\lambda$ Aria - H ₂ (nm)	ΔAbs Aria -H ₂
TAu/Al/Pt	623	0,130222	620	0,129938	623	0,130180	3	0,000284
TAu/Pt No plasma	613	0,165720	610	0,165420	613	0,165004	3	0,000300
TAu/Pt plasma	613	0,151030	610	0,150360	613	0,149730	3	0,000670

Tabella 4.3 Posizioni e assorbanza dei picchi di LSPR per i diversi campioni.

Dalle figure 4.6 e dai dati riportati nella tabella 4.3 si può notare come la presenza dell'idrogeno provochi un blue shift della posizione del picco di LSPR delle nanoparticelle d'oro di circa 3 nm. Un blue shift era stato notato anche da Della Gaspera e colleghi in fase di rilevazione di idrogeno durante i test del sensore ottico basato su una matrice di TiO₂ contenente nanoparticelle di tipo core-shell di oro

e platino [3]. Questo trasferimento può essere imputato ad un trasferimento di carica tra le nanoparticelle metalliche e la titania in presenza di idrogeno o ad una diminuzione di indice di rifrazione in presenza di H₂.

La presenza del secondo layer di allumina non sembra essere significativa né dal punto di vista dello spostamento del picco LSPR né dal punto di vista della differenza di assorbanza, con una differenza trascurabile nel caso di presenza o di assenza di tale strato. Questo può essere dovuto al fatto che le nanoparticelle sono all'interno dello strato di titania e non direttamente a contatto con l'interfaccia dell'eterostruttura dove si dovrebbe localizzare il 2DEG. Un effetto degno di nota è come la presenza di tale strato sembra avere un effetto positivo in fase di desorbimento dell'idrogeno: infatti, nei campioni in cui tale strato non era presente si ha un ritorno alla posizione originale del picco in termini di lunghezza d'onda a seguito del flussaggio dell'aria di ritorno, ma non un ritorno al valore originale dell'assorbanza, che invece avviene in presenza dello strato di allumina.

4.3 Studio degli Effetti sul Band Gap della TiO₂

Per valutare l'influenza dello strato di allumina sulle proprietà di rilevazione dell'idrogeno si è voluto valutare se quest'ultimo avesse degli effetti sensibili sul band gap della titania per valutare se effettivamente la sua presenza fosse benefica in fase di sensing.

I valori dell'energia del band gap E_g sono stati calcolati, in prima approssimazione, utilizzando il metodo di Tauc, che permette di calcolare tali valori a partire dagli spettri di assorbimento.

Il metodo di Tauc, infatti, si basa sull'assunzione che il coefficiente di assorbimento α , dipendente dell'energia del band gap, possa essere espresso come segue:

$$(\alpha \cdot hv)^n = B(hv - E_g) \quad (\text{Eq. 4.1})$$

dove h è la costante di Planck, ν è la frequenza del fotone incidente (esprimibile come $\nu=c/\lambda$, dove c è la velocità della luce e λ è la lunghezza d'onda del fotone incidente), E_g è l'energia del band gap, B è una costante e n un coefficiente che dipende dalla natura della transizione elettronica che avviene nel semiconduttore e può assumere i valori di 2 nel caso di un band gap transizione diretta e 1/2 nel caso di un band gap a transizione indiretta. [4] Nel caso della titania in forma di anatasio, un semiconduttore a band gap indiretto [5], si è selezionato un valore di $n = 1/2$.

Per ricavare il valore del coefficiente di assorbimento si è utilizzata la relazione di Lambert-Beer, ottenendo la seguente espressione:

$$\alpha = 2,303 \frac{A}{d} \quad (\text{Eq.4.2})$$

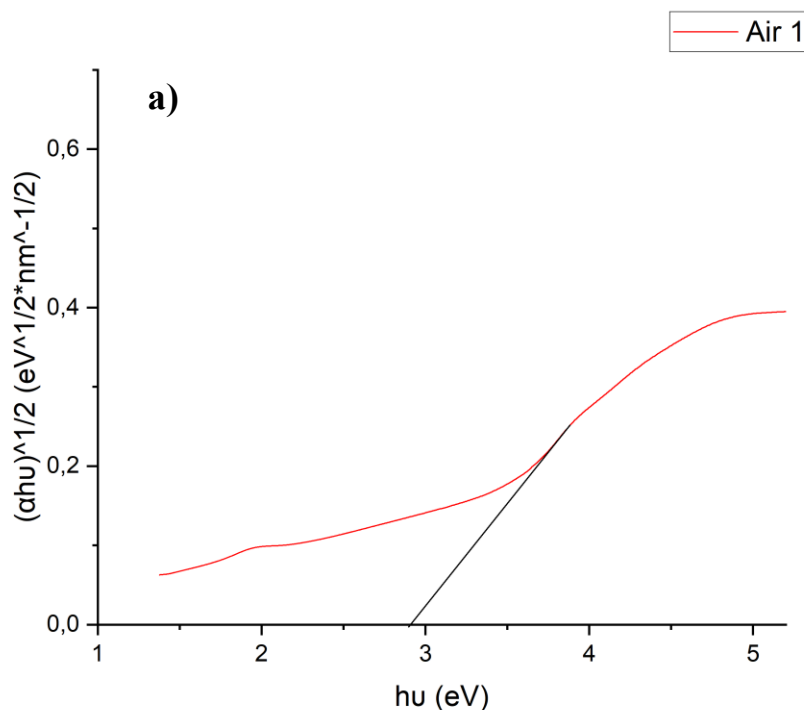
dove A rappresenta l'assorbanza del campione e d il cammino ottico percorso dalla radiazione incidente, in questo caso rappresentato dallo spessore del campione [6].

