



# Università degli Studi di Ferrara

DOTTORATO DI RICERCA IN  
"FISICA"

CICLO XXI

COORDINATORE Prof. Frontera Filippo

## **CARATTERIZZAZIONE ELETTRICA E SPETTROSCOPICA AD IMPEDENZA DI OSSIDI METALLICI NANOSTRUTTURATI PER IL RILEVAMENTO DI ALCANI VOLATILI**

Settore Scientifico Disciplinare FIS/01

**Dottorando**  
Dott. Cervi Alan

**Tutore**  
Prof. Martinelli Giuliano

Anni 2006/2008



In memoria della mia nonnina Elvezia e del *Prof.* Alessandro Di Stasi.



# Prefazione

“... ”

*Io mi volsi ver' lui e guardail fiso:*

*biondo era e bello e di gentile aspetto,*

*ma l'un de' cigli un colpo avea diviso.*

“... ”

Dante Alighieri, “La Divina Commedia” Purgatorio III  
(vv. 106–108).

Nel Marzo del 2005, subito dopo essermi brillantemente laureato discutendo presso l'Università degli Studi di Ferrara una tesi di carattere sperimentale nell'ambito della fisica nucleare, ero del tutto persuaso a legare il mio futuro lavorativo (e non solo) a quella branca della fisica.

Dunque, invece di godere del meritato riposo, impegnai tutto me stesso allo scopo, e nell'estate del 2005 riuscii a vincere ben due concorsi nazionali presso l'INFN (*Istituto Nazionale di Fisica Nucleare*), mentre nell'Ottobre del medesimo anno fui infine ammesso al dottorato di ricerca in fisica presso la stessa Università di Ferrara, dottorato che ebbe poi ufficialmente inizio nel Gennaio del 2006. Tutto pareva perfetto, ma ben presto l'incantesimo si ruppe.

Infatti la necessità di coniugare la vita reale (anche sentimentale e sociale intendendo) con le numerose quanto imprevedute trasferte estere, la consapevolezza, via via che trascorrevano i mesi sempre più limpida, che il settore di ricerca della cosiddetta “fisica delle alte energie” solo marginalmente aveva a che fare con la crescente emergenza energetico-ambientale che il nostro pianeta si trova a fronteggiare, e la mia personale difficoltà di adattamento all'interno di disumanizzanti, immense collaborazioni internazionali, nel Maggio del 2006 (cioè dopo meno di 6 mesi di dottorato) mi hanno indotto a rivedere e modificare nettamente i miei progetti a breve e lungo termine.

Mi sono quindi rivolto, anche grazie alla preziosa mediazione del *Dott. C. Maglagù* unita al nullaosta del *Prof. P. Dalpiaz*, al *Prof. G. Martinelli*, il quale sempre presso l'Università di Ferrara dirige da anni con successo un intraprendente gruppo di ricerca impegnato nell'ambito della sensoristica ambientale e dell'energia solare fotovoltaica, sicuro che tali argomenti per me sarebbero stati:

- maggiormente stimolanti, vista la novità degli argomenti trattati nonché la loro immediata ricaduta sul settore tecnico-industriale;
- appaganti, alla luce della possibilità di contribuire concretamente ad uno dei problemi reali del nostro pianeta;
- confacenti le mie esigenze di vita, trattandosi di una ricerca svolta in forte prevalenza presso i laboratori del Polo Scientifico e Tecnologico dell'Università di Ferrara e da un gruppo limitato nel numero.

Anche grazie al prezioso intervento del *Prof. G. Fiorentini* e del *Prof. V. Guidi*, nel Maggio del 2006 sono dunque stato accolto in tale gruppo e, felice di aver trovato al suo interno ciò che cercavo, ho proseguito con successo sino ad oggi, Marzo del 2009, e così infine terminato il mio dottorato di ricerca nell'ambito delle micro e nano-tecnologie applicate alla sensoristica chemoresistiva nanostrutturata, con la speranza e la voglia di poter continuare in futuro a fornire il mio personale modesto contributo a siffatte nobili ricerche.

È dunque, in questa sede, mia intenzione ringraziare di cuore tutti coloro che mi hanno in qualche modo sostenuto nel corso dei miei 3 anni di studi di dottorato, rendendo possibile il completamento degli stessi. Nella fattispecie:

- ringrazio di cuore il *Prof. Giuliano Martinelli*, per avermi accolto nel proprio gruppo di ricerca e per aver ricoperto il ruolo di tutore del mio dottorato di ricerca;
- ringrazio in special modo il *Prof. Gianantonio Della Mea* e l'*Ing. Gian Carlo Cardinali*, per l'estrema disponibilità dimostrata nell'accettare e ricoprire il delicato ruolo di *referee* del mio lavoro di tesi di dottorato di ricerca;
- ringrazio il *Prof. Vincenzo Guidi* e la *Prof.ssa Maria Cristina Carotta*, per il costante e paziente supporto fornitomi durante l'attività di ricerca e pubbli-

cazione nei 3 anni di dottorato ed all'atto della redazione del lavoro di tesi in questione;

- ringrazio il *Prof.* Pietro Dalpiaz, il *Prof.* Giovanni Fiorentini e il *Dott.* Cesare Malagù, per l'aiuto fornitomi, come già detto, nella delicata modifica del mio ambito di studi di dottorato;
- ringrazio il *Dott.* Sandro Gherardi, per l'assiduo supporto tecnico reso mi riguardo l'utilizzo della strumentazione di laboratorio finalizzato alla mia attività di ricerca.

Ulteriormente:

- ringrazio la mia famiglia tutta, per avermi ancora una volta accordato i mezzi per poter proseguire col dottorato di ricerca gli studi in ambito universitario oltre la laurea e per aver continuato a credere e pregare per me;
- ringrazio l'*Ing.* Lucia Bordicchia, la mia compagna di vita in questi ultimi 3 anni, per aver voluto apportare col proprio esempio quotidiano di vita al mio fianco un incessante e basilare sostegno morale al mio spirito;
- ringrazio infine la mia cara nonnina Elvezia Cavallari, perché di lassù continua a vegliare sulla mia esistenza.





# Indice

<b>Prefazione</b>	<b>v</b>
<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>1 Sensori chemoresistivi a stato solido</b>	<b>5</b>
1.1 Caratteristiche generali e modello elettronico . . . . .	5
1.1.1 Panoramica . . . . .	5
1.1.1.1 Conducibilità elettrica . . . . .	6
1.1.1.2 Superficie specifica e interfaccia solido-gas . . .	8
1.1.1.3 Selettività e catalisi . . . . .	9
1.1.1.4 <i>Bulk</i> e struttura a bande . . . . .	10
1.1.2 Comportamento elettronico . . . . .	11
1.1.2.1 Distribuzione di Fermi . . . . .	11
1.1.2.2 Stati superficiali intrinseci . . . . .	12
1.1.2.3 Doppio strato . . . . .	13
1.1.2.4 Equazione di Poisson e barriera di potenziale . .	15
1.1.2.5 Limiti dell'approssimazione di svuotamento . .	17
1.1.2.6 Conduzione e strato sensibile . . . . .	22
1.2 Adsorbimento e reazioni superficiali . . . . .	27
1.2.1 Interfaccia solido-gas . . . . .	27
1.2.1.1 Adsorbimento . . . . .	27
1.2.1.2 Modello di Lennard-Jones . . . . .	29
1.2.1.3 Ionosorbimento . . . . .	31
1.2.1.4 Variazione della resistenza elettrica . . . . .	33
1.2.1.5 Effetti dei gas riducenti . . . . .	36
1.2.1.6 Variazione della resistenza in presenza di metano	39

1.2.1.7	Adsorbimento di vapore acqueo . . . . .	41
1.2.2	Catalisi in ambito sensoristico . . . . .	42
1.2.2.1	Meccanismi di attivazione . . . . .	43
1.2.2.2	Siti di attivazione dell'ossigeno . . . . .	44
1.2.2.3	Catalizzatori supportati . . . . .	46
1.2.2.4	Interazione supporto-catalizzatore . . . . .	47
1.3	Sensori a <i>film</i> spesso . . . . .	51
1.3.1	Processo produttivo . . . . .	51
1.3.1.1	Tecnologia serigrafica . . . . .	51
1.3.1.2	<i>Screen-printing</i> . . . . .	53
1.3.1.3	Paste serigrafiche . . . . .	55
1.3.1.4	<i>Sol-gel</i> . . . . .	59
1.3.1.5	Stampa serigrafica . . . . .	60
1.3.1.6	Substrato . . . . .	62
1.3.1.7	Trattamenti termici . . . . .	62
1.3.1.8	<i>Bonding</i> . . . . .	64
1.3.1.9	Caratterizzazione morfologica . . . . .	66
1.3.2	Ossidi metallici semiconduttori . . . . .	69
1.3.2.1	<i>SnO<sub>2</sub></i> . . . . .	70
1.3.2.2	<i>TiO<sub>2</sub></i> . . . . .	70
1.3.2.3	<i>STX</i> . . . . .	71
1.3.2.4	Cristalliti . . . . .	74
<b>2</b>	<b>Spettroscopia ad impedenza</b>	<b>77</b>
2.1	Aspetti teorici . . . . .	77
2.1.1	Circuiti a corrente alternata . . . . .	77
2.1.1.1	Impedenza . . . . .	81
2.1.2	Fondamenti di spettroscopia ad impedenza . . . . .	84
2.1.2.1	Segnale elettrico . . . . .	87
2.1.3	Elementi circuitali equivalenti . . . . .	88
2.1.3.1	Resistenza . . . . .	89
2.1.3.2	Condensatore . . . . .	90
2.1.3.3	Induttanza . . . . .	90
2.1.3.4	Impedenza di Warburg . . . . .	90

---

2.1.3.5	<i>Constant Phase Element</i> . . . . .	91
2.1.4	Spettroscopia dielettrica . . . . .	92
2.1.4.1	Modello di Debye . . . . .	95
2.2	Apparato sperimentale e misurazioni . . . . .	108
2.2.1	Condensatore cilindrico . . . . .	109
2.2.2	Impedenzometro . . . . .	112
2.2.3	Misure tramite spettroscopia ad impedenza . . . . .	116
2.2.3.1	Nanopolvere di $TiO_2$ . . . . .	119
2.2.3.2	Nanopolvere di $ST30$ . . . . .	124
2.2.3.3	Nanopolvere di $ST50$ . . . . .	131
2.2.3.4	Nanopolvere di $SnO_2$ . . . . .	140
2.3	Proprietà elettriche del grano nanometrico . . . . .	151
2.3.1	Modello teorico . . . . .	151
2.3.2	Permittività e zona di svuotamento . . . . .	163
2.3.3	Permittività effettiva . . . . .	166
<b>3</b>	<b>Rilevamento di alcani volatili</b> . . . . .	<b>173</b>
3.1	Apparato sperimentale per la caratterizzazione elettrica . . . . .	175
3.1.1	Sistema pneumatico . . . . .	176
3.1.2	Sistema elettronico . . . . .	180
3.1.2.1	Sezione Digitale . . . . .	181
3.1.2.2	Sezione analogica . . . . .	182
3.1.2.3	Sezione alimentatrice . . . . .	186
3.1.3	Sistema di acquisizione . . . . .	187
3.2	Misure di conduttanza elettrica . . . . .	188
3.2.1	Risposta . . . . .	189
3.2.2	Condizioni sperimentali . . . . .	190
3.2.3	Rilevamento di alcani volatili in condizione <i>dry</i> . . . . .	193
3.2.3.1	Catalisi eterogenea . . . . .	195
3.2.4	Rilevamento di alcani volatili in condizione <i>wet</i> . . . . .	198
3.2.4.1	Umidità . . . . .	201
3.2.5	Correlazione morfologica della risposta . . . . .	202
3.2.6	Filtro a carboni attivi . . . . .	206
3.2.6.1	<i>Test</i> con metano . . . . .	209

---

3.2.6.2	<i>Test</i> con etanolo . . . . .	209
3.2.7	Rilevamento di etanolo . . . . .	209
3.2.7.1	Deidrogenazione ossidativa dell'etanolo . . . . .	211
3.2.8	Rilevamento di alcani volatili . . . . .	211
3.2.8.1	Disturbo dell'umidità alla catalisi eterogenea . . . . .	213
3.2.9	Rilevamento di alcani volatili con etanolo interferente . . . . .	215
3.2.9.1	Disturbo dell'etanolo alla catalisi eterogenea . . . . .	218
	<b>Conclusioni</b>	<b>219</b>
	<b>A</b> <i>Esperimento DeGIMon</i>	<b>223</b>
	<b>B</b> <i>References</i>	<b>225</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>229</b>

# Introduzione

Nel campo delle moderne tecnologie, i sensori a stato solido di gas rappresentano un' interessante applicazione riguardante i processi d'interazione chimico-fisici. Infatti il complesso meccanismo di funzionamento di questo tipo di sensori consiste di fatto in una serie di reazioni chimico-fisiche che regolano l'interazione fra il gas da rilevare e la superficie del sensore stesso. In effetti, tali sensori vengono spesso chiamati semplicemente sensori chimici poiché sono in grado di misurare grandezze appunto chimiche, quali ad esempio il tipo e la concentrazione di gas che compongono una miscela.

Nella fattispecie, il lavoro di ricerca che si effettua a tal riguardo non è quindi esclusivamente alimentato dalla comune curiosità scientifica umana, che peraltro trova pieno appagamento in questo ambito grazie alle difficili quanto interessanti sfide che presenta, ma anche e soprattutto dai numerosi vantaggi che i dispositivi di rilevazione di gas basati sulla tecnologia dei sensori a stato solido offrono nel campo del controllo della qualità dell'aria rispetto ai sistemi tradizionali, i quali sono basati sulle complesse analisi delle proprietà ottiche e spettroscopiche del gas da rilevare.

A causa di ciò, i sistemi tradizionali si compongono di un' articolata strumentazione analitica e quindi sono tipicamente piuttosto ingombranti, dispendiosi sia in termini economici che energetici, e richiedono una manutenzione scrupolosa e continua effettuata da personale altamente specializzato. Di contro però tali sistemi sono in grado di misurare le concentrazioni dei gas inquinanti con un' elevata accuratezza e precisione. I sistemi basati su sensori a stato solido invece, sono di semplice impiego, minimo ingombro, basso costo e basso consumo, adatti al monitoraggio continuo anche in numerosi e differenti luoghi di campionamento.

Tuttavia, il problema cruciale dei sensori di gas a stato solido è senza ombra di dubbio rappresentato dalla selettività. Infatti le proprietà elettriche del sensore

non sono influenzate soltanto dall'interazione fra il gas da rilevare e la superficie del sensore stesso, ma inevitabilmente anche dall'interazione con gli altri gas presenti nell'atmosfera che possiedono proprietà chimico-fisiche simili a quello da rilevare, ivi compresa l'acqua presente in atmosfera sotto forma di vapore acqueo e misurabile tramite il grado di umidità dell'aria.

Ad ogni modo, allo scopo di migliorare almeno in parte la selettività, nel caso di sensori a stato solido a base di ossidi metallici semiconduttori (i più diffusi) è possibile additivare il materiale sensibile con particolari catalizzatori, i quali si sono dimostrati essere in grado di favorire solo la reazione chimico-fisica fra il gas da rilevare e la superficie del sensore stesso. I materiali più usati in tal senso sono al momento attuale i metalli nobili.

Dopo decenni di crescita industriale indiscriminata, l'incidenza negativa dell'inquinamento sulla salute dell'uomo e sullo stato di conservazione dei monumenti e delle opere d'arte unitamente alla volontà di promuovere un approccio più rispettoso nei confronti dell'ambiente, hanno portato alla necessità di regolamentare (fissando valori di soglia) e tenere sotto costante controllo (tramite monitoraggi continui) i valori di concentrazione dei gas inquinanti in atmosfera.

A tal proposito, i sensori di gas a stato solido trovano principalmente immediata applicazione proprio nell'ambito del monitoraggio ambientale, nella fattispecie riguardo il controllo delle concentrazioni dei gas inquinanti presenti nell'atmosfera, per lo più a causa delle emissioni di scarico delle autovetture e degli impianti industriali e domestici (quali, ad esempio, gli impianti per il riscaldamento).

Nondimeno, i sensori a stato solido trovano importante applicazione anche a livello *indoor*: allarmi per fughe di gas in ambito domestico (provenienti dall'impianto di riscaldamento piuttosto che dagli elettrodomestici della cucina) e monitoraggio dei fumi di scarico prodotti da un'automobile direttamente all'interno del tubo di scappamento (installando in loco sensori in grado di resistere ad alte temperature), sono solo alcuni dei numerosi esempi che è possibile addurre.

Esistono infine anche applicazioni meno convenzionali: molto particolare è il controllo del grado di maturazione della frutta attraverso la misura della concentrazione di etilene rilasciato nell'atmosfera circostante dalla frutta stessa durante la maturazione. In sostanza, i sensori di gas a stato solido possono potenzialmente rilevare concentrazioni anche estremamente basse di qualunque specie gassosa.

Ora, prima di entrare in modo particolareggiato nel merito di questo lavoro di

---

tesi, è utile procedere ad una concisa presentazione degli argomenti presi in esame nell'ambito dei tre singoli capitoli dei quali esso si compone.

Il primo capitolo, di carattere didascalico, è inizialmente dedicato alla sintetica presentazione del meccanismo chimico-fisico su cui si fonda il principio di funzionamento dei sensori chemoresistivi di gas a stato solido. Quindi, vengono presi in esame più nello specifico i processi produttivi di sintesi dei sensori chemoresistivi a film spesso costituito da ossidi metallici semiconduttori nanostrutturati, quali il biossido di stagno, il biossido di titanio, e le loro soluzioni solide eventualmente additivate con niobio.

Gli ossidi metallici semiconduttori sono infatti i materiali che meglio si adattano all'implementazione degli stessi sensori di gas, permettendo la rilevazione di gas inquinanti o combustibili attraverso la variazione della conducibilità elettrica dell'ossido metallico, causata dall'aumento di elettroni liberi (cioè presenti in banda di conduzione) provocato dal chemoassorbimento del gas da rilevare sulla superficie del film sensibile.

Il secondo capitolo, di carattere teorico-sperimentale, è invece dedicato ad una serie di misure elettriche eseguite per caratterizzare le polveri nanostrutturate a base di ossidi metallici semiconduttori, delle quali si compongono i *film* spessi che costituiscono la parte sensibile dei sensori di cui sopra.

Più nel dettaglio, trattasi di misure effettuate secondo la tecnica della spettroscopia ad impedenza e realizzate tramite l'utilizzo di uno specifico apparato di misura approntato per l'occasione. I risultati di tali misure vengono poi elaborati con l'aiuto di un opportuno *software* d'analisi ed interpretati criticamente alla luce di un semplice modello teorico appositamente sviluppato, in grado di descrivere schematicamente le caratteristiche elettriche delle polveri in questione.

Infatti, la messa a punto di un modello che rappresenti almeno in parte il comportamento elettrico delle polveri in oggetto è di primaria importanza per effettuare una stima delle più rilevanti grandezze fisiche, quali la permittività elettrica delle polveri e la larghezza della zona di svuotamento dei grani nanometrici di cui queste si compongono, nell'ottica di acquisire una maggiore comprensione dei reali meccanismi che permettono il processo di rivelazione del gas da parte del sensore, che ha inizio con l'interazione fra la superficie del film sensibile ottenuto proprio a partire dalle polveri ed il gas stesso.

Infine, il terzo ed ultimo capitolo, di carattere più spiccatamente sperimenta-

le, tratta l'intero procedimento di caratterizzazione elettrica eseguito allo scopo di sviluppare sensori chemoresistivi a film spesso costituito da ossidi metallici semiconduttori per il rilevamento di alcani volatili.

I risultati ottenuti hanno permesso la stesura di svariati articoli pubblicati su riviste nazionali ed internazionali nonché la presentazione di numerosi contributi a convegni e conferenze nazionali ed internazionali, come precisamente elencato in appendice B.

Il rilevamento di alcani volatili è di grande importanza in numerosi ambiti. L'utilizzo di metano e propano quali combustibili è noto da tempo sia a livello domestico che industriale, mentre il solo propano può essere anche impiegato allo scopo di produrre idrogeno, tramite impianti che utilizzano la tecnica *steam-reforming*. Di conseguenza, la creazione e lo sviluppo di un sistema per il rilevamento di alcani volatili, basato sulla tecnologia dei sensori a stato solido, selettivo a tal punto da essere in grado di rilevare anche solo piccole fughe degli stessi gas, è senza ombra di dubbio di cruciale importanza.

Ulteriormente, è noto l'impiego di isobutano flussato all'interno delle camere per la rivelazione di particelle nel campo della fisica nucleare delle alte energie. Al riguardo, parte di questo lavoro di tesi è anche considerabile nell'ambito del progetto dell'*INFN (Istituto Nazionale di Fisica Nucleare) DeGIMon (Detectors for Gas Indoor Monitoring)* presentato in appendice A, il quale ha come scopo proprio la produzione e la caratterizzazione di materiali utilizzabili per la fabbricazione di sensori per il monitoraggio di gas ambientali ed in ambienti chiusi.

Nella fattispecie il progetto si occupa dello sviluppo della tecnologia atta alla realizzazione di sistemi di sensori ottici ed elettrici il cui principio di funzionamento è basato, rispettivamente, sulla variazione delle proprietà ottiche (quali assorbimento, fluorescenza, indice di rifrazione) oppure della conducibilità elettrica, qualora esposti alla presenza delle diverse specie gassose da monitorare.

Il progetto vede coinvolti l'*LMR (Laboratorio Materiali per Rivelatori)*, ubicato presso l'*LNL (Laboratori Nazionali di Legnaro)* e l'*LSS (Laboratorio Sensori e Semiconduttori)*, situato internamente al Polo Scientifico e Tecnologico dell'Università degli Studi di Ferrara, e nel quale peraltro sono state svolte tutte le misurazioni riportate in questo lavoro di tesi.



# Capitolo 1

## Sensori chemoresistivi a stato solido

I sensori chemoresistivi a stato solido sono dispositivi in grado di convertire una grandezza chimico-fisica, quale ad esempio la concentrazione gassosa, in un segnale elettrico.

### 1.1 Caratteristiche generali e modello elettronico

Il principio di funzionamento dei sensori chemoresistivi a stato solido è basato su due differenti fenomeni: la variazione di conduttanza superficiale e la variazione di conduttanza di *bulk*<sup>i</sup>.

#### 1.1.1 Panoramica

Dal punto di vista strutturale, il sensore è un dispositivo relativamente semplice in quanto costituito da un *film* sensibile a base di ossidi metallici semiconduttori depositato sopra un substrato di allumina provvisto di contatti in oro interdigitati e di un riscaldatore in platino<sup>ii</sup>.

---

<sup>i</sup>Con il termine “*bulk*” si identifica il volume interno del materiale sensibile che compone il sensore, come meglio evidenziato nella sottosezione 1.1.1.

<sup>ii</sup>La descrizione strutturale dettagliata del sensore è riportata nella sezione 1.3.

### 1.1.1.1 Conducibilità elettrica

La scoperta che atomi e molecole adsorbiti sulla superficie di un materiale semiconduttore influenzano sensibilmente le proprietà chimico-fisiche del materiale stesso, quale ad esempio la conducibilità elettrica<sup>iii</sup>, risale al 1938 ad opera di Wagner e Hauffe.

Seguirono poi, nel corso dei primi anni della seconda metà del '900, molteplici studi di natura prevalentemente descrittiva del fenomeno riportato, rivolgendo particolare attenzione nei confronti della conducibilità elettrica. Su tutti, è doveroso citare Brattain e Bardeen (1953), Heiland (1954) e Morrison (1955). Come è logico, le prime applicazioni pratiche non tardarono molto ad arrivare, fino alla realizzazione dei primi sensori di gas chemoresistivi a semiconduttore ad opera di Sejama e Taguchi (1962-1970).

Da quel momento, il costante sviluppo tecnologico ed industriale inevitabilmente associato all'aumento dell'inquinamento atmosferico ha costituito un forte stimolo ad apportare sempre più radicali miglioramenti ai processi di fabbricazione delle differenti tipologie di sensori, così da accrescerne le prestazioni soprattutto riguardo il controllo della sicurezza e della salute negli ambienti lavorativi in cui è prevista la presenza di gas tossici.

In accordo con gli studi di Williams (1978), dal punto di vista del principio di funzionamento dei sensori chemoresistivi a stato solido è possibile distinguere due differenti fenomenologie del processo che influenza in maniera sensibile la conducibilità del semiconduttore, a seconda che interessi: la conducibilità di *bulk*; la conducibilità superficiale [1].

La conducibilità di *bulk* è la conducibilità propria del volume interno del semiconduttore, e risulta di cruciale importanza riguardo le applicazioni sensoristiche rivolte alla misura della pressione parziale<sup>iv</sup> di ossigeno in atmosfera. In questo ambito, la presenza di difetti nella struttura reticolare del materiale è di rilevanza fondamentale ai fini del raggiungimento dello stato di equilibrio nella

---

<sup>iii</sup>Con il termine “conducibilità elettrica” s'intende far riferimento alla facilità con la quale un materiale si lascia attraversare da un flusso ordinato di elettroni indipendentemente dalla geometria del materiale stesso. Il termine “conduttanza” è invece utilizzato qualora si intenda tenere in considerazione anche la geometria.

<sup>iv</sup>Le grandezze chimico-fisiche “pressione parziale” e “concentrazione” gassosa sono sostanzialmente equivalenti in ambito sensoristico.

dinamica del meccanismo di interazione che s'instaura appunto fra l'ossigeno atmosferico ed il *bulk* stesso, che di fatto determina la variazione di conduttività del semiconduttore.

La conducibilità superficiale consente invece al sensore il rilevamento di specie gassose differenti dall'ossigeno. Infatti in condizioni di pressione parziale d'ossigeno costante, la conduttanza superficiale del quantitativo di materiale sensibile di cui fisicamente si compone il sensore raggiunge un valore di equilibrio che tuttavia è suscettibile di variazioni sensibili indotte dalle perturbazioni provocate dall'interazione fra la superficie del semiconduttore e gli altri gas presenti in atmosfera.

I sensori che basano il proprio funzionamento su questo tipo di interazione superficiale risultano comunque sensibili alle variazioni di pressione parziale d'ossigeno, tuttavia in questo caso l'entità dei difetti reticolari di *bulk* è di assai scarsa rilevanza ai fini delle misurazioni delle concentrazioni di specie gassose differenti dall'ossigeno.

Questo lavoro di tesi si occupa quasi esclusivamente di sensori che basano il proprio funzionamento sulle variazioni di conduttanza superficiale. Si tratta di dispositivi relativamente semplici ed a basso costo, essenzialmente composti da un riscaldatore ed uno strato di materiale semiconduttore microscopicamente omogeneo del quale si misura la conduttanza tramite due elettrodi di contatto.

Qualunque modalità costruttiva si sia seguita, i due aspetti cruciali sono costituiti dalla possibilità di portare il materiale sensibile alla temperatura desiderata tramite il riscaldatore ed appunto di misurarne la conduttanza<sup>v</sup>. I materiali semiconduttori quasi esclusivamente utilizzati nella fabbricazione di sensori chemoresistivi a stato solido sono ossidi metallici.

Infatti altri tipi di semiconduttori, se sottoposti a prolungati e ciclici trattamenti termici di riscaldamento in atmosfera ambiente, subiscono trasformazioni chimiche irreversibili che portano alla inevitabile formazione di strati superficiali permanenti di ossido. Invece, gli ossidi metallici sono in grado d'instaurare un legame chimico-fisico superficiale di natura reversibile con l'ossigeno atmosferico.

La maggior parte dei sensori chemoresistivi commerciali di gas è fabbricata con  $\text{SnO}_2$ , che è certamente il materiale più studiato in ambito sensoristico e che

---

<sup>v</sup>Le modalità di esecuzione della misura di conduttanza sono riportate nella sezione 1.3.

possiede un'ottima versatilità nel rilevamento di differenti specie gassose. In alternativa è altresì possibile utilizzare ossidi metallici solo ultimamente oggetto di studio approfondito, quali  $TiO_2$ ,  $LaFeO_3$ ,  $WO_3$ .

### 1.1.1.2 Superficie specifica e interfaccia solido-gas

Il meccanismo di adsorbimento della fase gassosa presente in atmosfera sulla superficie del materiale semiconduttore induce scambi di carica appunto tra lo strato di gas adsorbito sulla superficie ed il materiale stesso. Ciò modifica la concentrazione di elettroni liberi, e di conseguenza provoca una variazione del numero totale di elettroni disponibili alla conduzione.

Tale fenomeno tuttavia interessa esclusivamente quel sottilissimo strato di materiale che si trova immediatamente al di sotto dell'interfaccia solido-gas, perciò al fine di ottenere un sensore di gas che offra un'elevata sensibilità è necessario poter disporre di un'ampia superficie specifica, ovvero di un alto rapporto superficie-volume. Ciò è realizzabile tramite l'impiego quale *film* sensibile del sensore di paste semiconduttrici il cui processo produttivo si basi su polveri a grani nanometrici, con raggio medio cioè dell'ordine delle decine di nanometri.

Il controllo dimensionale della granulometria delle polveri è stato soprattutto nei primi tempi un grosso problema, limitando la produzione a sensori che se da un lato offrivano ottima sensibilità, dall'altro erano inevitabilmente afflitti da scarsa riproducibilità di misura ed instabilità a lungo termine.

Ai giorni nostri, il più maturo e consapevole controllo tecnologico acquisito riguardo i parametri che intervengono nel processo di fabbricazione ha significato il superamento dei problemi produttivi che affliggevano soprattutto dimensionalità dei grani e porosità della pasta, rendendo quindi possibile la sintesi di sensori capaci di misure riproducibili ed accettabilmente scevre da fastidiosi fenomeni di deriva a lungo termine della conduttanza [2, 3, 4, 5].

Risulta infatti immediato comprendere come la stabilità sia caratteristica di fondamentale importanza nell'ambito sensoristico, soprattutto alla luce dell'obiettivo principale di questo settore che consiste nella futura completa sostituzione dei ben più costosi ed ingombranti sistemi tradizionali di rilevazione.

### 1.1.1.3 Selettività e catalisi

In ambiente laboratoriale è possibile testare la sensibilità che un sensore a stato solido possiede nel rilevamento di una particolare specie gassosa in assenza di altre differenti specie. È infatti possibile che tali specie si comportino quale interferente nel meccanismo di reazione che s'innesci fra il gas da rilevare ed il *film* sensibile, fornendo di fatto un contributo significativo alla variazione di conduttanza del materiale semiconduttore e dunque inficiando la misura.

In ambiente esterno<sup>vi</sup> è invece ovviamente di cruciale importanza che il sensore sia in grado di rilevare una specifica specie gassosa anche e soprattutto in presenza di altre. Si tratta dunque di selettività. Dispositivi ad alte prestazioni devono essere in grado d'individuare un singolo costituente all'interno di una miscela eterogenea di gas.

In questo senso, è possibile migliorare la selettività dei sensori tramite l'aditivazione al materiale semiconduttore di elementi chimici catalizzatori i quali sono in grado di promuovere esclusivamente la dinamica di specifiche reazioni, rendendole favorite rispetto ad altre e riducendo i tempi di risposta del sensore stesso. Quali catalizzatori vengono solitamente impiegati metalli nobili come l'oro ed il platino, sebbene a tutt'oggi ancora non se ne comprendano appieno i reali meccanismi di funzionamento.

In generale, nel corso degli anni è stato possibile identificare sperimentalmente alcuni aspetti comuni che caratterizzano il funzionamento e condizionano l'impiego dei materiali ad uso sensoristico quali:

- singoli cristalli;
- *film* sottili omogenei e compatti;
- *film* spessi porosi;
- strati granulari solo parzialmente sinterizzati [4].

Nella fattispecie è oramai assodato che:

- è possibile rilevare gas combustibili esclusivamente in presenza di ossigeno;

---

<sup>vi</sup>Con il termine "ambiente esterno" o più semplicemente "campo" si vuole significare l'ambiente reale inerente il settore di applicazione cui il sensore è destinato, quale ad esempio una strada urbana intensamente trafficata oppure un'area periferica fortemente industrializzata.

- incrementando progressivamente la temperatura di lavoro del sensore la sensibilità tende ad aumentare fino ad assumere un massimo, quindi si verifica una decrescita che conduce al raggiungimento di valori pressoché nulli per temperature estremamente elevate, e comunque la sensibilità del sensore è elevata solo in corrispondenza di concentrazioni non estremamente ingenti del gas da rilevare;
- l'andamento della curva che relaziona la temperatura di lavoro del sensore con la conduttanza del materiale semiconduttore è di tipo logaritmico [6];
- la velocità con la quale cambia la conduttanza del materiale semiconduttore in seguito ad una repentina variazione di concentrazione del gas da rilevare è influenzata sia dalla natura del gas stesso che dalla temperatura di lavoro del sensore, considerando inoltre il tempo di riempimento della camera di misura determinato di fatto dalle dimensioni e dalla geometria della camera stessa nonché dal flusso di gas in ingresso;
- la selettività nel rilevamento di differenti specie di gas combustibile è scarsa;
- la conduttanza del materiale semiconduttore è pesantemente influenzata dalla presenza di vapore acqueo in atmosfera.

#### 1.1.1.4 *Bulk* e struttura a bande

Agli elettroni all'interno di un cristallo è consentito assumere esclusivamente valori di energia compresi in determinati intervalli, corrispondenti appunto alle bande di energia del cristallo stesso. Queste bande di energia permessa sono separate da bande di energia proibita, le *band gap*. In un semiconduttore la banda di energia più elevata popolata da elettroni nello stato fondamentale è la cosiddetta "banda di valenza", separata da un *gap* di energia proibita dalla banda sovrastante denominata "banda di conduzione", nella quale gli elettroni possono essere promossi se opportunamente eccitati.

In un cristallo perfetto allo zero assoluto di temperatura la banda di conduzione risulta essere completamente priva di elettroni. Ovviamente in natura anche i cristalli più rari presentano impercettibili imperfezioni e lo zero assoluto non è

materialmente raggiungibile: tutto ciò causa l'inevitabile presenza di alcuni elettroni nella banda di conduzione e la conseguente assenza degli stessi in banda di valenza.

## 1.1.2 Comportamento elettronico

I semiconduttori d'interesse sensoristico traggono la propria efficacia a partire dal fenomeno che sostanzialmente consiste nel trasferimento di elettroni dalla banda di valenza alla banda di conduzione, inducendo dunque variazioni sensibili nella conduttività del materiale.

### 1.1.2.1 Distribuzione di Fermi

Gli elettroni sono fermioni e dunque obbediscono alla statistica di Fermi-Dirac. La funzione che rappresenta la distribuzione energetica degli elettroni, o in altre parole la probabilità che il livello energetico  $E$  sia occupato da un elettrone è:

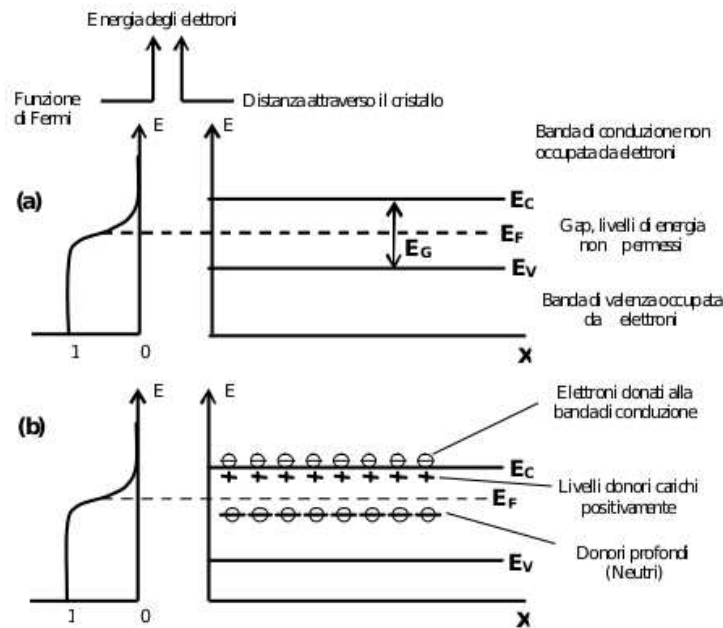
$$f = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{kT}}} \quad , \quad (1.1)$$

dove  $k$  è la costante di Boltzmann,  $T$  la temperatura assoluta, ed  $E_F$  l'energia di Fermi che determina il livello con probabilità di occupazione  $\frac{1}{2}$ .

Più nello specifico, il biossido di stagno ( $SnO_2$ ) è un semiconduttore con  $3.6eV$  di gap energetico e conducibilità di tipo  $n$  dovuta alle vacanze di ossigeno causate da difetti stechiometrici tipici della struttura cristallina del materiale. Le vacanze di ossigeno si ionizzano singolarmente o doppiamente con relativa facilità, agendo in questo modo come stati donori cui sono associabili livelli energetici posti rispettivamente a  $0.03eV$  e  $0.15eV$  al di sotto del fondo della banda di conduzione.

In questo modo alcuni elettroni si vengono a trovare nella particolare condizione in cui la promozione in banda di conduzione è facilitata a tal punto da produrre un innalzamento del livello di Fermi  $E_F$  e quindi della conduttività del materiale semiconduttore, come schematizzato in figura 1.1. Definendo  $E_c$  come margine inferiore della banda di conduzione ed assumendo che  $E_c - E_F > 2kT$ , utilizzando l'approssimazione  $E - E_F \gg kT$  che di fatto riconduce la distribuzione di Fermi-Dirac a quella di Boltzmann, dalla 1.1 si ottiene la densità elettronica:

$$n = N_c e^{-\frac{E_c - E_F}{kT}} \quad , \quad (1.2)$$



**Figura 1.1:** Funzione di Fermi e diagramma a bande per un solido semiconduttore: intrinseco (a); di tipo n (b).

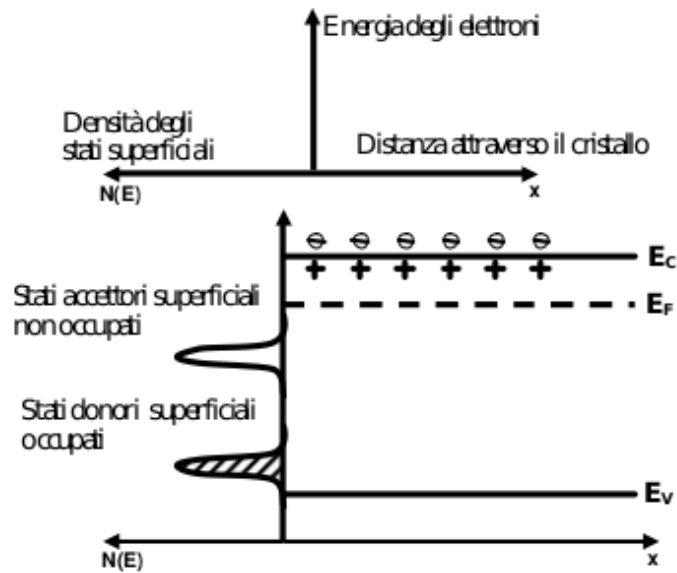
dove  $N_c$  è la densità effettiva degli stati in un intorno del fondo della banda di conduzione.

### 1.1.2.2 Stati superficiali intrinseci

In corrispondenza della superficie esterna di un solido cristallino si verifica inevitabilmente una brusca interruzione della regolare struttura reticolare e di conseguenza gli atomi o gli ioni superficiali risultano contraddistinti da un numero di coordinazione (ovvero il numero di atomi o di ioni che nel reticolo sono maggiormente prossimi ad un atomo o uno ione fissato) incompleto; questo scompenso innesca meccanismi di riarrangiamento nella struttura del cristallo che producono una maggiore reattività degli atomi o degli ioni superficiali rispetto a quelli presenti nel *bulk*. Di fatto, la perturbazione della periodicità del reticolo a livello superficiale è sufficiente a creare nuovi stati energetici elettronici localizzati per così dire “intrinseci”.

La maggior parte degli ossidi metallici semiconduttori sono materiali ionici.





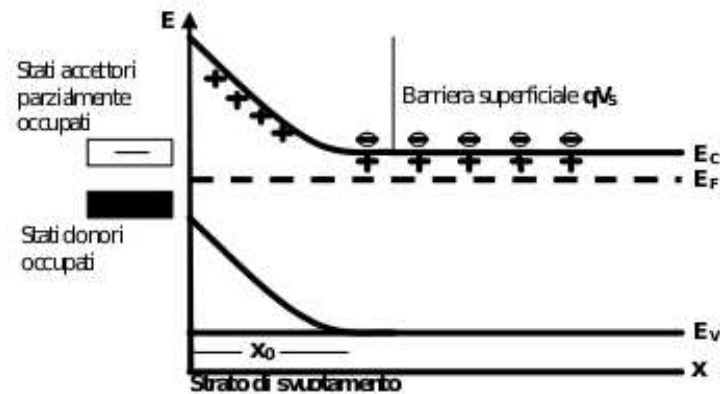
**Figura 1.2:** Stati superficiali neutri in un semiconduttore di tipo  $n$ : gli stati donori sono occupati; gli stati accettori no. Nella rappresentazione schematica le bande di energia sono rappresentate per semplicità come un singolo livello.

Gli ioni superficiali aventi coordinazione incompleta non sono accoppiati al corrispondente ione di carica opposta: i cationi metallici attraggono elettroni agendo da accettori; gli anioni ossigeno cedono elettroni fungendo da donori. L'elettrone spaiato costituisce un orbitale in parte esteso anche all'esterno della superficie del semiconduttore stesso.

In tal situazione l'elettrone spaiato può catturare un altro elettrone per formare una coppia, oppure immettersi nel *bulk* del cristallo liberando uno stato energetico superficiale. Risulta quindi evidente comprendere come in corrispondenza della superficie del materiale siano presenti livelli di energia sia accettori che donori, come schematicamente illustrato nel modello a bande di stati superficiali in figura 1.2. Per semplicità è illustrato il cosiddetto caso di "banda piatta", in cui l'eventuale carica superficiale netta è assente.

### 1.1.2.3 Doppio strato

Come è facile intuire la situazione di banda piatta non è una situazione di equilibrio. In figura 1.2 è ben illustrato come gli elettroni che si trovano in banda di



**Figura 1.3:** Doppio strato (*double layer*). Gli elettroni presenti in banda di conduzione vengono catturati dagli stati superficiali, creando una superficie negativa che si contrappone alla presenza di ioni donori carichi positivamente subito al di sotto di essa.

conduzione siano caratterizzati da un livello di energia molto più elevato rispetto a quello corrispondente agli stati accettori superficiali. Nella situazione in cui gli stati accettori sono completamente vuoti mentre quelli donori completamente pieni il livello segnato dall'energia di Fermi deve necessariamente collocarsi in posizione intermedia.

Di conseguenza il potenziale elettrochimico posseduto dagli elettroni negli stati superficiali è inferiore a quello che caratterizza la banda di conduzione e dunque gli elettroni presenti in questa banda presentano la tendenza a migrare verso gli stati superficiali per minimizzare l'energia libera del sistema. In sostanza, il fenomeno descritto porta alla formazione di uno strato d'accumulo di carica superficiale controbilanciata da quella posseduta dagli ioni donori all'interno del *bulk*.

La figura 1.3 rappresenta schematicamente la migrazione di carica dagli ioni donori verso gli stati superficiali all'interno di un semiconduttore di tipo  $n$ . Si viene dunque a creare il cosiddetto "doppio strato" costituito da ioni donori carichi positivamente che agiscono come carica spaziale localizzata da un lato, e da stati superficiali carichi negativamente disposti su di un piano ideale dall'altro lato. Conseguentemente, nella regione s'instaura il relativo campo elettrico.

Si può definire "strato di carica spaziale" una regione nella quale i donori sono

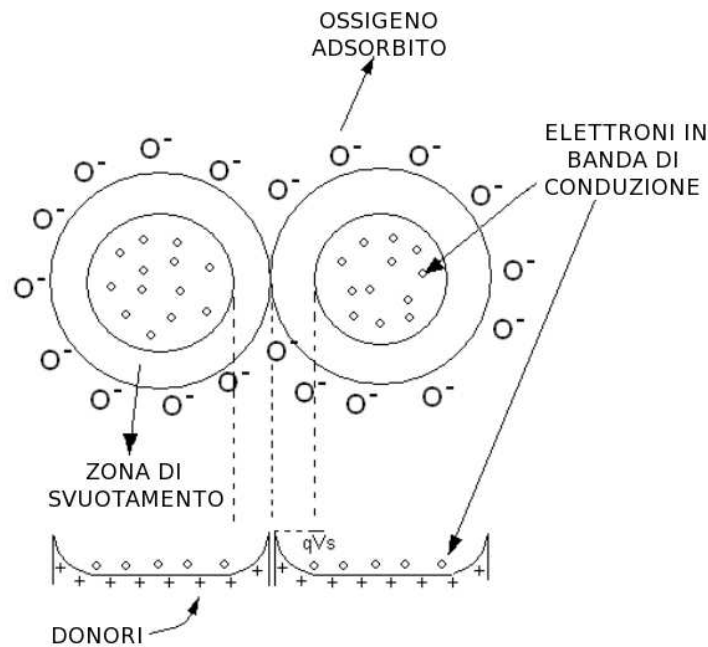


Figura 1.4: Barriera di potenziale tra i grani.

le uniche e dunque non compensate specie cariche, di densità:  $N_i = N_d - N_a$ , se  $N_d$  è la densità dei donori ed  $N_a$  quella degli accettori. Questa regione di carica spaziale assume anche la denominazione di “zona di svuotamento” (*depletion layer*) come conseguenza del fatto che tutti i portatori mobili di carica presenti al suo interno sono inevitabilmente indotti a migrare verso la superficie.