Questo approccio è approssimativo in quanto queste relazioni solitamente vengono utilizzate per valutare il band gap di soluzioni di nanoparticelle di semiconduttori in cuvette standard, ma data la sua semplicità si è deciso in prima approssimazione di utilizzarlo anche per quanto riguarda i film sottili.

Gli spessori sono stati ottenuti dai valori delle misure ellissometriche e dalle analisi in cross section effettuate sui diversi campioni.

Dopo aver calcolato i valori di α per e diverse lunghezze d'onda è possibile disegnare un diagramma $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. Energia (calcolata dalla relazione quantistica $E = h\nu$) ed estrapolare il valore di energia del band gap per i diversi campioni.

TAu/Al/Pt



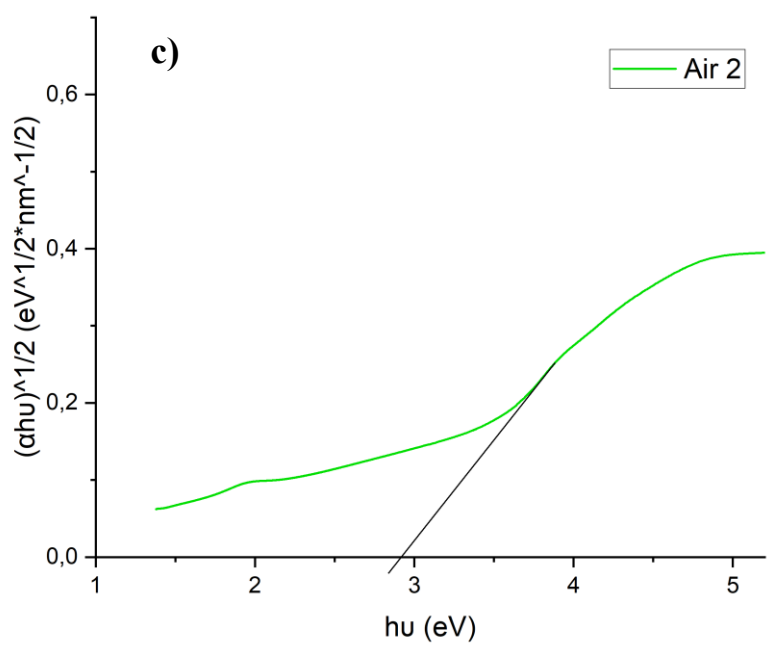
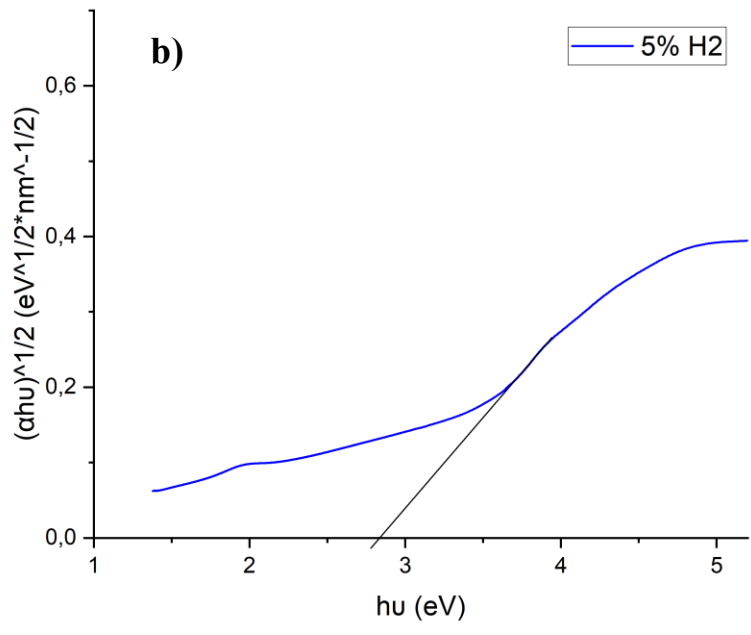
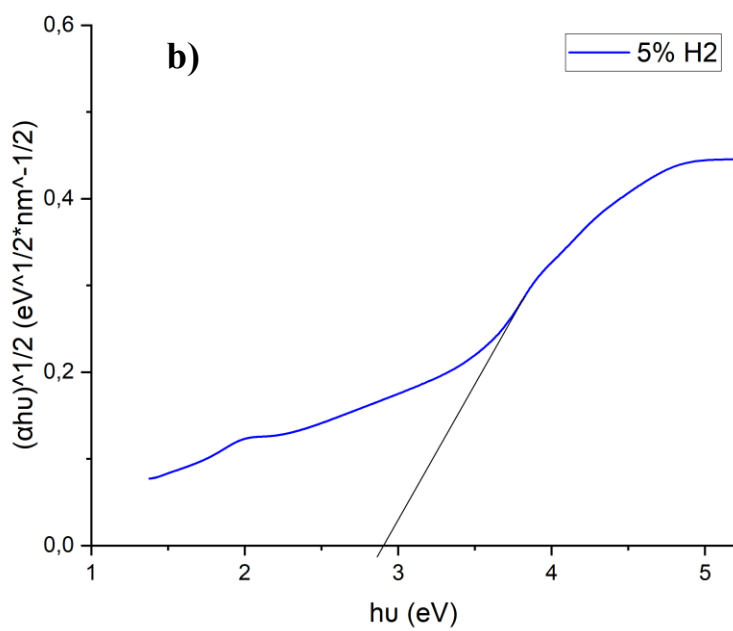
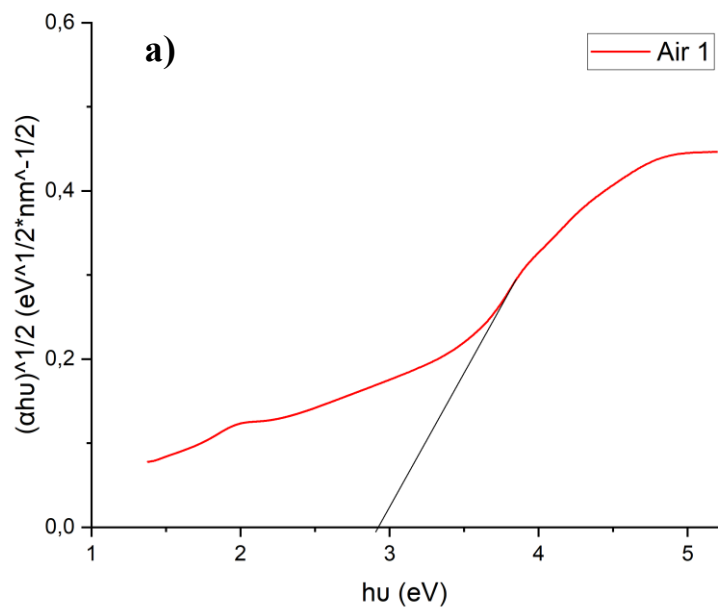


Figura 4.7 Diagrammi di Tauc $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. energia per il campione T_{Au}/Al/Pt valutati attraverso i dati di assorbanza ottenuti **a)** dopo il primo ciclo in aria **b)** dopo il ciclo in 5% H₂ **c)** dopo il secondo ciclo in aria

TAu/Pt_noplasma



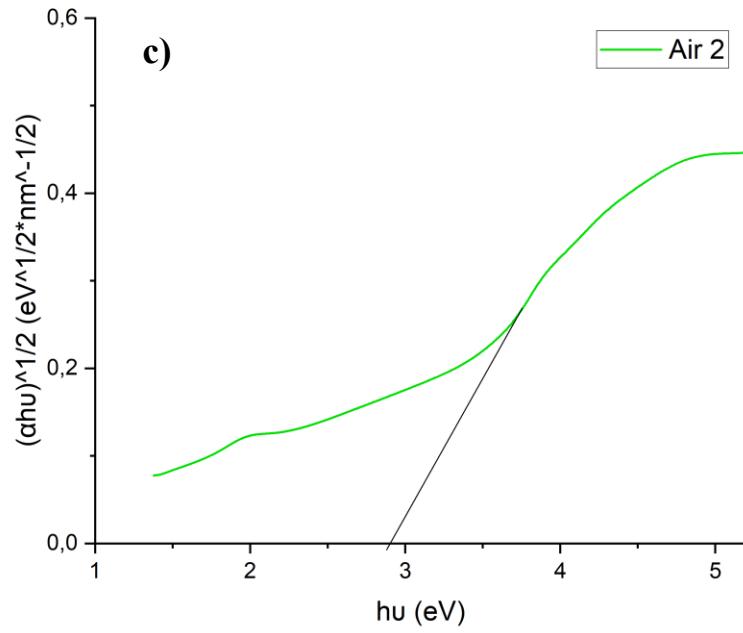
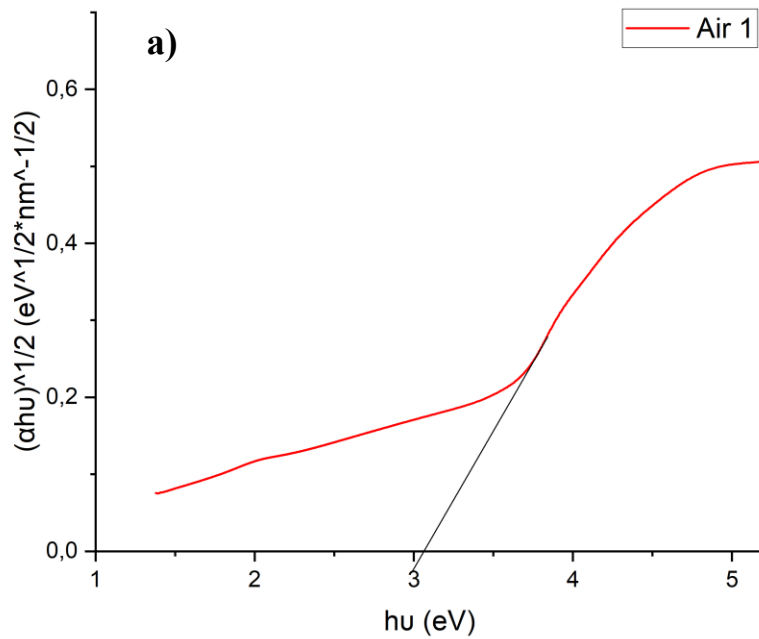


Figura 4.8 Diagrammi di Tauc $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. energia per il campione T Au/Pt_noplasma valutati attraverso i dati di assorbimento ottenuti **a)** dopo il primo ciclo in aria **b)** dopo il ciclo in 5% H_2 **c)** dopo il secondo ciclo in aria