La figura 1.4 invece rappresenta in maniera intuitiva alla luce della fenomenologia illustrata le conseguenze prodotte dall’adsorbimento di specie chimiche ossidanti sulla superficie del grano semiconduttore: il contributo alla formazione di uno strato superficiale di carica è responsabile della creazione di una barriera di potenziale intergranulare che gli elettroni di conduzione sono costretti a superare per poter attraversare più grani.

#### 1.1.2.4 Equazione di Poisson e barriera di potenziale

L’equazione unidimensionale di Poisson é:

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} = \frac{qN_i}{\epsilon_r\epsilon_0} \quad , \quad (1.3)$$

dove  $\Phi$  è il potenziale elettrico dipendente dalla distanza  $x$  dalla superficie,  $N_i$  la densità degli ioni nella regione di carica spaziale,  $\epsilon_r$  la costante dielettrica relativa del materiale ed  $\epsilon_0$  quella assoluta del vuoto. Se il materiale è omogeneamente drogato le densità dei donori e degli accettori sono indipendenti da  $x$  e quindi  $N_i$  è costante nell'equazione 1.3.

Al fine d'interpretare la forma funzionale dell'equazione 1.3 alla luce del diagramma a bande in figura 1.3 è conveniente operare una trasformazione di coordinate che introduca l'energia posseduta da un elettrone al posto del potenziale elettrico. Nella fattispecie sia  $V$  la seguente funzione:

$$V(x) = \Phi_b - \Phi(x) \quad , \quad (1.4)$$

dove  $\Phi_b$  è il potenziale del *bulk* del semiconduttore. Sostituendo la funzione 1.4 nell'equazione 1.3 ed integrando si ottiene:

$$\frac{dV}{dx} = \frac{qN_i(x-x_0)}{\epsilon_r\epsilon_0} \quad , \quad (1.5)$$

dove  $x_0$  è lo spessore della regione di carica spaziale determinato dalla necessità di compensare interamente lo strato di carica superficiale. Imponendo la condizione al contorno  $\left[\frac{dV}{dx}\right]_{x=x_0} = 0$  all'equazione 1.5 in sostanza il semiconduttore risulta scarico per  $x \geq x_0$ . In materiali con drogaggio di tipo  $n$  il numero di elettroni per unità di area estratti dalla regione superficiale di spessore  $x_0$  è:  $N_d x_0 = N_i x_0$ . Tale valore è altrettanto valido se riferito agli elettroni migrati verso la superficie, perciò:  $N_i x_0 = N_s$ , dove  $N_s$  è la densità degli stati superficiali carichi. Integrando ulteriormente l'equazione 1.3 si ottiene:

$$V(x) = \frac{qN_i(x-x_0)^2}{2\epsilon_r\epsilon_0} \quad , \quad (1.6)$$

dove si è imposto  $V = 0$  per  $x = x_0$ . Calcolando l'equazione 1.6 per  $x = 0$  si ottiene la cosiddetta "relazione di Schottky" che esprime il valore della barriera superficiale  $V_S$  (cioè il potenziale  $V$  appunto per  $x = 0$ ):

$$V_S = \frac{qN_i x_0^2}{2\epsilon_r\epsilon_0} \quad . \quad (1.7)$$

Gli elettroni devono possedere l'energia  $qV_S$  per poter migrare verso i livelli energetici superficiali. Ricordando che  $N_i x_0 = N_s$ , la relazione 1.7 può anche essere

scritta come:

$$V_S = \frac{qN_S^2}{2\varepsilon_r\varepsilon_0N_i} \quad (1.8)$$

La relazione 1.8 è d'importanza fondamentale per quantificare la differenza di potenziale tra la superficie ed il *bulk* e quindi in sostanza il *gap* energetico che intercorre fra gli elettroni di superficie e quelli di bulk in funzione della quantità di carica  $N_S$  presente sulla superficie stessa.

L'intero calcolo è stato svolto assumendo implicitamente la carica distribuita su una superficie definibile "pulita"<sup>vii</sup>, ma più in generale  $V_S$  può anche essere messo in relazione con la densità degli ioni ossigeno adsorbiti ( $O_2^-$  e  $O^-$ ) e già presenti in atmosfera sotto forma molecolare ( $O_2$ ), in modo da assumere un interesse critico in ambito sensoristico.

### 1.1.2.5 Limiti dell'approssimazione di svuotamento

La cosiddetta "barriera Schottky"<sup>viii</sup> è solitamente contestualizzata nell'ambito della teoria di approssimazione di svuotamento in geometria piana. Talvolta è tuttavia necessario sviluppare ulteriormente questa teoria [7], poiché se il raggio medio del grano semiconduttore possiede dimensioni comparabili all'estensione della zona di svuotamento gli effetti di curvatura diventano più che rilevanti.

L'equazione di Poisson 1.3 in geometria sferica si scrive:

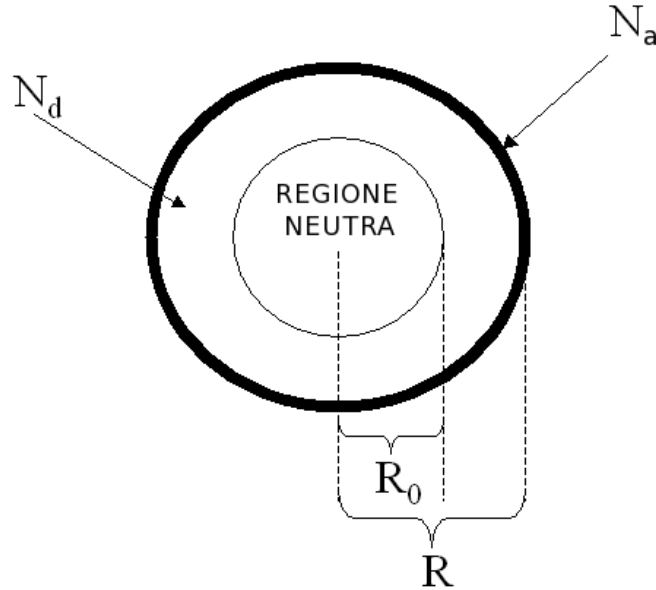
$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [r\Phi(r)] = -\frac{qN_d}{\varepsilon} \quad (1.9)$$

dove  $N_d$  è la densità dei donori supposti completamente ionizzati alla temperatura di lavoro ed  $\varepsilon$  è la costante dielettrica assoluta del materiale. Con riferimento alla figura 1.5 sia  $R$  il raggio del grano semiconduttore e  $R_0$  quello della regione neutra interna. In approssimazione di svuotamento la densità di carica vale  $qN_d$  in tutta la regione di spessore  $R - R_0$ <sup>ix</sup> e 0 altrove. Inoltre è valida l'ipotesi secondo la quale il potenziale  $\Phi(r)$  è nullo se  $r = R_0$  mentre di fatto per  $r \leq R_0$  risulta nullo anche il campo elettrico. In particolare ne discende che  $R - R_0$  rappresenta sia lo spessore della zona di svuotamento, sia la lunghezza di estinzione del potenziale.

<sup>vii</sup>Con l'aggettivo "pulita" in sostanza si fa riferimento ad una superficie priva di specie gassose adsorbite.

<sup>viii</sup>L'appellativo "barriera Schottky" fa riferimento alla barriera superficiale di potenziale  $V_S$  espresso appunto dalla relazione di Schottky 1.7.

<sup>ix</sup>Nella sottosezione 1.1.2.4 lo spessore della zona di svuotamento vale  $x_0$ .



**Figura 1.5:** Il grano semiconduttore.  $N_a$  è la densità degli accettori nei pressi della superficie ed  $N_d$  quella dei donori nella zona di svuotamento.

La differenza tra i valori del potenziale nel centro del grano ed in superficie è denominato “*built-in potential*”  $V$ , mentre le condizioni al contorno da imporre all’equazione di Poisson in geometria sferica 1.9 sono:

$$[\Phi(r)]_{R_0} = 0 \quad ; \quad (1.10)$$

$$\nabla\Phi(r)|_{R_0} = 0 \quad . \quad (1.11)$$

Il potenziale elettrico possiede dunque la soluzione analitica:

$$\Phi(r) = -\frac{qN_d}{6\epsilon}r^2 - \frac{qN_d R_0^3}{3\epsilon r} + \frac{qN_d}{2\epsilon}R_0^2 \quad (1.12)$$

per  $R_0 \leq r \leq R$  mentre altrove è nullo. Appare immediato notare come il passaggio alla geometria sferica abbia in effetti prodotto nella soluzione 1.12 un termine di natura coulombiana (iperbolica) che assume particolare importanza quando  $R_0 \rightarrow 0$ . Infatti in approssimazione di svuotamento in geometria piana l’espressione del potenziale 1.6 presenta soltanto il termine parabolico e non quello iperbolico. Se il grano è globalmente neutro la densità di carica superficiale  $qN_a$  compensa esattamente la carica spaziale presente nella zona di svuotamento e vale la

relazione:

$$N_a = N_d \left( \frac{R}{3} - \frac{R_0^3}{3R^2} \right) . \quad (1.13)$$

Sebbene il modello descritto sia di natura sferica rimane comunque basato sull'approssimazione di svuotamento. Tuttavia quando la dimensione del grano diviene inferiore rispetto ad un particolare valore limite tale approssimazione risulta inadeguata. In questo caso l'espressione che esprime correttamente la densità di carica di un semiconduttore di tipo  $n$  è:

$$\rho(r) = qN_d - qN_d e^{\frac{q\Phi(r)}{kT}} , \quad (1.14)$$

dove il termine esponenziale rappresenta il contributo dato dai portatori mobili di carica a temperatura superiore allo zero assoluto. In particolare la densità di carica  $qN_d$  calcolata nell'ipotesi di approssimazione di svuotamento  $DA$  (*depletion approximation*) è ricavabile tramite l'espressione 1.14 facendo in modo che l'energia e conseguentemente il potenziale si annullino in corrispondenza del valore  $E_{CBB}$  (*Conduction Band Bottom*) di *bulk*.

Tuttavia nel caso si tratti di polvere nanostrutturata il livello  $E_{CBB}$  è raggiungibile solo se il grano è sufficientemente grande, mentre utilizzando l'approssimazione di svuotamento è implicitamente assunto che il potenziale si annulli indipendentemente dalle dimensioni del grano stesso. Nel caso di non applicabilità dell'approssimazione di svuotamento, l'equazione di Poisson in geometria sferica diventa dunque:

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [r\Phi(r)] = -\frac{qN_d}{\epsilon} + \frac{qN_d}{\epsilon} e^{\frac{q\Phi(r)}{kT}} . \quad (1.15)$$

In questo caso le condizioni al contorno risultano essere differenti rispetto ai vincoli 1.10 ed 1.11 impiegati in regime di  $DA$ . Infatti la simmetria sferica impone che al centro del grano il campo elettrico sia nullo mentre il potenziale  $\Phi(r)$  è posto uguale a zero in corrispondenza del  $CBB$  a patto che le dimensioni dello stesso grano siano sufficienti. Diviene inoltre necessario modificare la definizione 1.14 della densità di carica  $\rho$ . Il potenziale di superficie  $\Phi(R)$  se riferito a quello di  $CBB$  assume un valore indipendente da  $R$  ed univocamente determinato dalle condizioni di lavoro, quali la tipologia di semiconduttore e di drogaggio oppure la temperatura e le condizioni ambientali in genere.

Definendo dunque  $\Phi(R) = V_S$  si ottiene per l'equazione 1.15 la condizione al

contorno:

$$\Phi(R) = -V_S \quad . \quad (1.16)$$

Tuttavia il confronto fra  $V_S$  e ciò che è possibile misurare sperimentalmente presenta subito una difficoltà. Infatti i metodi maggiormente impiegati allo scopo di determinare il potenziale di superficie misurano il *built-in potential*  $V$  definito come la differenza  $V = \Phi(0) - \Phi(R)$  tra il potenziale di *CBB* nel centro del grano  $\Phi(0)$  ed appunto il potenziale di superficie  $\Phi(R)$ . Se vale  $R \geq \Xi$  (dove  $\Xi$  è la lunghezza di estinzione del potenziale),  $\Phi(0)$  risulta effettivamente nullo e  $V = V_S$ ; se invece  $R < \Xi$ , le dimensioni del grano non sono sufficienti ad annullare  $\Phi(0)$  e la condizione al contorno 1.16 non è corretta.

Analogamente a quanto avvenuto in regime di *DA* è comunque necessario imporre la neutralità del grano, cioè l'integrale della densità di carica esteso alla totalità del volume del grano stesso deve uguagliare il risultato dell'integrazione della densità di stati superficiali  $N_a$  assunta uniforme sull'intera superficie:

$$4\pi \int_0^R \left( qN_d - qN_d e^{\frac{q\Phi(r)}{kT}} \right) r^2 dr = 4\pi R^2 qN_a \quad . \quad (1.17)$$

Perciò il sistema di equazioni che definiscono il modello basato sulla densità di carica corretta  $\rho(r)$  è:

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [r\Phi(r)] = -\frac{qN_d}{\epsilon} + \frac{qN_d}{\epsilon} e^{\frac{q\Phi(r)}{kT}} \quad ; \quad (1.18)$$

$$-\left. \frac{d\Phi(r)}{dr} \right|_{r=0} = 0 \quad ; \quad (1.19)$$

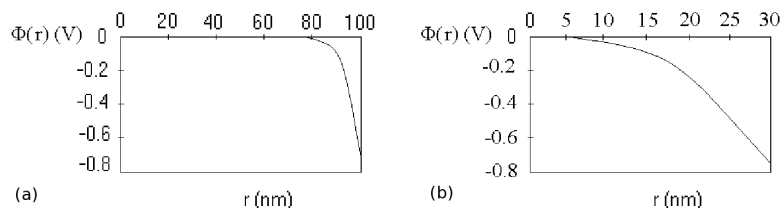
$$\Phi(r)|_{r=R} = -V_S \quad ; \quad (1.20)$$

$$-\left. \frac{d\Phi(r)}{dr} \right|_{r=R} = \frac{qN_a}{\epsilon} \quad , \quad (1.21)$$

dove in particolare l'equazione 1.21 discende dalla condizione di neutralità 1.17.

Il modello presenta la funzione incognita  $\Phi(r)$  come dipendente da sei parametri ( $T, \epsilon, V_S, N_d, N_a, R$ ). I valori di  $N_d$  ed  $\epsilon$  sono caratteristici del semiconduttore e misurabili, mentre la temperatura  $T$  è nota. Fissati dunque questi tre parametri, il dato relativo a  $V_S$  risulta influenzato solamente dall'atmosfera di utilizzo del sensore e può quindi essere determinato tramite una particolare procedura di misura della conduttanza denominata “Arrhenius *plot*” ed eseguita in concomitanza di una lenta variazione della temperatura di lavoro del sensore stesso.





**Figura 1.6:** Forma funzionale del potenziale  $\Phi(r)$  nei due casi in cui si è posto rispettivamente  $R = 100nm$  (a) ed  $R = 30nm$  (b). In entrambe le situazioni è possibile notare come il potenziale sia nullo ad una distanza  $\Xi = 22nm$  dalla superficie.

Una volta stabilita quindi la tipologia del materiale semiconduttore e conosciuta l'atmosfera che lo circonda diviene possibile calcolare il potenziale  $\Phi(r)$  e la densità di stati superficiali  $N_a$  come funzioni del solo raggio del grano  $R$ .

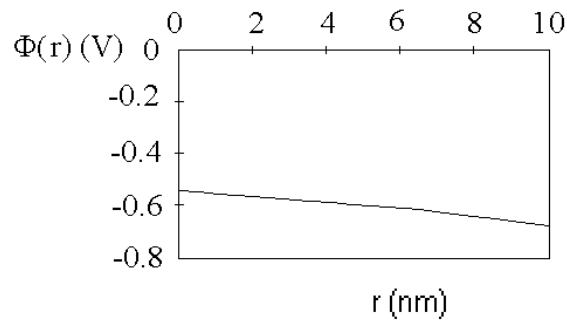
Nella fattispecie con i dati sperimentali relativi all' $SnO_2$  in aria ( $T = 400^\circ C$ ,  $\epsilon = 10^{-10} \frac{F}{m}$ ,  $N_d = 5 \cdot 10^{18} cm^{-3}$ ,  $V_S = 0.68V$ ) è possibile procedere alla risoluzione numerica dell'equazione 1.18<sup>x</sup>. Se in generale è valido che  $R > \Xi$ , l'annullamento del potenziale  $\Phi(r)$  si nota ad una distanza  $\Xi \simeq 8\lambda_D \simeq 22nm$ <sup>xi</sup> dalla superficie.

In figura 1.6 sono mostrate le due soluzioni numeriche dell'equazione 1.18 calcolate rispettivamente per  $R = 100nm$  e per  $R = 30nm$ . Tali valori richiedono tipicamente due differenti gradi di approssimazione: se  $R = 100nm$  allora  $R \gg \Xi \gg \lambda_D$  e perciò l'approssimazione di svuotamento in geometria piana si rivela sufficiente a ben descrivere la situazione; se invece  $R = 30nm$  si ha  $R \cong \Xi \gg \lambda_D$  e di fatto l'approccio geometrico piano non risulta più valido nonostante l'approssimazione di svuotamento sia tuttora utilizzabile.

Tuttavia, non appena  $R$  diventasse minore di  $\Xi$ , il potenziale non sarebbe in grado di annullarsi nemmeno al centro del grano ed in questo caso la  $DA$  non sarebbe applicabile. In effetti, il modello basato sulla densità di carica completa  $\rho(r)$  è preferibile in quanto non possedendo limitazioni intrinseche può essere impiegato entro un'ampia casistica di variabilità di valori del raggio del grano. In figura 1.7 è mostrato il caso limite in cui  $R = 10nm$ : il potenziale non è materialmente

<sup>x</sup>L'equazione 1.18 è risolta numericamente tenendo ovviamente in considerazione le condizioni al contorno 1.19, 1.20, 1.21.

<sup>xi</sup> $\lambda_D = 2.7nm$  è la lunghezza di Debye.



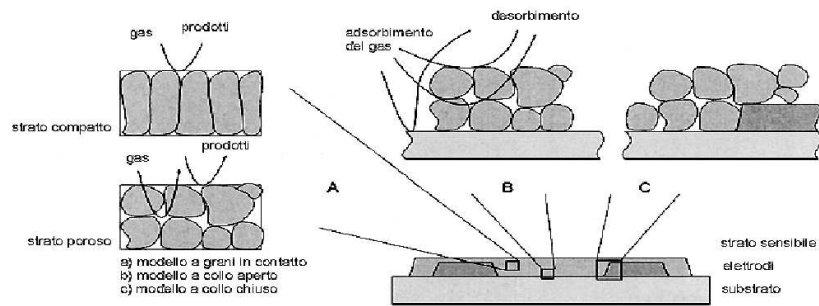
**Figura 1.7:** Forma funzionale del potenziale  $\Phi(r)$  in cui si è posto  $R = 10nm$ . È possibile notare come il potenziale non si annulli nemmeno al centro del grano ed addirittura il livello tenda a rimanere pressoché costante assumendo dunque un andamento che differisce notevolmente da quello previsto in regime di approssimazione di svuotamento.

in grado di estinguersi.

### 1.1.2.6 Conduzione e strato sensibile

Le reazioni chimico-fisiche che avvengono in corrispondenza della superficie del materiale semiconduttore di cui il sensore si compone sono trasdotte per mezzo di appositi elettrodi di contatto in segnali elettrici misurabili. L'interazione gas-solido ha luogo in diverse zone della superficie a seconda della morfologia che la caratterizza. Al proposito, è in genere opportuno distinguere due differenti situazioni identificate da:

- un sottile strato sensibile compatto e strutturalmente omogeneo tale da consentire l'interazione esclusivamente in corrispondenza della superficie esterna ed all'interno del quale il flusso di elettroni scorre parallelamente all'interfaccia gas-solido nonché alla zona in cui è distribuita la carica spaziale;
- uno spesso strato sensibile poroso composto di grani parzialmente sinterizzati nel quale gli elettroni di conduzione sono costretti ad attraversare la barriera di potenziale intergranulare e che risulta accessibile alle reazioni per uno spessore considerevole di materiale presentando dunque in



**Figura 1.8:** Tipico sensore a stato solido. L'ossido metallico semiconduttore è depositato sopra al substrato a contatto con gli elettrodi. Nel caso di strato compatto il gas non riesce a penetrare all'interno del materiale sensibile e l'interazione ha luogo esclusivamente in corrispondenza della superficie esterna (a). Nel caso di strato poroso invece il gas si fa strada all'interno del materiale depositato fino a raggiungere il substrato (b). L'interazione gas-solido interessa quindi sia la superficie dei singoli grani e le zone di contatto tra i grani stessi, sia l'interfaccia tra grani ed elettrodi e tra grani e substrato (c).

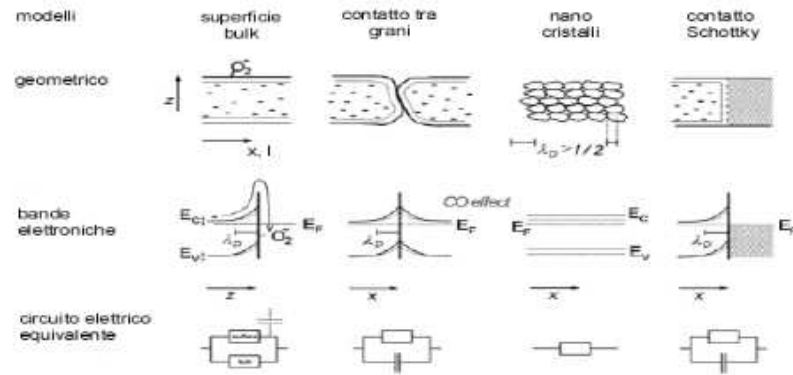
termini di superficie esposta un'estensione molto maggiore rispetto al caso precedente.

In figura 1.8 sono illustrate le due casistiche appena delineate.

Ulteriormente, in caso si tratti di strati compatti si presentano due configurazioni che differiscono numericamente riguardo il rapporto tra lo spessore dello strato stesso e la caratteristica lunghezza di Debye  $\lambda_D$ : lo strato parzialmente svuotato o completamente [8]. Riferendosi alla figura 1.10, in particolare nella prima possibilità le reazioni superficiali non influenzano la conduttanza dell'intero strato depositato essendo  $z_g > z_0$  ed il processo di conduzione avviene principalmente all'interno del *bulk* di spessore  $z_g - z_0$  che risulta essere estremamente più conduttivo dello strato superficiale svuotato.

Anche grazie all'aiuto della figura 1.9 è possibile in pratica schematizzare la situazione tramite l'analogia con due resistenze poste in parallelo, una influenzata dalle reazioni superficiali e l'altra no così da motivare la ridotta sensibilità offerta dal sistema. Più in generale questo tipo di situazioni sono identificate da uno strato conduttivo di spessore modulato dalle reazioni superficiali.

Come mostrato sempre in figura 1.9, è inoltre possibile che uno strato completamente svuotato esposto alla presenza di gas riducenti modifichi la propria

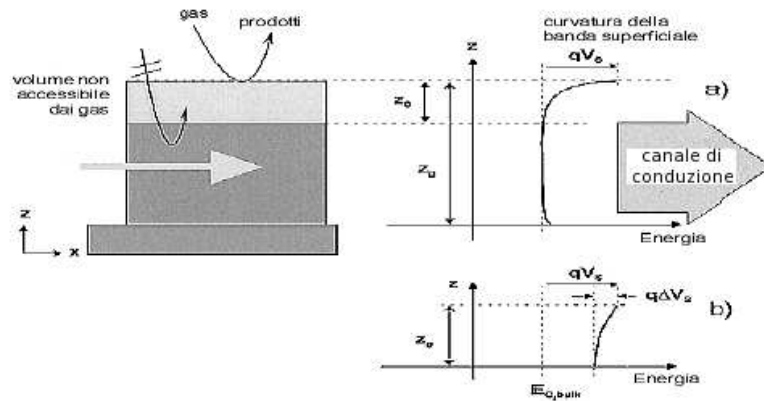


**Figura 1.9:** Variazioni dei differenti meccanismi di conduzione all'interno di uno strato sensibile esposto alla presenza di  $O_2$  e  $CO$ . Sono mostrati gli schemi geometrici ed a bande ed i circuiti elettrici equivalenti;  $E_C$  è la soglia inferiore della banda di conduzione,  $E_V$  la soglia superiore della banda di valenza,  $E_F$  il livello di Fermi e  $\lambda_D$  la lunghezza di Debye.

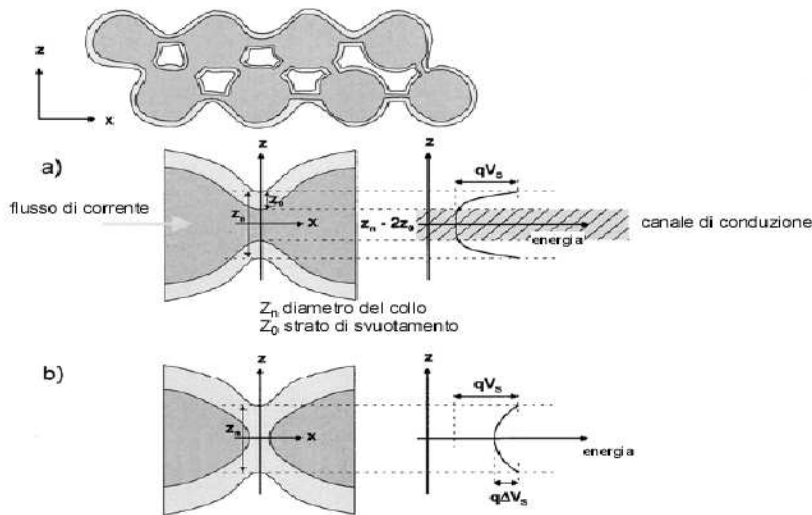
configurazione fino a divenire parzialmente svuotato, poiché in pratica tale tipologia di gas inietta portatori di carica aggiuntivi nello strato stesso. Analogamente può accadere che l'esposizione a gas ossidanti trasformi lo strato da parzialmente svuotato a completamente svuotato.

Riguardo gli strati porosi invece si aggiungono ulteriori complicazioni in quanto si presenta l'instaurarsi dei cosiddetti "colli", visualizzati in figura 1.11, nei punti di contatto tra i grani ed in effetti le tre configurazioni già illustrate in figura 1.8 divengono tutte possibili. Inoltre, anche in caso di strati porosi rimangono comunque validi gli effetti per così dire di "scambio" fra strato parzialmente o completamente svuotato provocati dall'esposizione alle due diverse tipologie di gas menzionate.

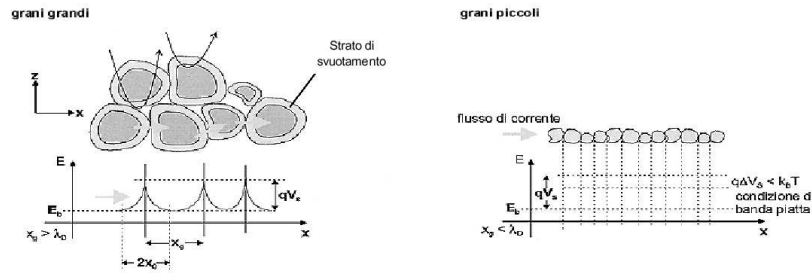
Osservando la figura 1.12 si nota chiaramente la zona di svuotamento tutta attorno alla superficie dei grani e tra i contatti intergranulari [8]. La regione di carica spaziale svuotata di portatori di carica è molto più resistiva del *bulk* e perciò lo strato immediatamente prossimo ai contatti intergranulari è il maggior responsabile della resistenza del dispositivo. Sempre in figura 1.12, focalizzando invece l'attenzione sul modello presentato, in caso di grani di grandi dimensioni si distingue subito come i portatori di carica per spostarsi da un grano all'altro debbano



**Figura 1.10:** Rappresentazione geometrica ed a bande di uno strato sensibile spesso parzialmente svuotato (a) e sottile completamente svuotato (b);  $z_0$  è lo spessore dello strato svuotato,  $z_g$  lo spessore totale e  $qV_s$  la curvatura della banda.



**Figura 1.11:** Rappresentazione schematica ed a bande di uno strato poroso in presenza tra i grani di colli parzialmente svuotati (a) e completamente svuotati (b);  $z_n$  è lo spessore del collo,  $z_0$  lo spessore dello stato di svuotamento.



**Figura 1.12:** Rappresentazione geometrica ed a bande di uno strato sensibile poroso;  $\lambda_D$  è la lunghezza di Debye ed  $x_G$  lo spessore del grano.

poter essere in grado di superare la barriera di potenziale  $qV_S$ . Dunque la corrente risulta essere limitata dalla densità di elettroni che hanno energia almeno pari a tale barriera e cioè:

$$n_S = N_c e^{-\frac{qV_S + E_c - E_F}{kT}} = N_d e^{-\frac{qV_S}{kT}}, \quad (1.22)$$

dove  $N_c$  rappresenta la densità effettiva degli stati energetici in prossimità del fondo della banda di conduzione. Grazie alla relazione 1.8 risulta possibile scrivere l'uguaglianza 1.22 anche come:

$$n_S = N_d e^{-\frac{q^2 N_S}{2\epsilon\epsilon_0 kT N_i}}. \quad (1.23)$$

In definitiva gli atomi di ossigeno adsorbiti sulla superficie catturano elettroni sottraendoli al *bulk* e contribuendo in tal modo alla formazione di fatto di una barriera di potenziale  $V_S$  significativa. Tale meccanismo è direttamente responsabile della variazione di conduttanza del materiale monitorata per il rilevamento dei gas.

La situazione intermedia tra lo strato compatto e quello poroso s'instaura invece in presenza di particelle sinterizzate [8] come illustrato in figura 1.11. Tra le particelle sinterizzate avviene la formazione di colli che al crescere del proprio diametro incidono sempre di più sulla conduttanza del materiale fino ad assumere il ruolo di controllo altrimenti giocato dagli stati superficiali. In particolare ciò accade quando il diametro dei colli raggiunge valori dell'ordine dei  $10\text{nm}$  e cioè nel momento in cui diventa paragonabile allo spessore dello strato di carica spaziale.

È dunque di cruciale importanza procedere ad un accurato controllo della morfologia del sistema di grani allo scopo di produrre sensori qualitativamente e quantitativamente affidabili anche in situazioni reali [9].

## 1.2 Adsorbimento e reazioni superficiali

L'interazione fra l'ossido metallico semiconduttore di tipo  $n$  ed i gas ossidanti in genere (primo fra tutti ovviamente l'ossigeno) che fungono da stati accettori superficiali è alla base dei complessi meccanismi chimico-fisici legati alla variazione di conducibilità del materiale in questione.

Nella sottosezione 1.1.2 è stata esaurientemente illustrata la dinamica che conduce all'innalzamento di una barriera di potenziale superficiale in corrispondenza del guscio esterno di ogni grano di materiale semiconduttore di fatto come conseguenza della migrazione di elettroni dal *bulk* verso la superficie. Evidentemente, gli elettroni di conduzione sono costretti a superare questa barriera per poter passare da grano a grano.

### 1.2.1 Interfaccia solido-gas

La conducibilità elettrica degli ossidi metallici semiconduttori risulta essere proporzionale alla densità di elettroni  $n_S$  presenti in corrispondenza della superficie dei grani e quindi prossimi al limite superiore della barriera di potenziale. Inoltre  $n_S$  varia esponenzialmente secondo il potenziale di barriera superficiale  $qV_S$  come si evince facilmente dall'uguaglianza 1.22 che peraltro presenta la forma funzionale tipica della distribuzione di Boltzmann  $f \propto e^{-\frac{E-E_F}{kT}}$ .

È quindi necessario presentare un modello che descriva le variazioni della densità  $n_S$  in seguito all'adsorbimento sulla superficie del semiconduttore dell'ossigeno presente in atmosfera. Una trattazione completa richiede inoltre l'esame delle situazioni in cui nell'ambiente di misura oltre all'ossigeno sono presenti anche altri gas, riducenti od ossidanti che siano.

#### 1.2.1.1 Adsorbimento

Il processo di adsorbimento consiste di fatto nel meccanismo che attrae e trattiene le molecole in fase gassosa presenti in atmosfera sulla superficie del semiconduttore come conseguenza dell'accresciuta attività chimica degli atomi superficiali.

Si classificano solitamente due differenti tipi di adsorbimento: il fisisorbimento ed il chemisorbimento [1, 5, 6, 10, 11, 12].

- Il fisisorbimento rappresenta una tipologia di debole associazione tra adsorbente ed adsorbato. Non s'instaurano infatti legami chimici e la coesione è dovuta esclusivamente ad interazioni regolate dalle cosiddette “forze di Van der Waals”<sup>xii</sup>.
- Il chemisorbimento comporta a tutti gli effetti un vero e proprio scambio di carica tra molecola adsorbita e superficie che stabilisce un forte legame chimico. Tale dinamica di adsorbimento è la sola diretta responsabile della variazione di conducibilità nel semiconduttore che fa seguito all'esposizione dello stesso materiale ad una specifica specie gassosa, in quanto può esservi variazione della densità dei portatori di carica e quindi della conduttività esclusivamente a fronte appunto di uno scambio di carica.

Assumendo che la superficie del solido sia uniforme e quindi che i siti attivi<sup>xiii</sup> siano identici ed uniformemente distribuiti diviene possibile esprimere il *rate* di adsorbimento come differenza tra due termini, uno relativo appunto all'adsorbimento ed uno al desorbimento:

$$\frac{dN}{dt} = k_2 (N_t - N) P - k_1 N \quad , \quad (1.24)$$

in cui  $N$  è il numero di molecole adsorbite per unità di area,  $N_t$  la densità dei siti attivi,  $P$  la pressione parziale del gas e  $k_1$  e  $k_2$  le costanti cinetiche rispettivamente di desorbimento ed adsorbimento. Il termine di adsorbimento, che è il minuendo dell'equazione 1.24, è in pratica proporzionale alla densità di siti non occupati ed alla concentrazione di gas, mentre il termine di desorbimento che evidentemente è il sottraendo risulta conseguentemente proporzionale alla densità di siti già occupati.

Il cosiddetto “ricoprimento superficiale” è definito dal fattore:

$$\theta = \frac{N}{N_t} \quad , \quad (1.25)$$

che rimane indipendente dalle costanti  $k_1$  e  $k_2$  fintanto che non è adsorbito un monostrato completo di molecole.

<sup>xii</sup>Con l'accezione “forza di Van der Waals” s'intende una blanda attrazione intermolecolare causata dalla presenza di dipoli indotti.

<sup>xiii</sup>I siti attivi sono i siti disponibili all'adsorbimento.



Si può considerare raggiunto l'equilibrio quando  $dN/dt = 0$ . In questo caso le relazioni 1.24 ed 1.25 conducono alla nota "isoterma di Langmuir":

$$\theta_{eq} = \frac{P}{P + \frac{k_1}{k_2}} \quad , \quad (1.26)$$

che per pressioni parziali di gas contenute si riduce alla legge di Henry:

$$\theta_{eq} = P \frac{k_2}{k_1} \quad , \quad (1.27)$$

nella quale il ricoprimento all'equilibrio  $\theta_{eq}$  è semplicemente direttamente proporzionale alla pressione parziale del gas  $P$ . Tuttavia nelle situazioni reali di lavoro la legge 1.27 si rivela essere spesso una semplificazione inadeguatamente estrema.

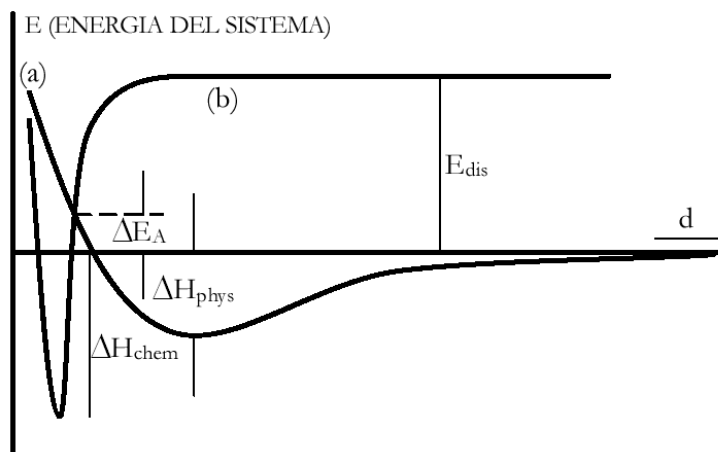
### 1.2.1.2 Modello di Lennard-Jones

Il modello di Lennard-Jones descrive la variazione dello stato energetico totale del sistema adsorbente-adsorbato in funzione della distanza dell'adsorbato stesso dalla superficie.

In figura 1.13 è immediato notare la presenza del minimo  $\Delta H_{phys}$  relativamente alla curva di fisisorbimento e cioè di adsorbimento senza dissociazione. Tale valore corrisponde per definizione appunto all'energia di fisisorbimento. La curva di chemisorbimento descrive invece di fatto l'andamento dell'energia posseduta da una molecola dissociata in due atomi in funzione della distanza dalla superficie se  $E_{dis}$  è l'energia di dissociazione per  $d \rightarrow \infty$ .

Riguardo la funzione di chemisorbimento è inoltre importante evidenziare come il minimo  $\Delta H_{chem}$  risulti più pronunciato e ad una minore distanza dalla superficie del minimo  $\Delta H_{phys}$  relativo alla curva di fisisorbimento. In questo caso si definisce  $\Delta H_{chem}$  come corrispondente all'energia di chemisorbimento. Ulteriormente, l'intersezione tra le due curve in questione conduce alla definizione di  $\Delta E_A$  quale energia di attivazione per innescare il processo di chemisorbimento a partire da uno stato fisisorbito. Tale energia serve per dissociare una molecola fisisorbita, mentre per il processo inverso di desorbimento occorre evidentemente l'energia  $\Delta H_{chem} + \Delta E_A$ .

È inoltre di cruciale importanza notare come il fisisorbimento sia un processo esotermico e cioè che non richiede un'energia di attivazione, anche se caratterizzato da esigue energie di legame dell'ordine di  $0.2eV$  per molecola. Pur essendo



**Figura 1.13:** Modello di Lennard-Jones, dove in particolare  $d$  è la distanza tra l'adsorbato e la superficie. Le due curve rappresentate sono relative rispettivamente al processo di fisisorbimento (a) e di chemisorbimento (b).

l'adsorbimento un processo in generale esotermico, il chemisorbimento innescato a partire da molecole fisisorbite può essere invece visto come un processo blandamente endoenergetico, la cui energia di attivazione è solitamente fornita per via termica o luminosa<sup>xiv</sup>.

Per quel che concerne la dinamica di reazione il chemisorbimento innescato a partire da molecole fisisorbite risulta ovviamente essere processo favorito rispetto a quello diretto ed in effetti accade assai sovente che il fisisorbimento preceda il chemisorbimento.

Il modello di Lennard-Jones descrive dunque l'andamento dell'energia di attivazione  $\Delta E_A$  che riguarda il chemisorbimento non diretto. Considerando ora una molecola che si avvicini alla superficie del solido con energia totale nulla, secondo quanto evidenziato sempre in figura 1.13 dalla curva di fisisorbimento, si nota subito come non sia necessario fornire l'intera energia di dissociazione  $E_{dis}$  affinché la molecola sia chemisorbita, ma nel momento in cui la molecola risulta abbastanza vicina alla superficie nel punto in cui le curve di fisisorbimento e chemisorbimento si intersecano sia sufficiente produrre l'esigua energia  $\Delta E_A$ .

Assumendo ora che la superficie sia interessata da un moderato ricoprimento

<sup>xiv</sup>Circa l'attivazione luminosa la radiazione *UV* (Ultra-Violetta) si è rivelata essere particolarmente efficace.

si può scrivere:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{ads} e^{-\frac{\Delta E_A}{kT}} \quad , \quad (1.28)$$

supponendo di fornire  $\Delta E_A$  termicamente. Ovviamente se la temperatura è troppo bassa il chemisorbimento non avviene. Per il desorbimento invece occorre come detto l'energia  $\Delta H_{chem} + \Delta E_A$ , perciò il *rate* netto di ricoprimento superficiale è esprimibile come:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{ads} e^{-\frac{\Delta E_A}{kT}} - k_{des} e^{-\frac{\Delta E_A + \Delta H_{chem}}{kT}} \quad . \quad (1.29)$$

Dalla condizione di equilibrio  $\frac{d\theta}{dt} = 0$  si ottiene il ricoprimento superficiale limite:

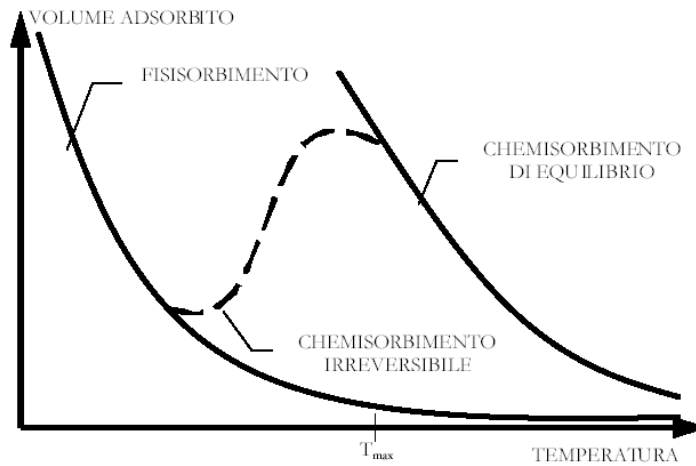
$$\theta_{eq} = \frac{k_{ads}}{k_{des}} e^{\frac{\Delta H_{chem}}{kT}} \quad , \quad (1.30)$$

che decresce rapidamente al crescere della temperatura. Si ricordi inoltre che in generale si è supposto un basso livello di ricoprimento e quindi una costante buona disponibilità di siti. Così facendo il ricoprimento  $\theta$  presenta però un apparente massimo all'aumentare della temperatura. Infatti, mentre bassi valori si presentano ad alte temperature, poiché quando è possibile il chemisorbimento di equilibrio diminuisce con l'aumentare della temperatura, come appena visto, piccoli valori a basse temperature sono tuttavia possibili semplicemente come conseguenza di un *rate* di adsorbimento in generale trascurabile.

Osservando dunque la figura 1.14 si nota immediatamente un picco massimo di adsorbimento in corrispondenza della temperatura  $T_{max}$ . Al di sotto di questo valore il chemisorbimento si dimostra irreversibile perché il *rate* di desorbimento è troppo basso, mentre diviene apprezzabile solo al di sopra di  $T_{max}$  in modo tale da rendere possibile il raggiungimento di uno stato di equilibrio tra adsorbimento e desorbimento. Come da attendersi invece per temperature maggiori rispetto a  $T_{max}$  il ricoprimento  $\theta$  decresce con il crescere della temperatura.

### 1.2.1.3 Ionosorbimento

Il processo di ionosorbimento consiste nella cattura dell'adsorbato tramite attrazione elettrostatica esercitata dalla superficie del semiconduttore. In questo tipo di interazione non s'instaurano legami chimici e l'adsorbato cattura o cede un elettrone agendo in pratica da stato superficiale. Lo ionosorbimento in ambito sen-



**Figura 1.14:** Isobara di adsorbimento.

soristico interessa quasi esclusivamente l'ossigeno nella totalità delle sue diverse forme ioniche:  $O_2^-$ ,  $O^-$  ed in linea di principio  $O^{2-}$ .

Tuttavia si tende a trascurare la forma  $O^{2-}$  in quanto caratterizzata da uno ione con doppia carica che comporta forte instabilità a meno che il potenziale di Madelung<sup>xv</sup> in corrispondenza del sito di interesse non sia insolitamente grande.

Misure di risonanza di spin elettronico effettuate su ossidi metallici semiconduttori mostrano segnali facilmente riconducibili alla presenza delle specie  $O^-$  ed  $O_2^-$ . Nel momento in cui però il materiale viene messo a contatto con gas riducenti quale tipicamente il  $CO$  il segnale corrispondente agli ioni  $O^-$  rapidamente si abbassa fino a scomparire del tutto dimostrando come la forma  $O^-$  sia decisamente la più reattiva delle due in questione.

Riguardo i sensori di gas a stato solido è sicuramente di cruciale importanza la reazione di ossidazione del gas riducente adsorbito da rilevare. Inoltre in aria entrambe le forme ioniche  $O^-$  e  $O_2^-$  dell'ossigeno sono fortemente adsorbite e dunque tale gas risulta essere il maggior responsabile dell'accumulo di carica negativa  $qN_S$  presente in corrispondenza degli stati superficiali.

<sup>xv</sup>Il cosiddetto "potenziale di Madelung" è appunto il potenziale locale nel sito d'interesse del cristallo dovuto all'azione degli ioni e delle cariche fisse presenti in genere.

Come esaustivamente esposto nella prossima sottosezione 1.2.1.4, l'aumento di ioni ossigeno adsorbiti aumenta considerevolmente la resistenza elettrica di un semiconduttore di tipo  $n$ . In sostanza l'azione svolta da un gas riducente come un idrocarburo è quella di rimuovere gli ioni ossigeno adsorbiti sulla superficie dell'ossido metallico ripristinando di fatto elettroni in banda di conduzione e quindi diminuendo la resistenza elettrica del materiale. Di conseguenza si stabilisce un legame diretto appunto tra la resistenza elettrica del semiconduttore e la pressione parziale del gas riducente considerato, la quale incide sul livello di ricoprimento degli ioni ossigeno.

Tale meccanismo è alla base del principio di funzionamento che conferisce ai sensori di gas a semiconduttore la capacità di rilevare la presenza di agenti in atmosfera. Si noti in particolare come la concentrazione di ioni superficiali e quindi la densità di carica superficiale risulti essere limitata dall'imposizione di un ragionevole limite all'entità della barriera di potenziale  $qV_S$ .