T Au/Pt_plasma



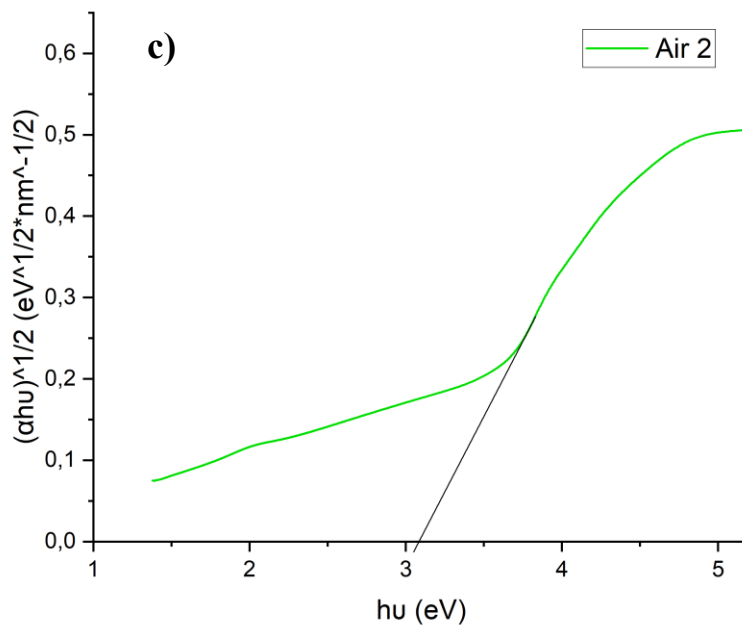
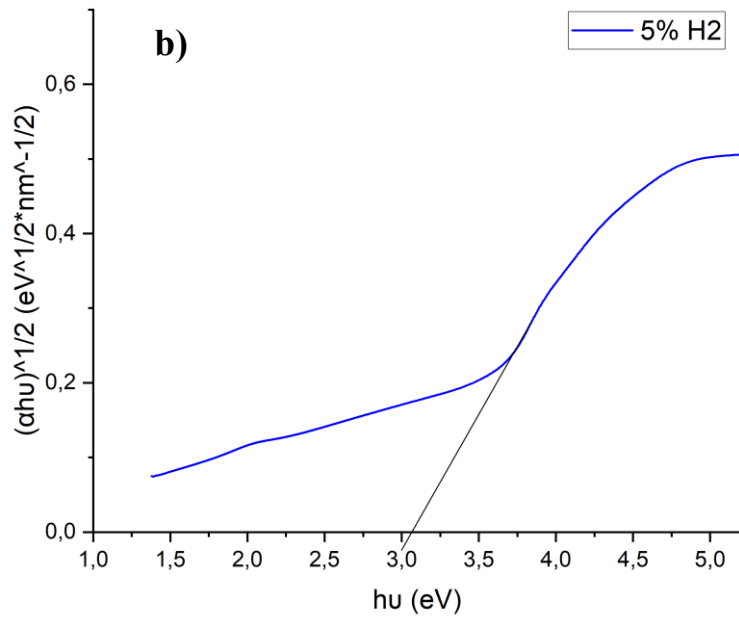
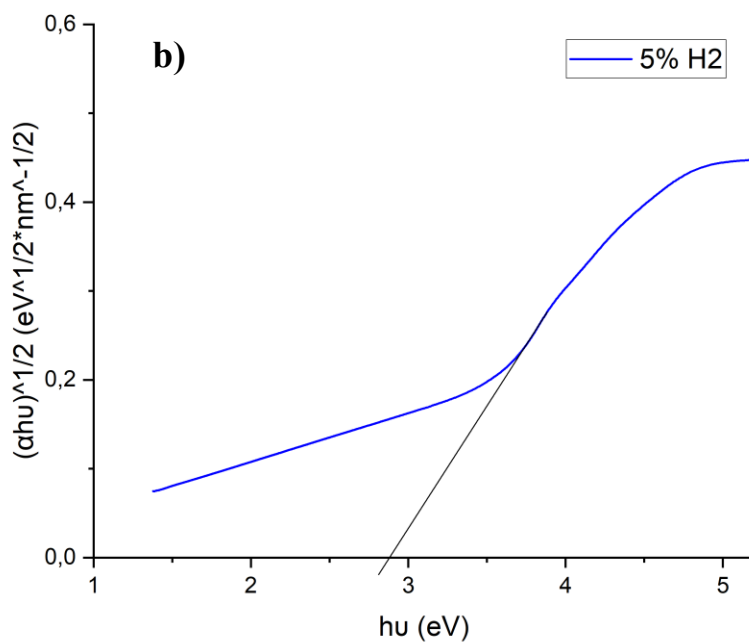
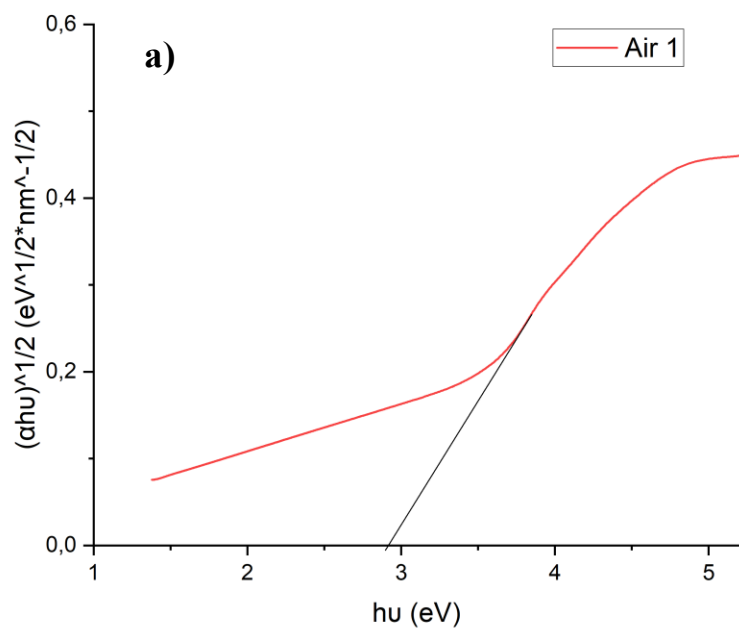