Nella fattispecie i più consistenti valori di barriera si attestano attorno a  $(0.5 \div 1)eV$  producendo verosimilmente un ricoprimento superficiale limite pari a  $10^{12} \frac{\text{ioni}}{\text{cm}^2}$ . Viceversa è altresì importante notare come un sì elevato ricoprimento sia in grado di controllare la barriera superficiale completamente.

#### 1.2.1.4 Variazione della resistenza elettrica

La conduttanza di un cristallo di materiale semiconduttore in totale assenza di barriera superficiale è regolata dall'espressione:

$$G = \sigma \frac{A}{L} \quad , \quad (1.31)$$

dove  $A$  ed  $L$  sono rispettivamente la sezione e l'estensione appunto del cristallo semiconduttore,  $\sigma = n_b q \mu_n + p_b q \mu_p$  è la conducibilità elettrica con  $q$  che è la carica dell'elettrone,  $n_b$  e  $\mu_n$  rispettivamente la concentrazione e la mobilità degli elettroni all'interno del *bulk* mentre  $p_b$  e  $\mu_p$  quelle delle lacune<sup>xvi</sup>.

I portatori di carica devono superare la barriera di potenziale  $qV_S$  per poter passare da un grano all'altro. Ciò dunque significa che la corrente risulta essere proporzionale alla densità di elettroni con energia  $qV_S$  e di conseguenza la

<sup>xvi</sup>Per quanto sia conveniente considerare le lacune come dei reali portatori di carica positiva è importante ricordare come in effetti non si tratti di una particella elementare, ma piuttosto della semplice mancanza di un elettrone.

conduttanza del materiale può essere scritta come:

$$G = G_0 e^{-\frac{qV_s}{kT}} \quad , \quad (1.32)$$

dove  $G_0$  è una costante che tiene conto dei contributi meno sensibili alle variazioni di temperatura<sup>xvii</sup> che determinano la conduttanza  $G$ . Nella fattispecie la formula 1.31 può anche essere utilizzata per legare la conduttanza  $G_0$  alla relativa costante  $\sigma_0$ .

Si consideri ora un materiale semiconduttore di tipo  $n$ ; l'adsorbimento di ossigeno [13, 14, 15] fa sì che vengano estratti elettroni dai contatti intergranulari presenti in corrispondenza della regione superficiale che diventa così la zona del materiale con la più alta resistenza elettrica. Inoltre l'entità della barriera superficiale varia con la temperatura in quanto l'ossigeno adsorbito risente della condizione termica [10].

Il processo di adsorbimento dell'ossigeno può essere descritto tramite un semplice modello a *step*:



In particolare i reagenti sono da considerarsi come adsorbiti.

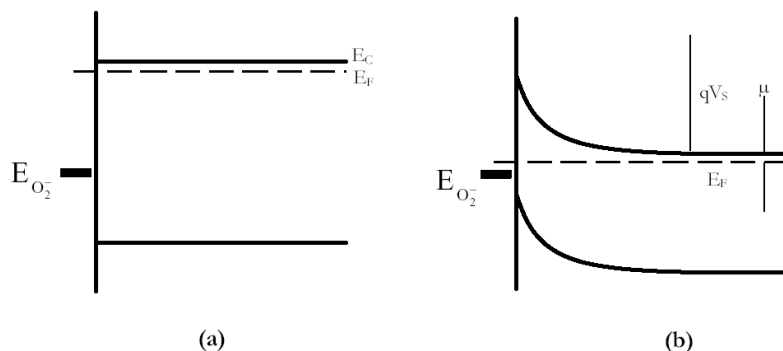
Si assuma ora per semplicità come valida la legge di Henry secondo la quale la quantità di ossigeno adsorbito è proporzionale alla pressione parziale dello stesso gas in atmosfera e si consideri la sola specie  $O_2^-$ . Il *rate* di adsorbimento appunto dell'ossigeno risulta essere:

$$\frac{d [O_2^-]}{dt} = k_{ads} n_S [O_2] - k_{des} [O_2^-] \quad , \quad (1.36)$$

con  $n_S = N_d e^{-\frac{q^2 [O_2^-]^2}{2\epsilon\epsilon_0 kT N_i}}$ . Quindi confrontando la relazione 1.36 con l'equazione 1.29 si estrapola:

$$\Delta E_A = \frac{q^2 [O_2^-]^2}{2\epsilon\epsilon_0 N_i} \quad , \quad (1.37)$$

<sup>xvii</sup>In realtà  $G_0$  è considerabile come costante nella formula 1.32 perché al cambiare della temperatura modifica il proprio valore in misura molto minore di quanto non faccia il fattore esponenziale.



**Figura 1.15:** Effetti della variazione di barriera  $qV_S$  sulla differenza  $E_F - E_{O_2^-}$ . Sono visualizzati i casi di banda piatta in cui  $qV_S = 0$  (a) e di adsorbimento di equilibrio (b).

cioè l'energia d'attivazione  $\Delta E_A$  del processo di adsorbimento cresce rapidamente all'aumentare del quantitativo adsorbito.

La tipologia più semplice di adsorbimento è senza dubbio quella che non prevede l'instaurazione di legami locali: in questo caso l'energia di attivazione è di fatto facilmente ottenibile differenziando fra di loro i valori dell'energia di Fermi<sup>xviii</sup> del solido e dell'ossigeno. In particolare osservando la figura 1.15 è possibile notare come in assenza di carica superficiale si produca una differenza molto marcata fra i due livelli che caratterizzano le distinte energie di Fermi in questione, tuttavia mano a mano che il sistema tende all'adsorbimento di equilibrio tale differenza diviene sempre meno consistente.

È ora opportuno procedere allo studio dell'adsorbimento totale utilizzando le reazioni 1.33, 1.34, 1.35 all'equilibrio. Nella fattispecie l'interesse nei confronti delle differenti forme di ossigeno è esclusivamente rivolto alla concentrazione, trascurando quindi i processi di formazione.

Applicando dunque la legge di azione di massa<sup>xix</sup> alla reazione 1.34 ed impo-

<sup>xviii</sup>In ambito prettamente chimico si fa spesso riferimento all'energia di Fermi con il termine "potenziale elettrochimico".

<sup>xix</sup>La cosiddetta "legge di azione di massa" espressa per la prima volta da Waage e Guldberg nel 1864 afferma che la velocità di una reazione chimica è proporzionale alla concentrazione delle sostanze partecipanti e nel caso specifico in cui concorrano gas la variazione delle quantità dei prodotti è appunto proporzionale al prodotto delle pressioni parziali dei reagenti.

nendo la validità della statistica di Fermi 1.1 alle altre due reazioni associate 1.33, 1.35 si ottiene:

$$\frac{[O_2^-]}{[O_2]} = e^{-\frac{E_{O_2} - E_F}{kT}} ; \quad (1.38)$$

$$[O]^2 = [O_2] e^{-\frac{\Delta G}{kT}} ; \quad (1.39)$$

$$\frac{[O^-]}{[O]} = e^{-\frac{E_O - E_F}{kT}} . \quad (1.40)$$

In particolare  $E_{O_2}$  e  $E_O$  sono le energie di Fermi che caratterizzano rispettivamente la molecola e l'atomo di ossigeno assunte per semplicità invarianti sia che i livelli accettori siano occupati sia che non lo siano. Invece  $\Delta G$  è la variazione di energia libera prodotta dalla reazione 1.34 mentre la concentrazione dell'ossigeno atmosferico  $[O_2]^{xx}$  è ovviamente proporzionale alla propria pressione parziale  $P_{O_2}$ .

A questo punto è di fondamentale importanza comprendere se il processo di adsorbimento sia dominato dalla specie  $[O^-]$  piuttosto che da quella  $[O_2^-]$ : infatti la prima specie si rivela essere molto più reattiva della seconda e quindi maggiormente sensibile alle eventuali variazioni di concentrazione dei gas riducenti od ossidanti. Inoltre è altrettanto cruciale conoscere il modo in cui la densità superficiale di carica muti in funzione della temperatura e della pressione parziale di ossigeno in quanto ciò influisce sulla resistenza del semiconduttore che è la quantità effettivamente misurata per il rilevamento dei gas.

Operando alcuni semplici passaggi algebrici a partire dalle equazioni 1.38, 1.39, 1.40 si arriva a scrivere:

$$\frac{[O_2^-]}{[O^-]} = [O_2]^{1/2} e^{-\frac{E_{O_2} - E_O - \frac{\Delta G}{2}}{kT}} , \quad (1.41)$$

che consente di affermare che la concentrazione relativa di  $[O^-]$  cresce al diminuire della pressione parziale d'ossigeno e soprattutto all'aumentare della temperatura.

### 1.2.1.5 Effetti dei gas riducenti

Usualmente nelle reazioni chimico-fisiche d'interesse in ambito sensoristico intervengono stati stazionari piuttosto che di equilibrio poiché se accade che un gas

<sup>xx</sup>Convenzionalmente la concentrazione di una specie gassosa  $X$  è indicata come  $[X]$ .

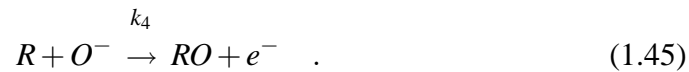
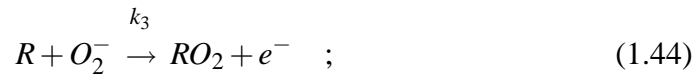


quale l'ossigeno sia adsorbito piuttosto velocemente [10], risulta altrettanto vero che sia rimosso con la stessa velocità come risultato dell'interazione con l'agente riducente  $R$ .

Il processo di adsorbimento dell'ossigeno è dunque rappresentabile tramite le formule di reazione:



E nello specifico  $k_1 = k_{ads}$  e  $k_{-1} = k_{des}$  sono le costanti cinetiche. Mentre le reazioni fra il gas da rilevare e l'ossigeno adsorbito sono:



Per analogia  $k_3$  e  $k_4$  sono le costanti cinetiche in questo caso.

Assumiamo ora per semplicità che la reazione 1.44 non avvenga ad una velocità significativa, ipotesi più che ragionevole considerata la maggior reattività che caratterizza la specie  $O^{-}$  rispetto a quella  $O_2^{-}$ . Si suppone inoltre che mentre la reazione 1.42 sia reversibile in corrispondenza delle tipiche temperature di lavoro dei sensori di gas pari a  $(400 \div 500)^{\circ}C$ , la conseguente reazione 1.43 invece non lo sia.

Tale asserzione è immediatamente giustificabile osservando come l'eventuale processo inverso della stessa reazione 1.43 sia di secondo ordine<sup>xxi</sup> rispetto agli ioni  $O^{-}$  adsorbiti quando invece la velocità che caratterizza la trasformazione espressa dalla formula 1.45 risulti essere piuttosto elevata. Viceversa, se la reazione 1.43 fosse reversibile in maniera cineticamente dominante rispetto al processo

---

<sup>xxi</sup>L'ordine di una reazione indica il numero di reagenti che è necessario combinare per farla avvenire.

1.45 la concentrazione di ossigeno si manterrebbe costante sulla superficie del semiconduttore ed il sensore non sarebbe di fatto in grado di rilevare il gas riducente  $R$ .

Di conseguenza si suppone che la velocità delle reazioni sia generalmente piuttosto elevata trattandosi per tutti i reagenti di processi di primo ordine e che la costante cinetica  $k_3$  sia invece trascurabile per via del fatto che la specie  $O_2^-$  si dimostra scarsamente reattiva. Inoltre sia ora  $n_S = [e^-]$  la concentrazione della specie  $e^-$ .

Aggiungendo l'imposizione della legge di azione di massa alle ipotesi addotte si ottiene:

$$[O_2^-] = \frac{k_1 n_S [O_2]}{k_{-1} + k_2 n_S} \quad ; \quad (1.46)$$

$$[O^-] = 2n_S k_2 \frac{k_1 n_S [O_2]}{k_{-1} + k_2 n_S} (k_4 [R])^{-1} \quad . \quad (1.47)$$

Se  $N_s = N_0 + [O^-] + [O_2^-]$  è la densità di carica superficiale totale data dalla somma delle concentrazioni di ossigeno, trascurando quella iniziale  $N_0$  che incide in maniera molto modesta sul risultato, le relazioni 1.46 ed 1.47 permettono di scrivere:

$$\left( \frac{2k_1 k_2 [O_2]}{k_4 [R]} \right) n_S^2 + (k_1 [O_2] - k_2 N_s) n_S = k_{-1} N_s \quad . \quad (1.48)$$

Poiché  $n_S$  dipende esponenzialmente dal variare di  $N_s$ , fra le stesse due grandezze sussiste un legame inverso logaritmico che come tale può essere considerato costante nell'ambito di modeste modificazioni delle concentrazioni  $[R]$  e  $n_S$ .

Tramite l'equazione 1.48 risulta inoltre possibile esprimere la resistenza del materiale semiconduttore in funzione della pressione parziale  $P_R$  del gas riducente da rilevare. Si consideri ragionevolmente che  $P_R \propto [R]$  unitamente al fatto che la resistenza  $R$  è inversamente proporzionale ad  $n_S$  come peraltro deducibile dall'uguaglianza 1.14. Nella fattispecie valgono:

$$R = \frac{\alpha}{n_S} \quad ; \quad (1.49)$$

$$P_R = \gamma [R] \quad , \quad (1.50)$$

con  $\alpha$  e  $\gamma$  costanti di proporzionalità.

Differenziando la relazione 1.48 ed operando le dovute sostituzioni tramite il confronto con le uguaglianze 1.49 ed 1.50 è possibile ricavare un'espressione

analitica della pendenza  $S$  della funzione  $\mathcal{F} = \frac{\log R}{\log P_R}$  ampiamente impiegata in ambito sperimentale:

$$S = \frac{d(\log R)}{d(\log P_R)} = -\frac{1}{2} \left( 1 + \frac{1}{1 - \frac{2aR}{b}} \right) , \quad (1.51)$$

dove si è posto  $a = k_{-1}N_s$  e  $b = \alpha(k_1[O_2] - k_2N_s)$ .

Nella fattispecie sono interessanti i casi particolari dell'espressione 1.51.

- Se  $P_R$  è trascurabile allora  $R$  diviene il fattore dominante ed è possibile approssimare  $S$  al valore  $-\frac{1}{2}$ , in modo tale che in presenza di modesti quantitativi di gas da rilevare valga:

$$R \propto P_R^{-\frac{1}{2}} . \quad (1.52)$$

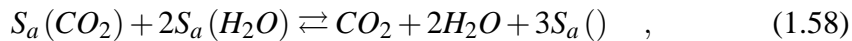
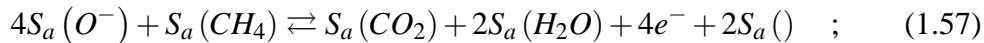
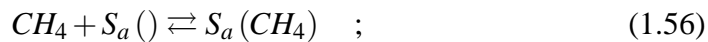
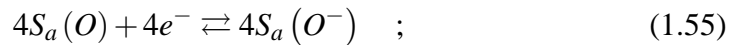
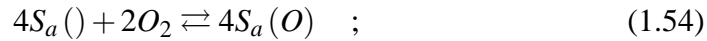
- Se  $P_R$  non può essere trascurato è necessario risolvere direttamente l'equazione 1.48 assumendo quindi elevati valori appunto di  $P_R$ :

$$R = \frac{b}{a} \left( 1 + \frac{k_1 k_2 [O_2] \alpha^2}{2b^2 k_4 [R]} \right) . \quad (1.53)$$

- Se  $P_R \rightarrow \infty$  allora  $R \rightarrow \frac{b}{a}$ .

### 1.2.1.6 Variazione della resistenza in presenza di metano

Si consideri la situazione in cui un flusso di aria mescolata con gas metano investe il sensore; sulla superficie del *film* sensibile a base di ossido metallico semiconduttore avvengono presumibilmente le seguenti reazioni:



dove  $S_a$  indica un sito superficiale di adsorbimento occupato o meno da una particolare specie gassosa.

In particolare la reazione 1.55 è responsabile del processo di ossidazione patito dal semiconduttore ad opera dell'ossigeno atmosferico adsorbito sotto forma di  $O^-$  in corrispondenza delle temperature di lavoro più comunemente impiegate. La stessa reazione 1.55 può inoltre essere considerata alla stregua di un processo di ricombinazione degli elettroni liberi che infatti vengono catturati dagli atomi di ossigeno adsorbiti in superficie.

Tramite la reazione 1.57 la superficie del materiale semiconduttore viene chimicamente ridotta ad opera del gas da rilevare in modo tale da liberare elettroni. Si assuma ora che la quantità di ossigeno adsorbito sulla superficie sia esigua e pressoché costante.

Infatti la pressione parziale appunto dell'ossigeno in atmosfera è pari a circa 0.2bar mentre le concentrazioni di metano da rilevare, per quanto elevate, si mantengono verosimilmente entro valori (dell'ordine di  $10^3 ppm$ ) che non sono in grado di apportare modifiche significative ai principali parametri che caratterizzano la miscela gassosa all'equilibrio.

Ulteriormente il sensore è esposto ad un flusso continuo di aria secca priva di  $CO_2$  in maniera tale che le pressioni parziali appunto di  $CO_2$  e di  $H_2O$  possano essere considerate praticamente nulle. Una volta semplificate le reazioni 1.54, 1.55, 1.56, 1.57, 1.58 risulta quindi possibile il calcolo delle relative costanti di equilibrio:

$$K_1 = \frac{[S_a()]^4 [O_2]^2}{[S_a(O)]^4} ; \quad (1.59)$$

$$K_2 = \frac{[S_a(O)]^4 [e^-]^4}{[S_a(O^-)]^4} ; \quad (1.60)$$

$$K_3 = \frac{[CH_4] [S_a()] }{[S_a(CH_4)]} ; \quad (1.61)$$

$$K_4 = \frac{[S_a(O^-)]^4 [S_a(CH_4)]}{[e^-]^4 [S_a()]^2} ; \quad (1.62)$$

$$K_5 = \frac{1}{[S_a()]^3} . \quad (1.63)$$

Il calcolo delle costanti di equilibrio  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ ,  $K_4$ ,  $K_5$  coinvolge esclusivamente reagenti e prodotti le cui concentrazioni non risultino essere trascurabili in accordo con il regime d'approssimazione introdotto.

Legando algebricamente le espressioni 1.59, 1.60, 1.61, 1.62, 1.63 si ricava la concentrazione di elettroni liberi in funzione di quella di metano:

$$[e^-]^3 = \frac{[O_2]^2 [S_a(O^-)]^3 [CH_4]}{K_1 K_2^{\frac{1}{4}} K_3 K_4 K_5 [S_a(O)]^3} . \quad (1.64)$$

Considerando ora in particolare l'ipotesi d'invarianza adottata riguardo la pressione parziale di ossigeno si ottiene:

$$[e^-] = K [CH_4]^{\frac{1}{3}} \propto P_{CH_4}^{\frac{1}{3}} , \quad (1.65)$$

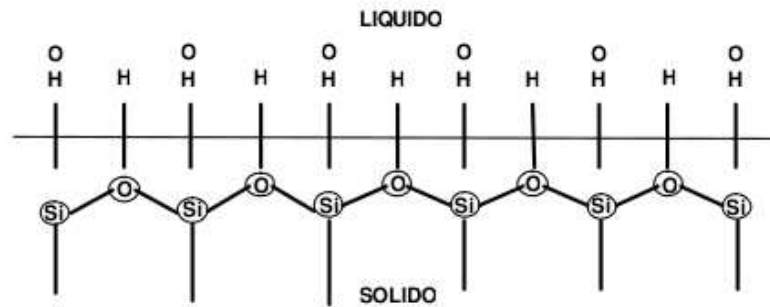
con la costante  $K$  che raggruppa opportunamente tutti i termini appunto costanti presenti nell'uguaglianza 1.64. Quindi la conducibilità del materiale semiconduttore risulta essere proporzionale alla radice cubica della pressione parziale di metano  $P_{CH_4}$  [16].

### 1.2.1.7 Adsorbimento di vapore acqueo

L'adsorbimento del vapore acqueo presente in atmosfera sulla superficie del *film* sensibile a base di ossidi metallici semiconduttori è un fenomeno estremamente frequente che causa un notevole disturbo al rilevamento di gas da parte del sensore. Nella fattispecie gli ioni  $OH^-$  ed  $H^+$  risultano evidentemente attratti rispettivamente dai cationi e dagli anioni collocati in corrispondenza appunto della superficie dell'ossido metallico costituendo dunque un monostrato denominato "superficie idrossilata" rappresentato in figura 1.15.

La rimozione delle molecole d'acqua adsorbite richiede l'esposizione prolungata del materiale a temperature elevate. In effetti per deidrossilare anche solo parzialmente una superficie sono necessarie appunto temperature superiori ai  $400^\circ C$ . Il vapore acqueo adsorbito neutralizza in particolare i siti posti in superficie che esercitano una forte attrazione elettrostatica sugli ioni e che dunque costituiscono delle sorgenti diffusive di ioni  $H^+$  ed  $OH^-$  agendo di fatto come stati superficiali. Le molecole d'acqua possono inoltre operare da catalizzatore per specifiche reazioni superficiali.

Ad ogni modo risulta evidente come il processo di adsorbimento delle specie gassose da rilevare sia inevitabilmente influenzato dall'occupazione da parte di molecole di acqua dei siti superficiali attivi dell'ossido metallico. In particolare il



**Figura 1.16:** Adsorbimento di vapore acqueo da parte della superficie di un ossido metallico semiconduttore; il fenomeno provoca la formazione di un effettivo monostrato di gruppi  $OH$  definito “superficie idrossilata”.

vapore acqueo adsorbito appare costituire nuovi stati donori superficiali piuttosto che accettori.

Tale fenomenologia è spiegabile alla luce dell’interazione che occorre tra le molecole d’acqua e gli ossigeni atmosferici adsorbiti, in concomitanza della quale è infatti possibile che si verifichi una fluttuazione dei livelli energetici costituiti dagli ioni ossigeno stessi, che di fatto facilita la promozione di elettroni in banda di conduzione. In aggiunta è anche plausibile supporre che il vapore acqueo si comporti quale agente riducente il cui effetto si traduca direttamente nell’iniezione di elettroni liberi all’interno del materiale semiconduttore.

### 1.2.2 Catalisi in ambito sensoristico

Il principio di funzionamento di un sensore chemoresistivo si basa su una serie di reazioni chimico-fisiche che occorrono tra il gas da rilevare e la superficie del solido semiconduttore che costituisce la componente sensibile del sensore stesso. Tali reazioni influenzano direttamente la conduttanza del materiale ed in pratica l’intero processo può essere anche interpretato come una sola articolata reazione catalizzata dal semiconduttore medesimo.

La catalisi è argomento di estremo interesse in ambito sensoristico [3, 17, 18, 19, 20, 21, 22] poiché l’eventuale aggiunta di additivi catalitici al materiale sensibile ne influenza la selettività promuovendo particolari reazioni a discapito

di altre. Inoltre dato che il meccanismo di catalisi abbassa la quantità di energia necessaria ad innescare le stesse reazioni chimiche, diminuisce la temperatura di lavoro del sensore riguardo il gas di interesse.

Di conseguenza la piena comprensione dei fenomeni catalitici risulta di cruciale importanza nello studio dei meccanismi di interazione gas-superficie a mezzo dei quali è di fatto possibile il rilevamento dei gas.

### **1.2.2.1 Meccanismi di attivazione**

Per definizione l'energia di attivazione di una reazione chimica è proprio quell'energia di cui il sistema necessita per far sì che la stessa reazione avvenga. Ad esempio affinché alcuni processi chimici abbiano luogo è preliminarmente necessario che la molecola reagente si dissocia in modo tale che gli atomi che la compongono possano appunto reagire in maniera esotermica; in questi casi risulta opportuno identificare l'energia di attivazione proprio con quella di dissociazione della stessa molecola reagente.

Di conseguenza, dato che l'innescò della maggior parte delle reazioni chimiche richiede un'energia di attivazione e che il funzionamento dei sensori chemoresistivi è giustappunto basato su reazioni chimiche, appare immediato comprendere come il raggiungimento dei corrispondenti livelli energetici di attivazione sia di importanza cruciale in ambito sensoristico.

Come accennato nei paragrafi 1.2.1.1 ed 1.2.1.3, l'attivazione di una specie chimica quale reagente può avvenire tramite dissociazione molecolare, ionizzazione o specifiche reazioni preliminari in grado di conferire alla specie chimica in questione una forma atta all'interazione esotermica con la superficie del semiconduttore. In particolare l'energia di attivazione è solitamente fornita termicamente.

In generale si definisce catalizzatore una sostanza in grado di facilitare ed accelerare lo svolgimento di un determinato processo chimico senza subire alterazioni. I meccanismi attraverso i quali si concretizza l'azione di un catalizzatore sono sostanzialmente due:

- i reagenti vengono concentrati mediante adsorbimento in modo tale che aumenti meccanicamente la probabilità d'interazione;
- l'energia di attivazione viene abbassata tramite appunto l'attivazione dei reagenti stessi.

Tipicamente accade che i semiconduttori puri non risultino essere anche catalizzatori efficaci dei processi chimico-fisici d'interesse in ambito sensoristico. Tuttavia l'additivazione di opportuni catalizzatori ai materiali semiconduttori in questione è in grado di promuovere specifiche reazioni inibendone altre, così da incrementare notevolmente la sensibilità, la rapidità e la selettività di rilevamento delle specie gassose [3, 20, 21, 22] che questi materiali puri mostrano.

### 1.2.2.2 Siti di attivazione dell'ossigeno

Durante il processo di ossidazione che interessa il rilevamento di gas in atmosfera un agente riducente reagisce con una specie attiva di ossigeno adsorbita sulla superficie del semiconduttore, quindi lo stesso agente riducente si attiva a sua volta. In particolare esistono varie forme di ossigeno attivato in grado di prendere parte alla reazione in questione.

Infatti la molecola di ossigeno neutra di per sé non è sufficientemente reattiva e per dissociarla allo scopo d'innescare la reazione con il gas da rilevare è richiesta un'energia di attivazione in fase gassosa pari almeno a  $5eV$ . Nella fattispecie lo ione biossido  $O_2^-$  risulta essere estremamente più reattivo della molecola  $O_2$ , tuttavia la più spiccata reattività appartiene senza dubbio alla specie  $O^-$  mentre non si riscontrano particolari evidenze al riguardo circa la specie  $O^{2-}$ .

**1.2.2.2.1 Ossigeni adsorbiti su semiconduttori di tipo  $n$**  La maggior parte degli studi analitici di adsorbimento di ossigeno su semiconduttori di tipo  $n$  indentificano chiaramente la specie carica  $O_2^-$  come quella maggiormente adsorbita a basse temperature e pressioni elevate. A temperature più alte invece lo ione biossido  $O_2^-$  si dissocia in quello perossido  $O^-$  estremamente più reattivo.

Tuttavia i semiconduttori di tipo  $n$  non sono di certo annoverabili fra i materiali maggiormente promotori di reazioni ossidative in quanto, sebbene gli ioni perossido  $O^-$  adsorbiti siano come detto fortemente reattivi, la loro concentrazione si dimostra comunque insufficiente.

Infatti, secondo la cosiddetta "limitazione di Weisz" ed in accordo con quanto addotto nel paragrafo 1.2.1.3, la concentrazione della specie  $O^-$  adsorbita su un semiconduttore di tipo  $n$  è appunto limitata a circa  $10^{12} \frac{\text{ioni}}{\text{cm}^2}$  mentre su un catalizzatore attivo è di almeno tre ordini di grandezza superiore.



Oltretutto su un semiconduttore puro la velocità di formazione di ioni  $O^-$  risulta essere piuttosto moderata a causa della presenza della barriera di potenziale che costituisce un sostanziale ostacolo al raggiungimento della superficie da parte degli elettroni necessari a convertire la specie  $O_2^-$  in quella  $O^-$ .

**1.2.2.2.2 Ossigeni reticolari in ossidi metallici** Anche l'ossigeno reticolare dimostra una relativa importanza nell'ambito delle reazioni di catalisi degli ossidi metallici. Può infatti accadere che l'agente riducente estragga uno ione reticolare  $O_L^{2-}$ <sup>xxii</sup> dalla superficie in concomitanza con l'adsorbimento di un ossigeno gassoso all'interno del reticolo.

Tipicamente per attivare uno ione ossigeno reticolare  $O_L^{2-}$  in corrispondenza della superficie tramite un agente riducente è necessario rimuovere un elettrone allo scopo di creare la specie  $O_L^-$ . Inoltre gli elettroni appartenenti agli ioni superficiali sono sicuramente rimuovibili con maggiore facilità rispetto a quelli proveniente dagli ioni presenti all'interno del *bulk* a causa dell'indebolimento del potenziale di Madelung nei pressi della superficie, sicchè la reazione  $O_L^{2-} \rightarrow O_L^- + e^-$  risulta favorita. In particolare l'elettrone  $e^-$  in questione proviene indistintamente da uno dei livelli energetici propri del semiconduttore.

Chiaramente nel momento in cui un ossigeno attivo viene rimosso dal reticolo si crea inevitabilmente una vacanza appunto di ossigeno in corrispondenza della superficie. Inoltre tale vacanza deve necessariamente essere rimossa affinché possa proseguire l'attività di estrazione degli ossigeni stessi. In alternativa è altresì possibile che un ulteriore ossigeno proveniente dalla fase gassosa sia adsorbito direttamente nel reticolo in modo tale da occupare la lacuna creatasi in superficie.

**1.2.2.2.3 Ossigeni attivati dagli stati superficiali** La maggior parte di metalli nobili ed i più noti semiconduttori presentano siti di attivazione dell'ossigeno che sono anche interpretabili come stati superficiali. Nello specifico l'ossigeno adsorbito sul platino forma un monostrato con legame prevalentemente covalente d'intensità sufficiente a dissociare appunto l'ossigeno ma comunque non in grado d'impedire la relativamente facile dissociazione dell'ossido di platino così formatosi.

---

<sup>xxii</sup>Nella notazione " $O_L^{2-}$ " il pedice "L" si riferisce al termine "lattice (reticolo)".

In questo modo l'ossigeno adsorbito possiede una reattività estremamente elevata. Inoltre il platino è caratterizzato dall'ulteriore vantaggio di possedere un'altissima densità di siti (essenzialmente in rapporto 1 : 1 rispetto al numero di atomi presenti nel materiale) unita all'assenza del fastidioso problema che affligge la maggioranza dei metalli nobili riguardante l'occorrere di ossidazione a temperature relativamente alte.

### 1.2.2.3 Catalizzatori supportati

Usualmente il materiale semiconduttore, la cui variazione di conduttanza è alla base del meccanismo di funzionamento del sensore, fa direttamente da supporto ai catalizzatori che si presentano dispersi sotto forma di minuti cristalliti aderenti alla superficie dei maggiormente estesi grani nanometrici.

Allo scopo di godere al meglio dei vantaggi introdotti dalla catalisi eterogenea<sup>xxiii</sup> è fondamentale che il catalizzatore presenti un'elevata area specifica superficiale stabile nel tempo anche a temperature elevate.

Nella fattispecie operando con il platino si realizza un'elevata dispersione di questo catalizzatore sulla superficie del materiale semiconduttore allo scopo di massimizzare il rendimento. In questo modo infatti ogni atomo di *Pt* risulta in linea di principio disponibile all'interazione con i reagenti gassosi.

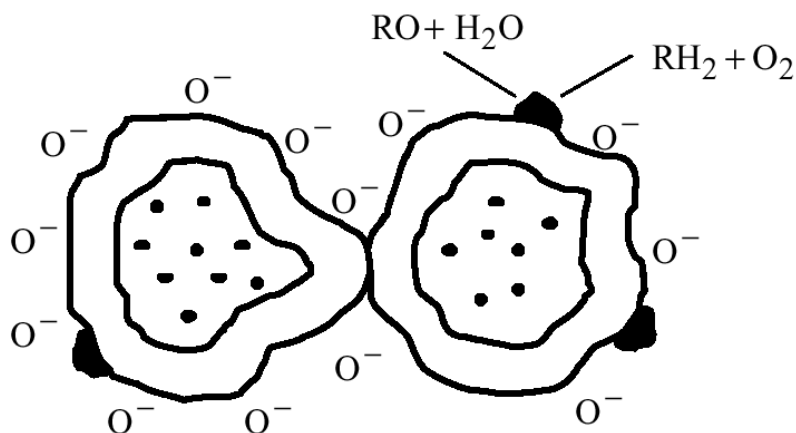
In natura esistono numerose diverse tipologie di catalizzatori metallici o meno supportati dai sensori a semiconduttore quali alcuni metalli nobili come *Au*, *Pd*, *Pt*, oppure particolari ossidi metallici.

La tipica azione attraverso la quale un catalizzatore è in grado di aumentare la sensibilità e selettività di un sensore è schematizzata in figura 1.17. I cristalliti di catalizzatore depositati sulla superficie dei grani nanometrici del materiale semiconduttore favoriscono il processo di ossidazione della generica specie riducente  $RH_2$ .

Ulteriormente il catalizzatore si dimostra in grado di ridurre con la propria presenza la resistenza elettrica intergranulare controllando di fatto il valore superficiale dell'energia di Fermi del materiale semiconduttore tramite il fenomeno denominato “*spillover*”, come esaustivamente esposto nel paragrafo 1.2.2.4.

---

<sup>xxiii</sup>Si denomina “catalisi eterogenea” un processo appunto di catalisi che coinvolge due differenti stati della materia quali solido e gas.



**Figura 1.17:** Ossidazione della generica specie riducente  $RH_2$  ad opera del catalizzatore depositato in *cluster* superficiali circoscritti (rappresentati dalle zone scure).

#### 1.2.2.4 Interazione supporto-catalizzatore

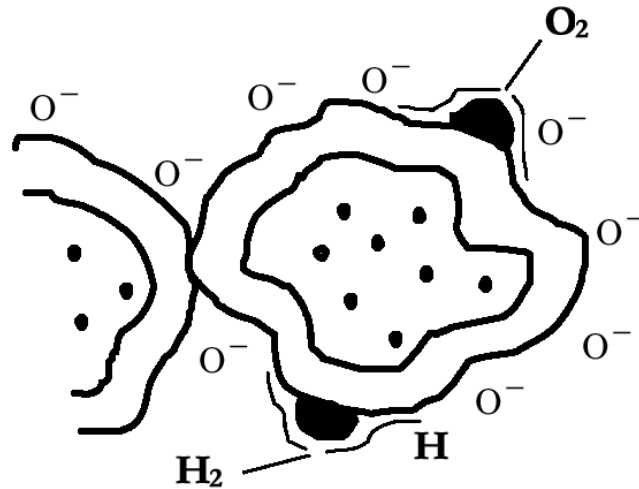
L'interazione supporto-catalizzatore avviene attraverso il meccanismo dello *spillover* che esercita un'azione di controllo riguardo il valore superficiale dell'energia di Fermi del semiconduttore.

**1.2.2.4.1 Spillover** Il fenomeno dello *spillover* riveste notevole importanza nell'ambito della catalisi e dunque di riflesso in campo sensoristico. Nella fattispecie accade che molecole di ossigeno e del gas da rilevare come il monossido di carbonio si attivino sulla superficie del supporto semiconduttore fluendo dal catalizzatore.

Nella figura 1.18 è rappresentata appunto la situazione nella quale molecole di  $O_2$  e di  $H_2$  adsorbite dai *cluster* di catalizzatore presenti in superficie si attivano una volta raggiunto il supporto.

Tuttavia una reazione di ossidazione che avvenisse esclusivamente in corrispondenza dei siti superficiali del catalizzatore non farebbe variare in maniera sensibile la conducibilità del materiale.

Infatti lo *spillover* è un meccanismo per il quale l'agente riducente è forzato ad ossidarsi facilmente sulla superficie del materiale semiconduttore dalla presenza del catalizzatore disperso in *cluster*.



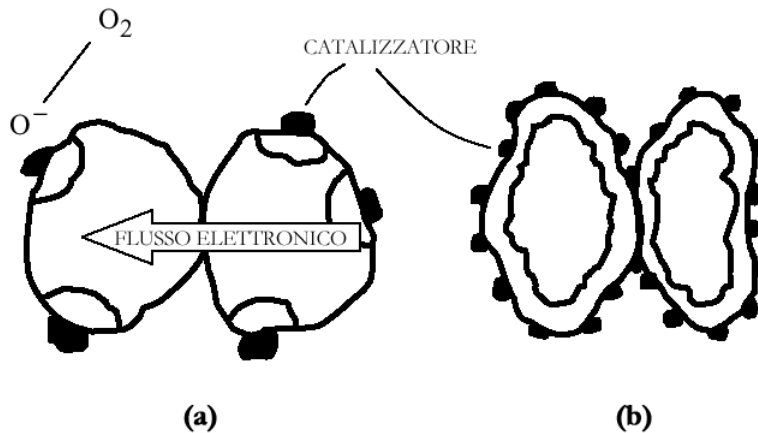
**Figura 1.18:** *Spillover* di molecole di ossigeno ed idrogeno ad opera dei *cluster* di catalizzatore localizzati sulla superficie del supporto.

**1.2.2.4.2 Controllo dell'energia di Fermi** Il livello superficiale dell'energia di Fermi del semiconduttore è indotto ad equipararsi a quello del catalizzatore supportato. Nei paragrafi 1.2.1.3 ed 1.2.1.4 è stato mostrato come il valore superficiale dell'energia di Fermi risulti fissato in presenza di una densità di stati superficiali almeno pari a  $10^{12} \frac{\text{ioni}}{\text{cm}^2}$ .

In particolare la figura 1.19 mostra come un additivo catalizzatore disperso possa appunto influenzare l'energia di Fermi del supporto. Lo strato di carica spaziale si estende per circa  $100\text{\AA}$  a partire dalla superficie verso l'interno del semiconduttore mentre ogni singolo cristallita di catalizzatore ha diametro approssimativamente pari a  $100\text{\AA}$ .

Di conseguenza si può stimare come gli strati di carica spaziale indotti da *cluster* adiacenti distanziati meno di  $50\text{\AA}$  si sovrappongano l'un l'altro efficacemente. È quindi facilmente intuibile la necessità di realizzare un'elevata dispersione dei *cluster* stessi.

Nello specifico in figura 1.19 (a) è rappresentato il caso in cui ogni cristallita di catalizzatore è in grado di determinare la creazione di uno strato di svuotamento circoscritto entro un emisfero del diametro di circa  $100\text{\AA}$ , anche se nelle zone interstiziali fra i *cluster* la formazione dello strato in questione è invece controllata esclusivamente dagli ossigeni adsorbiti e dunque gli effetti della catalisi risultano



**Figura 1.19:** Un additivo catalizzatore sufficientemente disperso è in grado d'influencare il valore superficiale dell'energia di Fermi del semiconduttore. Sono rappresentati i casi di scarsa dispersione del catalizzatore (a) e di corretta dispersione realizzata con una separazione inferiore ai  $50\text{\AA}$  tra i *cluster* (b).

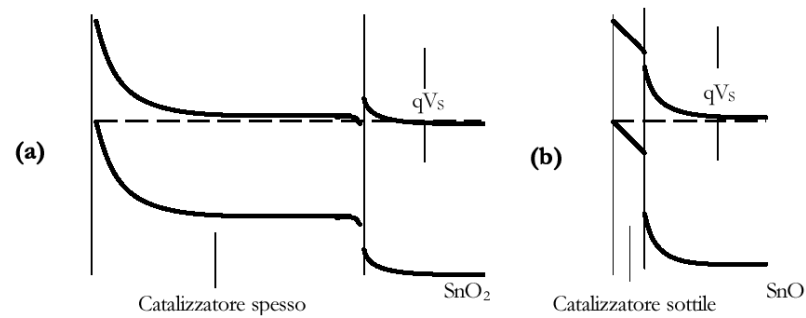
pressoché inesistenti in prossimità dei contatti fra i grani.

Invece in figura 1.19 (b) è schematizzata la situazione nella quale il catalizzatore risulta ampiamente disperso sulla superficie del supporto inducendo una distribuzione di carica spaziale totalmente controllata dal valore di energia di Fermi del catalizzatore.

Ulteriormente in figura 1.20 (a) è tracciato il diagramma a bande in corrispondenza di particelle catalitiche di grosse dimensioni: le reazioni superficiali non influenzano né le proprietà di *bulk* del catalizzatore né la barriera di potenziale  $qV_S$ .

Se invece i depositi catalitici sono ridotti e dispersi gli effetti prodotti dal processo di adsorbimento interessano direttamente sia il catalizzatore, sia il valore dell'energia di Fermi del supporto facendo quindi variare anche il potenziale intergranulare  $qV_S$  come schematizzato in figura 1.20 (b). In quest'ultimo caso è dunque possibile affermare come il catalizzatore si comporti alla stregua di un vero e proprio stato superficiale rimpiazzando le specie  $N_S$  con riferimento all'equazione 1.8.

Di conseguenza la curvatura delle bande di energia e dunque la conducibilità elettrica del semiconduttore sono direttamente controllate dal catalizzatore che in



**Figura 1.20:** Se i depositi superficiali di catalizzatore sono spessi risultano dominanti nell'ambito delle dinamiche di adsorbimento delle specie gassose: lo strato di carica spaziale prodotto nel processo non è in grado d'influencare l' $\text{SnO}_2$  di supporto e di conseguenza il potenziale di contatto intergranulare del semiconduttore si mantiene invariato (a). Se invece i *cluster* di catalizzatore sono sufficientemente sottili e dispersi gli effetti prodotti dalle specie adsorbite sono riscontrabili anche nello strato di carica spaziale relativo all' $\text{SnO}_2$ .

altri termini agisce in maniera del tutto simile all'ossigeno o alle altre specie gassose adsorbite sulla superficie del materiale.

Inoltre, nel caso di grani nanometrici di piccole dimensioni, la zona di svuotamento si estende fino in prossimà del centro del grano e per ricoprirne l'intera superficie occorrono relativamente poche particelle di catalizzatore distanziate fra loro meno di  $50\text{\AA}$ : sopra un grano di  $20\text{nm}$  di raggio sono necessarie circa 12 particelle.

Dunque la quantità totale di catalizzatore impiegato al diminuire della dimensione del grano diviene sempre meno importante. In questo senso sono stati eseguiti numerosi studi [21] degli effetti prodotti utilizzando una differente quantità e localizzazione di catalizzatore.

In sostanza il valore superficiale dell'energia di Fermi del semiconduttore risulta controllato da due diversi aspetti:

- l'energia di Fermi dei *cluster* di catalizzatore che in corrispondenza dell'interfaccia con il supporto è regolata dall'adsorbimento di ossigeno;
- la dispersione del catalizzatore tale che i cristalliti adiacenti distino fra loro al massimo  $50\text{\AA}$ .

## 1.3 Sensori a *film* spesso

Una corretta preparazione del materiale funzionale costituisce punto cruciale nella fabbricazione del *film* spesso. Allo scopo è necessario sintetizzare gli ossidi metallici opportunamente selezionati in modo da ottenere polveri ultrafini a grani sferici con controllate proprietà chimico-fisiche quali dimensioni della nanostruttura, morfologia superficiale, porosità, resistenza termica, stabilità nel tempo.

L'impiego del materiale nanocristallino combinato con la tecnologia serigrafica consente la produzione di *film* sensibili di tipo ceramico stabilizzati elettricamente ad alta temperatura che tuttavia conservano la struttura nanometrica a grani.

### 1.3.1 Processo produttivo

Per comprendere appieno il metodo di preparazione dei sensori a *film* spesso [23] è necessaria una sintesi degli aspetti cruciali del processo di fabbricazione che è alla base della ricerca svolta.

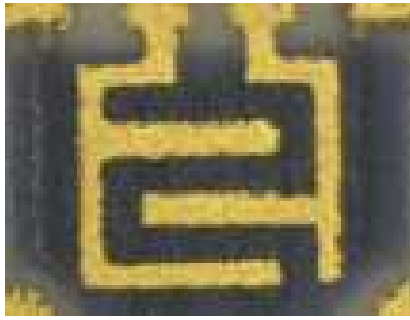
#### 1.3.1.1 Tecnologia serigrafica

La cosiddetta “tecnologia a *film* spesso” altro non è che una particolare forma di serigrafia<sup>xxiv</sup> introdotta in campo tecnologico durante gli anni '70 per costruire circuiti stampati ibridi che ha trovato immediata applicazione nella costruzione di componenti elettronici utilizzati nei processi produttivi di numerosi settori quali quello televisivo, informatico, telefonico ed automobilistico. I circuiti ibridi a *film* spesso sono noti in virtù delle molteplici qualità che possiedono quali compattezza, robustezza e costo contenuto soprattutto rispetto ad altri equivalenti tecnologici.

La tecnologia a *film* spesso in questione è caratterizzata in particolar modo dalla metodologia di deposizione appunto dei *film* che trova vasto impiego in campo sensoristico sia riguardo la costituzione dei componenti elettronici passivi quali conduttori, resistori, dielettrici, sia come procedimento produttivo di sensori primari quali quelli di temperatura, radiazione, campo magnetico, grandezze mecca-

---

<sup>xxiv</sup>La serigrafia è peraltro una delle più antiche e celebri tecniche di riproduzione di arti grafiche.



**Figura 1.21:** Il substrato in allumina ( $Al_2O_3$ ).

niche e chimiche in genere come la concentrazione gassosa, oggetto proprio della ricerca in esame.