Figura 4.9 Diagrammi di Tauc $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. energia per il campione TAu/Pt_plasma valutati attraverso i dati di assorbanza ottenuti **a)** dopo il primo ciclo in aria **b)** dopo il ciclo in 5% H₂ **c)** dopo il secondo ciclo in aria



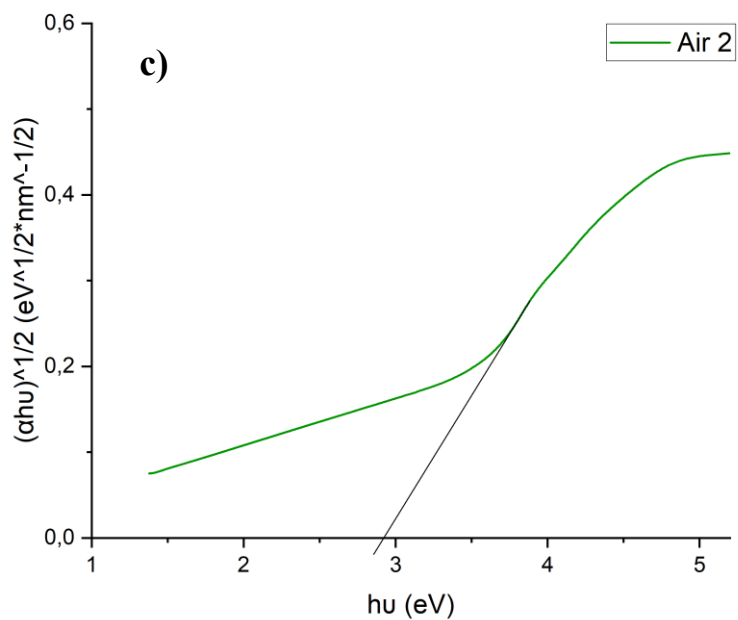
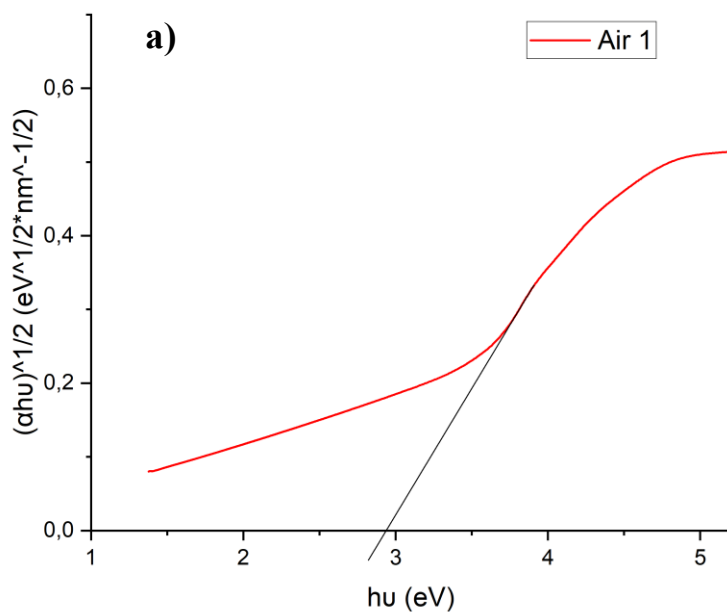


Figura 4.10 Diagrammi di Tauc $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. energia per il campione T/Al/Pt valutati attraverso i dati di assorbimento ottenuti **a)** dopo il primo ciclo in aria **b)** dopo il ciclo in 5% H_2 **c)** dopo il secondo ciclo in aria

T/Pt_plasma



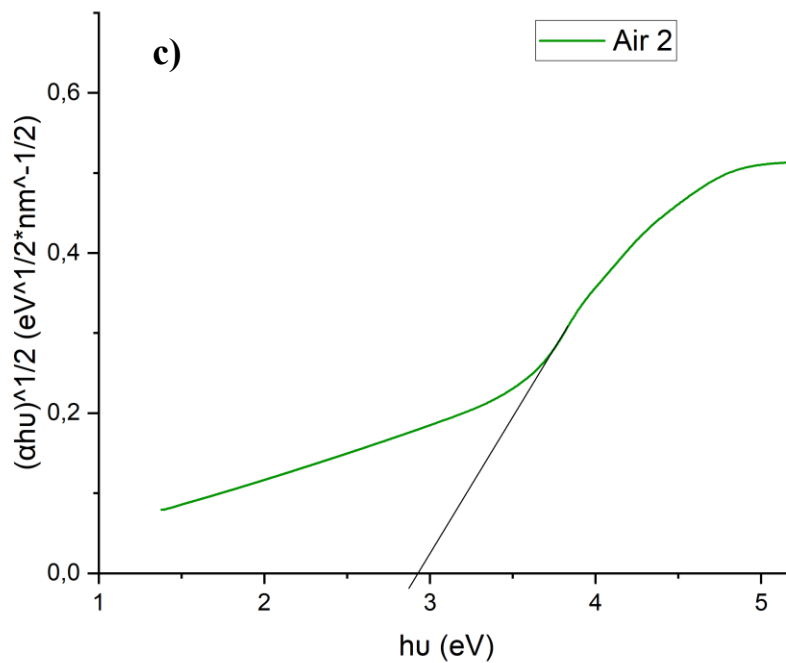
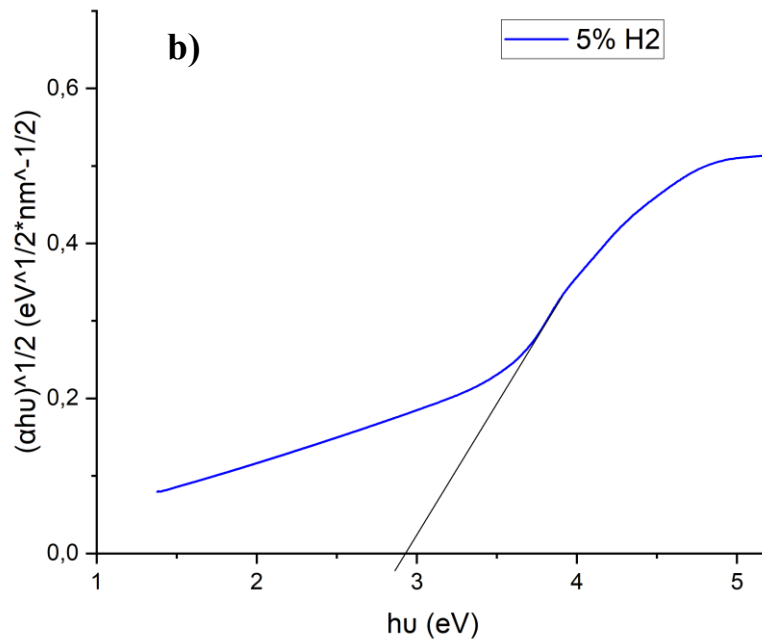


Figura 4.11 Diagrammi di Tauc $(\alpha hu)^{1/2}$ vs. energia per il campione T/Pt_plasma valutati attraverso i dati di assorbanza ottenuti **a)** dopo il primo ciclo in aria **b)** dopo il ciclo in 5% H₂ **c)** dopo il secondo ciclo in aria

Campione	Spessore film (nm)	E _g aria 1 (eV)	E _g 5% H ₂ (eV)	E _g aria 2 (eV)	ΔE _g (eV)
TAu/Al/Pt	62	2,916	2,835	2,915	0,081
TAu/Pt_noplasma	50	2,923	2,917	2,919	0,006
TAu/Pt_plasma	50	3,077	3,07	3,077	0,007
T/Al/Pt	56	2,919	2,881	2,919	0,038
T/Pt_plasma	45	2,939	2,931	2,939	0,008

Tabella 4.4 Valori di energia del band gap per i vari campioni testati nelle diverse condizioni.

I valori ottenuti sono in linea o di poco inferiori rispetto al valore teorico del band gap per l'anatasio di 3,05 eV.[6] Questo fatto è probabilmente dovuto alle approssimazioni introdotte con l'utilizzo del modello di Tauc. Si è notato che la presenza del film di allumina ha un effetto sulla variazione del band gap in presenza dell'idrogeno. La variazione risulta infatti molto più marcata, maggiore di circa 1 ordine di grandezza, nei campioni in cui era stato depositato il film di allumina rispetto a quelli in cui tale film non era presente. L'effetto del plasma non sembra influire in modo significativo sulla variazione di band gap, sebbene l'effetto di quest'ultimo dovrebbe aumentare la densità di vacanze di ossigeno nel film di titania. Questo può essere spiegato considerando la possibile ossidazione delle vacanze quando lo strato è direttamente esposto all'aria. E' infatti dimostrato che nel caso di un film di allumina inferiore ai 2 nm, il 2DEG è eliminato a causa dell'esposizione all'aria dell'eterostruttura. [2] Analisi più approfondite sono però necessarie per confermare la presenza di vacanze nel caso dell'eterostruttura, per esempio mediante tecnica XPS.

Il risultato ottenuto, seppur in maniera qualitativa e approssimata, sembra comunque confermare la presenza di un 2DEG all'interfaccia tra titania e allumina. In presenza di idrogeno si ha un trasferimento di carica attraverso lo strato di allumina con una conseguente variazione del band-gap misurato.

4.4 Prova Dinamica di Rilevazione dell'H₂

Come ultima prova si è deciso di eseguire una prova dinamica di rilevazione dell'idrogeno sul campione TAU/Al/Pt, selezionando una lunghezza d'onda prefissata a partire dal diagramma di OAC (*Optical Absorption Change*) fra la miscela al 5% di H₂ e l'aria di ingresso.