Specialmente negli ultimi anni la tecnica serigrafica si è fortemente evoluta pur senza mutare sostanzialmente mai le procedure applicate. Ciò è avvenuto principalmente riguardo tre differenti aspetti:

- lo spessore delle deposizioni attraverso l'impiego di maschere in acciaio sagomate tramite *laser*, grazie alle quali è possibile ottenere *film* depositati in strati di  $20\mu m$  massimi appunto di spessore così da delegare l'imposizione del limite di applicabilità serigrafica esclusivamente al materiale sensibile utilizzato;
- la varietà delle paste serigrafiche lavorate sfruttando la notevole versatilità della tecnologia appunto serigrafica, che ha permesso la realizzazione di una grande quantità di particolari sensori basati su differenti sostanze funzionali costituenti di fatto la caratteristica fondamentale del dispositivo sensibile stesso;
- l'alto grado di miniaturizzazione raggiunto, grazie al quale si ottengono facilmente *film* spessi a struttura planare compatta e di piccole dimensioni in modo da consentire la realizzazione di configurazioni multistrato estremamente apprezzate nel campo della sensoristica.

Ma è soprattutto la combinazione della garanzia di produzione a relativamente basso costo con la capacità di operare anche in difficili condizioni di lavoro offerta



dai dispositivi realizzati che rende la tecnologia planare a *film* spesso fortemente adatta per la fabbricazione di sensori con le seguenti vantaggiose caratteristiche:

- buona sensibilità anche relativamente a basse concentrazioni gassose da rilevare;
- discreta affidabilità e ripetibilità della misura;
- esiguo consumo energetico;
- dimensioni estremamente contenute;
- ottimo rapporto prestazioni-costi;
- facilità di automatizzazione.

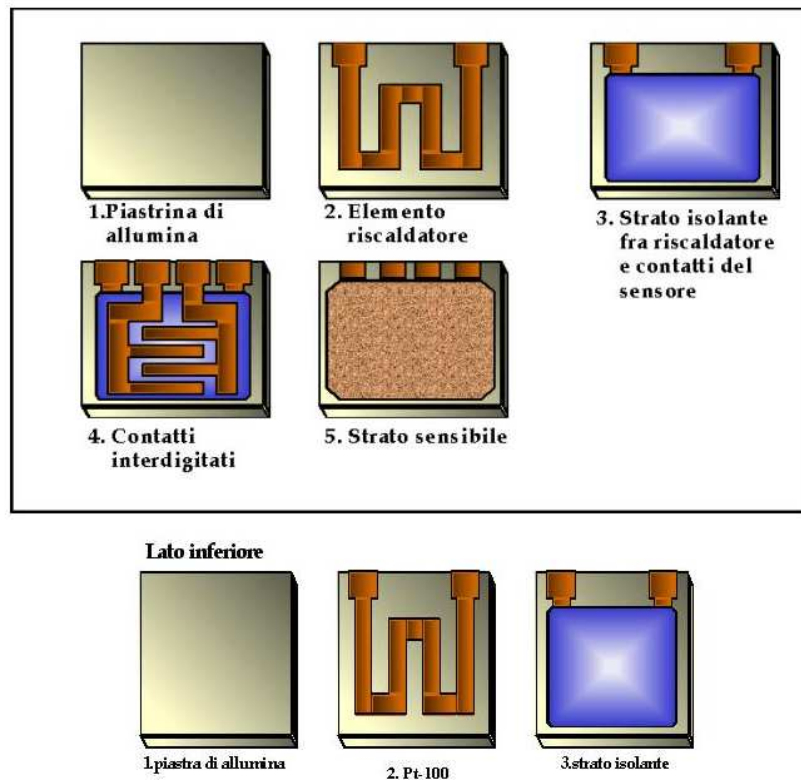
#### 1.3.1.2 *Screen-printing*

Come evidenziato nel paragrafo 1.3.1.1 con il termine “tecnologia a *film* spesso” si fa riferimento all’insieme dei processi e metodi produttivi mediante stampa serigrafica su substrati isolanti di depositi di materiale con spessore variabile entro un *range* pari a  $(10 \div 30)\mu\text{m}$  consolidati termicamente.

Nella fattispecie la tecnica di *screen-printing* utilizzata all’interno dell’LSS (*Laboratorio Sensori e Semiconduttori*) dell’Università di Ferrara consente la realizzazione sul medesimo substrato mostrato in figura 1.21 oltre che del deposito serigrafico sensibile, anche del riscaldatore in platino (*Pt100*) e dei contatti interdigitati in oro per il controllo della temperatura e la lettura della conduttanza del *film* come rappresentato in figura 1.22.

Ciò è reso possibile dall’elevato grado di sofisticazione della macchina serigrafica che deposita il *film* visualizzata in figura 1.23, equipaggiata di telecamere ed elettronica di controllo per il riposizionamento del substrato stesso durante la cosiddetta “stampa multistrato” schematizzata sempre in figura 1.22.

Tale configurazione di stampa prevede infatti che sul lato superiore del supporto in cui sono disposti per così dire a “pettine” i contatti interdigitati in oro venga depositato il *film* sensibile caratterizzante il sensore in modo tale da chiudere il circuito elettrico, mentre sulla faccia inferiore sia collocato il sistema di



**Figura 1.22:** Supporto con configurazione multistrato: sul lato superiore in cui sono disposti per così dire a “pettine” i contatti interdigitati in oro viene depositato la *film* sensibile in modo tale da chiudere il circuito elettrico; sul lato inferiore è collocato il sistema di autoregolazione della temperatura consistente in un resistore variabile in platino (*Pt100*).

autoregolazione della temperatura consistente in un resistore variabile in platino (*Pt100*).

I supporti usualmente impiegati sono fabbricati in materiale ceramico quale l'allumina ( $Al_2O_3$ ) pretagliato tramite *laser* in oltre 100 moduli quadrati di  $2.5mm$  di lato e  $0.25mm$  di spessore per singolo processo.

Nei prossimi paragrafi 1.3.1.3, 1.3.1.4, 1.3.1.5, 1.3.1.6, 1.3.1.7, 1.3.1.8, 1.3.1.9, sono esaurientemente presentate le singole fasi del processo di lavorazione completo realizzato all'interno delle camere pulite dell'*LSS (Laboratorio Sensori e Semiconduttori)* dell'Università di Ferrara visualizzate in figura 1.24, prestando particolare attenzione agli aspetti innovativi necessari per realizzare sensori a *film*



**Figura 1.23:** Macchina serigrafica impiegata per la deposizione del *film* sensibile sul supporto installata all'interno di una camera pulita onde evitare eventuali difetti produttivi dovuti ad impurità e microturbolenze ambientali.

spesso con tecnologia serigrafica in grado di rilevare la presenza in atmosfera di concentrazioni gassose a pressione parziale di ossigeno costante.

Nella fattispecie è inoltre doveroso sottolineare come per fissare i componenti elettronici passivi quali conduttori, resistori e dielettrici al supporto in allumina sia richiesto l'impiego di opportune paste adesive commerciali, mentre la realizzazione delle polveri nanometriche a base di materiali funzionali, delle paste serigrafiche e quindi degli strati sensibili ai gas d'interesse sia condotta direttamente all'interno delle camere pulite dell'*LSS*.

### 1.3.1.3 Paste serigrafiche

Allo scopo di rilevare concentrazioni di gas anche inferiori ad *1ppb* è necessario che il materiale funzionale del quale è composto lo strato sensibile consista in polveri nanostrutturate a base di ossido metallico semiconduttore.

In tal senso è importante sottolineare ancora una volta come la variazione di conduttanza elettrica del *film* sensibile sia dovuta all'interazione superficiale che gli ossigeni adsorbiti instaurano con i gas riducenti presenti nell'ambiente at-



**Figura 1.24:** Interno di una delle camere pulite dell' *LSS (Laboratorio Sensori e Semiconduttori)* nelle quali avvengono le fasi del processo di lavorazione necessario per realizzare sensori di gas a *film* spesso con tecnologia serigrafica.

mosferico circostante. Di conseguenza appare immediato comprendere il grande vantaggio introdotto dall'impiego di polveri caratterizzate da grani nanometrici, dunque di dimensioni estremamente ridotte.

Infatti l'estremamente elevato valore del rapporto superficie-volume distingue all'interno del vasto panorama dei materiali esistenti quelli nanostrutturati esaltandone le proprietà superficiali così da renderli particolarmente adatti alla rilevazione di esigue concentrazioni gassose. La corretta preparazione delle polveri è quindi aspetto di difficoltà in ambito sensoristico poiché molteplici sono i fattori da tenere sotto stretto controllo [24, 25, 26]:

- forma, dimensione ed omogeneità dei grani;
- porosità intergranulare;
- condizioni superficiali.

La tecnica prevalentemente utilizzata presso l' *LSS (Laboratorio Sensori e Semiconduttori)* per la sintesi delle polveri consiste nel cosiddetto processo "sol-gel" presentato per esteso nel prossimo paragrafo 1.3.1.4.

Tramite tale procedimento è possibile preparare ossidi semiconduttori sia puri che miscelati: la sintesi simultanea di polveri eventualmente arricchite con particolari elementi chimici risulta utile per modificare le proprietà di base dei singoli materiali. In particolare gli additivi hanno le diverse funzioni di droganti o

catalizzatori oppure inibitori della crescita dei grani a seconda del tipo di sostanza impiegata.

Ogni pasta serigrafica è composta essenzialmente da tre costituenti principali:

- il materiale funzionale, che determina le proprietà elettriche del *film*;
- il veicolo organico appropriato, necessario per produrre una sospensione omogenea e con una viscosità adatta alla stampa serigrafica dei grani di sostanza sensibile;
- l'elemento legante volgarmente chiamato "fritta", introdotto per conferire allo strato sensibile la capacità di aderire al substrato ed il giusto grado di coesione intergranulare durante il trattamento termico denominato "*firing*" esposto nel paragrafo 1.3.1.7.

Ulteriormente è doveroso evidenziare ancora una volta come nell'ambito della tecnologia dei sensori di gas a *film* spesso le polveri a base di ossido metallico semiconduttore rappresentino il materiale funzionale per eccellenza.

Il veicolo organico è invece un componente sacrificale che viene rimosso completamente durante i processi termici, descritti sempre nel paragrafo 1.3.1.7, atti alla costituzione della microstruttura dello strato sensibile. La composizione del veicolo in questione è tale da rendere stampabile la pasta serigrafica ed incidere su proprietà elettriche e morfologia macroscopica del *film*. Nel dettaglio l'agente in grado di modulare la viscosità è una resina composta a base di terpineolo ed etilcellulosa mentre come solvente viene sfruttato il butil-carbitolo.

Inoltre la pasta contiene come terzo costituente una percentuale molto bassa del legante inorganico denominato appunto "fritta". Trattasi di un composto a base di polvere vetrosa per l'adesione del *film* al substrato e di ossidi metallici per promuovere l'interdiffusione dei grani durante il processo di ricottura riportato di nuovo all'interno del paragrafo 1.3.1.7.

A tal proposito la scelta riguardo appunto la composizione della fritta deve essere tale da conferire alla pasta una viscosità moderata abbastanza da consentire l'instaurarsi di una matrice vetrosa che favorisca la sinterizzazione dei grani.

- In sostanza quindi la fase funzionale risulta basata su una polvere:
  - di semiconduttori nel caso di paste resistive;

- di metalli o di ossidi metallici per la preparazione di conduttori;
  - vetrosa o ceramica per le composizioni dielettriche.
- Il legante consiste in polvere di vetro e ha la funzione di favorire l'adesione del *film* al substrato a seguito del trattamento termico discusso nuovamente nel paragrafo 1.3.1.7.
  - Il veicolo è un miscuglio di una resina e di un solvente volatile con funzione coesiva provvisoria.

Nonostante la preparazione delle paste serigrafiche possa apparire a prima vista assai semplice è al contrario doveroso rimarcare la complessità del sistema da allestire per l'esecuzione dell'intero processo di fabbricazione, dovuta non soltanto all'elevato numero di composti in gioco, ma soprattutto alla necessità di ottenere strati funzionali a partire da quelli depositati.

È inoltre importante sottolineare come, anche se negli ultimi anni lo sviluppo dei sensori a *film* spesso si sia notevolmente ampliato, solamente un esiguo numero di laboratori di ricerca abbiano effettivamente abbinato la tecnica serigrafica alla sintesi di materiali nanostrutturati. Ad ogni modo le principali tecniche chimiche per la preparazione di polveri appunto nanometriche a tutt'oggi risultano essere sostanzialmente quattro.

- **Precipitazione:** sali inorganici reagendo in soluzione alcolica o acquosa con un'opportuna sostanza danno luogo a precipitati che dopo idonei trattamenti termici si trasformano in ossidi d'interesse;
- **Sol-gel:** un precursore alcossido instaura una reazione di idrolisi<sup>xxv</sup> prima di essere indotto a condensare sotto forma di *gel* che in seguito a trattamento termico si secca nel sistema di ossidi desiderato, come esaustivamente trattato nel prossimo paragrafo 1.3.1.4;
- **Pirolisi assistita tramite *laser*:** un precursore chimico flussato per mezzo di gas inerte viene esposto a radiazione *laser* ad alto contenuto energetico che provoca in volumi ristretti la cristallizzazione di grani omogenei di dimensioni nanometriche.

---

<sup>xxv</sup>L'idrolisi ha ispirato proprio il termine "*sol*" all'interno del nome "*sol-gel*" col quale comunemente si fa riferimento all'intero processo chimico.)

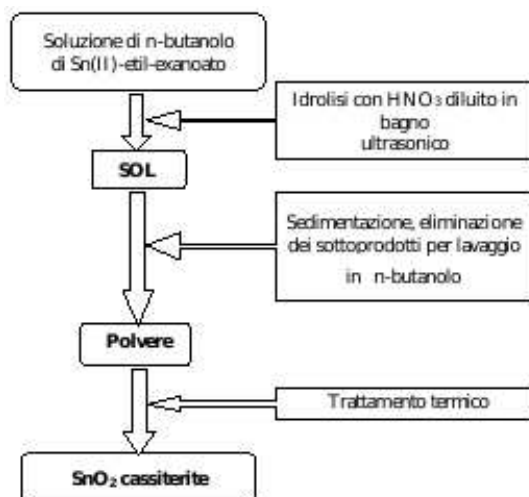


Figura 1.25: Flow chart della sintesi *sol-gel* di polvere di  $\text{SnO}_2$ .

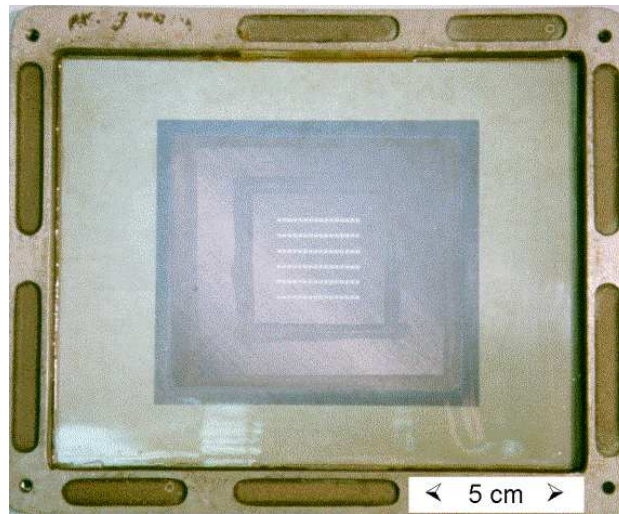
- Decomposizione termica: eseguita a temperatura inferiore ai  $700^\circ\text{C}$  con complessi sintetizzati a partire da soluzione acquosa di opportuni composti.

#### 1.3.1.4 *Sol-gel*

Il processo *sol-gel* consiste in un trattamento chimico eseguito in soluzione atto alla sintesi di materiali ceramici o vetrosi. Nella fattispecie è possibile produrre ossidi inorganici omogenei caratterizzandoli intervenendo riguardo la maggior parte delle proprietà chimico-fisiche da cui sono contraddistinti quali durezza, trasparenza ottica, stabilità nel tempo, porosità, resistenza termica.

Inoltre l'intero procedimento è eseguito a temperatura ambiente in contrasto con quanto accade seguendo i metodi convenzionali che richiedono il raggiungimento di punti di fusione estremamente elevati per la preparazione di sostanze vetrose inorganiche.

In particolare i precursori organici o inorganici disciolti in soluzione acquosa sono inizialmente soggetti ad idrolisi, quindi a polimerizzazione tramite condensazione *SGC* (*Symplectic Gel Coprecipitation*) tipicamente promossa da opportuni catalizzatori acidi o basici in modo da costituire microscopici *cluster* solidi sospesi nella medesima fase liquida eventualmente miscelata ad un particolare solvente organico.



**Figura 1.26:** Schermo serigrafico: il telaio è studiato per evitare eventuali deformazioni. Nel caso proposto la tensione dei fili di diametro  $18\mu\text{m}$  vale circa  $20\frac{\text{N}}{\text{cm}}$  ed il numero di *mesh* è  $300\frac{\text{fili}}{\text{cm}}$ : sono ottenibili estrusioni della dimensione di  $25\mu\text{m}$  che generano piste di larghezza e risoluzione minime pari a  $100\mu\text{m}$ .

In figura 1.25 è rappresentato il diagramma di flusso che mostra i principali *step* del meccanismo *sol-gel* di sintesi del biossido di stagno ( $\text{SnO}_2$ ) puro.

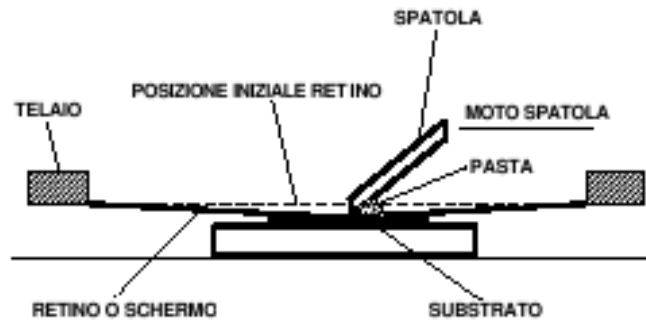
### 1.3.1.5 Stampa serigrafica

Nell'ambito dell'intero processo di fabbricazione di un sensore di gas chemoresistivo a *film* spesso nanostrutturato la fase di stampa della pasta serigrafica prodotta secondo il procedimento discusso nel paragrafo 1.3.1.3 è sicuramente aspetto di cruciale importanza.

Come riportato per esteso nel paragrafo 1.3.1.6 e già accennato in quello 1.3.1.2, il supporto appunto di stampa è usualmente costituito di allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) pretagliata tramite *laser* in moduli quadrati di  $2.5\text{mm}$  di lato e  $0.25\text{mm}$  di spessore muniti, sul lato superiore, di contatti interdigitati in oro, mentre su quello inferiore del sistema di controllo della temperatura di lavoro consistente in un resistore variabile in platino ( $\text{Pt}100$ ).

Nello specifico la procedura di stampa serigrafica avviene per estrusione del materiale sensibile attraverso le maglie finemente intrecciate (a livello di  $300\frac{\text{fili}}{\text{cm}}$ )





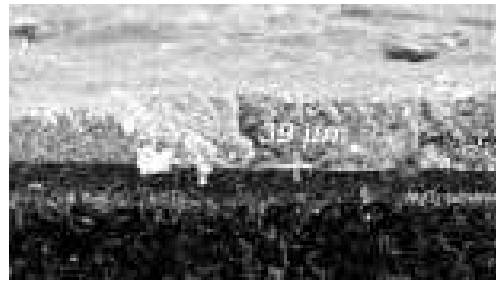
**Figura 1.27:** Rappresentazione schematica dell'apparecchiatura impiegata per la stampa serigrafica.

di una maschera opportunamente sagomata, come in figura 1.26, percorsa a considerevole velocità dalla racla (*rubber-blade*) volgarmente chiamata anche “moto-spatola”, che esercitando pressione induce la pasta resa meno viscosa ad attraversare lo schermo mantenuto in posizione orizzontale a circa  $0.5\text{mm}$  dalla superficie del substrato come schematizzato in figura 1.27.

Lo spessore dello strato così depositato visualizzato nelle figure 1.28 ed 1.31 varia entro un *range* pari a  $(1 \div 100)\mu\text{m}$  a seconda dei valori assunti dai seguenti parametri:

- dimensione dei grani;
- viscosità della pasta;
- numero di maglie della rete (*mesh*) e tensione dei fili di acciaio che compongono la maschera;
- durezza e velocità della racla;
- distanza (*snap-off*) fra lo schermo ed il substrato.

Inoltre la stampa serigrafica è uno dei più complessi passaggi dell'intero processo di lavorazione poiché risulta d'importanza strategica tenere sotto controllo il riposizionamento dei diversi strati sensibili in modo da fabbricare sensori che dimostrino il più possibile le medesime caratteristiche elettriche.



**Figura 1.28:** Immagine SEM (Scanning Electron Microscope) di un *layer* sensibile depositato sul substrato di allumina. Sono chiaramente visibili lo spessore dello strato pari a  $39\mu\text{m}$  e la superficie di contatto.

### 1.3.1.6 Substrato

Il *layer a film* spesso costituisce un'unica struttura aderendo sul cosiddetto “substrato”, che consiste in pratica nel supporto fisico che ha il duplice compito di assicurare l'adeguato isolamento elettrico ai componenti circuitali atti alla lettura del segnale e provvedere alla dissipazione del calore sviluppato per effetto Joule dal resistore *Pt100*.

Secondo quanto già accennato nel paragrafo 1.3.1.2 il substrato in questione rappresentato in figura 1.29 è usualmente costituito di materiale ceramico quale l'allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), pretagliato tramite *laser* in moduli quadrati di  $2.5\text{mm}$  di lato e  $0.25\text{mm}$  di spessore e munito, sul lato superiore, di contatti interdigitati in oro, mentre su quello inferiore, del sistema di controllo della temperatura di lavoro consistente appunto in un resistore variabile in platino (*Pt100*).

Soprattutto negli ultimi anni tuttavia si sono realizzati anche supporti a base di silicio microlavorato allo scopo di abbinare l'impiego del *film* spesso alla tecnologia *VLSI* (*Very Large Scale Integration*) che consente di operare a temperature di lavoro ben al di sopra dei  $400^\circ\text{C}$  dissipando una potenza inferiore a  $15\text{mW}$  che appare del tutto irrisoria se confrontata con quella pari a circa  $800\text{mW}$  tipica dei substrati in allumina.

### 1.3.1.7 Trattamenti termici

Durante le diverse fasi che compongono l'intero processo di fabbricazione di un sensore di gas a *film* spesso, il materiale funzionale è soggetto ad almeno tre distin-



Figura 1.29: Schematizzazione degli elementi che compongono il substrato.

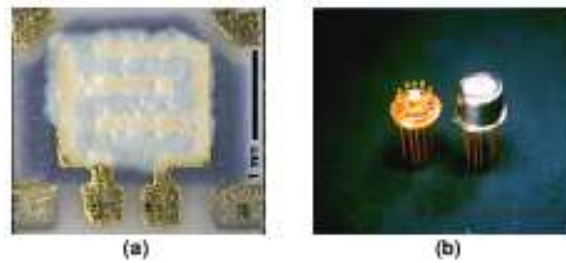
ti trattamenti termici che sono operativamente indentificati con le denominazioni:

- “calcinazione”;
- “*drying*”;
- “*firing*”.

Nella fattispecie le procedure di riscaldamento sono effettuate all’interno di appositi forni grazie ai quali è possibile regolare il profilo di temperatura allo scopo d’apportare al semiconduttore le trasformazioni chimico-fisiche necessarie.

**1.3.1.7.1 Calcinazione** Allo scopo di far assumere all’ossido metallico semiconduttore la propria struttura cristallina si opera la cosiddetta “calcinazione”, che consiste semplicemente nell’essiccazione della polvere umida ottenuta dalla sedimentazione a temperatura ambiente della soluzione caratterizzante la tecnologia *sol-gel* esposta nel paragrafo 1.3.1.4. Nello specifico il riscaldamento in questione è eseguito tramite la tecnica del flussaggio forzato di aria in corrispondenza di gradienti termici prossimi ai 500°C.

**1.3.1.7.2 Drying** Con il termine “*drying*” si fa riferimento al trattamento di essiccazione del deposito atto a promuovere l’evaporazione dei componenti volatili del veicolo organico per far sì che il *film* sensibile non risulti chimicamente alterato pur rimanendo compatto ed aderente al substrato. Nella fattispecie la lavorazione in esame avviene in ambiente pulito all’interno di un forno capace di innalzare la temperatura fino a 200°C circa.



**Figura 1.30:** Il substrato stampato (a) ed il sensore completamente assemblato (b).

**1.3.1.7.3 Firing** Viene chiamato “*firing*” il processo di cottura realizzato aumentando progressivamente la temperatura in modo tale da superare gli  $800^{\circ}\text{C}$  in atmosfera libera o controllata all’interno di una muffola, in grado di provocare la sinterizzazione dei grani nanometrici dello strato funzionale al fine di costituire la struttura consolidata, definita e stabile mostrata nelle figure 1.32 ed 1.31, che possiede le caratteristiche elettriche e microstrutturali richieste.

In particolare il *film* spesso risulta propriamente adeguato a rilevare tracce di gas per via della capacità di mantenere anche alle altissime temperature di ricottura che sfiorano i  $1000^{\circ}\text{C}$  un’elevata superficie specifica.

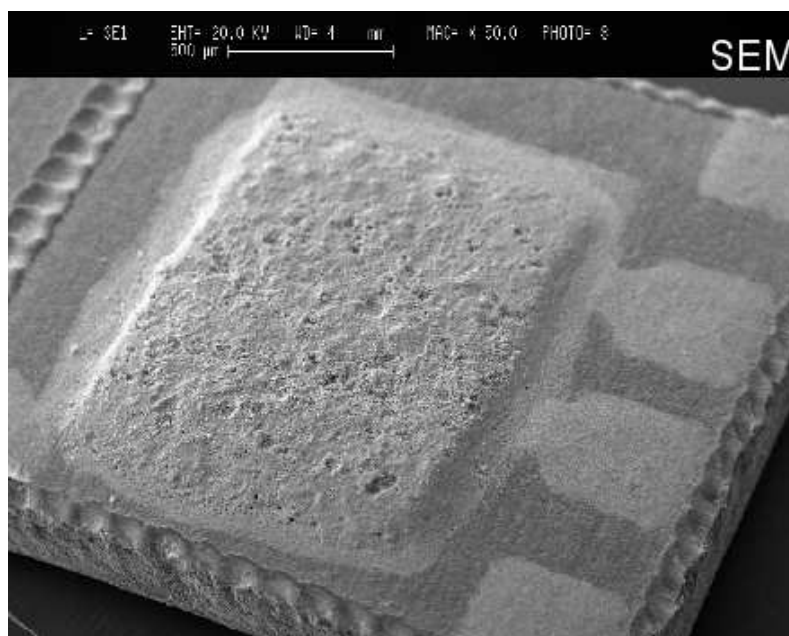
### 1.3.1.8 Bonding

I substrati stampati sono separati in singole placchette destinate ad essere collocate all’interno dell’apposita struttura commerciale  $TO8^{xxvi}$  di supporto, protezione e trasmissione del segnale, ultimando così la creazione del vero e proprio sensore di gas pronto per essere interfacciato con l’elettronica di lettura.

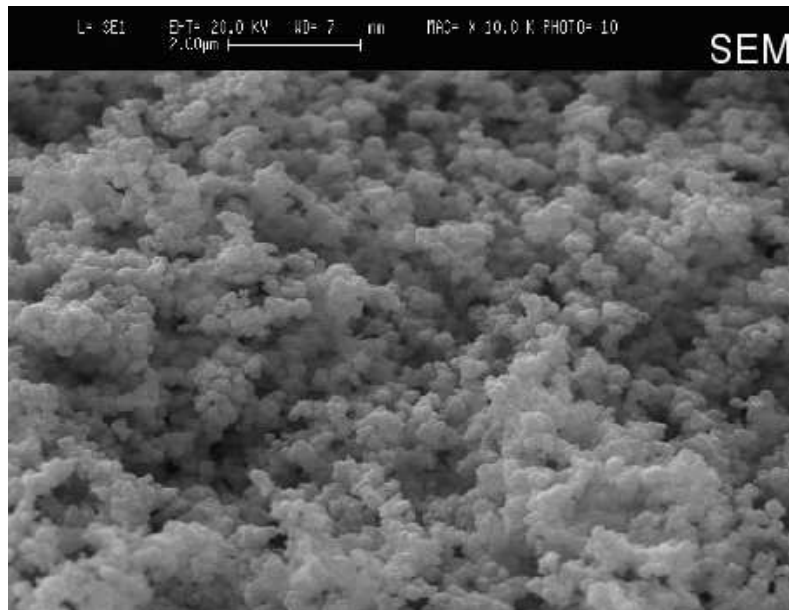
L’operazione d’installazione in oggetto, informalmente denominata “*bonding*”, consiste in pratica nell’instaurazione dei contatti elettrici appunto tra il substrato e lo stesso supporto  $TO8$  tramite l’impiego di sottilissimi fili d’oro fatti aderire per compressione termica esercitata a mezzo di una apposita sofisticata apparecchiatura.

In figura 1.30 (a) è fotografato il substrato stampato mentre in quella 1.30 (b)

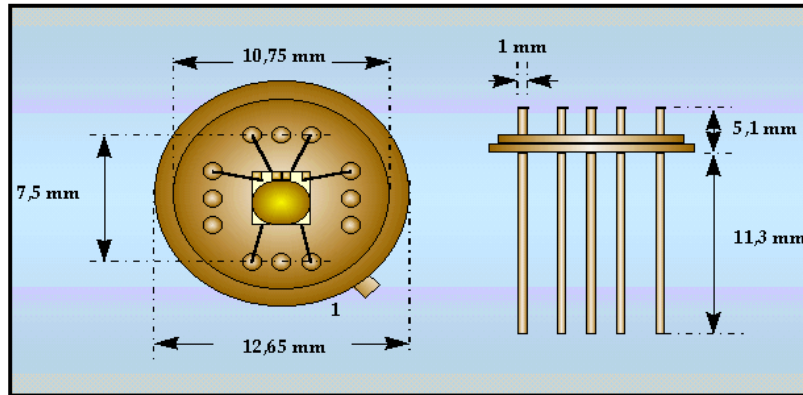
<sup>xxvi</sup>Solo recentemente la struttura commerciale di supporto  $TO8$  viene rimpiazzata dalla  $TO39$ , più compatta benché per il resto del tutto analoga alla  $TO8$  stessa.



**Figura 1.31:** Micrografia SEM (*Scanning Electron Microscope*) ritraente un *film* a base di  $\text{SnO}_2$  puro depositato sul substrato di allumina.



**Figura 1.32:** Micrografia SEM (*Scanning Electron Microscope*) raffigurante la superficie di un *film* a base di  $\text{SnO}_2$  puro dopo la ricottura a  $850^\circ\text{C}$ .



**Figura 1.33:** Supporto per sensori *TO8* con i contatti elettrici in evidenza nelle due proiezioni verticale e laterale.

si vede la struttura definitiva del sensore integrato su piedistallo *TO8* con e senza cappuccio provvisto di rete metallica di protezione.

La figura 1.33 mostra invece la rappresentazione schematica dei collegamenti in oro tra i contatti del substrato che ospita lo strato sensibile e l'apposita struttura di sostegno *TO8* in questione.

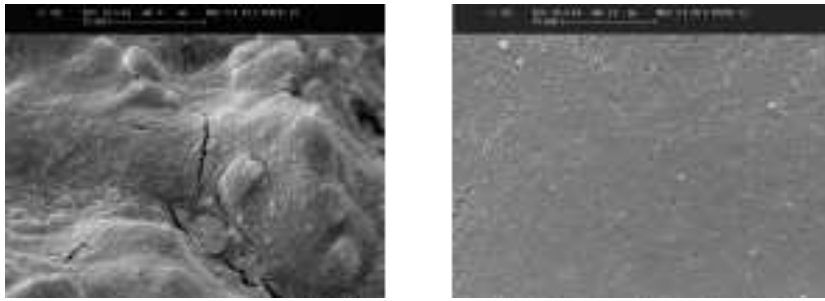
In particolare è possibile notare come il *film* funzionale ed il riscaldatore *Pt100* coesi alla placchetta multistrato siano messi in comunicazione con differenti cosiddetti "piedini" *pin* del congegno *TO8*.

### 1.3.1.9 Caratterizzazione morfologica

Allo scopo di determinare e controllare le proprietà specifiche richieste per far sì che i materiali impiegati risultino effettivamente adatti alla preparazione di sensori di gas a *film* spesso è necessario caratterizzare a più stadi le polveri nanostrutturate sintetizzate.

Inoltre la struttura morfologica dello strato sensibile depositato viene analizzata sia a basso che alto livello d'ingrandimento: infatti l'esecuzione di un corretto processo di stampa capace di realizzare depositi di spessore omogeneo privi non solo di vere e proprie spaccature, ma anche di semplici crepe riveste grande importanza ai fini di dimostrare una buona ripetibilità delle misure di conduttanza.

In tal senso il valore dello spessore in questione si rivela essere parametro



**Figura 1.34:** Micrografie SEM ritraenti un *film* a base di  $\text{SnO}_2$  puro rispettivamente prima (a) e dopo (b) la ricottura a  $850^\circ\text{C}$ .

cruciale poiché direttamente in grado d’influenzare pesantemente proprio la resistenza elettrica del *film* stesso.

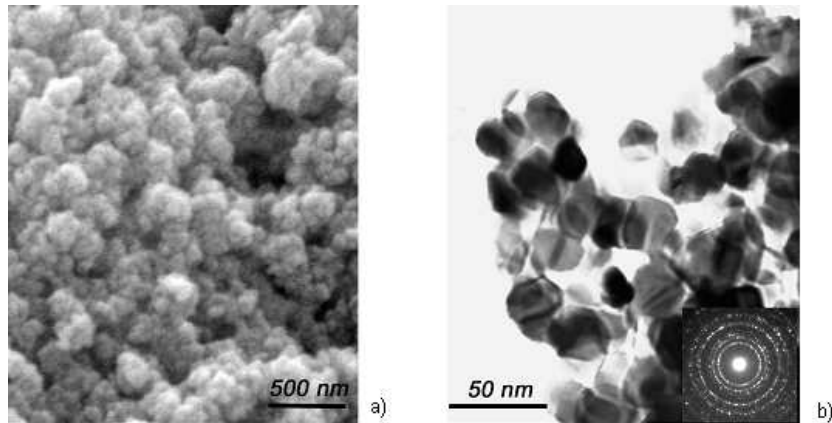
Lavorando ulteriormente in corrispondenza di elevati fattori d’ingrandimento è possibile ricavare notevoli informazioni sia circa le dimensioni dei grani, sia riguardo il grado di sinterizzazione raggiunto durante il processo termico di *firing* esposto nel sottoparagrafo 1.3.1.7.3.

Al proposito appunto la sinterizzazione favorisce l’interconnessione tra i medesimi grani promuovendo allo stesso tempo l’innalzamento della barriera di potenziale Schottky, così da inibire l’instaurazione dei fastidiosi canali di conduzione cosiddetti “colli” aperti o chiusi che siano di cui ampiamente dibattuto all’interno del paragrafo 1.1.2.6.

Al fine di costituire un’ottimale morfologia superficiale è opportuno selezionare per ogni polvere sintetizzata le quantità relative da far corrispondere ai differenti componenti della pasta serigrafica con particolare attenzione alla scelta dell’appropriata miscela di agenti reologici in rapporto alla corretta percentuale di solvente. In aggiunta il veicolo organico deve essere selezionato in riferimento alle temperature dei trattamenti di *drying* e *firing* di cui ai sottoparagrafi 1.3.1.7.2 ed ancora 1.3.1.7.3.

Nella fattispecie è possibile stabilire le condizioni sperimentali atte all’ottimizzazione della morfologia di superficie in questione esclusivamente tramite l’esecuzione ripetuta di numerosi *test* laboratoriali sulle polveri in esame quali:

- analisi termogravimetrica semplice (*TGA*) e differenziale simultanea (*DTA*)



**Figura 1.35:** Immagini *SEM* (a) e *TEM* (b) della superficie di un campione a base di  $\text{SnO}_2$  puro ricotto a  $850^\circ\text{C}$  (a): sono ben visibili rispettivamente agglomerati uniformemente distribuiti e grani nanometrici.

eseguite per studiare il comportamento microstrutturale della decomposizione appunto termica dei precursori;

- misurazioni *BET* di porosimetria ed *SSA* (*Specific Surface Area*) tramite i metodi *TPR* (*Temperature-Programmed Reduction*) e *TPD* (*Temperature-Programmed Desorption*);
- Diffrazione *XRD* (*X-Ray Diffraction*) congiunta considerando le relative microanalisi alle microscopie *SEM* (*Scanning Electron Microscope*), *TEM* (*Transmission Electron Microscope*) ed *AFM* (*Atomic Force Microscope*), operate per verificare gli effetti positivi prodotti dai trattamenti termici elencati nel paragrafo 1.3.1.7 circa la stabilità elettrica dello strato depositato e per valutare le stesse caratteristiche microstrutturali e morfologiche delle polveri calcinate.

Al riguardo nelle figure 1.34 (a) ed 1.34 (b) sono mostrate due micrografie *SEM* ritraenti un *film* a base di  $\text{SnO}_2$  puro rispettivamente prima e dopo la ricottura a  $850^\circ\text{C}$ : il processo termico si dimostra capace di apportare le modifiche strutturali atte a rendere la morfologia superficiale di vaste aree del deposito liscia e uniforme.

Più nel dettaglio, in figura 1.35 (a) è altresì proposta ancora un'immagine *SEM* della superficie ulteriormente ingrandita dello stesso *film* visionato in figura



1.34: è immediato notare la presenza di agglomerati nanometrici omogeneamente distribuiti di grani.

In figura 1.35 (b) invece si produce una fotografia *TEM* scattata stabilendo un fattore d'ingrandimento sufficiente ad evidenziare la regolarità delle dimensioni dei medesimi grani nanometrici di dimensione media pari a  $20nm$ .

### 1.3.2 Ossidi metallici semiconduttori

Gli aspetti sperimentali del lavoro di tesi in essere sono svolti interamente all'interno dell'*LSS (Laboratorio Sensori e Semiconduttori)* dell'Università di Ferrara che si occupa della ricerca di materiali nanostrutturati innovativi nonché del perfezionamento ed adattamento di quelli già noti. Più dettagliatamente sono attualmente d'interesse strutture a base di  $SnO_2$  e  $TiO_2$  eventualmente additivati con metalli di transizione quali l'*Nb* allo scopo di apportare modifiche vantaggiose alle proprietà elettriche importanti nella realizzazione di sensori chemoresistivi di gas [31].

In particolare sono prese in considerazione le soluzioni solide dei due ossidi metallici semiconduttori  $SnO_2$  e  $TiO_2$  in oggetto, le quali si rivelano essere sotto numerosi punti di vista maggiormente performanti rispetto ai singoli materiali di base [27]. I sensori a *film* spesso nanocristallino vengono concretamente fabbricati mediante tecnologia serigrafica come dettagliatamente esposto nella sottosezione 1.3.1.

Nell'ambito del lavoro di tesi in questione le polveri sintetizzate sono mischiate con  $\alpha$ -terpineolo, etilcellulosa, 2(2-butossietossi) etil acetato allo scopo di preparare la pasta per serigrafia che è stampata su allumina ( $Al_2O_3$ ) pretagliata tramite *laser* in placchette miniaturizzate munite, sul lato superiore, di contatti interdigitati in oro, mentre su quello inferiore, del sistema di controllo della temperatura di lavoro consistente in un resistore variabile in platino (*Pt100*).

Quindi, tramite "*firing*" della durata di  $1h$  a  $650^\circ C$  eseguito con la tecnica del flussaggio forzato di aria, si è consolidato lo strato funzionale con spessore variabile entro il range  $(20 \div 30)\mu m$  [28].

Solitamente l'uso di materiale nanocristallino controllato dal punto di vista chimico, morfologico e strutturale non è combinato alla tecnologia serigrafica. Tuttavia siffatto abbinamento messo a punto dall'*LSS* consente la produzione di

*film* sensibili di tipo ceramico stabilizzati elettricamente ad alta temperatura pur conservando grani di dimensione nanometrica.

### 1.3.2.1 $SnO_2$

Per la preparazione della polvere a base di  $SnO_2$  si fa uso della tecnica *sol-gel* descritta nel paragrafo 1.3.1.4. Nella fattispecie un opportuno quantitativo di acqua deionizzata viene aggiunto un po' alla volta alla soluzione in cui l'*n*-butanolo è mantenuto in eccesso.

Quando la temperatura del solvente raggiunge i  $50^\circ C$  si introduce l'*Sn(II)*-etilesanoato ( $C_{16}H_{30}O_4Sn$ ) che è il precursore dell'ossido di stagno. Quindi si fa avvenire l'idrolisi inserendo goccia a goccia acido nitrico ( $HNO_3$ ) concentrato. L'immediata formazione di una sospensione colloidale bianca indica l'inizio della fase gelatinosa detta semplicemente "gel".

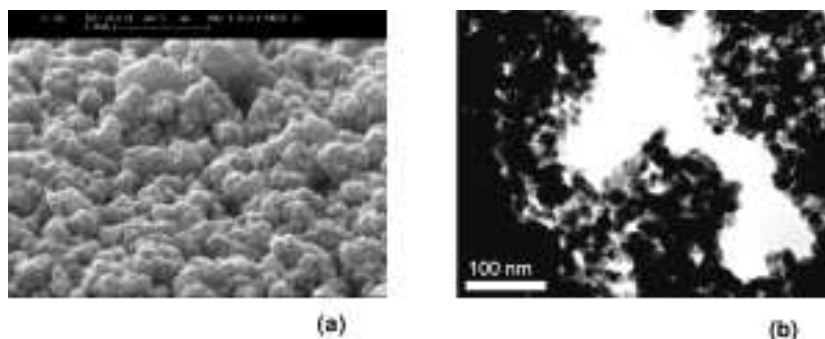
A questo punto si omogeneizza la sospensione per  $3h$  tramite ultrasuoni, lasciandola poi decantare a temperatura ambiente per altre  $16h$ . Segue dunque il filtraggio ed il lavaggio con etere.

Allo stadio attuale della lavorazione si produce l'idrossido di stagno ( $Sn(OH)_4$ ) che viene seccato per  $12h$  a circa  $95^\circ C$  all'interno di un'apposita stufa al fine di eliminare del tutto il solvente. In tal modo si completa la sintesi della caratteristica polvere giallastra che è infine calcinata a  $550^\circ C$  secondo quanto argomentato nel sottoparagrafo 1.3.1.7.1 allo scopo di produrre  $SnO_2$  con la struttura cristallina tipica della cassiterite [28].

### 1.3.2.2 $TiO_2$

La polvere pura di  $TiO_2$  viene ricavata agitando con energia una soluzione di acqua ed etanolo in parti uguali alla quale viene miscelato a poco a poco del tetraisopropossido di titanio ( $Ti(OiPr)_4$ ) disciolto sotto azoto in etanolo stesso.

Nel contesto della procedura *sol-gel* delineata nel paragrafo 1.3.1.4, il precursore *Ti(IV)*-butilato ( $Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$ ) viene dunque a trovarsi all'interno della sospensione inizialmente ottenuta a sua volta mescolata intensivamente per  $20min$ , quindi filtrata in modo tale da ottenere un precipitato biancastro successivamente seccato in aria per  $16h$  ad una temperatura di circa  $100^\circ C$ .



**Figura 1.36:** Immagini SEM (a) e TEM (b) della superficie di un campione a base di  $Pd/SnO_2$  ricotto a  $850^\circ C$

Dopodiché il materiale prodotto è anch'esso ulteriormente seccato a  $60^\circ C$  per mezzo di una stufa prima di essere calcinato a  $400^\circ C$  per  $2h$  come esposto nel sottoparagrafo 1.3.1.7.1 allo scopo di conferire al composto la struttura cristallina caratteristica dell'anatasio. Infatti trattamenti termici a temperature superiori i  $500^\circ C$  stabilizzano la forma reticolare del rutilo, meno efficace in ambito sensoristico [32].

### 1.3.2.3 STX

Gli ossidi metallici semiconduttori in soluzione solida a base di  $SnO_2$  e  $TiO_2$  sono sintetizzati a mezzo del procedimento chimico chiamato in gergo “SGC” (*Symplectic Gel Coprecipitation*) applicato ad  $Sn^{4+}$  e  $Ti^{4+}$  in soluzione idroalcolica stechiometricamente bilanciata, filtrando la quale si ricava uno *xerogel* al solito successivamente fatto seccare.

La polvere così ottenuta è infine calcinata con flussaggio d'aria a  $550^\circ C$  per  $2h$  secondo quanto ancora una volta delineato nel sottoparagrafo 1.3.1.7.1, al fine di costituire grani di dimensione nanometrica media pari a  $20nm$  analogamente a quanto visibile in figura 1.36 [29, 27].

In particolare grazie alla tecnica appena descritta è possibile produrre appunto soluzioni solide caratterizzate da un differente rapporto stechiometrico dei componenti nel rispetto della formula chimica:



Nella fattispecie la variabile  $x$  può assumere i seguenti valori numerici crescenti:

- 0.1;
- 0.3;
- 0.5;
- 0.7;
- 0.9.

Operativamente si fa riferimento ai materiali funzionali basati sulle soluzioni solide in questione con la generica etichetta “ $STX (Sn_{1-x}Ti_xO_2)$ ” [30] che viene scritta con intuitivo riferimento ai casi specifici elencati in ordine:

- $ST10$ ;
- $ST30$ ;
- $ST50$ ;
- $ST70$ ;
- $ST90$ .

**1.3.2.3.1**  $STN$  Con l'intento di aumentare la conducibilità elettrica del composto  $ST30$  puro ( $Sn_{0.7}Ti_{0.3}O_2$ ), durante il relativo processo di sintesi riportato nel paragrafo 1.3.2.3 si aggiunge tramite coprecipitazione un quantitativo di niobio ( $Nb$ ) tale da verificare la seguente proporzione:

$$Sn : Ti : Nb = 100 : 42 : 5 \quad . \quad (1.67)$$

La polvere in tal modo costituita informalmente denominata “ $STN$ ” viene calcinata a  $400^\circ C$  per  $2h$  di tempo [29, 27].

In generale per migliorare la sensibilità e la selettività di un sensore di gas a *film* spesso a base di sostanze pure si procede all'additivazione di elementi chimici quali i metalli nobili.

<i>STX</i>	$(R_{XRD} \pm 10\%) [nm]$
<i>ST10</i>	8.7
<i>ST30</i>	5.5
<i>ST50</i>	5.6
<i>ST70</i>	8.2
<i>ST90</i>	17.8

**Tabella 1.1:** Dimensione radiale media dei cristalliti supposti per semplicità sferici all'interno dei grani nanometrici delle diverse polveri a base di *STX* misurata con metodologia *XRD* (*X-Ray Diffraction*).

<i>STX</i>	$(SSA \pm 5\%) \frac{m^2}{g}$
<i>ST10</i>	43.6
<i>ST30</i>	71.8
<i>ST50</i>	N/A
<i>ST70</i>	62.6
<i>ST90</i>	37.4

**Tabella 1.2:** Valori di *SSA* delle diverse polveri a base di *STX* ricavati grazie a porosimetria *BET*. Il dato riferito alla soluzione *ST50* è mancante a causa di problemi tecnici occorsi in sede sperimentale.

Come menzionato nei paragrafi 1.2.2.3 ed 1.2.2.4, il ruolo catalizzante giocato dagli additivi in oggetto si concretizza nel facilitare sia a livello cinetico che energetico la reazione fra lo strato sensibile e le molecole del gas da rilevare, che sono dapprima adsorbite sui *cluster* metallici per migrare in seguito sulla superficie dell'ossido semiconduttore nell'ambito dello *spillover*.

In particolare le immagini *SEM* e *TEM* proposte sempre in figura 1.36 evidenziano come un processo appunto di additivazione correttamente eseguito contestualmente a *film* ricotti a  $850^\circ C$  non influenzi negativamente l'omogeneità della morfologia superficiale mantenendo inalterati i valori medio di  $20nm$  ed uniformità della dimensione dei grani.

<i>STX</i>	$(R_{SSA} \pm 5\%) [nm]$
<i>ST10</i>	10
<i>ST30</i>	7
<i>ST50</i>	N/A
<i>ST70</i>	9
<i>ST90</i>	18

**Tabella 1.3:** Dimensione radiale media dei cristalliti supposti per semplicità sferici all'interno dei grani nanometrici delle diverse polveri a base di *STX* calcolata tramite porosimetria *BET*. Il dato riferito alla soluzione *ST50* è mancante a causa di problemi tecnici occorsi in sede sperimentale.

#### 1.3.2.4 Cristalliti

Nel paragrafo 1.2.1.4 si è messo in luce come la resistività di un materiale nanostrutturato dipenda essenzialmente dal valore della barriera superficiale di potenziale  $V_S$  determinato dal tipo di contatto fra i grani.

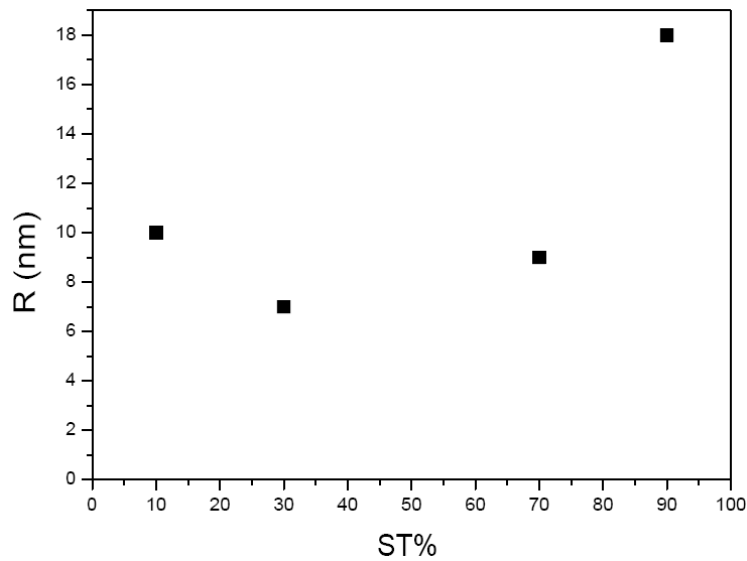
Tuttavia nel caso di ossidi metallici policristallini le vacanze di ossigeno risultano essere in possesso di una discreta mobilità in prossimità proprio del bordograno di natura porosa, sicchè appunto l'ossigeno gassoso riesce a penetrare anche all'interno del grano stesso.

Risulta quindi piuttosto interessante osservare con attenzione le proprietà morfologiche di tali composti per considerare la totalità dei parametri di superficie coinvolti nel meccanismo del chemisorbimento.

Nella fattispecie è stato eseguito uno studio di carattere sperimentale applicato a tutte le polveri a base di *STX* ( $Ti_xSn_{1-x}O_2$ ), atto alla determinazione della dimensione radiale media dei cristalliti supposti per semplicità sferici all'interno dei grani nanometrici in questione [29].

Per far ciò si sono seguite due differenti metodologie comparabili di misura [33]:

- *XRD* (*X-Ray Diffraction*) con elaborazione dei dati tramite formula Debye-Scherrer [27], che ha fornito i risultati elencati in tabella 1.1;
- porosimetria *BET* effettuata per giungere a conoscenza dell'*SSA* (*Specific*



**Figura 1.37:** Distribuzione della dimensione dei cristalliti in funzione della diversa percentuale di  $TiO_2$  che identifica ogni polvere a base di  $STX$ . Il dato riferito alla soluzione  $ST50$  è mancante a causa di problemi tecnici occorsi in sede sperimentale.

*Surface Area*) tramite l'impiego dell'apposita apparecchiatura laboratoriale *ChemBET3000*, che ha consentito nel dettaglio la stesura della tabella 1.2.

In particolare, mentre le misurazioni *XRD* sono in grado di fornire direttamente una stima della desiderata dimensione dei cristalliti, al contrario i valori di *SSA* ricavati grazie alla porosimetria *BET* devono essere impiegati all'interno della formula appositamente ponderata:

$$R_{SSA} = \frac{3}{\rho_{STX} SSA} \quad (1.68)$$

dove  $R_{SSA}$  è proprio la dimensione dei cristalliti in esame nei differenti casi riportata in tabella 1.3, mentre  $\rho_{STX}$  è di volta in volta la densità di ogni diverso materiale a base di  $STX$  calcolata a partire da quelle nominali degli ossidi  $SnO_2$  (cassiterite) e  $TiO_2$  (rutilo) proporzionatamente secondo le rispettive percentuali caratterizzanti la soluzione in oggetto.

Come si nota immediatamente confrontando le tabelle 1.1 ed 1.3 i risultati ottenuti utilizzando i due differenti metodi di misura in questione si trovano in

perfetto accordo riguardo la distribuzione della dimensione dei cristalliti stessa in funzione della diversa percentuale di  $TiO_2$  che identifica ogni polvere a base di *STX* [33] come graficato in figura 1.37.



# Capitolo 2

## Spettroscopia ad impedenza

Nel precedente capitolo 1 si è data una descrizione della struttura dei semiconduttori. In particolare ci si è soffermati sulle caratteristiche più importanti dell'interfaccia solido-gas, ponendo l'attenzione sul notevole contributo che l'adsorbimento di specie gassose sulla superficie ha nel definire le caratteristiche elettrochimiche del semiconduttore stesso.

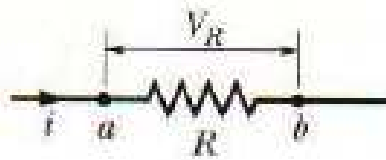
Alcune tecniche sono disponibili per lo studio delle superfici, degli eventuali fenomeni di assorbimento e delle proprietà elettriche dei semiconduttori. Tra tutte ha assunto un'importanza notevole la cosiddetta "spettroscopia ad impedenza" *IS* (*Impedance Spectroscopy*) come metodo per la caratterizzazione del materiale in base alle proprietà elettriche ed elettrochimiche [35].

### 2.1 Aspetti teorici

La spettroscopia ad impedenza può essere utilizzata per investigare le dinamiche della carica di legame o mobile nel *bulk* nonché nelle regioni interfacciali di tutti i tipi di materiali solidi o liquidi di natura ionica, semiconduttrice o isolante che siano [35].

#### 2.1.1 Circuiti a corrente alternata

In un circuito a corrente alternata *AC* (*Alternating Current*), la polarità della tensione ed il verso della corrente subiscono inversioni periodiche [34]. Normalmen-



**Figura 2.1:** Tensione ai capi di una resistenza.

te la dipendenza dal tempo della tensione e della corrente è sinusoidale. Inoltre nei circuiti AC tensione e corrente possono variare nel tempo in modo diverso, spesso risultando quindi per così dire “sfasate”.

La tensione o forza elettromotrice *f.e.m.* che alimenta un circuito AC varia nel tempo secondo la relazione:

$$E = E_{max} \sin \omega t \quad , \quad (2.1)$$

dove  $E_{max}$  è l'ampiezza massima della *f.e.m.* in un ciclo completo ed  $\omega = 2\pi f$  è la pulsazione con  $f$  frequenza angolare.

Per un breve intervallo temporale dopo l'applicazione della *f.e.m.*, la corrente varia in modo irregolare nel tempo. Dopodiché la corrente varia sinusoidalmente nel tempo con la stessa frequenza angolare del generatore di *f.e.m.*.

In questo caso la corrente che circola nel circuito è data da:

$$i = i_{max} \sin (\omega t - \phi) \quad , \quad (2.2)$$

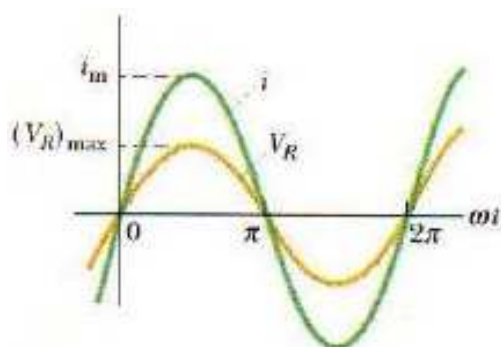
dove  $i_{max}$  è l'ampiezza massima della corrente  $i$  e  $\phi$  è un angolo costante di fase che indica la relazione appunto di fase tra  $E$  ed  $i$ .

Si illustrano ora una resistenza ed un condensatore in serie all'interno di un circuito AC allo scopo di poter definire il concetto d'impedenza. Al proposito si consideri un elemento resistivo o più semplicemente una resistenza percorsa da corrente come rappresentato simbolicamente in figura 2.1.

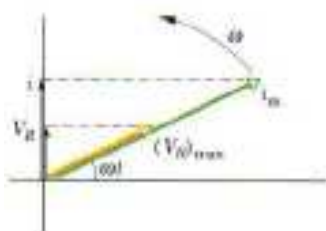
Definendo  $V_R = V_a - V_b$  la differenza di potenziale ai capi del resistore e ricordando la legge di Ohm  $V = iR$ , dalla relazione 2.2 si ottiene:

$$V_R = iR = i_{max}R \sin (\omega t - \phi) \quad . \quad (2.3)$$

Confrontando ora le equazioni 2.2 e 2.3 si vede che le variabili dipendenti dal tempo  $i$  e  $V_R$  sono in fase: dunque esse raggiungono il massimo valore nello stesso



**Figura 2.2:** Andamento in fase della corrente  $i$  e della tensione  $V_R$  in un resistore.



**Figura 2.3:** Diagramma dei fasori che rappresenta la corrente  $i$  e la differenza di potenziale  $V_R$ .

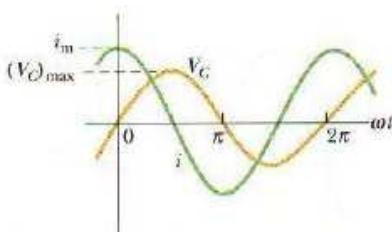
istante, come graficato in figura 2.2. In figura 2.3 è invece illustrato il cosiddetto “diagramma dei fasori”, che è un ulteriore modo di rappresentare il grafico sempre in figura 2.2.

In figura 2.3 i fasori detti anche “vettori di fase” sono rappresentati da frecce aperte, che ruotano in senso antiorario con frequenza angolare  $\omega$  attorno all’origine degli assi. In particolare i fasori possiedono le seguenti proprietà:

- la lunghezza di un fasore è proporzionale al massimo valore della quantità alternata associata  $(V_R)_{max} = i_{max}R$  con riferimento all’equazione 2.3 per la differenza di potenziale  $V_R$  ed a quella 2.2 per la corrente  $i_{max}$ ;
- la proiezione di un fasore sull’asse verticale fornisce il valore istantaneo della quantità alternata associata, con nello specifico le frecce sull’asse ver-



**Figura 2.4:** Condensatore in un circuito a corrente alternata.



**Figura 2.5:** La corrente  $i$  anticipa di  $90^\circ$  la differenza di potenziale  $V_C$  ai capi del condensatore.

ticale che rappresentano le quantità  $V_R$  ed  $i$  dipendenti dal tempo, descritte sempre dalle equazioni 2.2 e 2.3.

Il motivo per cui  $V_R$  ed  $i$  risultano in fase discende dal fatto che i loro fasori giacciono sulla stessa linea come peraltro visibile in figura 2.3.

Si consideri adesso invece un elemento capacitativo, cioè un condensatore rappresentato simbolicamente in figura 2.4. Sia  $q$  la carica sul piatto di sinistra del condensatore in modo che una corrente positiva  $i = \frac{dq}{dt}$  entrante in tale piatto provochi un aumento di  $q$  poiché  $dq > 0$  per  $i > 0$ .

La differenza di potenziale  $V_C = V_a - V_b$  ai capi del condensatore è data da:

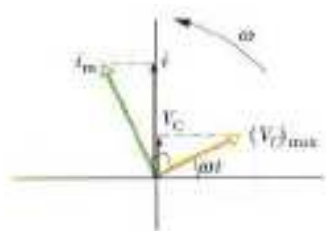
$$V_C = \frac{q}{C} = \frac{\int i dt}{C} \quad . \quad (2.4)$$

Integrando la corrente  $i$  data dall'equazione 2.2 si trova:

$$V_C = -\frac{i_{max}}{\omega C} \cos(\omega t - \phi) = \frac{i_{max}}{\omega C} \sin\left(\omega t - \phi - \frac{\pi}{2}\right) \quad , \quad (2.5)$$

dove è stata usata l'identità trigonometrica  $\cos \theta = -\sin\left(\theta - \frac{\pi}{2}\right)$ .

Confrontando ora le equazioni 2.2 e 2.5 si nota che  $i$  e  $V_C$  sono sfasate di  $90^\circ$ , con  $i$  che precede  $V_C$ . In figura 2.5 sono illustrate appunto  $i$  e  $V_C$  rappresentate in funzione del tempo.



**Figura 2.6:** Diagramma dei fasori per un condensatore.

Si noti in particolare come  $i$  raggiunga il proprio massimo un quarto di ciclo o  $90^\circ$  prima di  $V_C$ . Ciò in altri termini significa che in un condensatore la corrente  $i$  è sfasata in anticipo di  $90^\circ$  rispetto alla differenza di potenziale  $V_C$ .

La relazione di fase in esame è anche mostrata in figura 2.6 tramite il relativo diagramma dei fasori. Poiché i fasori ruotano in senso antiorario, è chiaro che il fasore  $i$  anticipa quello  $V_C$  di un quarto di ciclo.

Al proposito si definisce dunque la reattanza capacitativa  $X_C$  come:

$$X_C = \frac{1}{\omega C} \quad . \quad (2.6)$$

In questo modo l'equazione 2.5 può essere riscritta nella seguente forma:

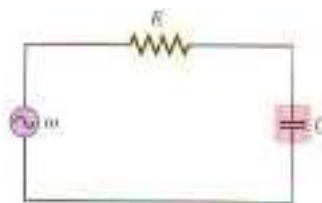
$$V_C = i_{max} X_C \sin \left( \omega t - \phi - \frac{\pi}{2} \right) \quad . \quad (2.7)$$

Confrontando infine le equazioni 2.3 e 2.7 si può vedere che la reattanza capacitativa  $X_C$  si misura in  $\Omega$ , esattamente come avviene per la resistenza elettrica.

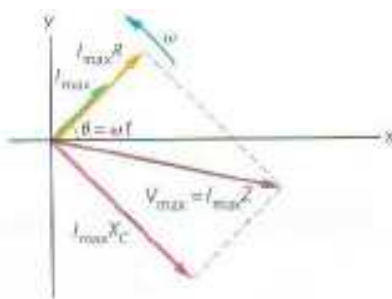
### 2.1.1.1 Impedenza

L'impedenza è una grandezza che lega l'andamento in funzione del tempo della tensione  $V(t)$  presente agli estremi di un circuito elettrico con quello della corrente  $i(t)$  che lo percorre, definita precisamente come il rapporto tra il fasore appunto della tensione d'ingresso  $V(t)$  e quello della corrente  $i(t)$  [35].

Nel caso particolarmente semplice in cui corrente e tensione si mantengano costanti nel tempo la relazione è di diretta proporzionalità  $V = iR$  (legge di Ohm), con  $R$  resistenza del circuito.



**Figura 2.7:** Circuito  $RC$  in serie in corrente alternata.



**Figura 2.8:** Diagramma dei fasori per un circuito  $RC$  in serie in corrente alternata.

Si consideri ora una resistenza  $R$  ed un condensatore  $C$  in serie all'interno di un circuito appunto  $RC$  in corrente alternata secondo quanto rappresentato in figura 2.7.

Al fine di determinare le intensità delle tensioni si ricavano quelle della tensione massima  $(V_{max})_R$  ai capi della resistenza  $R$  e  $(V_{max})_C$  ai capi del condensatore  $C$ , date rispettivamente dalle espressioni 2.8 e 2.9:

$$(V_{max})_R = i_{max}R \quad ; \quad (2.8)$$

$$(V_{max})_C = i_{max}X_C = \frac{i_{max}}{\omega C} \quad . \quad (2.9)$$

In particolare nel circuito  $RC$  in serie in corrente alternata di figura 2.7 la tensione totale non è uguale alla somma delle due tensioni  $(V_{max})_R$  e  $(V_{max})_C$  appena espresse rispettivamente nelle relazioni 2.8 e 2.9, poiché tali tensioni non sono in fase e dunque non raggiungono il proprio valore massimo nello stesso istante.

Di conseguenza, per tenere conto della differenza di fase in questione, si consideri il diagramma dei fasori mostrato in figura 2.8 per il circuito  $RC$  sotto esame.

Per ottenere la tensione totale  $V$  dello stesso circuito in funzione delle singole tensioni  $(V_{max})_R$  e  $(V_{max})_C$  si esegue la somma vettoriale dei fasori associati proprio alla resistenza  $R$  ed al condensatore  $C$ . La tensione totale è così in pratica l'ipotenusa del triangolo rettangolo formato da questi due fasori, ed il proprio modulo utilizzando il teorema di Pitagora è dato da:

$$V_{max} = \sqrt{(V_{max})_R^2 + (V_{max})_C^2} \quad . \quad (2.10)$$

Sostituendo nella 2.10 le precedenti espressioni 2.8 e 2.9 relative alle tensioni rispettivamente ai capi di  $R$  e  $C$  si trova:

$$V_{max} = \sqrt{(i_{max}R)^2 + (i_{max}X_C)^2} = i_{max}\sqrt{R^2 + X_C^2} \quad . \quad (2.11)$$

Più specificamente all'interno dell'ultimo membro dell'espressione 2.11 è riconoscibile l'impedenza  $Z$ :

$$Z = \sqrt{R^2 + X_C^2} = \sqrt{R^2 + \left(\frac{1}{\omega C}\right)^2} \quad . \quad (2.12)$$

L'impedenza  $Z$  si misura in  $\Omega$ , esattamente come la resistenza e la reattanza. L'angolo di fase  $\phi$  associato all'impedenza è dato da:

$$\tan \phi = \frac{X_C}{R} = \frac{1}{\omega RC} \quad , \quad (2.13)$$

che di fatto rappresenta lo sfasamento tra corrente e tensione.

Inoltre  $Z$  e  $\phi$  possono essere interpretati anche come rispettivamente il modulo e l'argomento di un numero complesso:

$$Z = Ze^{\phi} = R + j\left(\frac{1}{\omega C}\right) \quad , \quad (2.14)$$

dove la parte reale rappresenta proprio la resistenza  $R$  mentre quella immaginaria<sup>i</sup> la reattanza capacitativa  $X_C$ .

Grazie alla 2.14, passando da correnti continue ad alternate è possibile generalizzare la legge di Ohm semplicemente sostituendo  $Z$  ad  $R$ . In tal modo si ottiene la forma simbolica complessa appunto della legge di Ohm:

$$V = iZ \quad . \quad (2.15)$$

<sup>i</sup>In ingegneria elettrica e materie ad essa affini l'unità immaginaria è spesso indicata con il simbolo "j" piuttosto che con quello più usuale in ambito matematico-fisico "i", per evitare confusione con la corrente elettrica appunto rappresentata sempre da quest'ultimo simbolo "i".

Elemento circuitale	Corrente continua	Corrente alternata
Resistenza $R$	$R = \frac{V}{i}$	$Z_R = R$
Condensatore $C$	$C = \frac{q}{V}$	$X_C = \frac{1}{\omega C}$
Induttanza $L$	$V = L \frac{di}{dt}$	$X_L = \omega L$

**Tabella 2.1:** Formule caratteristiche dei più comuni elementi circuitali in corrente continua ed alternata.

Analogamente, sulla base della stessa generalizzazione operata, tutte le relazioni dei circuiti in corrente continua *DC* (*Direct Current*) si estendono a quelli in corrente alternata *AC* (*Alternating Current*) tipicamente a regime sinusoidale, secondo quanto dettagliatamente riportato in tabella 2.1.

Infine l'inverso dell'impedenza  $Z$  è detto "ammettenza"  $Y$  ed in regime sinusoidale è il rapporto tra il fasore della corrente  $i(t)$  e quello della tensione  $V(t)$ . L'ammettenza, essendo dunque il rapporto fra due fasori, è anch'essa un numero complesso:

$$Y = \frac{i(t)}{V(t)} = G + jB \quad , \quad (2.16)$$

dove  $G$  è la conduttanza e  $B$  la suscettanza elettrica.

### 2.1.2 Fondamenti di spettroscopia ad impedenza

In genere misurazioni elettriche utilizzate per valutare il comportamento appunto elettrico ed elettrochimico di un elettrodo o di un materiale elettrolitico sono spesso eseguite a mezzo di celle di forma cilindrica circolare o parallelepipedale rettangolare aventi proprio due elettrodi applicati alle facce di un campione da analizzare. Tuttavia, se sono studiati dispositivi come sensori o sistemi viventi, la geometria simmetrica del campione non è materialmente realizzabile.

L'approccio generale consiste semplicemente nell'applicare uno stimolo elettrico, cioè una corrente o una tensione elettrica agli elettrodi ed osservare la risposta, cioè la corrente o la tensione in uscita [35].

Inoltre, costantemente si assume virtualmente che le proprietà del sistema elettrodo-materiale siano invarianti nel tempo. In particolare uno degli intenti base della spettroscopia ad impedenza *IS* (*Impedance Spectroscopy*) è determina-



re proprio tali proprietà chiarendone le interrelazioni e stabilendone l'influenza subita da variabili controllabili quali temperatura, pressione parziale di ossigeno, pressione applicata idrostatica e tensione statica applicata.

Un'ampia varietà di processi microscopici fondamentali hanno luogo in tutta la cella quando è elettricamente stimolata ed interagendo fra loro determinano nel complesso la risposta elettrica macroscopica del sistema [35].

Questi includono:

- il trasporto di elettroni attraverso il conduttore elettrico;
- il trasferimento di elettroni all'interfaccia elettrodo-elettrolita da o verso specie atomiche cariche o scariche che provengono dal materiale di cella;
- il flusso di atomi carichi o agglomerati di atomi attraverso difetti nell'elettrolita.

Nella fattispecie la portata delle particelle cariche (cioè in pratica la corrente) dipende dalla resistenza ohmica degli elettrodi, dall'elettrolita e dalla reazione considerata all'interfaccia elettrodo-elettrolita. Il flusso può essere ulteriormente impedito da anomalie di struttura di banda, presenti specialmente in zone di bordo-grano accennate nel paragrafo 1.1.2.6, nonché da difetti puntuali all'interno del *bulk* dei materiali nanostrutturati da analizzare.

Normalmente si assume che l'interfaccia elettrodo-elettrolita sia perfettamente liscia e con un'orientazione cristallografica semplice, anche se in realtà essa risulta frastagliata, piena di difetti strutturali e spesso contenente del materiale adsorbito che introduce così specie chimiche estranee, le quali influenzano soprattutto il campo elettrico locale. Ad ogni modo esistono tre differenti tipi di stimolazione elettrica usati in spettroscopia ad impedenza *IS* di seguito esaminati [35].

- La prima tipologia consiste in misurazioni transitorie di una funzione a gradino di tensione ( $V(t) = V_0$  per  $t > 0$ ,  $V(t) = 0$  per  $t < 0$ ) che viene applicata al sistema all'istante iniziale  $t = 0$  ciclicamente al fine di misurare la corrente risultante  $i(t)$  naturalmente variabile in funzione del tempo. I vantaggi che questo metodo introduce consistono nella facilità con la quale è sperimentalmente attuabile nonché nel fatto che la variabile indipendente, cioè la tensione  $V$ , controlla di fatto direttamente il *rate* della reazione

elettrochimica all'interfaccia. Tuttavia vi sono anche alcuni svantaggi come l'impossibilità di effettuare l'analisi di Fourier dei dati ed il fatto che lo spettro di frequenze non è direttamente controllato sicché l'impedenza potrebbe non essere determinabile ad alcune delle frequenze desiderate.

- La seconda tipologia consiste nell'applicare all'interfaccia un segnale  $V(t)$  composto da rumore bianco e misurare la corrente  $i(t)$  risultante. Questo metodo offre il vantaggio di una veloce raccolta di dati perché ogni singolo segnale è applicato all'interfaccia solo per breve tempo. Tale tecnica però ha come svantaggi quello di richiedere un reale puro rumore bianco difficile da realizzare, nonché l'esigenza di portare a termine un'analisi di Fourier che può rivelarsi difficoltosa dal punto di vista computazionale, dunque con notevole impegno di tempo e risorse.
- Il terzo metodo è sicuramente quello più utilizzato e consiste sostanzialmente nel misurare direttamente l'impedenza  $Z$  in funzione della frequenza  $f = \frac{\omega}{2\pi}$  applicando una tensione  $V$  di frequenza singola variabile all'interfaccia e misurando lo sfasamento e l'ampiezza, oppure la parte reale e quella immaginaria della corrente  $i$  risultante corrispondente di volta in volta alla frequenza fissata. Infatti gli strumenti commerciali disponibili misurano l'impedenza  $Z$  in funzione della frequenza  $f$  automaticamente tipicamente entro il *range* di frequenza ( $10^{-3} \div 10^6$ ) Hz e sono facilmente interfacciabili con i PC (*Personal Computer*) da laboratorio. I maggiori vantaggi del metodo in questione sono costituiti appunto dall'ampia disponibilità sul mercato di strumentazione dedicata di relativamente facile impiego, unitamente alla possibilità di operare direttamente entro il *range* di frequenza di maggior interesse per l'esperimento.

In effetti, infine, ogni proprietà intrinseca oppure ogni stimolo esterno che influenzi la conduttività  $\rho$  di un sistema elettrodo-materiale può essere studiato tramite *IS*. Al proposito i parametri derivati dallo spettro di *IS* sono inscrivibili generalmente all'interno di due distinte categorie:

- quelli pertinenti solo al materiale stesso come conducibilità, costante dielettrica, mobilità delle cariche, concentrazioni all'equilibrio di specie cariche e rapporti di generazione e ricombinazione del *bulk*;

- quelli riguardanti l'interfaccia elettrodo-materiale quali costanti di rapporto adsorbimento-reazione, capacità della regione d'interfaccia e coefficiente di diffusione di specie neutrali nell'elettrodo.

### 2.1.2.1 Segnale elettrico

Se una tensione  $V(t) = V_{max} \sin(\omega t)$  con frequenza  $f = \frac{\omega}{2\pi}$  è applicata ad una cella di misura, in uscita viene registrata una corrente  $i(t) = i_{max} \sin(\omega t + \phi)$ , come peraltro già evidenziato nella sottosezione 2.1.1 trattando l'argomento dei circuiti AC [34]. Nella fattispecie  $\phi$  è la differenza di fase tra la tensione  $V(t)$  e la corrente  $i(t)$ , dunque se  $\phi = 0$  allora si ha un comportamento puramente resistivo del materiale.

Si riprenda ora il concetto d'impedenza definita come  $Z = \frac{V(t)}{i(t)}$ , dove l'ampiezza o modulo è data proprio da  $|Z(\omega)| = \frac{V_{max}}{i_{max}}(\omega)$  con  $\phi(\omega)$  angolo di fase.

Inoltre si è fatto notare nel paragrafo 2.1.1.1 come l'impedenza  $Z$  sia un numero complesso, per cui nella fattispecie è opportuno definire  $Z(\omega) = Z' + jZ''$ , che essendo una quantità vettoriale può essere graficata in un piano sia in coordinate cartesiane che polari.

- In coordinate cartesiane:

$$\operatorname{Re}(Z) \equiv Z' = |Z| \cos(\theta) \quad ; \quad (2.17)$$

$$\operatorname{Im}(Z) \equiv Z'' = |Z| \sin(\theta) \quad , \quad (2.18)$$

rispettivamente per la parte reale  $Z'$  e quella immaginaria  $Z''$ . I relativi angolo di fase  $\theta$  e modulo  $|Z|$  valgono invece rispettivamente:

$$\theta = \arctan \left( \frac{Z''}{Z'} \right) \quad ; \quad (2.19)$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad . \quad (2.20)$$

- In coordinate polari  $Z$  è invece definita da:

$$Z(\omega) = |Z| e^{j\theta} \quad . \quad (2.21)$$

L'espressione 2.21 di  $Z$  in coordinate polari può poi sempre essere convertita in coordinate cartesiane utilizzando la relazione di Eulero  $e^{j\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$ .

Ulteriormente si noti anche come l'originale variazione in funzione del tempo della tensione applicata  $V(t)$  e della corrente risultante  $i(t)$  sia per così dire "scomparsa" all'interno sempre dell'espressione compatta 2.21 dell'impedenza  $Z$ , la quale risulta così temporalmente invariante.

In generale  $Z$  dipende dalla frequenza  $f$ , infatti la spettroscopia ad impedenza  $IS$  convenzionale consiste proprio nella misura di  $Z$  come funzione della stessa frequenza  $f$  o della pulsazione  $\omega$  entro un ampio *range* di frequenze.

Per sistemi non lineari, cioè la maggior parte dei sistemi elettrodo-materiale, le misure di  $IS$  sono usualmente svolte sia nel dominio della frequenza che in quello del tempo, anche se quest'ultimo caso risulta significativo in generale solo per segnali di ampiezza tale che la complessiva risposta del sistema elettrodo-materiale è alla fine sostanzialmente considerabile come elettricamente lineare [36].

Dunque normalmente s'intende l'impedenza  $Z$  applicata in funzione della frequenza  $f$  e misurata con un segnale monocromatico appunto in frequenza. L'impedenza è quindi per definizione una quantità complessa che diviene reale solo quando  $\theta = 0$  e quindi  $Z(\omega) = Z'(\omega)$ . In questo caso si ha un comportamento puramente resistivo e l'impedenza è completamente indipendente dalla frequenza.

Ci sono infine alcune altre diverse quantità misurate o derivate relative all'impedenza che spesso giocano un ruolo importante nella spettroscopia ad impedenza. Tali quantità vanno sotto il nome di "immettenze" e tra queste basti ricordare proprio l'ammettenza già vista nel paragrafo 2.1.1.1, la quale prende il posto dell'impedenza qualora ci si trovi a studiare elementi circuitali disposti in parallelo.

### 2.1.3 Elementi circuitali equivalenti

Un modello elettrico-fisico dettagliato di tutti i processi che possono verificarsi nell'analisi applicata ad un sistema elettrodo-materiale risulta decisamente difficile da ottenere e del tutto prematuro nel corso della trattazione in atto in quanto troppo complesso per garantire il proprio uso immediato.

In alternativa è sicuramente più conveniente mostrare come l'impedenza spe-

rimentale  $Z_e(\omega)$  possa essere ottimamente approssimata con quella  $Z_{eq}(\omega)$  di un circuito equivalente opportunamente pensato composto di elementi classici quali resistori, condensatori ed al limite induttori reali nonché possibilmente anche di elementi circuitali particolari appositamente pensati per essere adattati a seconda dei casi [36].

In sostanza dunque i vari componenti che costituiscono gli elementi dei modelli circuitali teorici descriventi le caratteristiche dei sistemi studiati tramite *IS* si dividono in due ben distinte categorie. Da un lato vi sono i tipici elementi circuitali materialmente ampiamente utilizzati e brevemente descritti rispettivamente nei prossimi paragrafi 2.1.3.1, 2.1.3.2, 2.1.3.3:

- resistenza;
- condensatore;
- induttanza.

Dall'altro vi sono invece proprio quegli elementi specificamente sviluppati per l'adattamento delle simulazioni circuitali ai diversi processi elettrochimici [36]. Nella fattispecie all'interno di quest'ultima categoria di particolari elementi basti ricordare quelli solitamente maggiormente utilizzati nell'ambito delle analisi secondo *IS* analoghe a quella proposta nella sezione 2.2.3. Trattasi dei due elementi prossimamente descritti rispettivamente nei paragrafi 2.1.3.4, 2.1.3.5:

- impedenza di Warburg;
- *CPE* (*Constant Phase Element*).

### 2.1.3.1 Resistenza

L'impedenza  $Z_R$  di una resistenza è data da:

$$Z_R(j\omega) = R \quad . \quad (2.22)$$

In pratica, come già visto nel paragrafo 2.1.1.1 e riassunto in tabella 2.1, l'impedenza  $Z_R$  di una resistenza ha semplicemente componente reale uguale al valore nominale della resistenza  $\text{Re}(Z_R) = R$  e parte immaginaria nulla  $\text{Im}(Z_R) = 0$  secondo quanto puntualmente riportato nella formula 2.22.

### 2.1.3.2 Condensatore

L'impedenza  $Z_C$  di un condensatore è fornita da:

$$Z_C(j\omega) = \frac{1}{j\omega C} = -j\frac{1}{\omega C} \quad . \quad (2.23)$$

Come immediatamente visibile in formula 2.23,  $Z_C$  ha componente reale nulla  $\text{Re}(Z_C) = 0$  e componente immaginaria negativa  $\text{Im}(Z_C) = -j\frac{1}{\omega C}$  per valori positivi di capacità  $C$ . Ne consegue un angolo di sfasamento  $\phi = -\frac{\pi}{2}$ .

### 2.1.3.3 Induttanza

L'impedenza di un'induttanza  $Z_L$  è espressa da:

$$Z_L(j\omega) = j\omega L \quad . \quad (2.24)$$

Anche in questo caso si ha parte reale nulla  $\text{Re}(Z_L) = 0$ , ma diversamente parte immaginaria positiva  $\text{Im}(Z_L) = j\omega L$  per induttanze  $L$  positive. Dunque si ottiene la fase  $\phi = \frac{\pi}{2}$ .

L'induttanza come elemento descrittivo si trova molto raramente nei processi elettrochimici, al contrario di quelli appositamente sviluppati descritti proprio nei prossimi due paragrafi 2.1.3.4 e 2.1.3.5.

### 2.1.3.4 Impedenza di Warburg

L'impedenza di Warburg è un elemento sviluppato per descrivere fenomeni diffusivi che possono instaurarsi quando tra l'elettrodo e l'interfaccia si verifica una reazione *redox* o di ossido-riduzione. L'impedenza di tale elemento è funzione della frequenza  $f$  del potenziale elettrico di *input* [36].

Ad alte frequenze l'impedenza di Warburg ha valori esigui poiché le specie chimiche che possono diffondere sono molto poco mobili, mentre a basse frequenze tale impedenza assume al contrario notevole importanza poiché le specie possono diffondere con maggiore facilità.

L'impedenza di Warburg  $Z_W$  per uno strato diffusivo teorico di spessore infinito vale:

$$Z_W(j\omega) = \sqrt{\sigma(\omega)} - \sqrt{j\sigma(\omega)} \quad . \quad (2.25)$$

In particolare nella 2.25,  $\omega$  è la frequenza angolare,  $j = \sqrt{-1}$  è l'unità immaginaria e  $\sigma$  una costante che vale:

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 \sqrt{2}} \left( \frac{1}{C_O \sqrt{D_O}} + \frac{1}{C_R \sqrt{D_R}} \right) , \quad (2.26)$$

dove basti sapere che  $D_O$  e  $D_R$  sono i coefficienti di diffusione rispettivamente delle specie ossidante e riducente,  $C_O$  e  $C_R$  le concentrazioni di *bulk* sempre rispettivamente delle specie ossidante e riducente, infine  $n$  è il numero di elettroni scambiati nella reazione *redox*.

### 2.1.3.5 Constant Phase Element

L'elemento a fase costante *CPE* (*Constant Phase Element*) rappresenta una relazione empirica introdotta per descrivere la dipendenza dalla frequenza  $f$  dell'impedenza di un elemento reale, causata dalla rugosità e disomogeneità delle strutture superficiali [36].

L'impedenza di un generico elemento di fase è descritta dalla relazione

$$Z_{CPE}(j\omega) = \frac{1}{A(j\omega)^n} , \quad (2.27)$$

dove  $A$  è un appropriato fattore di proporzionalità.

La 2.27 espressa in termini di ammettenza  $Y_{CPE}$  diventa:

$$\frac{1}{Z_{CPE}} = Y_{CPE} = Y_0(j\omega)^n , \quad (2.28)$$

dove  $Y_0$  contiene il coefficiente di diffusione e le costanti chimico-fisiche che caratterizzano il materiale, mentre  $n$  è il cosiddetto "esponente di *CPE*".

Più nel dettaglio quest'ultimo parametro  $n$  può assumere valori entro il *range*  $0 \div 1$ :

- per  $0 \leq n < 0.5$  *CPE* si comporta come una resistenza;
- per  $n = 0.5$  *CPE* diventa l'elemento circuitale di Warburg già discusso nel precedente paragrafo 2.1.3.4;
- per  $0.5 < n \leq 1$  *CPE* si comporta come una capacità;

Il concetto di *CPE* è quindi di per sè applicabile a tutti gli elementi circuitali  $R$ ,  $C$ ,  $L$ ,  $W$  visti finora nei paragrafi rispettivamente dedicati 2.1.3.1, 2.1.3.2, 2.1.3.3, 2.1.3.4, qualora si riscontri che tali elementi abbiano un'impedenza funzione della frequenza secondo un andamento che devia dal caso ideale.

Spesso si è soliti applicare il concetto di *CPE* ai condensatori con i quali si modellizzano strati di separazione di carica. Ciò si spiega tenendo presente che, utilizzando proprio i condensatori come elementi di circuiti equivalenti, spesso non si descrive in maniera corretta il comportamento degli elettrodi porosi e dell'interfaccia elettrodo-elettrolita, questo perché tali elementi non si adattano alla disomogeneità, complessità ed assenza di ordine che caratterizzano il materiale.

Infatti in un condensatore ideale non viene considerata la dispersione di carica che può esserci all'interfaccia e di conseguenza si trascura del tutto come tale dispersione modifichi di fatto la relazione che lega l'impedenza di un condensatore alla frequenza.

Dunque in questi casi l'uso dell'elemento a fase costante *CPE* è consigliabile, in quanto tiene conto dell'esistenza eventuale di quelle proprietà del sistema che non essendo omogenee sono in grado di causare potenziali disturbi fisici nel sistema stesso.

## 2.1.4 Spettroscopia dielettrica

La spettroscopia dielettrica studia la risposta appunto di un dielettrico all'applicazione di un campo elettrico variabile nel tempo [35]. Un dielettrico è un materiale nè conduttore nè isolante nel quale non vi sono cariche libere, cioè gli elettroni sono strettamente legati e non possono essere rimossi dalla loro sede ad opera di un campo elettrico ordinario.

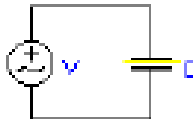
Una delle grandezze caratteristiche del dielettrico è la costante dielettrica o permittività elettrica  $\epsilon$ , che se relativa ( $\epsilon_r$ ) è sempre maggiore di 1 nonché un numero puro privo cioè di dimensione.

Poiché negli isolanti non esistono elettroni di conduzione, nel caso questi vengano inseriti in un condensatore, si potrebbe supporre che la capacità di un condensatore non vari tra le sue armature. Tuttavia in base agli esperimenti effettuati si trova che la capacità del condensatore aumenta, anche se generalmente in mi-





**Figura 2.9:** Circuito equivalente nel caso di un condensatore al quale è applicato un campo statico.



**Figura 2.10:** Circuito equivalente nel caso di un condensatore al quale è applicato un campo elettrico oscillante nel tempo.

sura minore rispetto a quanto avviene a fronte dell'inserimento di un materiale conduttore.

Nel caso in cui tutto lo spazio interno del condensatore venga riempito con il dielettrico, fra le armature sussiste sempre una certa differenza di potenziale mentre la capacità aumenta di un fattore caratteristico che è rappresentato proprio dalla costante dielettrica relativa  $\epsilon_r$  del materiale:

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad , \quad (2.29)$$

dove  $\epsilon_r$  è appunto la costante dielettrica relativa del dielettrico,  $C$  è la capacità del condensatore riempito di dielettrico mentre  $C_0$  quella quando è vuoto.

Se si applica un campo elettrico statico, cioè che non varia nel tempo, il condensatore si carica in modo da portare le proprie armature alla stessa differenza di potenziale del generatore, impedendo così l'ulteriore passaggio di corrente nel circuito visualizzato in figura 2.9. Invece, applicando un generatore di corrente alternata AC, si nota passaggio di corrente nel circuito così modificato schematizzato questa volta in figura 2.10.

Dunque si osserva una corrente alternata che risulta in particolare sfasata di  $\frac{1}{4}$  di periodo rispetto alla tensione applicata:

$$I = i_m \sin(\omega t + \phi) \quad , \quad (2.30)$$

appunto con  $\phi = \frac{\pi}{2}$ .

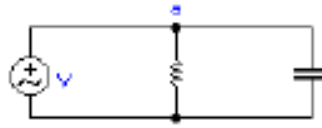


Figura 2.11: Circuito RC in parallelo.

Passando ora in notazione complessa, trattandosi di un caso di corrente alternata, è necessario coinvolgere la reattanza capacitativa  $X_C = \frac{1}{\omega C}$  così da ottenere:

$$I = \omega C_0 \epsilon_r V \quad . \quad (2.31)$$

Tuttavia un dielettrico reale non segue esattamente il comportamento descritto dalle relazioni 2.30 e 2.31 per via della comune presenza di impurità. Al proposito il circuito equivalente che descrive il comportamento di un condensatore riempito con dielettrico è rappresentato in figura 2.11.

Dunque nella situazione di figura 2.11 si considera anche una componente in fase della corrente dovuta alle impurezze presenti, per cui si pone in parallelo al condensatore ideale una resistenza.

Si consideri adesso che in generale l'impedenza complessa può essere anche data da:

$$Z = Z' - jZ'' \quad , \quad (2.32)$$

con, nel caso della configurazione sempre in figura 2.11,  $Z' = R$  e  $Z'' = \frac{1}{\omega C}$ .

L'impedenza  $Z_{eq}$  ai capi del circuito equivalente reale in esame, disegnato in figura 2.11, è rappresentata nel piano complesso in funzione delle proprie due parti reale  $\text{Re}(Z_{eq})$  ed immaginaria  $\text{Im}(Z_{eq})$  dal tipico diagramma di figura 2.12.

Ulteriormente, nel caso di materiali policristallini a cui sono associati circuiti equivalenti complessi, ogni singolo elemento RC in parallelo origina una semicirconferenza proprio come quella in figura 2.12.

Le ragioni che giustificano la semicirconferenza, sempre di figura 2.12, ottenuta trattando l'impedenza  $Z_{eq}$  ai capi di un circuito equivalente RC in parallelo, derivano dal cosiddetto “modello di Debye” basato sull'approssimazione ideale degli elementi circuitali in oggetto. Nel prossimo paragrafo 2.1.4.1 si tratta nel dettaglio proprio il modello di Debye che permette di determinare analiticamente il diagramma in questione di figura 2.12 a forma di semicirconferenza.



**Figura 2.12:** L'impedenza  $Z_{eq}$  ai capi di un circuito  $RC$  in parallelo rappresentata nel piano complesso con asse reale sulle ascisse ed immaginario sulle ordinate.

### 2.1.4.1 Modello di Debye

La capacità di un condensatore è data da:

$$C = \frac{q}{V} \quad , \quad (2.33)$$

Come peraltro già visto nella formula generica 2.21, l'impedenza in coordinate polari è:

$$Z_C = |Z_C| e^{j\theta} \quad , \quad (2.34)$$

dove  $\theta$  è la fase complessa della corrente.