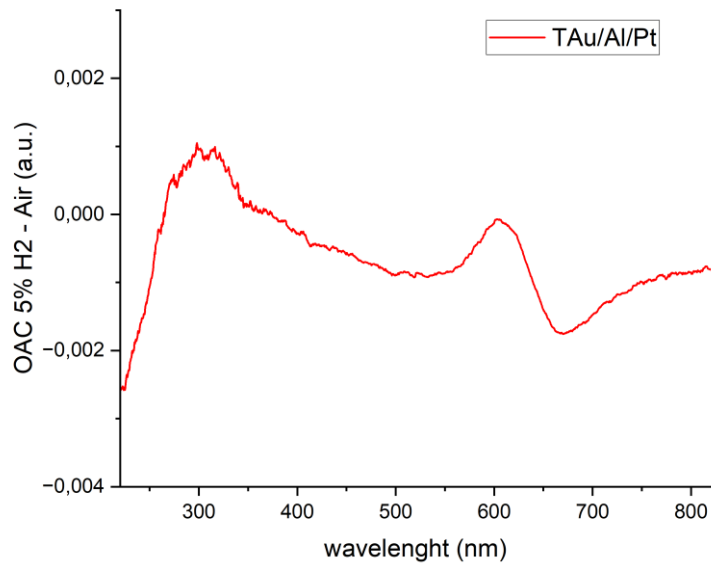


Figura 4.12 Diagramma OAC per il campione T Au/Al/Pt

Dalla figura 4.12 si è scelta la lunghezza d'onda di 605 nm dato che rappresenta un punto di massimo nel diagramma. Si può anche notare come alla lunghezza d'onda di 295 nm, circa in corrispondenza del band gap della titania si ha un altro massimo, quindi si ha una riconferma dell'effetto dell'allumina sul sensing di H₂.

Si è per prima cosa fatta flussare aria per 15 minuti in modo da ottenere il valore standard dell'assorbanza del campione, dopodiché si è fatta flussare per 15 minuti la miscela al 5% di H₂ ed infine si è fatta flussare per 15 minuti nuovamente l'aria per verificare il desorbimento.

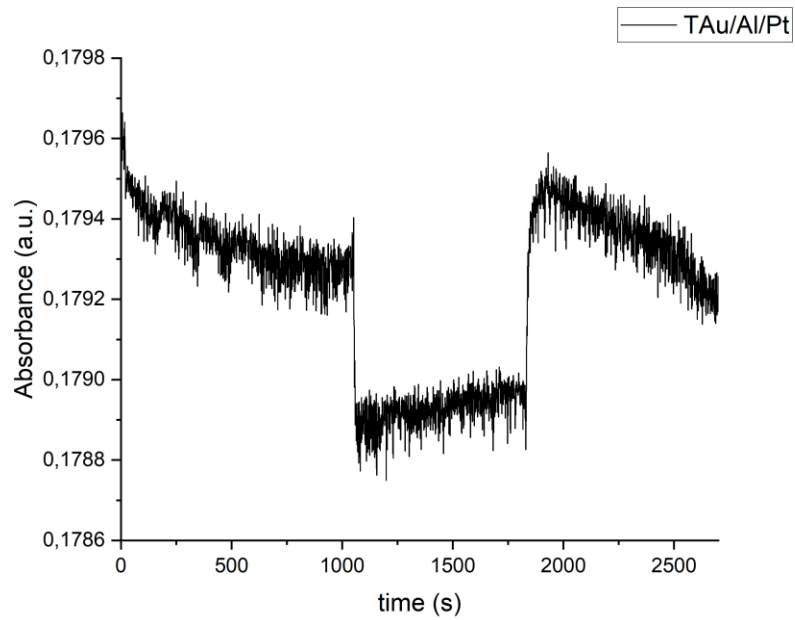


Figura 4.13 Prova dinamica di gas sensing alla lunghezza d'onda di 605 nm per il campione T Au/Al/Pt

Dalla figura 4.9 si evince come il sensore sia effettivamente sensibile alla presenza dell'idrogeno nella miscela da analizzare.

Bibliografia

- [1] S. M. Kim, H. J. Kim, H. J. Jung, J. Y. Park, T. J. Seok, Y. H. Choa, T.J. Park, S.W. Lee, *High-Performance, Transparent Thin Film Hydrogen Gas Sensor Using 2D Electron Gas at Interface of Oxide Thin Film Heterostructure Grown by Atomic Layer Deposition.*, Adv. Funct. Mat. (2019), 29, 1-8
- [2] T. J Seok, Y. Liu, J. H. Choi, H. J. Kim, D. H. Kim, S. M. Kim, J. H. Jang, D. J. Cho, S. W. Lee, T. J Park, *In Situ Observation of Two-Dimensional Electron Gas Creation at the Interface of an Atomic Layer-Deposited Al₂O₃/TiO₂ Thin-Film Heterostructure*, Chem. Mater. 2020, 32, 7662–7669.
- [3] E. Della Gaspera, M. Bersani, G. Mattei, T. L. Nguyen, P. Mulvaney, A. Martucci, *A Cooperative Effect of Au and Pt Inside TiO₂ Matrix for Optical Hydrogen Detection at Room Temperature Using Surface Plasmon Spectroscopy*, Nanoscale (2012), 4, 5972.
- [4] J. Tauc, R. Grigorovici A. Vancu, *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*, Phys. Status Solidi B (1966), 15, 627-637.
- [5] W. Macyk, P. Makula, M. Pacia, *How to Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra*, J. Phys. Chem. Lett. (2018), 9, 6814-6817.
- [6] A. Martucci, Slides del corso “Nanostructured Materials”, Università degli studi di Padova, 2021-2022

Conclusioni

In questo progetto di tesi si è realizzato un sensore ottico per idrogeno composto da un' eterostruttura basata sull'accoppiamento di due ossidi semiconduttori come la titania e l'allumina, dimostrando come tale struttura, che ha dato buoni risultati dal punto di vista del sensing elettronico, abbia fornito buone risposte anche nel sensing ottico già a temperatura ambiente, dimostrando una variazione del valore dell'energia del band gap e un blue shift nella lunghezza d'onda del picco LSPR.