Sapendo poi che la corrente  $I$  è la variazione di carica  $dq$  nel tempo  $dt$  si ha:

$$I = \frac{dq}{dt} = \frac{CdV}{dt} \quad . \quad (2.35)$$

Sostituendo  $V = V_0 e^{j\omega t}$  nella 2.35 si ottiene per  $I$  il valore:

$$I = \frac{CdV}{dt} = CV_0 j\omega e^{j\omega t} \quad . \quad (2.36)$$

Dunque in corrente alternata per un condensatore si ha:

$$\frac{V}{I} = Z_C = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{CV_0 j\omega e^{j\omega t}} = \frac{1}{Cj\omega} \quad , \quad (2.37)$$

dove  $C$  è la capacità del condensatore,  $j$  l'unità immaginaria ed  $\omega = 2\pi\nu$  la pulsazione, questa volta con  $\nu = \frac{2\pi}{\omega}$ , che è la corrispondente frequenza della corrente di alimentazione.

Sapendo che  $R$  è la resistenza e  $C$  la capacità del circuito  $RC$  in parallelo di figura 2.11, si consideri ora l'impedenza equivalente di tale circuito:

$$\frac{1}{Z_{eq}} = \frac{1}{R} + \frac{1}{Z_C} = \frac{1}{R} + j\omega C = \frac{1 + jR\omega C}{R} \quad . \quad (2.38)$$

Quindi invertendo la 2.38 si ha:

$$Z_{eq} = \frac{R}{1 + jR\omega C} = \frac{R - jR^2\omega C}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \quad . \quad (2.39)$$

A questo punto è conveniente determinare le due parti, reale  $\text{Re}(Z_{eq})$  ed immaginaria  $\text{Im}(Z_{eq})$ , dell'impedenza equivalente  $Z_{eq}$ :

$$\text{Re}(Z_{eq}) = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2} = |Z_{eq}| \cos \theta \quad ; \quad (2.40)$$

$$\text{Im}(Z_{eq}) = -\frac{R^2\omega C}{1 + \omega^2 R^2 C^2} = |Z_{eq}| \sin \theta \quad . \quad (2.41)$$

Come visibile rispettivamente nelle catene di uguaglianze 2.40 e 2.41, sia  $\text{Re}(Z_{eq})$  che  $\text{Im}(Z_{eq})$  sono parametrizzate in  $\omega$  e dunque relazionabili fra di loro al fine di ottenere la curva che le lega.

Per far ciò si pongono:

$$\text{Re}(Z_{eq}) = x \quad ; \quad (2.42)$$

$$\text{Im}(Z_{eq}) = y \quad . \quad (2.43)$$

Quindi si eseguono alcuni passaggi algebrici per eliminare il parametro  $\omega$  dalla forma esplicita della formula della curva che lega appunto  $x$  ed  $y$ :

$$1 + \omega^2 R^2 C^2 = \frac{R}{x} \quad ; \quad (2.44)$$

$$\omega^2 R^2 C^2 = \frac{R - x}{x} \quad ; \quad (2.45)$$

$$\omega^2 = \frac{R - x}{x R^2 C^2} \quad ; \quad (2.46)$$

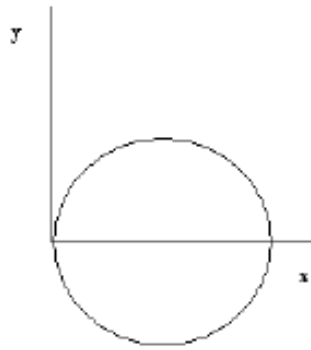
$$y = \frac{R^2 \omega C}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \quad . \quad (2.47)$$

Elevando ora al quadrato l'ultima equazione 2.47 si ottiene:

$$y^2 = \frac{R^4 \omega^2 C^2}{(1 + \omega^2 R^2 C^2)^2} = \frac{R^4 (R - x) C^2}{x R^2 C^2 (1 + \frac{R-x}{x})^2} = \frac{R^2 (R - x)}{x (\frac{R}{x})^2} = \frac{x R^2 (R - x)}{R^2} \quad . \quad (2.48)$$

Semplificando ulteriormente l'ultimo membro della catena di uguaglianze 2.48 si riesce a scrivere:

$$y^2 = x(R - x) = xR - x^2 = -\left(x - \frac{R}{2}\right)^2 + \frac{R^2}{4} \quad . \quad (2.49)$$



**Figura 2.13:** La circonferenza che lega  $\text{Re}(Z_{eq}) = x$  ed  $\text{Im}(Z_{eq}) = y$  fra loro.

Considerando adesso solo primo ed ultimo membro della catena di uguaglianze 2.49 si perviene finalmente alla desiderata formula della curva che lega  $\text{Re}(Z_{eq}) = x$  ed  $\text{Im}(Z_{eq}) = y$  fra loro:

$$y^2 + \left(x - \frac{R}{2}\right)^2 = \frac{R^2}{4} \quad . \quad (2.50)$$

Come facilmente notabile, la 2.50 esprime l'equazione di una circonferenza secondo quanto visualizzato in figura 2.13. Per la precisione, considerando la relazione 2.41 alla luce dell'assegnazione 2.43, si nota immediatamente come di fatto sia accettabile solamente la porzione di circonferenza 2.50 che verifica la condizione  $y < 0$ , come puntualmente rappresentato in figura 2.14.

In particolare, sempre nel grafico di figura 2.14, è apprezzabile come in corrispondenza del punto della funzione più distante dall'asse delle ascisse valgano:

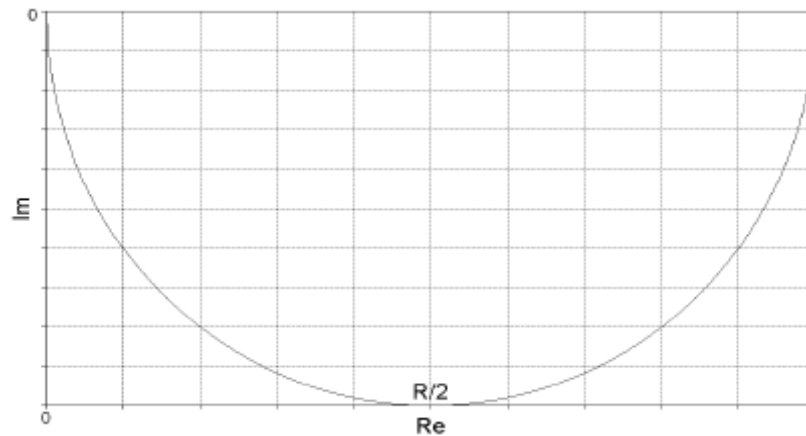
$$x = y = \frac{R}{2} \quad ; \quad (2.51)$$

$$R = 2x = 2y \quad ; \quad (2.52)$$

$$\omega = \frac{1}{RC} \quad ; \quad (2.53)$$

$$v = \frac{1}{2\pi RC} \quad ; \quad (2.54)$$

$$C = \frac{1}{2\pi Rv} \quad , \quad (2.55)$$



**Figura 2.14:** La semicirconfenza che lega  $\text{Re}(Z_{eq}) = x$  ed  $\text{Im}(Z_{eq}) = y$  fra loro.

con la relazione 2.53 direttamente ottenibile sostituendo la 2.51 indifferentemente all'interno della 2.40 o della 2.41, considerate rispettivamente alla luce della 2.42 e della 2.43.

È inoltre interessante studiare l'andamento della curva 2.50 in funzione del parametro  $\omega$ , ricordando che tutti i limiti matematici calcolati per  $\omega \rightarrow 0$  oppure  $\omega \rightarrow \infty$  son del tutto equivalenti a quelli calcolati rispettivamente per  $\nu \rightarrow 0$  e  $\nu \rightarrow \infty$  visto che  $\omega = 2\pi\nu$  come già scritto nel paragrafo 2.1.2.1.

Nella fattispecie:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} x = R \quad ; \quad (2.56)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} x = 0 \quad ; \quad (2.57)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} y = 0 \quad ; \quad (2.58)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} y = 0 \quad . \quad (2.59)$$

Ancora relativamente alla curva 2.50 in esame, per completezza si esegue inoltre anche lo studio degli andamenti delle derivate prime naturalmente rispetto ad  $\omega$ :

$$\frac{dy}{d\omega} = \frac{-R^2C(1 + \omega^2R^2C^2) + R^2\omega C(2\omega R^2C)}{(1 + \omega^2R^2C^2)^2} = \frac{R^4\omega^2C^2 - R^2C}{(1 + \omega^2R^2C^2)^2} \quad ; \quad (2.60)$$

$$\frac{dx}{d\omega} = -\frac{R(2\omega R^2C^2)}{(1 + \omega^2R^2C^2)^2} = -\frac{2\omega R^3C^2}{(1 + \omega^2R^2C^2)^2} \quad . \quad (2.61)$$

Nello specifico tali andamenti delle derivate prime 2.60 e 2.61 sono:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{dx}{d\omega} = 0 \quad ; \quad (2.62)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{dx}{d\omega} = 0 \quad ; \quad (2.63)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{dy}{d\omega} = -R^2C \quad ; \quad (2.64)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{dy}{d\omega} = 0 \quad . \quad (2.65)$$

Ulteriormente è possibile esplicitare il parametro  $\omega$  in funzione delle variabili  $x$  ed  $y$ , sempre ricordando le corrispondenti ipotesi 2.42 e 2.43 applicate rispettivamente alle espressioni 2.40 e 2.41:

$$\frac{y}{x} = -\frac{R^2\omega C}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \cdot \frac{1 + \omega^2 R^2 C^2}{R} = -R\omega C \quad . \quad (2.66)$$

Confrontando primo ed ultimo membro della catena di uguaglianze 2.66 si ottiene immediatamente:

$$\omega = -\frac{y}{RCx} \quad . \quad (2.67)$$

E sostituendo l'espressione 2.67 di  $\omega$  all'interno della 2.41 vista la 2.43 si ha:

$$y = \frac{R^2 \frac{y}{RCx} C}{1 + \frac{y^2}{R^2 C^2 x^2} R^2 C^2} = \frac{R \frac{y}{x}}{1 + \frac{y^2}{x^2}} = \frac{R \frac{y}{x}}{\frac{x^2 + y^2}{x^2}} = R \frac{y}{x} \cdot \frac{x^2}{x^2 + y^2} = \frac{Rxy}{x^2 + y^2} \quad . \quad (2.68)$$

Al solito confrontando primo ed ultimo membro, questa volta della catena di uguaglianze 2.68, si ricava subito  $R$  in funzione di  $x$  ed  $y$ :

$$R = \frac{x^2 + y^2}{x} \quad . \quad (2.69)$$

A questo punto per completezza è doveroso ricavare anche  $C$  in funzione di  $x$  ed  $y$ . Ricordando le conseguenze dell'ipotesi 2.42 riguardo la 2.40 si può scrivere:

$$1 + \omega^2 R^2 C^2 = \frac{R}{x} \quad ; \quad (2.70)$$

$$\omega^2 R^2 C^2 = \frac{R - x}{x} \quad . \quad (2.71)$$

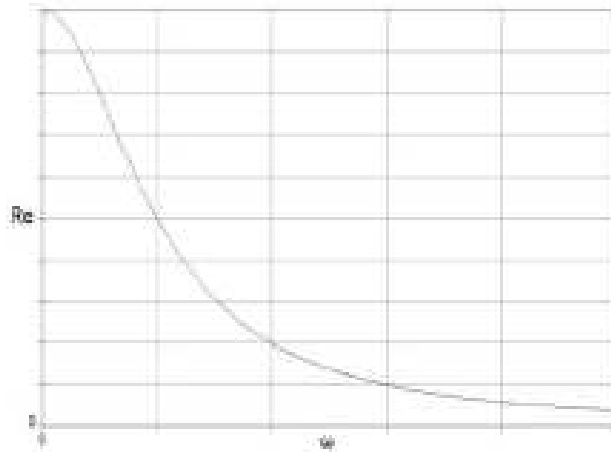


Figura 2.15:  $\text{Re}(Z_{eq})$  in funzione di  $\omega$ .

E dunque dalla 2.71 si ottiene:

$$C^2 = \frac{R-x}{R^2 x \omega^2} = \frac{\frac{x^2+y^2}{x} - x}{\left(\frac{x^2+y^2}{x}\right)^2 x \omega^2} = \frac{\frac{y^2}{x}}{\frac{(x^2+y^2)^2 x \omega^2}{x^2}} = \frac{y^2}{(x^2+y^2)^2 \omega^2} \quad (2.72)$$

Confrontando ora primo ed ultimo membro della catena di uguaglianze 2.72 è possibile finalmente ricavare anche  $C$  in funzione di  $x$  ed  $y$ , sapendo che  $C > 0$ , essendo una capacità, nonché tenendo ben presente come  $y < 0$ , secondo quanto peraltro già evidenziato nel corso proprio di questo paragrafo 2.1.4.1, vista la relazione 2.41 alla luce dell'assegnazione 2.43:

$$C = -\frac{y}{(x^2+y^2)\omega} \quad (2.73)$$

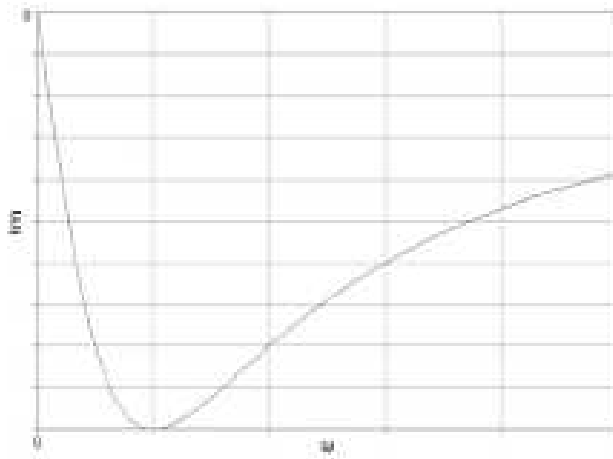
Le formule 2.69 e 2.73 forniscono quindi le espressioni in funzione di  $x$  ed  $y$  rispettivamente di  $R$  e  $C$ , per comodità separatamente riassumibili nell'ordine come segue:

$$R = \frac{x^2+y^2}{x} \quad ; \quad (2.74)$$

$$C = -\frac{y}{(x^2+y^2)\omega} \quad (2.75)$$

Naturalmente un circuito  $RC$  in parallelo ideale rispetta matematicamente la semicirconferenza tracciata in figura 2.14 secondo la porzione accettabile della curva di equazione 2.50 tale da verificare la condizione  $y < 0$ . In particolare





**Figura 2.16:**  $\text{Im}(Z_{eq})$  in funzione di  $\omega$ .

$C$  ed  $R$  risultano costanti e rigorosamente indipendenti da  $\omega$ , mentre  $\text{Re}(Z_{eq})$  ed  $\text{Im}(Z_{eq})$  in funzione della pulsazione  $\omega$  medesima assumono gli andamenti rispettivamente graficati nelle figure 2.15 e 2.16, secondo separatamente nell'ordine le corrispondenti formule 2.40 e 2.41.

Tuttavia gli elementi circuitali reali sono afflitti da una serie di disturbi a seguito dei quali si produce di fatto una dipendenza da  $\omega$  sia di  $R$  che di  $C$ . Quindi in realtà la semicirconferenza, sempre tracciata in figura 2.14, risulta più o meno alterata ed allo stesso modo sono perturbati i valori costanti di  $R$  e  $C$  nonché gli andamenti di  $\text{Re}(Z_{eq})$  ed  $\text{Im}(Z_{eq})$  delineati rispettivamente nelle figure 2.15 e 2.16.

Tali anomalie sono studiabili sia sperimentalmente che teoricamente specialmente tramite l'analisi della costante dielettrica  $\epsilon$  associata appunto al dielettrico presente all'interno degli elementi circuitali reali in questione.

Orbene, tenendo ben presente il modello di Debye appena esaurientemente esposto nel corso del corrente paragrafo 2.1.4.1, si analizzano nello specifico le caratteristiche elettriche del circuito  $RC$  in parallelo dovute ai propri elementi costituenti [34], con nella fattispecie la corrente nel nodo che realizza appunto il parallelo, che si suddivide nelle proprie due diverse componenti:

$$I = V\epsilon_0 (j\omega\epsilon' C_0 + \omega\epsilon'' C_0) \quad , \quad (2.76)$$

dove  $V\varepsilon_0 j\omega\varepsilon' C_0$  e  $V\varepsilon_0 \omega\varepsilon'' C_0$  sono le componenti rispettivamente sfasata ed in fase della corrente  $I$ .

Dunque tale corrente  $I$  possiede uno sfasamento intermedio, cioè compreso tra 0 e  $\frac{\pi}{2}$ , per cui risulta opportuno esprimere fin da subito la costante dielettrica (relativa)  $\varepsilon$ , tecnicamente chiamata anche “permettività elettrica”, in notazione complessa:

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad , \quad (2.77)$$

Considerando un condensatore piano con sezione  $S$  e distanza  $d$  tra gli elettrodi, a partire dalla relazione 2.76 si ottiene:

$$\frac{I}{S} = J = \varepsilon_0 \omega E (j\varepsilon' + \varepsilon'') \quad , \quad (2.78)$$

dove  $J$  è la densità di corrente.

La legge di Ohm scritta microscopicamente permette di relazionare la densità di corrente  $J$  alla conducibilità elettrica  $\sigma$ :

$$\sigma = \frac{J}{E} = j\varepsilon_0 \omega \varepsilon' + \varepsilon_0 \omega \varepsilon'' \quad . \quad (2.79)$$

Raccogliendo il fattore comune all'interno della 2.79 si ha:

$$\sigma = \sigma' + j\sigma'' = j\varepsilon_0 \omega \varepsilon = \varepsilon_0 \omega j (\varepsilon' - j\varepsilon'') \quad , \quad (2.80)$$

con in particolare  $\varepsilon'$  che rappresenta la parte reale  $\text{Re}(\varepsilon)$  di  $\varepsilon$  contestualmente definibile con il generico appellativo di “permettività dielettrica”, mentre  $\varepsilon''$  quella immaginaria  $\text{Im}(\varepsilon)$  chiamata invece “perdita dielettrica”.

La relazione 2.80 fornisce il legame tra costante dielettrica  $\varepsilon$  e conducibilità  $\sigma$  del materiale dielettrico. Nella fattispecie si evidenzia una corrispondenza per così dire “incrociata” della parte reale  $\text{Re}(\sigma)$  della conducibilità  $\sigma$  con quella invece immaginaria  $\text{Im}(\varepsilon)$  della costante dielettrica  $\varepsilon$  e viceversa.

I processi dissipativi che in prima approssimazione sono associabili soltanto alle correnti, cioè al movimento delle cariche elettriche, sono in realtà connessi alla parte reale  $\text{Re}(\sigma)$  della conducibilità:

$$\text{Re}(\sigma) = \sigma'(\omega) = \sigma_S \quad , \quad (2.81)$$

con  $\sigma_S$  fattore di dissipazione degli ioni.

Allorché tramite spettroscopia non si rilevino particolari fenomeni di risposta del dielettrico, è possibile tenere in considerazione il solo contributo  $\sigma'$  dato alla conducibilità  $\sigma$  dal movimento delle cariche elettriche. In siffatta circostanza tale contributo  $\sigma'$  risulta essere indipendente dalla pulsazione  $\omega$ , per cui le cariche hanno mobilità tale da poter rispondere anche a campi elettrici di frequenza  $\nu$  elevata provocando dissipazione.

Dal confronto delle ultime due relazioni scritte 2.80 e 2.81 si ricava:

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma_S}{\varepsilon_0 \omega} \quad . \quad (2.82)$$

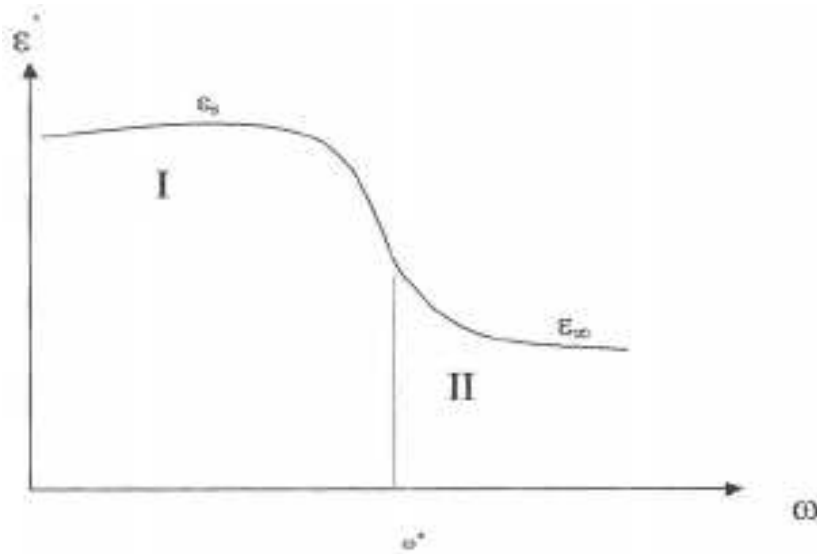
La 2.82 evidenzia come  $\varepsilon''$  sia legato ai processi dissipativi, nonché essendo inversamente proporzionale ad  $\omega$ , tenda ad annullarsi ad alte frequenze  $\nu$ . Invece la parte reale della conducibilità  $\text{Re}(\sigma) = \sigma_S$ , che risulta legata al movimento degli ioni sottoposti al campo elettrico definita in generale nella 2.81, è sostanzialmente indipendente dalla frequenza  $\nu$  in assenza di particolari fenomeni di risposta del dielettrico, come peraltro già detto in questo paragrafo 2.1.4.1.

Aumentando la frequenza del campo elettrico applicato, si possono inoltre avere fenomeni di dispersione o rilassamento del dielettrico che sono alla base proprio degli studi di spettroscopia dielettrica. In questo caso la permittività  $\varepsilon'$  assume il tipico andamento tracciato in figura 2.17.

Sempre con riferimento alla figura 2.17,  $\omega^*$  è detta “frequenza di rilassamento”, essendo realizzata proprio in corrispondenza dell’unico punto di flesso della funzione che descrive la dipendenza di  $\varepsilon'$  da  $\omega$ . Inoltre, come si può notare ancora osservando la stessa figura 2.17,  $\varepsilon$  assume i due differenti valori pressoché costanti  $\varepsilon_S$  ed  $\varepsilon_\infty$  (con  $\varepsilon_S \gg \varepsilon_\infty$ ) in corrispondenza di valori di  $\omega$  rispettivamente inferiori ad  $1\text{MHz}$  in figura 2.17 (I) e compresi nel *range*  $(1 \div 10^3)\text{MHz}$  in figura 2.17 (II).

Le sostanze che possiedono una  $\varepsilon$  elevata sono quelle polari, cioè quelle che presentano un momento di dipolo diverso da zero. In queste sostanze il fenomeno predominante nella polarizzazione, cioè nella risposta del dielettrico all’applicazione di un campo elettrico, è quello appunto della polarizzazione denominata “orientazionale”.

In tale particolare tipo di polarizzazione i dipoli si orientano parallelamente al campo elettrico intensificando la carica di polarizzazione responsabile nel condensatore della creazione di un cosiddetto “controcampo” che, contribuendo alla



**Figura 2.17:** Funzione che descrive la dipendenza di  $\epsilon'$  da  $\omega$ .  $\epsilon$  assume i due differenti valori pressoché costanti  $\epsilon_s$  ed  $\epsilon_\infty$  in corrispondenza di valori di  $\omega$  rispettivamente inferiori ad  $1\text{MHz}$  (I) e compresi nel *range*  $(1 \div 10^3)\text{MHz}$  (II).

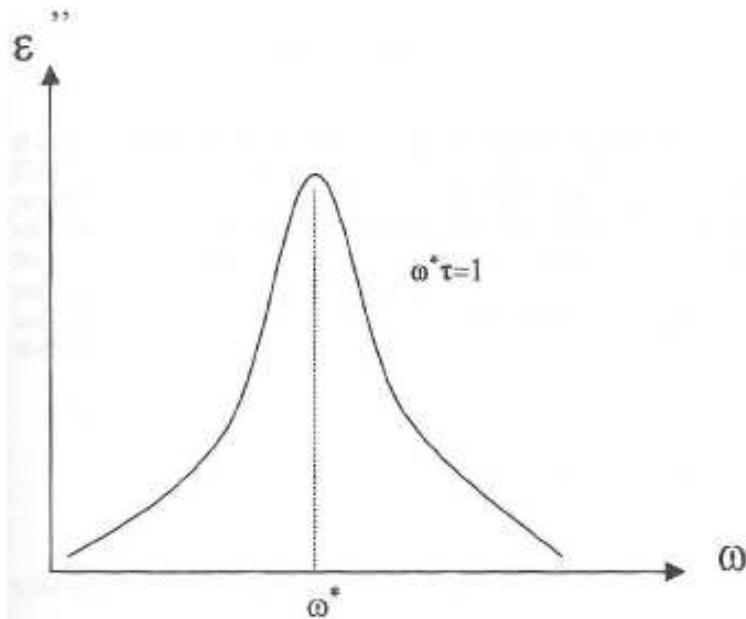
diminuzione dell'intensità del campo applicato, provoca di fatto l'aumento della capacità del condensatore.

D'altro canto le sostanze non polari sono comunque soggette alla polarizzazione, anche se attraverso meccanismi di deformazione dovuti all'azione del momento di dipolo indotto tramite distorsione delle orbite elettroniche più esterne. Ad ogni modo la molecola assume quindi un momento di dipolo che risulta tuttavia minore rispetto a quello tipico della sostanze polari.

Ancora una volta con riferimento alla figura 2.17 (II), si può ulteriormente asserire che, a pulsazioni prossime ad  $1\text{GHz}$ , le sostanze polari forniscono una risposta dielettrica del tutto simile a quella delle non polari. Ciò è spiegabile tenendo presente che ad alte frequenze l'orientazione dei dipoli non riesce a seguire le variazioni del campo elettrico [34].

Di contro, a pulsazioni più basse cioè attorno ad  $1\text{MHz}$ , come in figura 2.17 (I), i dipoli riescono invece ad allinearsi seguendo dinamicamente le variazioni del campo perfettamente in fase. In questo caso si ha una risposta dielettrica del tutto analoga a quella che si avrebbe se il campo applicato fosse statico.

Nella zona di rilassamento attorno al valore  $\omega^*$  di figura 2.17, i dipoli tendono



**Figura 2.18:** Andamento della perdita dielettrica  $\epsilon'' = \text{Im}(\epsilon)$  nonché parte immaginaria della costante dielettrica  $\epsilon$ .

tuttavia sempre più a non riuscire a seguire le variazioni del campo per cui il numero medio di dipoli che riesce ad allinearsi ad esso soltanto in maniera sfasata via via aumenta.

Dunque la carica di polarizzazione istantanea diminuisce causando un generale abbassamento della costante dielettrica  $\epsilon$ . Tale movimento sfasato provoca delle dissipazioni che possono essere apprezzate misurando la parte immaginaria  $\epsilon''$  della costante dielettrica  $\epsilon$ , in quanto si rileva un ulteriore contributo di dissipazione da aggiungere a quello in fase dovuto alle correnti ioniche.

Si consideri al proposito la curva a campana tracciata in figura 2.18 che fa registrare il proprio massimo proprio in corrispondenza del punto di flesso  $\omega^*$  della funzione graficata in figura 2.17. Ciò rappresenta il momento nel quale il contributo dissipativo ha il sopravvento per poi esaurirsi a processo terminato.

Inoltre l'ampiezza della curva sempre in figura 2.18 corrisponde al *range* di frequenze  $\nu$  entro il quale i dipoli sono in grado di seguire solo in modo sfasato le variazioni del campo elettrico applicato; infatti  $\epsilon''$  risulterebbe pressoché nulla qualora i dipoli seguissero in fase le variazioni del suddetto campo.

Per quanto riguarda la trattazione teorica del fenomeno di dispersione in esame è necessario riferirsi ancora una volta al modello di Debye già esaurientemente esposto proprio nel corso di questo paragrafo 2.1.4.1. Tale modello è infatti a tutt'oggi quello meglio accordabile con i dati di natura sperimentale.

In base dunque allo stesso modello di Debye l'intensità vettoriale di polarizzazione  $P$ , cioè il momento di dipolo per unità di volume allineato con il campo, è per semplicità proiettabile lungo la direzione d'interesse tramite l'espressione scalare:

$$P(t) = P_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad , \quad (2.83)$$

con  $\tau$  tempo di rilassamento dielettrico.

A  $t = 0$  si ha  $P(0) = P_0$ , quindi inizialmente si ha una situazione nella quale i dipoli sono allineati con il campo, mentre eliminando il medesimo campo si perde la polarizzazione, producendo di conseguenza il disallineamento dei dipoli che avviene seguendo la legge esponenziale appena riportata nella formula 2.83.

Sempre in base al modello di Debye presente in questo paragrafo 2.1.4.1, la costante dielettrica  $\epsilon$  è altresì definibile in forma complessa tramite l'espressione:

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad . \quad (2.84)$$

Separando ora la parte reale  $\text{Re}(\epsilon) = \epsilon'$  da quella immaginaria  $\text{Im}(\epsilon) = \epsilon''$  si ottengono rispettivamente le seguenti espressioni:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad ; \quad (2.85)$$

$$\epsilon'' = \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \cdot (-\omega\tau) \quad . \quad (2.86)$$

Esiste inoltre anche una formula empirica compatta ricavata dai fratelli Cole che all'atto pratico si rivela essere maggiormente accurata delle 2.85 e 2.86:

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad , \quad (2.87)$$

con  $0 < \alpha < 1$ . Si noti al proposito come per  $\alpha = 0$  la 2.87 uguagli esattamente la corrispondente formula di Debye 2.84.

Il significato fisico del parametro  $\alpha$  è quello di stimare un'espansione del fenomeno elettrico dissipativo causata dalla distribuzione dei tempi di rilassamento.



**Figura 2.19:** Andamento della parte reale della conducibilità elettrica  $\sigma' = \text{Re}(\sigma)$  in funzione della pulsazione  $\omega$ .

Questo significa che nell'ambito del meccanismo di rilassamento di polarizzazione si deve ipotizzare la presenza di diverse specie elettriche capaci di comportarsi in maniera differente una dall'altra.

Infatti la curva già proposta in figura 2.18 rappresenta in effetti l'involuppo delle singole curve relative a tutte le specie presenti risultando dunque centrata su un tempo di rilassamento medio  $\tau$  responsabile della suddetta deformazione degli orbitali elettronici.

Poiché, come messo precedentemente in luce con le relazioni 2.79 e 2.80, vi è una stretta corrispondenza tra  $\epsilon$  e  $\sigma$ , la perdita dielettrica  $\epsilon''$  può essere vista anche in termini di conducibilità elettrica  $\sigma$  soprattutto nel caso di materiali conduttori.

In assenza di dispersioni, come si è peraltro visto commentando la definizione 2.81, la parte reale della conducibilità  $\sigma' = \sigma_S$  non dipende dalla pulsazione  $\omega$ .

Diversamente, nel caso in cui invece vi siano dispersioni, è possibile tenerne conto semplicemente sommando a  $\sigma_S$  il contributo presente nella sola regione appunto di dispersione puntualmente fornito da  $\epsilon''$ . In questo caso la 2.81 è dunque modificabile nel seguente modo:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_S + \omega \epsilon'' \epsilon_0 \quad . \quad (2.88)$$

L'espressione 2.88 giustifica altresì l'andamento tracciato nel grafico di figura 2.19.

## 2.2 Apparato sperimentale e misurazioni

In codesta sezione 2.2 si descrive nel dettaglio la procedura sperimentale che prevede l'uso della spettroscopia ad impedenza *IS* (*Impedance Spectroscopy*), i cui aspetti teorici sono stati dettagliatamente discussi nella precedente sezione 2.1. Nella fattispecie l'*IS* è impiegata come tecnica per la caratterizzazione elettrica di polveri nanostrutturate a base di ossidi metallici semiconduttori quali  $SnO_2$ ,  $TiO_2$ , nonché le loro due soluzioni solide di tipo *STX* ( $Sn_{1-x}Ti_xO_2$ ) rispettivamente con  $x = 30\%$  (*ST30*) ed  $x = 50\%$  (*ST50*).

La sintesi di tali polveri è completamente effettuata all'interno dell'*LSS* (*Laboratorio Sensori e Semiconduttori*) dell'Università di Ferrara secondo i complessi procedimenti esposti per intero nella sottosezione dedicata 1.3.2, all'interno della quale si sono altresì menzionate le principali caratteristiche morfologico-strutturali di ciascuna delle polveri in oggetto.

In particolare si fa uso dell'*IS* per riuscire a determinare la permittività apparente  $\epsilon'_r$  delle polveri coinvolte. Una volta conosciuto il valore di questa caratterizzante grandezza fisica è possibile procedere alla definizione di un modello teorico che permetta di trovare la permittività elettrica  $\epsilon$  del singolo grano nanometrico nonché quella effettiva  $\epsilon_r$  corrispondente, secondo quanto trattato dettagliatamente nel corso della prossima sezione 2.3.

Come si è visto nella sottosezione 2.1.2, la spettroscopia ad impedenza *IS* permette di misurare appunto l'impedenza  $Z$  nel dominio della frequenza  $\nu$ , specificamente tramite l'applicazione di un voltaggio a frequenza  $\nu$  definita ed apprezzando di volta in volta la variazione di fase  $\phi$  e d'ampiezza  $i_{max}$  della corrente  $I$  in uscita oppure direttamente le parti reale  $Re(Z)$  ed immaginaria  $Im(Z)$  dell'impedenza  $Z$  risultante [35].

Per far ciò all'atto pratico s'impiega un apposito apparecchio chiamato "impedenzometro" dettagliatamente descritto nella sottosezione dedicata 2.2.2. Tale strumento laboratoriale, opportunamente interfacciato con il relativo sistema informatico di acquisizione dati, è in grado di misurare automaticamente l'impedenza  $Z$  entro l'ampio *range*  $(1 \div 5 \cdot 10^6) Hz$  di frequenze  $\nu$ .

Al proposito nella seguente sottosezione 2.2.1 si riporta con precisione la geometria propria del condensatore cilindrico nel quale viene inserita la polvere nanostrutturata da analizzare.



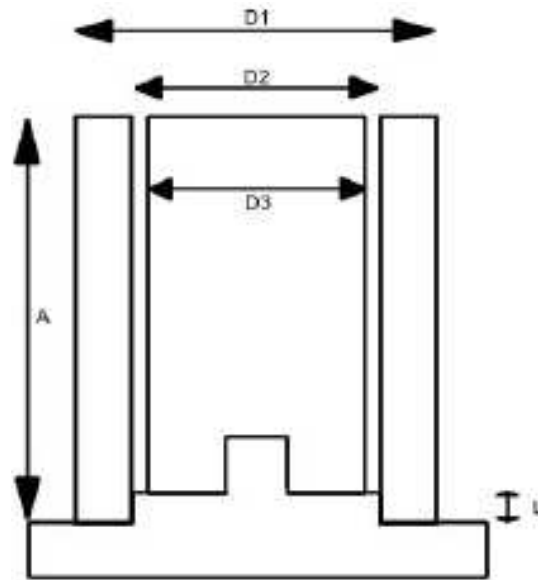


Figura 2.20: Proiezione laterale del cilindro di misura.

Nella fattispecie proprio tramite l'analisi statistica dei dati così ottenuti, effettuata tramite un opportuno *software* di simulazione ad elementi circuitali equivalenti [36], è infine possibile la determinazione delle permittività apparenti  $\epsilon'_r$  dei diversi materiali presi in considerazione.

### 2.2.1 Condensatore cilindrico

Per poter eseguire le misure d'impedenza  $Z$  in corrispondenza di valori di capacità  $C$  sperimentalmente apprezzabili (superiori ad  $1\text{ pF}$ ) si è utilizzato quale cella di misura un condensatore cilindrico di alluminio provvisto di base isolante in vetroceramica *macor* fotografato in figura 2.21, poiché la propria semplice forma geometrica facilita notevolmente la stesura del modello teorico di simulazione [41]. All'interno del condensatore vengono di volta in volta inserite manualmente le polveri nanostrutturate a base di ossidi semiconduttori da studiare.

Sfruttando l'apposito contatto elettrico di cui è provvista ciascuna delle due armature (una esterna ed una interna), peraltro ben visibili sempre in figura 2.21, il condensatore stesso è quindi collegato all'impedenzometro tramite quattro cavi coassiali, due dei quali di *input* adibiti al trasporto del segnale elettrico imposto



**Figura 2.21:** Condensatore cilindrico di misura in alluminio.

alla struttura cilindrica e gli altri due di *output* per la lettura della risposta del condensatore alla tensione inviata. Naturalmente i contatti sono realizzati in modo che ciascuna armatura risulti collegata all'impedenzometro a mezzo di un cavo di *input* ed uno di *output*.

Con essenziale riferimento alla proiezione laterale del cilindro di misura mostrata in figura 2.20, le specifiche tecniche riguardanti le dimensioni del condensatore cilindrico sono le seguenti:

- $A = 30mm$ ;
- $D_1 = 33mm$ ;
- $D_2 = 31mm$ ;
- $D_3 = 29mm$ ;
- $L = 5mm$ ;

In generale la capacità  $C_0$  di un condensatore cilindrico vuoto<sup>ii</sup> è data da:

$$C_0 = \frac{2\pi\epsilon_0 l}{\ln \frac{R_2}{R_1}} \quad , \quad (2.89)$$

con  $l = A$  che è l'altezza del condensatore,  $R_1 = \frac{D_3}{2}$  ed  $R_2 = \frac{D_2}{2}$  che sono rispettivamente il raggio dell'armatura interna e quello interno dell'armatura esterna.

Ora, considerando la 2.89 alla luce dei dati dimensionali riferiti alla figura 2.20 appena riportati nel corso della corrente sottosezione 2.2.1, è possibile calcolare  $C_0$  numericamente per ottenere così la capacità del condensatore cilindrico vuoto:

$$C_0 = \left( 2\pi \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{3 \cdot 10^{-12}}{\ln \frac{1.55}{1.45}} \right) F \approx 2.5 \cdot 10^{-11} F = 25 pF \quad . \quad (2.90)$$

Dunque il condensatore vuoto ha una capacità  $C_0 \approx 25 pF$ . È infine utile determinare altresì il volume interno dell'intercapedine cilindrica del condensatore, quella nella quale viene inserita la polvere nanostrutturata:

$$V = V_{R_2} - V_{R_1} \quad ; \quad (2.91)$$

$$V = \left\{ \left[ \pi (1.55 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 3 \cdot 10^{-2} \right] - \left[ \pi (1.45 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 3 \cdot 10^{-2} \right] \right\} cm^3 \quad ; \quad (2.92)$$

$$V \approx 2.8 cm^3 \quad , \quad (2.93)$$

il quale per essere riempito necessita di circa 3g di detta polvere.

Nell'ambito del modello teorico esposto nella sottosezione 2.3.1 per la stima della permittività elettrica  $\epsilon$  nonché della larghezza della zona di svuotamento  $\Lambda$  del singolo grano nanometrico, le tre dimensioni spaziali  $l$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ , legate al dato  $V$  inerente il volume interno dell'intercapedine cilindrica del condensatore, si rivelano essere di cruciale importanza.

Infatti esse sono essenziali ai fini della stima del numero dei grani che compone la polvere impiegata, possibile anche grazie alla preventiva conoscenza delle dimensioni medie dei grani nanometrici stessi, raggiunta tramite le numerose procedure di caratterizzazione morfologica dettagliatamente elencate nel paragrafo 1.3.1.9.

---

<sup>ii</sup>Solitamente si tende a confondere la capacità  $C_0$  di un condensatore vuoto con quella  $C_{air}$  nel caso questo sia pieno d'aria, in quanto la permittività elettrica relativa dell'aria  $\epsilon_r = 1.00059$  è tranquillamente approssimabile ad 1, che è proprio il valore assegnato alla costante dielettrica relativa del vuoto  $\epsilon_0$ . L'aria è l'unico mezzo fisico che viene assimilato allo spazio vuoto.



Figura 2.22: Impedenzometro *Solatron Instruments-SI1260*.

## 2.2.2 Impedenzometro

Per misurare l'impedenza  $Z$  si utilizza materialmente l'impedenzometro *Solatron Instruments-SI1260* fotografato in figura 2.22, al quale vengono inviati i segnali elettrici.

Tale apparecchio è in grado di eseguire automaticamente scansioni nel dominio della frequenza  $\nu$  del segnale in corrente alternata inviato [35], previo settaggio dell'opportuno modello circuitale di base a cui riferirsi che, nei casi specifici studiati trattati nella prossima sottosezione 2.2.3, consiste in prima approssimazione sostanzialmente in un circuito  $RC$  in parallelo come visto peraltro nel paragrafo 2.1.4.1. Vi è inoltre la possibilità di variare entro l'intervallo  $(0.5 \div 5) V$  l'ampiezza dello stesso segnale  $AC$  inviato.

Riguardo il segnale d'uscita vengono forniti i valori di  $\text{Re}(Z_{eq})$  ed  $\text{Im}(Z_{eq})$  direttamente apprezzati oppure quelli corrispondenti di  $C$  ed  $R$  riferiti al modello circuitale  $RC$  in parallelo selezionato, calcolati rispettivamente tramite le 2.74 e 2.75 alla luce delle relative ipotesi 2.42 e 2.43.

È altresì possibile fissare l'ampiezza dell'intervallo di frequenza  $\nu$  da scansio-

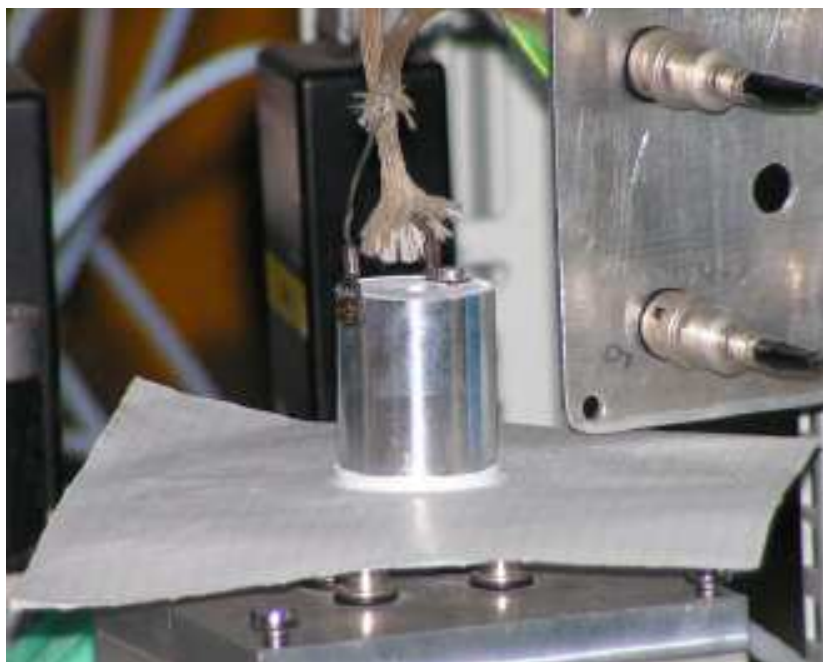


Figura 2.23: Condensatore cilindrico collegato.

nare entro il *range*  $(1 \div 10^7) Hz$ , nonché il numero di valori della stessa  $\nu$  che si desidera misurare puntualmente all'interno dell'intervallo stabilito con incremento digitale lineare o logaritmico.

Dunque, al fine di effettuare le misure riportate all'interno della prossima sottosezione 2.2.3, si devono compiere una serie di *step* per settare lo strumento in funzione di ciò che si desidera ottenere. Dopo aver collegato l'impedenziometro al condensatore cilindrico di misura, come visibile in figura 2.23, tramite i cavi coassiali nel rispetto della configurazione dei contatti elettrici discussa nel corso della precedente sottosezione 2.2.1, si settano nello specifico i parametri di seguito elencati.

- Circuito di riferimento:  $RC$  in parallelo.
- Variabili:  $R = \text{Re}(Z_{eq})$ ,  $X = \text{Im}(Z_{eq})$ .
- Segnale  $AC$  in *input*: generatore di tensione con ampiezza  $1V$ .
- *Range* di frequenza  $\nu$ :  $(1 \div 5 \cdot 10^6) Hz$ .

[DISPLAY] → CIRCUIT → [NEXT] → RC PARALLEL → ENTER  
 [DISPLAY] → RESULT → [NEXT] → COORD [R,X] → ENTER  
 [DISPLAY] → VARIABLE → FREQ → ENTER  
 [DISPLAY] → RESULT →  $Z=V/I$   
 [GENERATOR] → V. AMPLITUDE → IV  
 [SWEEP] → ENABLE → [NEXT] → LOG FREQ → ENTER  
 [SWEEP] → [NEXT] → SWEEP LIMITS → FREQ → FREQ MIN → ENTER →  
 FREQ MAX → ENTER  
 [RECYCLE]

**Figura 2.24:** Step d'impostazione dei settaggi dell'impedenzometro *Solatron Instruments-SI1260*, secondo la visualizzazione che appare di volta in volta sul *display* in dotazione.

- Incremento digitale della frequenza  $\nu$ : logaritmico.
- Numero di misure puntuali: 200.

In particolare, tramite di fatto gli appositi pulsanti di cui è dotato l'impedenzometro *Solatron Instruments-SI1260* ben visibili in figura 2.22, si effettuano le operazioni necessarie per impostare i settaggi appena elencati nella corrente sottosezione 2.2.2, che prevedono gli *step* schematizzati in figura 2.24, secondo la relativa visualizzazione che appare di volta in volta sul *display* di cui è dotato il medesimo impedenzometro, chiaramente notabile sempre in figura 2.22.

Quindi, stabilito il tipo di circuito di riferimento e cioè quello *RC* in parallelo ed il numero di differenti valori di frequenza  $\nu$  che si desidera misurare puntualmente progressivamente all'interno dell'intervallo stabilito con incremento digitale scelto logaritmico, si controlla che lo strumento sia correttamente collegato tramite porta seriale al *PC (Personal Computer)* impiegato per l'acquisizione dei dati nell'ambito dell'intero apparato sperimentale di misura fotografato in figura 2.25.



**Figura 2.25:** Apparato sperimentale per la spettroscopia ad impedenza.

Per far ciò sul *PC* in questione è installato l'opportuno *software Ckubed Basic Terminal Program* in grado di gestire appunto l'interfaccia seriale allo scopo di rendere possibile l'acquisizione dei dati forniti come *output* dall'impedenzometro.

Nella fattispecie risulta importante verificare la buona riuscita del collegamento per il passaggio dei dati tra *PC* e strumento di misura, semplicemente verificando l'effettiva comparsa sul *monitor* del *PC*, contestualmente alla finestra di testo aperta da *Ckubed Basic Terminal Program*, di un qualsivoglia carattere digitato da tastiera.

A questo punto si apre infine il *file* nel quale si desidera immagazzinare i dati sperimentali e si dà il via alla misura con l'impedenzometro. Al termine della scansione nel dominio della frequenza  $\nu$ , *Ckubed Basic Terminal Program* chiude e salva automaticamente il *file* dei dati formattandolo in modo tale da renderlo compatibile con la maggior parte dei *software* di analisi dei dati attualmente in

circolazione [41].

### 2.2.3 Misure tramite spettroscopia ad impedenza

Tutte le misure di spettroscopia ad impedenza *IS* [35] presentate ad una ad una nei prossimi paragrafi 2.2.3.1, 2.2.3.2, 2.2.3.3, 2.2.3.4, sono state effettuate a temperatura ambiente ( $T \approx 25^\circ\text{C}$ ) [41].

Infatti lo studio condotto proprio tramite *IS*, proposto nell'ambito di questo lavoro di tesi, non prevede l'esecuzione di misurazioni a temperature elevate paragonabili a quelle comprese nel *range*  $(300 \div 650)^\circ\text{C}$ , alle quali tipicamente operano i sensori di gas a *film* spesso basato sulle polveri nanostrutturate analizzate, a causa della deformazione termica che la struttura cilindrica in alluminio della cella di misura subisce inevitabilmente in corrispondenza di temperature appunto così elevate.

In particolare si è notato come siffatta deformazione provochi inaccettabili ripercussioni sull'affidabilità delle misure in quanto determini la variazione non controllabile dello spessore, pari ad appena  $1\text{mm}$ , dell'intercapedine che divide le armature del condensatore.

Le misure in questione sono state eseguite su polveri sintetizzate a mezzo della metodologia *sol-gel*, spiegata nel paragrafo dedicato 1.3.1.4, all'interno dell'*LSS* (*Laboratorio Sensori e Semiconduttori*) dell'Università di Ferrara secondo i complessi procedimenti esposti per intero nella sottosezione dedicata 1.3.2, all'interno della quale si sono altresì menzionate le principali caratteristiche morfologico-strutturali di ciascuna delle polveri in oggetto.

Nella fattispecie si sono analizzate le polveri nanostrutturate [41] singolarmente a base di:

- $\text{TiO}_2$ ;
- $\text{SnO}_2$ ;
- *ST30* ( $\text{Sn}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_2$ );
- *ST50* ( $\text{Sn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ ).

Per ogni tipo differente di polvere nanostrutturata impiegata sono state ripetute più prove distribuite nel tempo per assicurarsi del grado di ripetibilità delle



misure stesse, sempre operando tramite *IS*, relativamente a 200 valori puntuali di frequenza  $\nu$  iscritti all'interno del *range*  $(1 \div 5 \cdot 10^6) \text{ Hz}$ , realizzati in progressione con incremento digitale di tipo logaritmico [35], come peraltro già accennato nel corso della precedente sottosezione 2.2.2.

Inoltre, ogniqualevolta si è dovuto variare il tipo di polvere collocata quale dielettrico all'interno delle armature del condensatore cilindrico in alluminio, si è effettuata una nuova misura della capacità  $C_0$  del condensatore cilindrico vuoto.

Tale misurazione ripetuta della capacità  $C_0$  si rende necessaria poiché, in corrispondenza di ogni sostituzione della polvere nanostrutturata, il condensatore è stato sottoposto ad un accurato processo di pulizia tramite sabbiatura e bagno ad ultrasuoni al fine di evitare che possibili residui ed impurità potessero alterare le successive misure.

In questo senso, la ripetizione della misura di  $C_0$  a condensatore vuoto ha quindi permesso di verificare costantemente che la geometria del condensatore stesso non venisse in alcun modo alterata dalle procedure di pulitura.

Dunque, in accordo con ciò cui si è fatto cenno nel corso dell'intera sottosezione 2.1.4, l'analisi dei dati che si ottengono tramite *IS* permette di eseguire studi riguardo il comportamento delle principali proprietà elettriche dei materiali coinvolti.

In aggiunta si ha l'interessante possibilità di procedere alla messa a punto di un adeguato modello circuitale teorico che simuli il comportamento del sistema dielettrico studiato, grazie all'utilizzo di specifici *software* adibiti al *fit* dei dati sperimentali attraverso procedure di modellazione dei singoli elementi circuitali equivalenti [36].

Fra di essi, per le analisi dei dati relative alle misurazioni effettuate riportate nei prossimi paragrafi 2.2.3.1, 2.2.3.2, 2.2.3.3, 2.2.3.4, si è scelto nello specifico il *software Zview*.

Infatti *Zview* consente di simulare e prevedere con un discreto livello d'affidabilità il comportamento elettrico della polvere nanostrutturata in esame, così da rendere possibile la determinazione finale della permittività apparente  $\epsilon_r^{\text{iii}}$  proprio

---

<sup>iii</sup>Nell'ambito di codesto lavoro di tesi si denomina "permittività apparente  $\epsilon_r^{\text{iii}}$ " di fatto la permittività (relativa)  $\epsilon_r$  riferita in particolare alla polvere nanostrutturata inserita quale dielettrico all'interno delle armature del condensatore cilindrico di misura. Nella fattispecie con la denominazione "permittività apparente  $\epsilon_r^{\text{iii}}$ " si vuol proprio far preciso riferimento a come il corrispon-

della polvere inserita quale dielettrico all'interno della cella di misura.

Infine nei prossimi paragrafi 2.2.3.1, 2.2.3.2, 2.2.3.3, 2.2.3.4, per ogni singola misurazione effettuata si riportano:

- capacità  $C_0$  del condensatore cilindrico vuoto;
- valori di riferimento inseriti per l'esecuzione del *fit* da parte di *Zview* riguardo le grandezze fisiche che caratterizzano i vari elementi circuitali equivalenti coinvolti [36];
- grafici della relazione funzionale che intercorre fra parte reale  $Z' = \text{Re}(Z_{eq})$  ed immaginaria  $Z'' = \text{Im}(Z_{eq})$  dell'impedenza  $Z_{eq}$ ;
- valori ottenuti tramite l'esecuzione del *fit* da parte di *Zview* riguardo le grandezze fisiche che caratterizzano i vari elementi circuitali equivalenti coinvolti corredati di relativo errore statistico percentuale;
- valore del caratteristico parametro  $\chi^{2iv}$  che stima il grado di confidenza del *fit* eseguito da parte di *Zview*;
- permittività apparente  $\epsilon'_r$  della polvere nanostrutturata coinvolta.

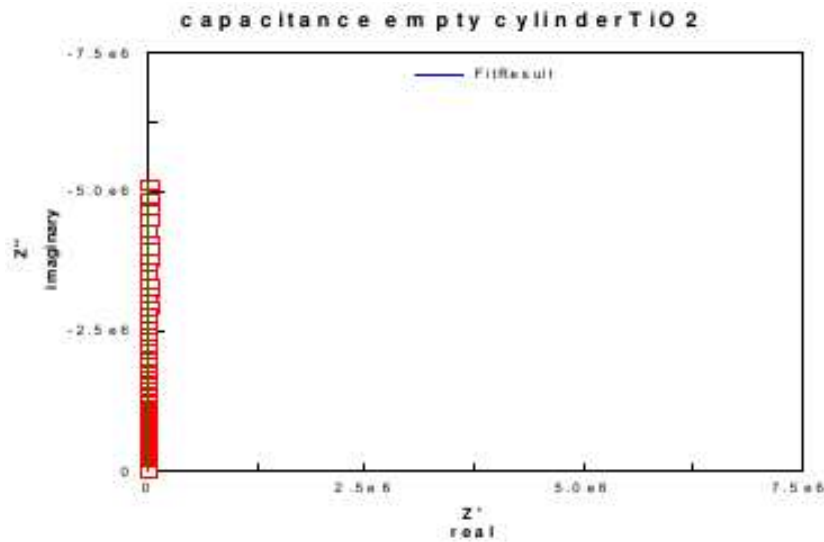
Relativamente ad ognuno dei quattro differenti tipi di polvere analizzati già elencati nel corso della corrente sottosezione 2.2.3, in questa sede appare più che sufficiente riportare nel dettaglio soltanto due fra le numerose misure ripetute distribuite nel tempo, visto l'ottimo grado di ripetibilità che risulta contraddistinguere le misure stesse.

È inoltre estremamente importante riportare di volta in volta i valori di riferimento inseriti per la corretta esecuzione del *fit* da parte del *software Zview*, poiché tale programma fornisce risultati che in certi casi possono dipendere anche fortemente proprio dai medesimi valori di riferimento a causa dei numerosi minimi relativi tipicamente propri della forma funzionale di simulazione.

---

te valore ricavato tenga in considerazione la polvere nanometrica anche relativamente alla propria complessiva forma strutturale macroscopica, piuttosto che esclusivamente al singolo grano che la compone. Al proposito, le principali proprietà elettriche del grano nanometrico, quali permittività  $\epsilon$  e larghezza della zona di svuotamento  $\Lambda$ , sono invece specificamente studiate nell'apposita prossima sezione 2.3.

<sup>iv</sup>Riguardo il cosiddetto “*test del  $\chi^2$* ” in questa sede basti ricordare come minore sia  $\chi^2$  migliore sia il grado di affidabilità del *fit*, con il *fit* ideale contraddistinto da  $\chi^2 = 0$ .



**Figura 2.26:** Parte reale  $\text{Re}(Z_{eq}) = Z'$  in funzione di quella immaginaria  $\text{Im}(Z_{eq}) = Z''$  dell'impedenza  $Z_{eq}$  propria del condensatore di misura vuoto.

### 2.2.3.1 Nanopolvere di $TiO_2$

In questo caso i dati relativi alla misurazione tramite *IS* delle parti reale  $\text{Re}(Z_{eq}) = Z'$  ed immaginaria  $\text{Im}(Z_{eq}) = Z''$  dell'impedenza  $Z_{eq}$  propria del condensatore di misura vuoto, graficati in figura 2.26, a mezzo dell'analisi condotta tramite il *software Zview* hanno prodotto i seguenti risultati [41]:

$$C_0 = 3.08 \cdot 10^{-11} F \quad ; \quad (2.94)$$

$$\chi^2 = 6.54 \cdot 10^{-5} \quad . \quad (2.95)$$

In particolare, confrontando il risultato della formula 2.90 con quanto ora riportato nella 2.94, si nota immediatamente come vi sia ottimo accordo proprio fra il valore stimato della capacità  $C_0$  del condensatore cilindrico vuoto e quello corrispondente appena misurato, riportato appunto nella 2.94, privo del relativo errore statistico percentuale, in quanto informazione giudicata del tutto superflua ai fini del confronto di natura puramente qualitativa in atto.

Inoltre, come visibile nella 2.95,  $\chi^2$  è risultato essere pressoché nullo, garantendo in pratica la bontà del *fit* i cui risultati, graficati sempre in figura 2.26, indicano sostanzialmente come la cella di misura possieda di fatto una pura effettiva capacità  $C_0$ .

Detto ciò, è ora possibile procedere all'esposizione di quanto ricavato relativamente alle due misurazioni tramite *IS* effettuate su polvere a base di  $TiO_2$  riportate in questa sede [41].

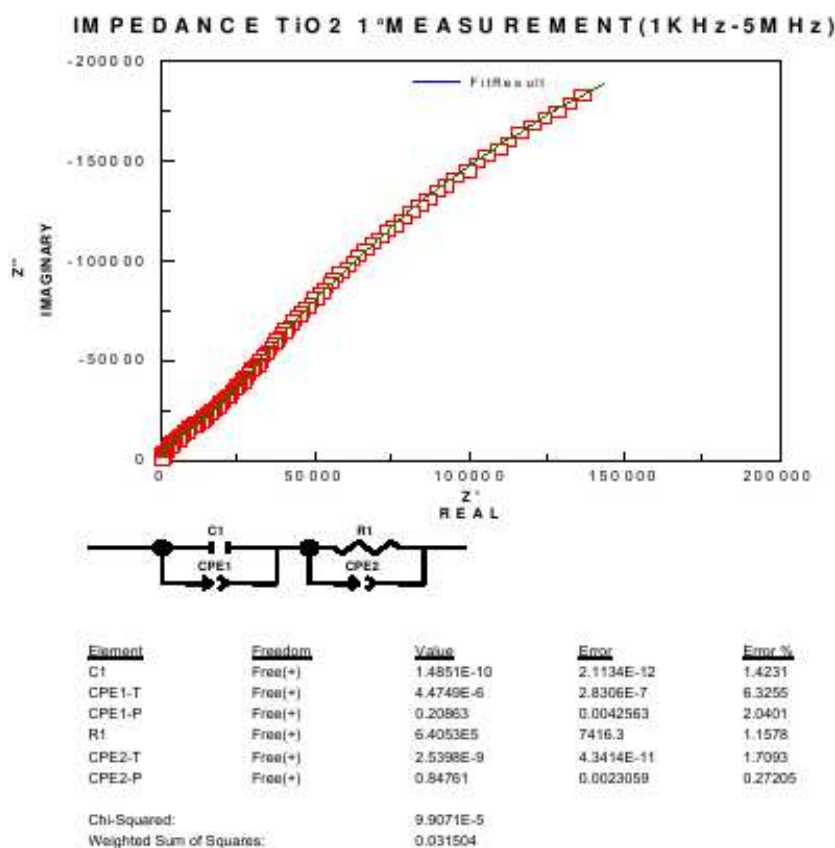
I risultati delle due distinte misurazioni in questione, ciascuna delle quali inerente la parte reale  $\text{Re}(Z_{eq}) = Z'$  e quella immaginaria  $\text{Im}(Z_{eq}) = Z''$  dell'impedenza  $Z_{eq}$  propria del condensatore di misura, riempito appunto con polvere a base di  $TiO_2$  quale dielettrico, sono ricavati in entrambi i casi inserendo i seguenti valori di riferimento per la corretta esecuzione del *fit* da parte del *software Zview*:

- $C_1 = 1.50 \cdot 10^{-10} F$ ;
- $Q_1 = 4.50 \cdot 10^{-6} F$ ;
- $n_1 = 2 \cdot 10^{-1}$ ;
- $R_1 = 6 \cdot 10^4 \Omega$ ;
- $Q_2 = 2.50 \cdot 10^{-9} F$ ;
- $n_2 = 8 \cdot 10^{-1}$ .

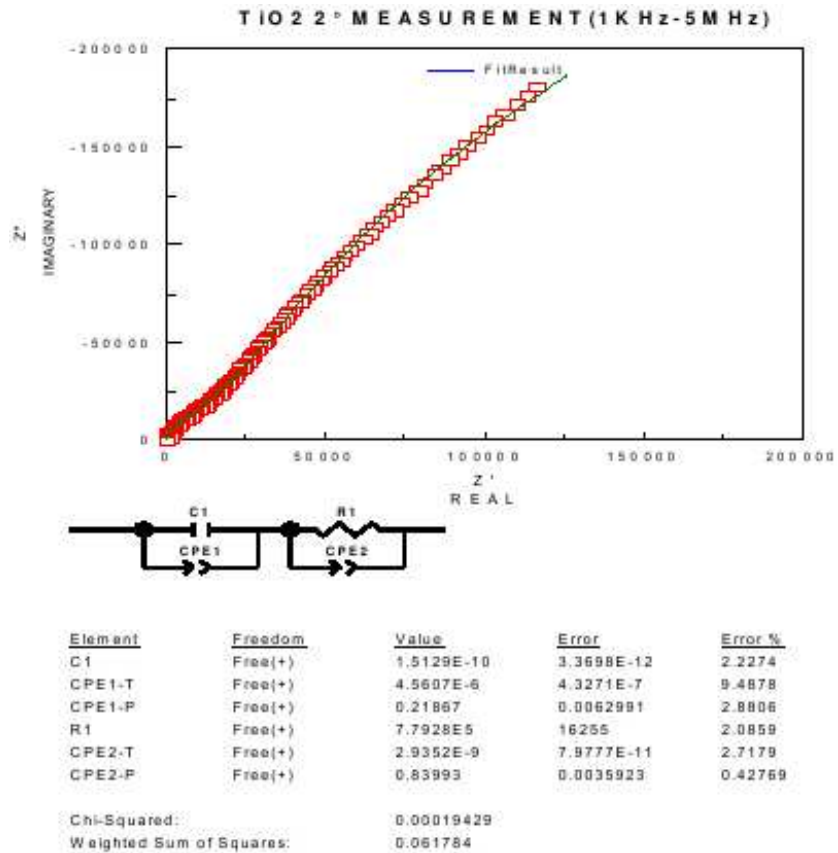
In particolare, riguardo i valori di riferimento appena elencati (necessari ai fini della corretta esecuzione del *fit* ad opera di *Zview*) relativi alle grandezze fisiche caratterizzanti i vari elementi circuitali equivalenti [36] discussi nella sottosezione 2.1.3 coinvolti di volta in volta, si tenga presente come:

- la capacità  $C$  corrisponda proprio a quella dell'elemento condensatore descritto nel paragrafo dedicato 2.1.3.2;
- la resistenza  $R$  corrisponda proprio a quella dell'elemento resistore descritto nel paragrafo dedicato 2.1.3.1;
- la capacità  $Q = CPE \cdot T$  (da associare al relativo parametro numerico  $n = CPE \cdot P$ ) corrisponda a quella dell'elemento a fase costante  $CPE$  (*Constant Phase Element*) descritto nel paragrafo dedicato 2.1.3.5.

Nelle figure 2.27 e 2.28 sono rispettivamente graficati i risultati delle due distinte misurazioni effettuate, ciascuna delle quali inerente la parte reale  $\text{Re}(Z_{eq}) =$



**Figura 2.27:** Risultati della procedura di *fit* eseguita da *Zview* applicata ai dati della prima misurazione relativa al condensatore di misura riempito con polvere a base di  $TiO_2$ . In particolare si notano: il grafico della parte reale  $Re(Z_{eq}) = Z'$  in funzione di quella immaginaria  $Im(Z_{eq}) = Z''$  dell'impedenza  $Z_{eq}$ ; il circuito equivalente (CQ)(RQ) coinvolto; i valori numerici (che si sottointendono espressi ovviamente nella corretta unità di misura *standard* di base) ottenuti riguardo le grandezze fisiche che caratterizzano gli elementi circuitali equivalenti interessati, corredati di relativo errore statistico percentuale; il valore del caratteristico parametro  $\chi^2$  di affidabilità del *fit*.



**Figura 2.28:** Risultati della procedura di *fit* eseguita da *Zview* applicata ai dati della seconda misurazione relativa al condensatore di misura riempito con polvere a base di  $TiO_2$ . In particolare si notano: il grafico della parte reale  $Re(Z_{eq}) = Z'$  in funzione di quella immaginaria  $Im(Z_{eq}) = Z''$  dell'impedenza  $Z_{eq}$ ; il circuito equivalente  $(CQ)(RQ)$  coinvolto; i valori numerici (che si sottointendono espressi ovviamente nella corretta unità di misura *standard* di base) ottenuti riguardo le grandezze fisiche che caratterizzano gli elementi circuitali equivalenti interessati, corredati di relativo errore statistico percentuale; il valore del caratteristico parametro  $\chi^2$  di affidabilità del *fit*.

$Z'$  e quella immaginaria  $\text{Im}(Z_{eq}) = Z''$  dell'impedenza  $Z_{eq}$  propria del condensatore di misura riempito appunto con polvere a base di  $TiO_2$  [37, 38].

Inoltre, sempre nelle figure 2.27 e 2.28, sono altresì rispettivamente riportati i valori numerici (che si sottointendono espressi ovviamente nella corretta unità di misura *standard* di base) ottenuti durante l'esecuzione del *fit* da parte di *Zview* riguardo le grandezze fisiche che caratterizzano i vari elementi circuitali equivalenti interessati, corredati di relativo errore statistico percentuale e del caratteristico parametro  $\chi^2$  di affidabilità del *fit* in oggetto, nonché schematizzati i circuiti equivalenti coinvolti.

Nello specifico in entrambi i casi trattasi del circuito equivalente  $(CQ)(RQ)$ , realizzato cioè tramite una serie di due paralleli rispettivamente fra le tipologie di elementi equivalenti  $C$  e  $Q = CPE$  per quel che riguarda il primo,  $R$  e  $Q = CPE$  il secondo [36].

Riferendosi sempre ai risultati presentati nelle figure 2.27 e 2.28, si possono specificamente trarre i commenti di seguito elencati.

- $C_1$  rappresenta la capacità di contatto tra le armature in alluminio del condensatore cilindrico di misura e la polvere a base di  $TiO_2$ , per cui essa non interessa ai fini del calcolo della permittività apparente  $\epsilon'_r$  dell'ossido metallico in esame.
- $CPE_1-T$  e  $CPE_1-P$  si riferiscono, come già detto nel corso di questo paragrafo 2.2.3.1, all'elemento circuitale equivalente  $CPE$  (*Constant Phase Element*). Poiché in entrambi i casi analizzati il parametro  $CPE_1-P = n_1$  vale circa 0.2, in linea con quanto riportato riguardo il significato dei valori assunti dallo stesso  $n_1$  entro il proprio *range* di variabilità  $0 \div 1$  all'interno del paragrafo 2.1.3.5, l'elemento  $CPE$  è sostanzialmente considerabile alla stregua di una resistenza. In particolare tale resistenza è una resistenza parassita di contatto.
- $R_1$  è il valore estremamente elevato di resistenza complessivamente attribuibile al condensatore cilindrico riempito di dielettrico.
- $CPE_2-T$  e  $CPE_2-P$  si riferiscono al secondo elemento circuitale  $CPE$  (*Constant Phase Element*) inserito nel circuito equivalente impiegato. Poiché

il parametro  $CPE_{2-P} = n_2$  dimostra in entrambi i casi un valore superiore a 0.8, l'elemento  $CPE$  in questione è sostanzialmente considerabile alla stregua di una capacità che risulta essere di fatto proprio complessivamente riferita al materiale posto quale dielettrico tra le armature del condensatore cilindrico. Trattasi cioè della desiderata capacità  $C = CPE_{2-T}$  del condensatore riempito con polvere nanostrutturata a base di  $TiO_2$  quale dielettrico. Questo è dunque proprio il dato  $C$  che si utilizza direttamente nel calcolo della permittività apparente  $\epsilon'_r$  della polvere sotto esame.

Quindi è lecito assumere che  $CPE_{2-T} = C \cong 2.75 \cdot 10^{-9}F$  (secondo la media delle capacità  $CPE_{2-T} = C$  misurate contestualmente alle due distinte prove eseguite tramite  $IS$  relativamente alla polvere a base di  $TiO_2$ , presentate sempre nelle figure 2.27 e 2.28) sia la capacità del dielettrico nel suo complesso, da distinguersi con quella invece esclusivamente ascrivibile ad ognuno dei singoli grani nanometrici che formano tale materiale, discussa all'interno dell'intera prossima sezione 2.3.

Nella fattispecie, sapendo che  $C \cong 2.75 \cdot 10^{-9}F$ , ed arrotondando il valore  $C_0$  del condensatore cilindrico vuoto fornito dalla 2.94, è possibile ricavare facilmente la permittività apparente  $\epsilon'_r$  della polvere nanostrutturata a base di  $TiO_2$  in oggetto:

$$C_0 = 2\pi\epsilon_0 \frac{l}{\ln \frac{R_2}{R_1}} \cong 3 \cdot 10^{-11}F \quad ; \quad (2.96)$$

$$C = 2\pi\epsilon'_r\epsilon_0 \frac{l}{\ln \frac{R_2}{R_1}} \cong 2.75 \cdot 10^{-9}F \quad ; \quad (2.97)$$

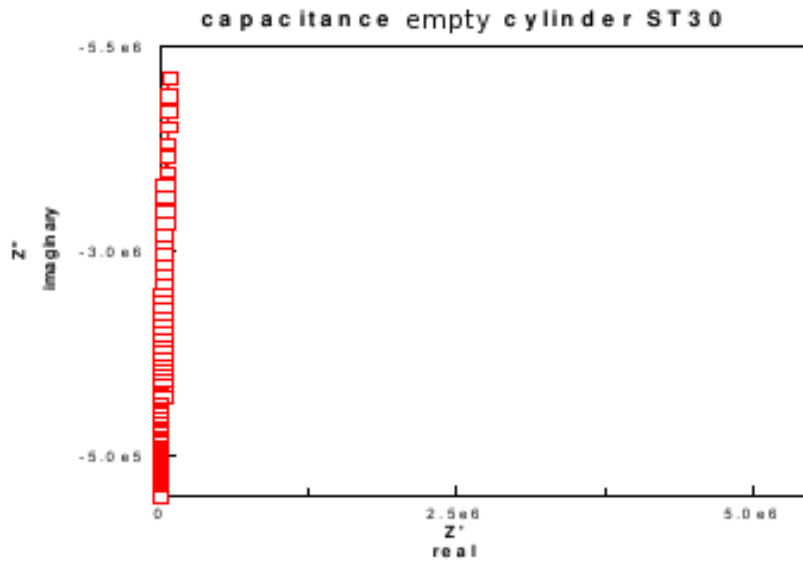
$$\epsilon'_r = \frac{C}{C_0} \cong 0.91 \cdot 10^2 = 91 \quad . \quad (2.98)$$

Infine il valore di permittività apparente  $\epsilon'_r$  trovato nella 2.98 ben si accorda con quello genericamente recuperabile dalla letteratura scientifica settoriale [37, 38], tenendo soprattutto in considerazione il valore estremamente contenuto pari a 3.7% che presenta l'errore relativo medio associabile a  $\epsilon'_r$  stesso, facilmente ricavabile a partire dai dati forniti ancora una volta nelle figure 2.27 e 2.28.

### 2.2.3.2 Nanopolvere di ST30

In questo caso i dati relativi alla misurazione tramite  $IS$  delle parti reale  $\text{Re}(Z_{eq}) = Z'$  ed immaginaria  $\text{Im}(Z_{eq}) = Z''$  dell'impedenza  $Z_{eq}$  propria del condensatore





**Figura 2.29:** Parte reale  $\text{Re}(Z_{eq}) = Z'$  in funzione di quella immaginaria  $\text{Im}(Z_{eq}) = Z''$  dell'impedenza  $Z_{eq}$  propria del condensatore di misura vuoto.

di misura vuoto graficati in figura 2.29, a mezzo dell'analisi condotta tramite il *software Zview*, hanno prodotto i seguenti risultati [41]:

$$C_0 = 3.07 \cdot 10^{-11} F \quad ; \quad (2.99)$$

$$\chi^2 = 8.31 \cdot 10^{-4} \quad . \quad (2.100)$$

In particolare anche in questo caso, confrontando il risultato della formula 2.90 con quanto ora riportato nella 2.99, si nota immediatamente come vi sia ottimo accordo proprio fra il valore stimato della capacità  $C_0$  del condensatore cilindrico vuoto e quello corrispondente appena misurato, riportato appunto nella 2.99 privo del relativo errore statistico percentuale, in quanto informazione giudicata del tutto superflua ai fini del confronto di natura puramente qualitativa in atto. In aggiunta lo stesso dato fornito dalla 2.99 è anche in perfetto accordo con quello proposto nella 2.94, apprezzato contestualmente alle prove in presenza di polvere a base di  $TiO_2$  di cui al precedente paragrafo 2.2.3.1.

Inoltre, come visibile nella 2.100,  $\chi^2$  è risultato essere pressoché nullo, garantendo in pratica la bontà del *fit* i cui risultati, graficati sempre in figura 2.29, indicano sostanzialmente come la cella di misura possieda di fatto una pura effettiva capacità  $C_0$ .

Detto ciò, è ora possibile procedere all'esposizione di quanto ricavato relativamente alle due misurazioni tramite *IS* effettuate su polvere a base di *ST30* riportate in questa sede [41].

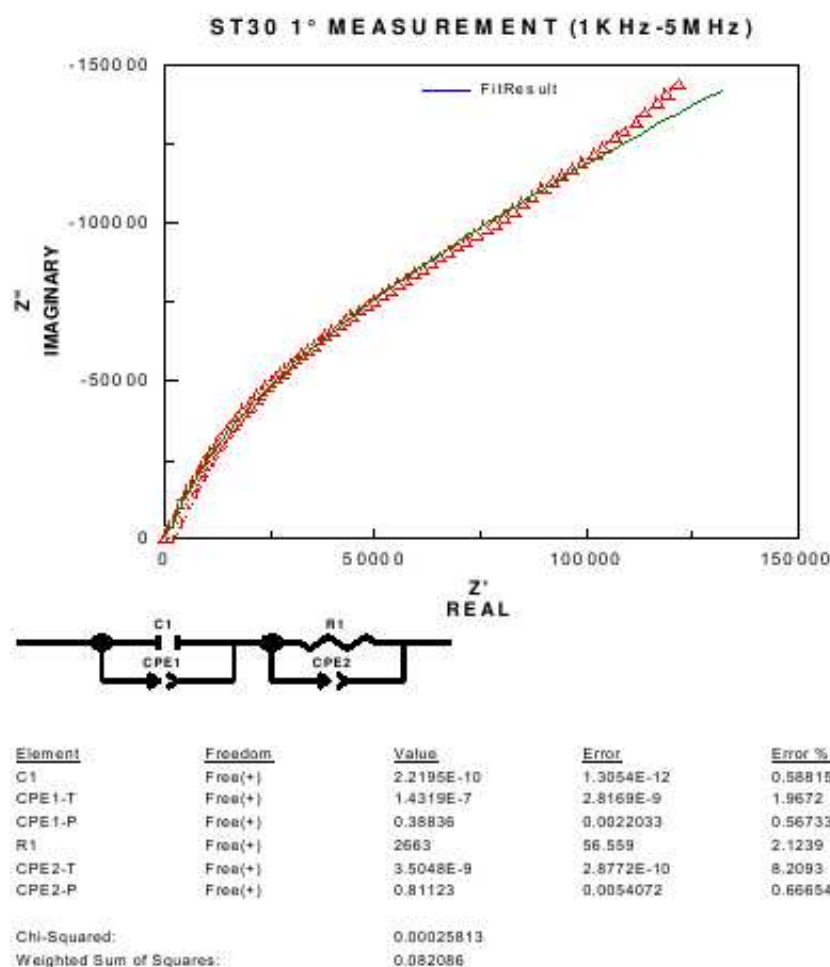
I risultati delle due distinte misurazioni in questione, ciascuna delle quali inerente la parte reale  $\text{Re}(Z_{eq}) = Z'$  e quella immaginaria  $\text{Im}(Z_{eq}) = Z''$  dell'impedenza  $Z_{eq}$  propria del condensatore di misura, riempito appunto con polvere a base di *ST30* quale dielettrico, sono ricavati in entrambi i casi inserendo i seguenti valori di riferimento per la corretta esecuzione del *fit* da parte del *software Zview*:

- $C_1 = 1.80 \cdot 10^{-10} F$ ;
- $Q_1 = 5 \cdot 10^{-8} F$ ;
- $n_1 = 4 \cdot 10^{-1}$ ;
- $R_1 = 2 \cdot 10^3 \Omega$ ;
- $Q_2 = 2.50 \cdot 10^{-9} F$ ;
- $n_2 = 8 \cdot 10^{-1}$ .

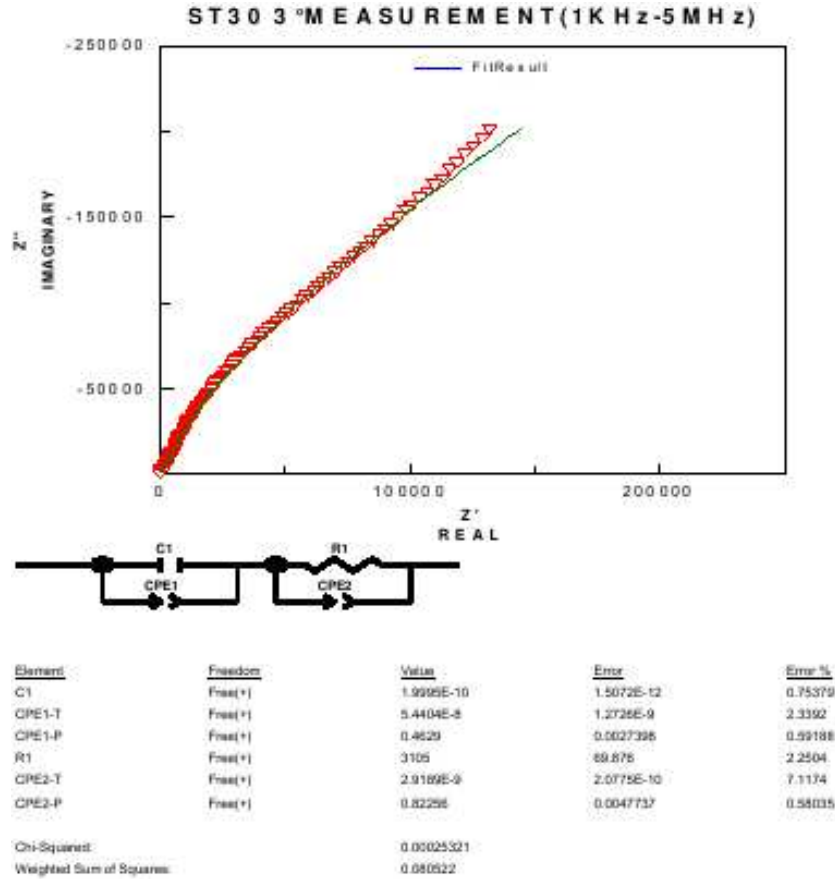
In particolare, riguardo i valori di riferimento appena elencati (necessari ai fini della corretta esecuzione del *fit* ad opera di *Zview*) relativi alle grandezze fisiche caratterizzanti i vari elementi circuitali equivalenti [36] discussi nella sottosezione 2.1.3 coinvolti di volta in volta, si tenga presente anche in questo caso come:

- la capacità  $C$  corrisponda proprio a quella dell'elemento condensatore descritto nel paragrafo dedicato 2.1.3.2;
- la resistenza  $R$  corrisponda proprio a quella dell'elemento resistore descritto nel paragrafo dedicato 2.1.3.1;
- la capacità  $Q = CPE \cdot T$  (da associare al relativo parametro numerico  $n = CPE \cdot P$ ) corrisponda a quella dell'elemento a fase costante  $CPE$  (*Constant Phase Element*) descritto nel paragrafo dedicato 2.1.3.5.

Nelle figure 2.30 e 2.31 sono rispettivamente graficati i risultati delle due distinte misurazioni effettuate, ciascuna delle quali inerente la parte reale  $\text{Re}(Z_{eq}) =$



**Figura 2.30:** Risultati della procedura di *fit* eseguita da *Zview* applicata ai dati della prima misurazione relativa al condensatore di misura riempito con polvere a base di *ST30*. In particolare si notano: il grafico della parte reale  $\text{Re}(Z_{eq}) = Z'$  in funzione di quella immaginaria  $\text{Im}(Z_{eq}) = Z''$  dell'impedenza  $Z_{eq}$ ; il circuito equivalente  $(CQ)(RQ)$  coinvolto; i valori numerici (che si sottointendono espressi ovviamente nella corretta unità di misura *standard* di base) ottenuti riguardo le grandezze fisiche che caratterizzano gli elementi circuitali equivalenti interessati, corredati di relativo errore statistico percentuale; il valore del caratteristico parametro  $\chi^2$  di affidabilità del *fit*.



**Figura 2.31:** Risultati della procedura di *fit* eseguita da *Zview* applicata ai dati della seconda misurazione relativa al condensatore di misura riempito con polvere a base di *ST30*. In particolare si notano: il grafico della parte reale  $\text{Re}(Z_{eq}) = Z'$  in funzione di quella immaginaria  $\text{Im}(Z_{eq}) = Z''$  dell'impedenza  $Z_{eq}$ ; il circuito equivalente  $(CQ)(RQ)$  coinvolto; i valori numerici (che si sottintendono espressi ovviamente nella corretta unità di misura *standard* di base) ottenuti riguardo le grandezze fisiche che caratterizzano gli elementi circuitali equivalenti interessati, corredati di relativo errore statistico percentuale; il valore del caratteristico parametro  $\chi^2$  di affidabilità del *fit*.

$Z'$  e quella immaginaria  $\text{Im}(Z_{eq}) = Z''$  dell'impedenza  $Z_{eq}$  propria del condensatore di misura riempito appunto con polvere a base di *ST30* [37, 38].

Inoltre, sempre nelle figure 2.30 e 2.31, al solito sono altresì rispettivamente riportati i valori numerici (che si sottointendono espressi ovviamente nella corretta unità di misura *standard* di base) ottenuti durante l'esecuzione del *fit* da parte di *Zview* riguardo le grandezze fisiche che caratterizzano i vari elementi circuitali equivalenti interessati, corredati di relativo errore statistico percentuale e del caratteristico parametro  $\chi^2$  di affidabilità del *fit* in oggetto, nonché schematizzati i circuiti equivalenti coinvolti.

Nello specifico in entrambi i casi trattasi anche questa volta del circuito equivalente  $(CQ)(RQ)$ , realizzato cioè tramite una serie di due paralleli rispettivamente fra le tipologie di elementi equivalenti  $C$  e  $Q = CPE$  per quel che riguarda il primo,  $R$  e  $Q = CPE$  il secondo [36].

Riferendosi sempre ai risultati presentati nelle figure 2.30 e 2.31, in stretta analogia con quanto detto nel precedente paragrafo 2.2.3.1 riguardo le prove con  $TiO_2$  come dielettrico, si possono specificamente trarre i commenti elencati di seguito.

- $C_1$  rappresenta sempre la capacità di contatto tra le armature in alluminio del condensatore cilindrico di misura e la polvere a base di *ST30*, per cui essa non interessa ai fini del calcolo della permittività apparente  $\epsilon'_r$  dell'ossido metallico in esame.
- $CPE_{1-T}$  e  $CPE_{1-P}$  si riferiscono, come già detto nel corso di questo paragrafo 2.2.3.2, all'elemento circuitale equivalente  $CPE$  (*Constant Phase Element*). Poiché in entrambi i casi analizzati il parametro  $CPE_{1-P} = n_1$  vale approssimativamente 0.4, in linea con quanto riportato riguardo il significato dei valori assunti dallo stesso  $n_1$  entro il proprio *range* di variabilità  $0 \div 1$  all'interno del paragrafo 2.1.3.5, l'elemento  $CPE$  è di nuovo sostanzialmente considerabile alla stregua di una resistenza. In particolare tale resistenza è una resistenza parassita di contatto.
- $R_1$  è sempre il valore estremamente elevato di resistenza complessivamente attribuibile al condensatore cilindrico riempito di dielettrico. In particolare tale valore di resistenza  $R_1$  risulta essere così elevato poiché tiene con-

to, oltre che del singolo grano nanometrico che compone la polvere nanostrutturata, soprattutto della barriera superficiale di potenziale  $V_S$  descritta nel paragrafo 1.1.2.4 esistente in concomitanza dei contatti intergranulari, che abbassa di fatto la conducibilità elettrica del materiale semiconduttore, peraltro secondo quanto spiegato nel paragrafo 1.1.2.6.

- $CPE_2-T$  e  $CPE_2-P$  si riferiscono al secondo elemento circuitale  $CPE$  (*Constant Phase Element*) inserito nel circuito equivalente impiegato. Poiché il parametro  $CPE_2-P = n_2$  anche in codesta situazione dimostra in entrambi i casi un valore superiore a 0.8, l'elemento  $CPE$  in questione è sostanzialmente considerabile alla stregua di una capacità che risulta essere di fatto proprio complessivamente riferita al materiale posto quale dielettrico tra le armature del condensatore cilindrico. Trattasi cioè della desiderata capacità  $C = CPE_2-T$  del condensatore riempito con polvere nanostrutturata a base di ST30 quale dielettrico. Questo è dunque proprio il dato  $C$  che si utilizza direttamente nel calcolo della permittività apparente  $\epsilon'_r$  della polvere sotto esame.

Quindi rimane anche in questo caso lecito assumere che l'attuale  $CPE_2-T = C \cong 3.1 \cdot 10^{-9}F$  (secondo la media delle capacità  $CPE_2-T = C$  misurate contestualmente alle due distinte prove eseguite tramite  $IS$  relativamente alla polvere a base di ST30, presentate sempre nelle figure 2.30 e 2.31) sia la capacità del dielettrico nel suo complesso, da distinguersi con quella invece esclusivamente ascrivibile ad ognuno dei singoli grani nanometrici che formano tale materiale, discussa all'interno dell'intera prossima sezione 2.3.

Tuttavia in questo caso si noti come riguardo entrambe le due distinte prove eseguite, presentate sempre nelle figure 2.30 e 2.31, l'errore relativo percentuale associato proprio al desiderato dato  $CPE_2-T = C$  sia piuttosto elevato, anche se il valore estremamente basso di  $\chi^2$  garantisce indiscutibilmente la buona attendibilità delle misurazioni effettuate.

Nella fattispecie, sapendo dunque che  $C \cong 3.1 \cdot 10^{-9}F$  e sempre arrotondando secondo la 2.96 a  $C_0 = 3 \cdot 10^{-11}F$  il valore del condensatore cilindrico vuoto già fornito dalla 2.94, è possibile ricavare facilmente la permittività apparente  $\epsilon'_r$  della

polvere nanostrutturata a base di *ST30* in oggetto:

$$C = 2\pi\epsilon_r'\epsilon_0 \frac{l}{\ln \frac{R_2}{R_1}} \cong 3.1 \cdot 10^{-9} F \quad ; \quad (2.101)$$

$$\epsilon_r' = \frac{C}{C_0} \cong 1.03 \cdot 10^2 = 103 \quad . \quad (2.102)$$

Infine, a differenza di quanto detto nel precedente paragrafo 2.2.3.1 riguardo l'esistenza di una generica letteratura scientifica settoriale [37, 38] circa la permittività apparente  $\epsilon_r'$ , relativa anche al  $TiO_2$  data dalla 2.98, nel caso dell'*ST30* non esistono pressoché studi al proposito.

Ad ogni modo è tuttavia possibile sostenere perlomeno la plausibilità del valore di permittività apparente  $\epsilon_r'$ , relativa all'*ST30* calcolato or ora nella 2.102, anche se l'errore relativo percentuale riguardante proprio la medesima  $\epsilon_r'$ , non risulta inevitabilmente trascurabile essendo propagato a partire da quello già piuttosto elevato inerente il dato  $CPE_{2-T} = C$ , come detto in precedenza in codesto paragrafo 2.2.3.2.

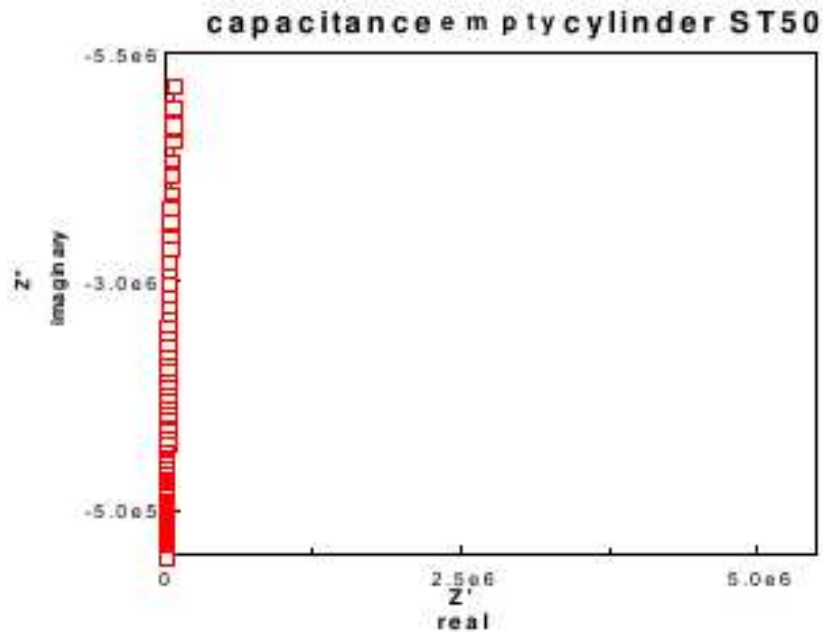
Ciò in effetti potrebbe a onor del vero parzialmente inficiare la misura stessa di permittività apparente  $\epsilon_r'$ , in quanto esiste compatibilità tra i distinti valori di  $\epsilon_r'$  relativi rispettivamente al  $TiO_2$  ed all'*ST30*.

Al proposito, al fine di caratterizzare elettricamente le differenti polveri in maniera più significativa, è possibile aumentare il numero di ripetizioni delle misure effettuate allo scopo di eseguire un'analisi statistica dei risultati ottenuti, oppure definire un adeguato modello teorico che permetta di effettuare una stima diretta delle principali proprietà elettriche del grano nanometrico (quali permittività  $\epsilon$  e larghezza della zona di svuotamento  $\Lambda$ ), inteso alla stregua di un condensatore sferico, per poterne calcolare la capacità  $C_g$ .

Nella fattispecie proprio quest'ultima ipotesi di lavoro è dettagliatamente sviluppata all'interno della prossima sezione dedicata 2.3.