Aspetto di fondamentale importanza è che il sensore è stato interamente realizzato attraverso l'utilizzo esclusivo di processi in soluzione e tramite un metodo di deposizione semplice come lo spin coating, il che rende il metodo semplice da replicare e facilmente scalabile a livello industriale per una maggiore produzione.

Si è identificata una procedura standardizzata per la deposizione di film sottili di ossidi e nanoparticelle di oro e platino, ottimizzando i diversi parametri riguardanti la deposizione e i trattamenti termici dei vari layer per ottenere una struttura che permettesse di avere una buona trasmissione della radiazione ottica.

Si è inoltre notato che la presenza dell'idrogeno nell'atmosfera da analizzare oltre ad influire sui picchi LSPR delle nanoparticelle d'oro, come già evidenziato da studi precedenti, abbia anche un'influenza sull'energia del band gap, fornendo una seconda lunghezza d'onda da poter utilizzare per rilevare la presenza del gas analita, rendendo il sensore ancora più affidabile potendo usufruire di un doppio controllo.

Tali risultati possono già essere ritenuti più che soddisfacenti, tuttavia si potrebbero attuare diverse migliorie considerando alcuni accorgimenti; per esempio lo spessore ottenuto per lo strato di allumina di 12 nm risulta essere un caso limite per la generazione di un 2DEG dall'elevata densità elettronica. Si potrebbe provare a verificare l'efficacia del suo effetto anche in tali condizioni provando ad eseguire dei test di rilevazione dell'idrogeno anche su campioni aventi spessore del film di allumina più elevati e valutare che effetto si abbia sulla variazione dell'energia del band gap.

La presenza di tale strato, inoltre, non sembra avere un'influenza rilevante sul blue shift del picco di LSPR, che risulta uguale anche in assenza del layer di allumina. Si è ipotizzato che ciò sia dovuto al fatto che le nanoparticelle d'oro, disperse nella matrice di titania, non risentano della maggiore densità

elettronica del 2DEG, dato che le cariche si trovano confinate nel piano dell'interfaccia fra i due strati con l'impossibilità di muoversi nella direzione perpendicolare ad esso. Si potrebbe quindi tentare di depositare separatamente le nanoparticelle d'oro sulla superficie dello strato di titania, in modo che un maggior numero di elettroni possa entrarne in contatto.

Si potrebbero inoltre eseguire in futuro altri test di rilevazione dinamici anche a temperature più elevate, in modo da poter valutare l'influenza che lo strato di allumina esercita sulla sensibilità e sui tempi di reazione del sensore, oltre che a testare altri gas come NO_2 o NH_3 in modo da valutare anche la sua selettività.

Ulteriori test di caratterizzazione fisico-chimica, come per s'esempio l'XPS per poter valutare l'efficacia che lo strato di allumina possiede nel mantenimento delle vacanze di ossigeno del film di titania, sono attualmente in fase di valutazione.

Si lascia la continuazione di questo progetto di ricerca ai prossimi colleghi del gruppo, sperando lo possano affrontare con entusiasmo e augurando loro le stesse soddisfazioni che ho potuto provare anch'io.

Ringraziamenti

In quest'ultima sezione voglio ringraziare di cuore tutte le persone che hanno reso questi anni di università più felici e che mi hanno aiutato con grande impegno a realizzare i miei obiettivi.

Prima di tutto ringrazio il mio relatore prof. Alessandro Martucci per essere sempre stato disponibile ed aperto al dialogo durante tutte le fasi del progetto di tesi e per avermi trasmesso durante le lezioni le conoscenze e la passione che mi hanno convinto a scegliere questo ambito di ricerca.

Ringrazio poi l'ing. Elena Colusso per l'infinita disponibilità e professionalità con cui mi ha sempre aiutato anche nei momenti più difficili e per tutte le dritte e i consigli che mi ha fornito durante tutti questi mesi, non potrò mai ringraziarla abbastanza.

Un saluto e un ringraziamento anche ai miei colleghi del gruppo di ricerca, in particolare a Giada, Carlotta e Marco, per aver allietato più di una volta le giornate di lavoro e per la grande disponibilità che hanno sempre dimostrato nei miei confronti.

Un grande grazie ai miei genitori e a mia sorella, poiché è solo grazie alla loro fiducia e al loro continuo sostegno se ho superato tutti i momenti difficili e sono riuscito ad arrivare al traguardo di questo splendido percorso di vita.

Un grazie speciale va a Benedetta, la mia roccia nei momenti più bui, che mi ha sempre ascoltato e sopportato durante i momenti di crisi, senza di lei non sarei diventato la persona che sono oggi.

Un saluto speciale a Marco B., Jacopo, Michele N., Alessandro, Rachele, Michele C., per tutte le giornate e le serate fantastiche passate insieme, alcune in pizzeria a chiacchierare e scherzare, altre nei meandri più remoti di Lordran a suon di critici e tiri salvezza. Infine ringrazio tutti gli amici del "Gruppo Ristretto", che tanto ristretto non è, ma che ormai è come una seconda famiglia.

Spero di cuore di riuscire a restituire a tutti voi almeno un briciolo di tutto quello che voi avete fatto per me, grazie di cuore.

Con affetto,

Marco