### 2.2.3.3 Nanopolvere di *ST50*

Anche in questo caso i dati relativi alla misurazione tramite *IS* delle parti reale  $\text{Re}(Z_{eq}) = Z'$  ed immaginaria  $\text{Im}(Z_{eq}) = Z''$  dell'impedenza  $Z_{eq}$  propria del condensatore di misura vuoto graficati in figura 2.32, a mezzo dell'analisi condotta



**Figura 2.32:** Parte reale  $\text{Re}(Z_{eq}) = Z'$  in funzione di quella immaginaria  $\text{Im}(Z_{eq}) = Z''$  dell'impedenza  $Z_{eq}$  propria del condensatore di misura vuoto.

tramite il *software Zview*, hanno prodotto i seguenti risultati [41]:

$$C_0 = 2.97 \cdot 10^{-11} F \quad ; \quad (2.103)$$

$$\chi^2 = 1.94 \cdot 10^{-5} \quad . \quad (2.104)$$

In particolare, nuovamente in questo caso, confrontando il risultato della formula 2.90 con quanto ora riportato nella 2.103, si nota immediatamente come vi sia ottimo accordo proprio fra il valore stimato della capacità  $C_0$  del condensatore cilindrico vuoto e quello corrispondente appena misurato, riportato appunto nella 2.103 privo del relativo errore statistico percentuale, in quanto informazione giudicata del tutto superflua ai fini del confronto di natura puramente qualitativa in atto. In aggiunta lo stesso dato fornito dalla 2.103 è anche in perfetto accordo con quelli già proposti nella 2.94 e nella 2.99, rispettivamente apprezzati contestualmente alle prove in presenza di polvere a base di  $TiO_2$ , di cui al paragrafo 2.2.3.1, e di  $ST30$ , di cui al precedente paragrafo 2.2.3.2.

Inoltre, come visibile nella 2.104,  $\chi^2$  è puntualmente risultato essere pressoché nullo, garantendo in pratica la bontà del *fit* i cui risultati, graficati sempre in figura



2.32, indicano sostanzialmente come la cella di misura possieda di fatto una pura effettiva capacità  $C_0$ .

Detto ciò, è ora possibile procedere all'esposizione di quanto ricavato relativamente alle due misurazioni tramite *IS* effettuate su polvere a base di *ST50* riportate in questa sede [41].

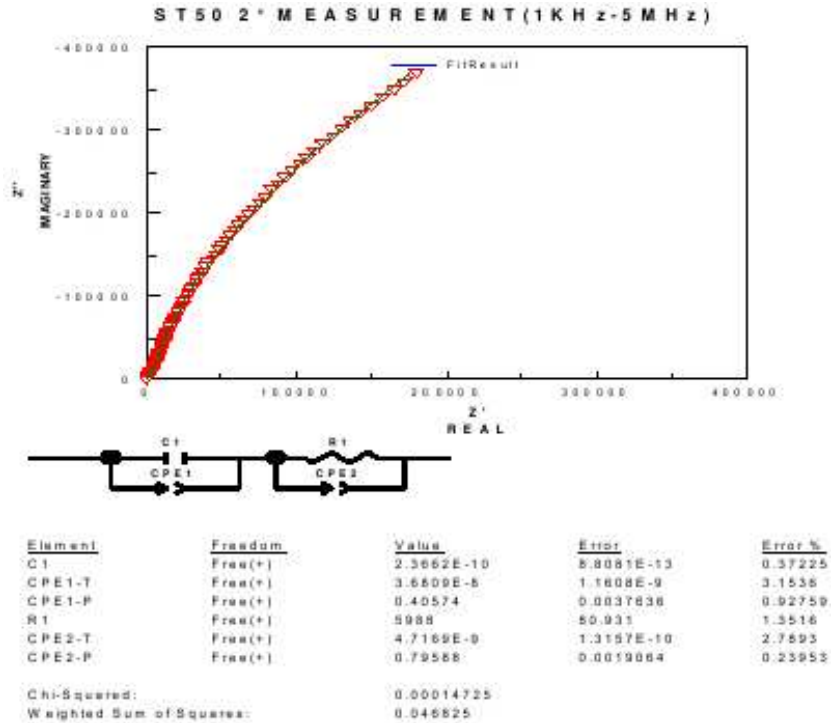
I risultati delle due distinte misurazioni in questione, ciascuna delle quali inerente la parte reale  $\text{Re}(Z_{eq}) = Z'$  e quella immaginaria  $\text{Im}(Z_{eq}) = Z''$  dell'impedenza  $Z_{eq}$  propria del condensatore di misura riempito appunto con polvere a base di *ST50* quale dielettrico, sono ricavati in entrambi i casi inserendo valori di riferimento per la corretta esecuzione del *fit* da parte del *software Zview*.

Come è stato ripetuto più volte nel corso della sottosezione 2.2.3, è estremamente importante inserire valori di riferimento attendibili in quanto *Zview* fornisce risultati che potrebbero dipendere anche fortemente da tali valori di riferimento inseriti. In particolare ciò è specificamente dovuto ai numerosi differenti minimi relativi che la forma funzionale di simulazione tipicamente presenta.

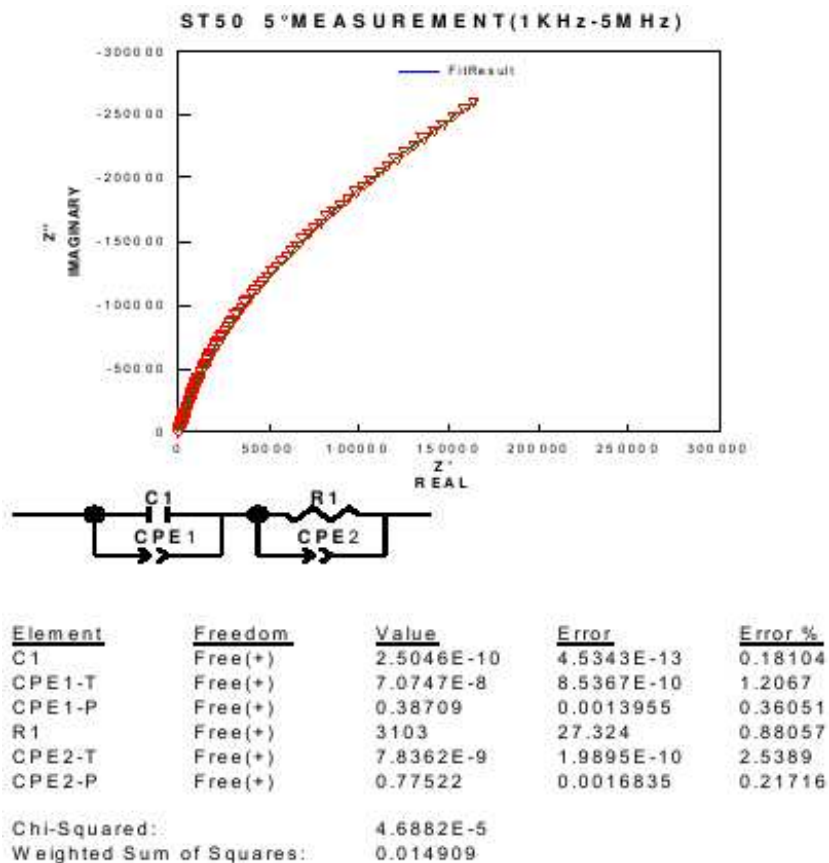
Tuttavia in questo caso i dati inseriti sono esattamente gli stessi utilizzati nel caso dell'*ST30*, elencati nel precedente paragrafo dedicato 2.2.3.2, a cui ci si riferisca per la precisa consultazione. Dunque appare lecito ipotizzare che il modello circuitale equivalente impiegato finora relativamente alle prove sia con  $TiO_2$  che *ST30*, descritte rispettivamente nei paragrafi 2.2.3.1 e sempre 2.2.3.2, sia assolutamente stabile.

In particolare, riguardo tali valori di riferimento (necessari ai fini della corretta esecuzione del *fit* ad opera di *Zview*) relativi alle grandezze fisiche caratterizzanti i vari elementi circuitali equivalenti [36] discussi nella sottosezione 2.1.3 coinvolti di volta in volta, si tenga nuovamente presente anche in questo caso come:

- la capacità  $C$  corrisponda proprio a quella dell'elemento condensatore descritto nel paragrafo dedicato 2.1.3.2;
- la resistenza  $R$  corrisponda proprio a quella dell'elemento resistore descritto nel paragrafo dedicato 2.1.3.1;
- la capacità  $Q = CPE \cdot T$  (da associare al relativo parametro numerico  $n = CPE \cdot P$ ) corrisponda a quella dell'elemento a fase costante *CPE* (*Constant Phase Element*) descritto nel paragrafo dedicato 2.1.3.5.



**Figura 2.33:** Risultati della procedura di *fit* eseguita da *Zview* applicata ai dati della prima misurazione relativa al condensatore di misura riempito con polvere a base di *ST50*. In particolare si notano: il grafico della parte reale  $\text{Re}(Z_{eq}) = Z'$  in funzione di quella immaginaria  $\text{Im}(Z_{eq}) = Z''$  dell'impedenza  $Z_{eq}$ ; il circuito equivalente  $(CQ)(RQ)$  coinvolto; i valori numerici (che si sottointendono espressi ovviamente nella corretta unità di misura *standard* di base) ottenuti riguardo le grandezze fisiche che caratterizzano gli elementi circuitali equivalenti interessati, corredati di relativo errore statistico percentuale; il valore del caratteristico parametro  $\chi^2$  di affidabilità del *fit*.



**Figura 2.34:** Risultati della procedura di *fit* eseguita da *Zview* applicata ai dati della seconda misurazione relativa al condensatore di misura riempito con polvere a base di *ST50*. In particolare si notano: il grafico della parte reale  $\text{Re}(Z_{eq}) = Z'$  in funzione di quella immaginaria  $\text{Im}(Z_{eq}) = Z''$  dell'impedenza  $Z_{eq}$ ; il circuito equivalente  $(CQ)(RQ)$  coinvolto; i valori numerici (che si sottointendono espressi ovviamente nella corretta unità di misura *standard* di base) ottenuti riguardo le grandezze fisiche che caratterizzano gli elementi circuitali equivalenti interessati, corredati di relativo errore statistico percentuale; il valore del caratteristico parametro  $\chi^2$  di affidabilità del *fit*.

Nelle figure 2.33 e 2.34 sono rispettivamente graficati i risultati delle due distinte misurazioni effettuate, ciascuna delle quali inerente la parte reale  $\text{Re}(Z_{eq}) = Z'$  e quella immaginaria  $\text{Im}(Z_{eq}) = Z''$  dell'impedenza  $Z_{eq}$  propria del condensatore di misura riempito appunto con polvere a base di *ST50* [37, 38].

Inoltre, sempre nelle figure 2.33 e 2.34, al solito sono altresì anche questa volta rispettivamente riportati i valori numerici (che si sottointendono espressi ovviamente nella corretta unità di misura *standard* di base) ottenuti durante l'esecuzione del *fit* da parte di *Zview* riguardo le grandezze fisiche che caratterizzano i vari elementi circuitali equivalenti interessati, corredati di relativo errore statistico percentuale e del caratteristico parametro  $\chi^2$  di affidabilità del *fit* in oggetto, nonché schematizzati i circuiti equivalenti coinvolti.

Nello specifico in entrambi i casi trattasi ancora una volta del circuito equivalente  $(CQ)(RQ)$ , realizzato cioè tramite una serie di due paralleli rispettivamente fra le tipologie di elementi equivalenti  $C$  e  $Q = CPE$  per quel che riguarda il primo,  $R$  e  $Q = CPE$  il secondo [36].

Riferendosi sempre ai risultati presentati nelle figure 2.33 e 2.34, in stretta analogia con quanto già detto nei precedenti paragrafi 2.2.3.1 e 2.2.3.2 riguardo rispettivamente le prove con  $TiO_2$  ed *ST30* quali dielettrici, si possono specificamente trarre i commenti di seguito elencati.

- Esattamente come nei casi con  $TiO_2$  ed *ST30* quali dielettrici, descritti rispettivamente nei paragrafi 2.2.3.1 e 2.2.3.2,  $C_1$  rappresenta sempre la capacità di contatto tra le armature in alluminio del condensatore cilindrico di misura e la polvere a base di *ST50*, per cui essa non interessa ai fini del calcolo della permittività apparente  $\epsilon'_r$  dell'ossido metallico in esame.
- $CPE_{1-T}$  e  $CPE_{1-P}$  si riferiscono, come già detto nel corso di questo paragrafo 2.2.3.3, all'elemento circuitale equivalente  $CPE$  (*Constant Phase Element*). Poiché in entrambi i casi analizzati il parametro  $CPE_{1-P} = n_1$  vale anche stavolta approssimativamente 0.4, in linea con quanto riportato riguardo il significato dei valori assunti dallo stesso  $n_1$  entro il proprio *range* di variabilità  $0 \div 1$  all'interno del paragrafo 2.1.3.5, l'elemento  $CPE$  è nuovamente sostanzialmente considerabile alla stregua di una resistenza. In particolare tale resistenza è una resistenza parassita di contatto.
- $R_1$  è sempre il valore estremamente elevato di resistenza complessivamente

attribuibile al condensatore cilindrico riempito di dielettrico. In particolare è sempre vero che tale valore di resistenza  $R_1$  risulta essere estremamente elevato poiché tiene conto, oltre che del singolo grano nanometrico che compone la polvere nanostrutturata, soprattutto della barriera superficiale di potenziale  $V_S$ , descritta nel paragrafo 1.1.2.4, esistente in concomitanza dei contatti intergranulari, che abbassa di fatto la conducibilità elettrica del materiale semiconduttore, peraltro secondo quanto spiegato nel paragrafo 1.1.2.6.

- $CPE_2-T$  e  $CPE_2-P$  si riferiscono al secondo elemento circuitale  $CPE$  (*Constant Phase Element*) inserito nel circuito equivalente impiegato. Poiché il parametro  $CPE_2-P = n_2$  in codesta situazione dimostra in entrambi i casi un valore appena inferiore a 0.8, l'elemento  $CPE$  in questione è ancora sostanzialmente considerabile alla stregua di una capacità, che risulta essere di fatto proprio complessivamente riferita al materiale posto quale dielettrico tra le armature del condensatore cilindrico. Trattasi cioè della desiderata capacità  $C = CPE_2-T$  del condensatore riempito con polvere nanostrutturata a base di *ST50* quale dielettrico. Questo è dunque proprio il dato  $C$  che si utilizza direttamente nel calcolo della permittività apparente  $\epsilon'_r$  della polvere sotto esame.

Dunque permane anche in questo caso del tutto lecito assumere che l'attuale  $CPE_2-T = C \cong 6 \cdot 10^{-9} F$  (secondo la media delle capacità  $CPE_2-T = C$  misurate contestualmente alle due distinte prove eseguite tramite *IS* relativamente alla polvere a base di *ST50*, presentate sempre nelle figure 2.33 e 2.34) sia la capacità del dielettrico nel suo complesso, da distinguersi con quella invece esclusivamente ascrivibile ad ognuno dei singoli grani nanometrici che formano tale materiale, discussa sempre all'interno dell'intera prossima sezione 2.3.

Inoltre in questo caso si noti come riguardo entrambe le due distinte prove eseguite, presentate sempre nelle figure 2.33 e 2.34, l'errore relativo percentuale associato proprio al desiderato dato  $CPE_2-T = C$  sia abbastanza modesto, ulteriormente in concomitanza di un valore estremamente basso di  $\chi^2$ , che garantisce indiscutibilmente la buona attendibilità delle misurazioni effettuate.

Nello specifico, sapendo dunque che questa volta  $C \cong 6 \cdot 10^{-9} F$  e sempre arrotondando secondo la 2.96 a  $C_0 = 3 \cdot 10^{-11} F$  il valore del condensatore cilin-

drico vuoto già fornito dalla 2.94, è possibile ricavare facilmente la permittività apparente  $\epsilon'_r$  della polvere nanostrutturata a base di *ST50* in oggetto:

$$C = 2\pi\epsilon'_r\epsilon_0 \frac{l}{\ln \frac{R_2}{R_1}} \cong 6 \cdot 10^{-9} F \quad ; \quad (2.105)$$

$$\epsilon'_r = \frac{C}{C_0} \cong 2 \cdot 10^2 = 200 \quad . \quad (2.106)$$

Infine, in linea con quanto detto nel precedente paragrafo 2.2.3.2 riguardo la mancanza di una generica letteratura scientifica settoriale [37, 38] circa la permittività apparente  $\epsilon'_r$  relativa anche all'*ST30* data dalla 2.102, anche nel caso dell'*ST50* non esistono pressoché studi al proposito.

Ad ogni modo è tuttavia possibile sostenere anche in questo caso perlomeno la plausibilità del valore di permittività apparente  $\epsilon'_r$  relativa all'*ST50* calcolato ora nella 2.106, soprattutto alla luce di un errore relativo percentuale riguardante proprio la medesima  $\epsilon'_r$ , che risulta sostanzialmente trascurabile essendo propagato a partire da quello decisamente modesto inerente il dato  $CPE_{2-T} = C$ , nonché in concomitanza di un confortante valore estremamente basso di  $\chi^2$ , come peraltro già detto in codesto paragrafo 2.2.3.3.

Più specificamente il valore di permittività apparente  $\epsilon'_r$  relativa all'*ST50* appena calcolato appunto nella 2.106 assume particolare importanza alla luce della significativa incompatibilità tra il medesimo dato ed i distinti valori di  $\epsilon'_r$  propri delle polveri a base di *TiO<sub>2</sub>* ed *ST30* rispettivamente calcolati tramite le 2.98 e 2.102, come chiaramente visibile nella tabella 2.2 che riassume proprio i valori in questione di permittività apparente  $\epsilon'_r$  finora calcolati provvisti di relativo errore assoluto.

Al proposito, allo scopo di delineare già da adesso un andamento di tendenza della permittività apparente  $\epsilon'_r$  in funzione della percentuale stechiometrica di *Sn* e *Ti* che caratterizza le varie polveri analizzate complessivamente nel corso di codesta sottosezione 2.2.3, è necessario effettuare prove tramite spettroscopia ad impedenza *IS* altresì riguardo una polvere a base di *SnO<sub>2</sub>* [38, 39, 40], in modo tale da completare in maniera soddisfacente ed equilibrata la sequenza appunto delle diverse percentuali stechiometriche di *Sn* e *Ti* analizzate, conferendo così maggiore significato all'intero studio condotto tramite *IS*, in atto sempre in questa sottosezione 2.2.3.

Nanopolvere	<i>ST30</i>	<i>ST50</i>	<i>TiO<sub>2</sub></i>
<i>Ti</i> [%]	30	50	100
<i>Sn</i> [%]	70	50	0
$\epsilon'_r \pm \Delta\epsilon'_r$	$103 \pm 10$	$200 \pm 7$	$91 \pm 3$
Granularità	media	fine	grossa

**Tabella 2.2:** Principali caratteristiche d'interesse delle polveri a base di *ST30*, *ST50*, *TiO<sub>2</sub>*. Nella fattispecie sono riportati: permittività apparente  $\epsilon'_r$ ; percentuali stechiometriche di *Sn* e *Ti*; granularità qualitativa.

Ovviamente, al fine di caratterizzare elettricamente le differenti polveri in maniera ancor più significativa, anche in questo caso rimane utile definire un adeguato modello teorico che permetta di effettuare una stima diretta delle principali proprietà elettriche del grano nanometrico (quali permittività  $\epsilon$  e larghezza della zona di svuotamento  $\Lambda$ ), inteso alla stregua di un condensatore sferico, per poterne calcolare la capacità  $C_g$ , secondo quanto dettagliatamente svolto all'interno della prossima sezione dedicata 2.3.

In aggiunta, da una prima analisi dei risultati riassunti in tabella 2.2 finora complessivamente ottenuti nel corso di questa sottosezione 2.2.3, può timidamente sembrare che polveri a base di *STX* ( $Sn_{1-x}Ti_xO_2$ ) ad elevato contenuto di *Sn* siano caratterizzate da una permittività apparente  $\epsilon'_r$  non troppo elevata, anche se in questo senso proprio la polvere a base di *ST50* appare subito in netta controtendenza rispetto a quella a base di *TiO<sub>2</sub>* puro.

Tuttavia, col proposito di delineare correttamente l'andamento di tendenza della permittività apparente  $\epsilon'_r$  in funzione della percentuale stechiometrica di *Sn* e *Ti* che caratterizza le varie polveri analizzate, è necessario tenere in considerazione almeno qualitativamente l'ulteriore fattore legato alla differente granularità propria delle diverse polveri stesse, anch'esso riportato in tabella 2.2, benché finora trascurato.

Infatti all'atto pratico i grani nanometrici che compongono appunto la polvere si agglomerano dando luogo a strutture macroscopiche definibili proprio come agglomerati di grani, che di fatto costituiscono quelli che vengono volgarmente chiamati "granelli" di polvere.

In particolare la dimensione di tali agglomerati è variabile poiché può dipende-

re anche significativamente dalle metodologie di esecuzione impiegate nelle varie fasi proprie del processo di sintesi eseguito, descritto per intero nella sottosezione dedicata 1.3.2, nonché naturalmente dal tipo di materiale utilizzato.

Di conseguenza è quantomeno lecito supporre che polveri di diversa granularità dispongano i propri grani in maniera differente all'interno dell'intercapedine del condensatore cilindrico di misura. Nella fattispecie polveri con agglomerati più fini riescono a compattarsi nella cella di misura in maniera sicuramente più efficace rispetto a quanto accade per quelle appunto con agglomerati più grossi. In questo modo l'aria penetra con maggiore facilità fra le maglie meno compatte della struttura granulare propria delle polveri con agglomerati grossi, inevitabilmente provocando un conseguente abbassamento del valore della permittività apparente  $\epsilon'_r$  di tali materiali.

Alla luce di tale considerazione è dunque plausibilmente comprensibile l'anomalia dimostrata dalla polvere con agglomerati fini a base di *ST50*, circa il fatto che polveri a base di *STX* ( $Sn_{1-x}Ti_xO_2$ ) ad elevato contenuto di *Sn* siano caratterizzate da una permittività apparente  $\epsilon'_r$  non troppo elevata.

In futuro, esulando dal mero contesto di codesto lavoro di tesi, al fine di produrre polveri differenti caratterizzate tuttavia da uno stesso grado di granularità possibilmente conferito da agglomerati fini, appare quantomeno opportuno prevedere una fase di cosiddetto “*ball milling*” al termine di quella di sintesi della polvere nanometrica in questione nell'ambito dell'intero processo produttivo del *film* spesso descritto nella sottosezione 1.3.1.

Il *ball milling* infatti è un procedimento di natura puramente meccanica in grado di polverizzare finemente materiali sottoponendoli a continui e ripetuti urti con sfere ceramiche contudenti all'interno di apposite strutture rotanti.

#### 2.2.3.4 Nanopolvere di $SnO_2$

Anche in quest'ultimo caso trattato i dati relativi alla misurazione tramite *IS* delle parti reale  $\text{Re}(Z_{eq}) = Z'$  ed immaginaria  $\text{Im}(Z_{eq}) = Z''$  dell'impedenza  $Z_{eq}$  propria del condensatore di misura vuoto, stavolta non graficati in quanto operazione giudicata del tutto pleonastica alla luce dell'estrema analogia con quanto già mostrato più volte nelle figure 2.26, 2.29, 2.32, a mezzo dell'analisi condotta tramite



il software *Zview* hanno prodotto i seguenti risultati [41]:

$$C_0 = 2.97 \cdot 10^{-11} F \quad ; \quad (2.107)$$

$$\chi^2 = 4.74 \cdot 10^{-5} \quad . \quad (2.108)$$

In particolare, nuovamente anche in quest'ultimo caso confrontando il risultato della formula 2.90 con quanto ora riportato nella 2.107, si nota immediatamente come vi sia ottimo accordo proprio fra il valore stimato della capacità  $C_0$  del condensatore cilindrico vuoto e quello corrispondente appena misurato, riportato appunto nella 2.107 privo del relativo errore statistico percentuale in quanto informazione giudicata del tutto superflua ai fini del confronto di natura puramente qualitativa in atto.

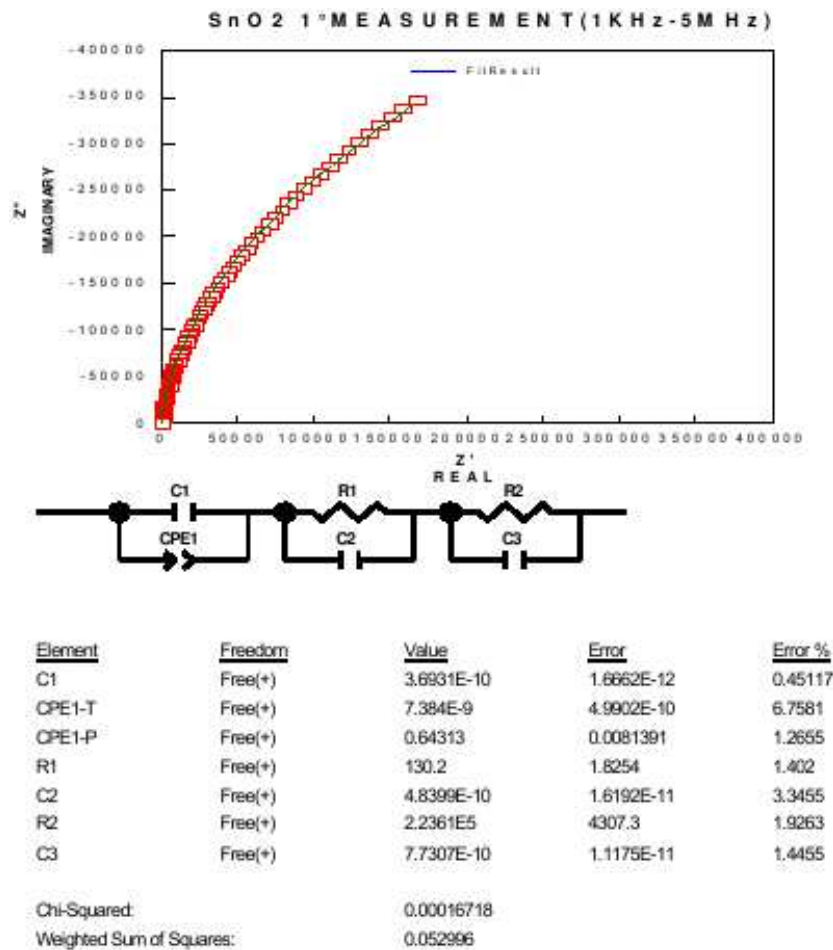
In aggiunta lo stesso dato fornito dalla 2.107 è anche in perfetto accordo con quelli già proposti nelle 2.94, 2.99, 2.103, rispettivamente apprezzati contestualmente alle prove in presenza di polvere a base di  $TiO_2$ , di cui al paragrafo 2.2.3.1, di *ST30*, di cui al paragrafo 2.2.3.2, di *ST50*, di cui al precedente paragrafo 2.2.3.3.

Inoltre ancora una volta, come visibile nella 2.108,  $\chi^2$  è puntualmente risultato essere pressoché nullo, garantendo in pratica la bontà del *fit*, i cui risultati indicano sostanzialmente come la cella di misura possieda di fatto una pura effettiva capacità  $C_0$ .

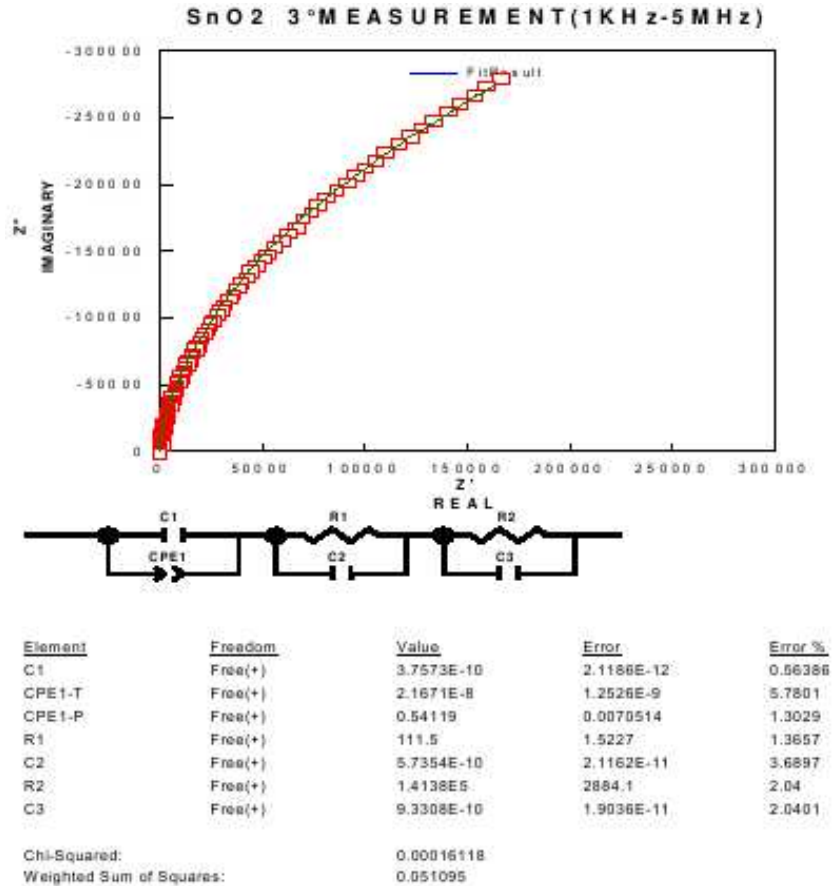
Detto ciò, è ora possibile procedere all'usuale esposizione di quanto ricavato relativamente alle due misurazioni tramite *IS* effettuate su polvere a base di  $SnO_2$  riportate in questa sede [41].

Come al solito i risultati delle due distinte misurazioni in questione, ciascuna delle quali inerente la parte reale  $\text{Re}(Z_{eq}) = Z'$  e quella immaginaria  $\text{Im}(Z_{eq}) = Z''$  dell'impedenza  $Z_{eq}$  propria del condensatore di misura riempito appunto con polvere a base di  $SnO_2$  quale dielettrico, sono ricavati in entrambi i casi inserendo valori di riferimento per la corretta esecuzione del *fit* da parte del software *Zview*.

Secondo quanto ripetuto più volte nel corso della sottosezione 2.2.3, è estremamente importante inserire valori di riferimento attendibili in quanto *Zview* fornisce risultati che potrebbero dipendere anche fortemente da tali valori di riferimento inseriti. In particolare ciò è specificamente dovuto ai numerosi differenti minimi relativi che la forma funzionale di simulazione tipicamente presenta.



**Figura 2.35:** Risultati della procedura di *fit* eseguita da *Zview* applicata ai dati della prima misurazione relativa al condensatore di misura riempito con polvere a base di  $\text{SnO}_2$ . In particolare si notano: il grafico della parte reale  $\text{Re}(Z_{eq}) = Z'$  in funzione di quella immaginaria  $\text{Im}(Z_{eq}) = Z''$  dell'impedenza  $Z_{eq}$ ; il circuito equivalente  $(CQ)(RC)(RC)$  coinvolto; i valori numerici (che si sottintendono espressi ovviamente nella corretta unità di misura *standard* di base) ottenuti riguardo le grandezze fisiche che caratterizzano gli elementi circuitali equivalenti interessati, corredati di relativo errore statistico percentuale; il valore del caratteristico parametro  $\chi^2$  di affidabilità del *fit*.



**Figura 2.36:** Risultati della procedura di *fit* eseguita da *Zview* applicata ai dati della seconda misurazione relativa al condensatore di misura riempito con polvere a base di  $\text{SnO}_2$ . In particolare si notano: il grafico della parte reale  $\text{Re}(Z_{eq}) = Z'$  in funzione di quella immaginaria  $\text{Im}(Z_{eq}) = Z''$  dell'impedenza  $Z_{eq}$ ; il circuito equivalente  $(CQ)(RC)(RC)$  coinvolto; i valori numerici (che si sottointendono espressi ovviamente nella corretta unità di misura *standard* di base) ottenuti riguardo le grandezze fisiche che caratterizzano gli elementi circuitali equivalenti interessati, corredati di relativo errore statistico percentuale; il valore del caratteristico parametro  $\chi^2$  di affidabilità del *fit*.

Nonostante anche in questo caso vi sia estrema analogia fra i dati inseriti e quelli utilizzati nei casi dell'*ST30* e dell'*ST50* già elencati nel paragrafo 2.2.3.2, tuttavia, come si nota immediatamente osservando gli schemi circuitali riportati nelle figure 2.35 e 2.36, stavolta il circuito equivalente  $(CQ)(RC)(RC)$  impiegato differisce significativamente da quello  $(CQ)(RQ)$  finora utilizzato in tutti i tre casi precedentemente trattati singolarmente nei paragrafi 2.2.3.1, 2.2.3.2, 2.2.3.3 riguardanti rispettivamente polveri a base di  $TiO_2$ , *ST30*, *ST50*.

Infatti nel caso specifico dell' $SnO_2$  si è rivelato necessario, come peraltro giustamente motivato nel proseguo di codesto paragrafo 2.2.3.4, sostituire la struttura circuitale  $(RQ)$  con quella più complessa  $(RC)(RC)$ , scambiando così di fatto un elemento circuitale  $CPE$  con una capacità pura  $C$  ed ulteriormente introducendo una nuova resistenza  $R$  ed un'altra capacità  $C$  poste in parallelo.

I valori di riferimento per la corretta esecuzione del *fit* da parte del *software Zview* sono dunque in quest'ultimo caso studiato, risultati essere i seguenti:

- $C_1 = 1.80 \cdot 10^{-10} F$ ;
- $Q_1 = 5 \cdot 10^{-8} F$ ;
- $n_1 = 4 \cdot 10^{-1}$ ;
- $R_1 = 2 \cdot 10^3 \Omega$ ;
- $C_2 = 2.50 \cdot 10^{-9} F$ ;
- $R_2 = 5 \cdot 10^5$ ;
- $C_3 = 1.5 \cdot 10^{-9}$ .

In particolare, riguardo tali valori di riferimento (necessari ai fini della corretta esecuzione del *fit* ad opera di *Zview*) relativi alle grandezze fisiche caratterizzanti i vari elementi circuitali equivalenti [36] discussi nella sottosezione 2.1.3 coinvolti di volta in volta, si tenga di nuovo presente anche in quest'ultimo caso come:

- la capacità  $C$  corrisponda proprio a quella dell'elemento condensatore descritto nel paragrafo dedicato 2.1.3.2;
- la resistenza  $R$  corrisponda proprio a quella dell'elemento resistore descritto nel paragrafo dedicato 2.1.3.1;

- la capacità  $Q = CPE-T$  (da associare al relativo parametro numerico  $n = CPE-P$ ) corrisponda a quella dell'elemento a fase costante  $CPE$  (*Constant Phase Element*) descritto nel paragrafo dedicato 2.1.3.5.

Al solito, nelle figure 2.35 e 2.36 sono rispettivamente graficati i risultati delle due distinte misurazioni effettuate, ciascuna delle quali inerente la parte reale  $\text{Re}(Z_{eq}) = Z'$  e quella immaginaria  $\text{Im}(Z_{eq}) = Z''$  dell'impedenza  $Z_{eq}$  propria del condensatore di misura riempito questa volta con polvere a base di  $SnO_2$  [37, 38].

Inoltre, sempre nelle figure 2.35 e 2.36, al solito sono altresì anche in questo caso rispettivamente riportati i valori numerici (che si sottointendono espressi ovviamente nella corretta unità di misura *standard* di base) ottenuti durante l'esecuzione del *fit* da parte di *Zview* riguardo le grandezze fisiche che caratterizzano i vari elementi circuitali equivalenti interessati, corredati di relativo errore statistico percentuale e del caratteristico parametro  $\chi^2$  di affidabilità del *fit* in oggetto, nonché schematizzati i circuiti equivalenti coinvolti.

Nello specifico in entrambi i casi, secondo quanto già anticipato nel corso di questo paragrafo 2.2.3.4, trattasi stavolta del nuovo circuito equivalente  $(CQ)(RC)(RC)$ , realizzato cioè tramite una serie di tre paralleli rispettivamente fra le tipologie di elementi equivalenti  $C$  e  $Q = CPE$  per quel che riguarda il primo,  $R$  e  $C$  il secondo ed il terzo [36].

Riferendosi come al solito ai risultati presentati nelle figure 2.35 e 2.36, in analogia, seppur stavolta con i dovuti distinguo del caso, con quanto già detto nei precedenti paragrafi 2.2.3.1, 2.2.3.2, 2.2.3.3 riguardo rispettivamente le prove con  $TiO_2$ ,  $ST30$ ,  $ST50$  quali dielettrici, si possono specificamente trarre i commenti di seguito elencati.

- Esattamente come nei casi con  $TiO_2$ ,  $ST30$ ,  $ST50$  quali dielettrici descritti rispettivamente nei paragrafi 2.2.3.1, 2.2.3.2, 2.2.3.3,  $C_1$  rappresenta sempre la capacità di contatto tra le armature in alluminio del condensatore cilindrico di misura ed in questo caso la polvere a base di  $SnO_2$ , per cui come al solito essa non interessa ai fini del calcolo della permittività apparente  $\epsilon'_r$  dell'ossido metallico in esame.
- $CPE_1-T$  e  $CPE_1-P$  si riferiscono, come già detto nel corso di questo paragrafo 2.2.3.3, all'elemento circuitale equivalente  $CPE$  (*Constant Phase Element*). Stavolta in entrambi i casi analizzati il parametro  $CPE_1-P = n_1$

vale approssimativamente 0.6 e dunque a rigore, secondo quanto riportato riguardo il significato dei valori assunti dallo stesso  $n_1$  entro il proprio *range* di variabilità  $0 \div 1$  all'interno del paragrafo 2.1.3.5, l'elemento *CPE* in questione è sostanzialmente considerabile alla stregua di una capacità piuttosto che di una resistenza. In effetti l'elemento *CPE* in oggetto è meglio interpretabile come un generico elemento ibrido collocabile in corrispondenza proprio del confine ideale che divide una capacità parassita di contatto da una resistenza della stessa natura.

- $R_1$  è in questo specifico caso la resistenza di *bulk* attribuibile al condensatore cilindrico riempito di dielettrico. Tale resistenza è cioè esclusivamente riconducibile alla zona di *bulk* interna ad ogni singolo grano nanometrico costituente la polvere e dunque non tiene conto dell'azione della barriera superficiale di potenziale  $V_S$ , descritta nel paragrafo 1.1.2.4, esistente in concomitanza dei contatti intergranulari in zone di svuotamento. In particolare è comunque vero che tale valore di resistenza  $R_1$  risulta essere piuttosto elevato, benché minore rispetto ai valori riguardanti anche la stessa barriera superficiale di potenziale  $V_S$  trovati nei precedenti casi con  $TiO_2$ , *ST30*, *ST50* quali dielettrici, descritti rispettivamente nei paragrafi 2.2.3.1, 2.2.3.2, 2.2.3.3.
- $C_2$  è sempre in codesto specifico caso la capacità di *bulk* attribuibile al condensatore cilindrico riempito di dielettrico. In stretta analogia con quanto avviene per  $R_1$ , la capacità  $C_2$  in questione è cioè esclusivamente riconducibile alla zona di *bulk* interna ad ogni singolo grano nanometrico costituente la polvere e dunque non tiene conto dell'azione della barriera superficiale di potenziale  $V_S$ , descritta nel paragrafo 1.1.2.4, esistente in concomitanza dei contatti intergranulari in zone di svuotamento.
- Esattamente al contrario di quanto avviene per  $R_1$ ,  $R_2$  è nel caso specifico la resistenza dei contatti intergranulari in zone di svuotamento attribuibile al condensatore cilindrico riempito di dielettrico. Tale resistenza è cioè esclusivamente riconducibile all'azione della barriera superficiale di potenziale  $V_S$  descritta nel paragrafo 1.1.2.4 e quindi non tiene conto della zona di *bulk* interna ad ogni singolo grano nanometrico costituente la polvere.

- Questa volta infine, esattamente al contrario di quanto avviene per  $C_2$ ,  $C_3$  è nel caso specifico la capacità dei contatti intergranulari in zone di svuotamento attribuibile al condensatore cilindrico riempito di dielettrico. Del tutto analogamente a quanto avviene per  $R_2$ , la capacità  $C_3$  è cioè esclusivamente riconducibile all'azione della barriera superficiale di potenziale  $V_S$  descritta nel paragrafo 1.1.2.4 e quindi non tiene conto della zona di *bulk* interna ad ogni singolo grano nanometrico costituente la polvere. Trattasi dunque della desiderata capacità  $C = C_3$  del condensatore riempito con polvere nanostrutturata a base di  $SnO_2$  quale dielettrico. Questo è dunque proprio il dato  $C$  che si utilizza direttamente nel calcolo della permittività apparente  $\epsilon'_r$  della polvere sotto esame.

La necessità nel caso specifico dell' $SnO_2$  di modificare il modello di circuito equivalente già utilizzato per i casi con  $TiO_2$ ,  $ST30$ ,  $ST50$  quali dielettrici, sostituendo il parallelo circuitale ( $RQ$ ) con la serie di paralleli ( $RC$ )( $RC$ ), è sostanzialmente dovuta al fatto che nell' $SnO_2$  puro non è in nessun modo presente  $Ti$ .

Infatti in presenza di  $SnO_2$  puro si è notato che, al fine di eseguire con *Zview fit* soddisfacenti, risulta necessario separare a livello circuitale equivalente il comportamento dei grani della polvere nanostrutturata dielettrica dovuto agli effetti di *bulk* da quello ascrivibile alla zona di svuotamento nei contatti intergranulari.

Ciò è motivabile tenendo presente che l' $SnO_2$  puro in generale presenta quale dielettrico valori di permittività apparente  $\epsilon'_r$  attesi essere di un ordine di grandezza inferiori rispetto a quelli propri delle polveri in cui è presente anche una bassa percentuale di  $Ti$ . Quindi nel caso dell' $SnO_2$  puro sono implicitamente richieste una maggiore sensibilità e precisione di misura.

Invece nel caso di polveri nanostrutturate composte anche di  $Ti$ , gli effetti di *bulk* e quelli dovuti alla zona di svuotamento nei contatti intergranulari non necessitano di disaccoppiamento.

A sostegno della tesi appena esposta nel corso di questo paragrafo 2.2.3.4, proprio come attendibile, entrambe le prove eseguite riguardo l' $SnO_2$  presentate sempre nelle figure 2.35 e 2.36, dimostrano valori di resistenza di *bulk*  $R_1$  di diversi ordini di grandezza inferiori a quelli  $R_2$  della zona di svuotamento di contatto intergranulare.

Tuttavia si noti come il cambiamento, anche se non radicale, del modello cir-

cuitale eseguito nel caso dell' $SnO_2$  rispetto a quello invece utilizzato in tutti gli altri tre casi trattati, renda di fatto poco significativo il confronto appunto fra il caso dell' $SnO_2$  e tutti gli altri relativamente ai valori di riferimento inseriti per la corretta esecuzione del *fit* ad opera di *Zview* relativi alle grandezze fisiche caratterizzanti i vari elementi circuitali equivalenti coinvolti[36].

Ad ogni modo, in base a tutto quanto appena argomentato sempre nel corso di codesto paragrafo 2.2.3.4, si ritiene opportuno utilizzare per il calcolo della permittività apparente  $\epsilon'_r$  dell' $SnO_2$  il dato di capacità  $C_3$  relativo agli effetti dielettrici dovuti alla zona di svuotamento nei contatti tra i grani.

Infatti il valore di  $C_3$ , oltre a dimostrarsi quantitativamente confrontabile con quello fornito da  $CPE_2-T$  nel contesto del più usuale modello circuitalo  $(CQ)(RQ)$  impiegato per le polveri contenenti  $Ti$ , è identificabile appunto con la permittività apparente  $\epsilon'_r$ , anche perchè la zona di svuotamento nei contatti intergranulari riveste comprensibilmente maggiore importanza rispetto al *bulk* ai fini della determinazione di proprietà elettriche della polvere quali proprio la permittività apparente  $\epsilon'_r$ .

Quindi in quest'ultimo caso pare del tutto lecito assumere che l'attuale  $C_3 = C \cong 7.36 \cdot 10^{-10} F$  (secondo la media delle capacità  $C_3 = C$  misurate contestualmente alle due distinte prove eseguite tramite *IS* relativamente alla polvere a base di  $SnO_2$ , presentate sempre nelle figure 2.35 e 2.36) sia la capacità del dielettrico nel suo complesso, da distinguersi rispetto a quella invece esclusivamente ascrivibile ad ognuno dei singoli grani nanometrici che formano tale materiale, discussa sempre all'interno dell'intera prossima sezione 2.3.

Nello specifico, sapendo dunque che questa volta  $C \cong 7.36 \cdot 10^{-10} F$  e sempre arrotondando secondo la 2.96 a  $C_0 = 3 \cdot 10^{-11} F$  il valore del condensatore cilindrico vuoto già fornito dalla 2.94, è possibile ricavare facilmente la permittività apparente  $\epsilon'_r$  della polvere nanostrutturata a base di  $SnO_2$  in oggetto:

$$C = 2\pi\epsilon'_r\epsilon_0 \frac{l}{\ln \frac{R_2}{R_1}} \cong 7.36 \cdot 10^{-10} F \quad ; \quad (2.109)$$

$$\epsilon'_r = \frac{C}{C_0} \cong 0.25 \cdot 10^2 = 25 \quad . \quad (2.110)$$

Il valore di permittività apparente  $\epsilon'_r$  trovato nella 2.110 ben si accorda con quello genericamente recuperabile dalla letteratura scientifica settoriale [37, 38,



Nanopolvere	$SnO_2$	$ST30$	$ST50$	$TiO_2$
$Ti[\%]$	0	30	50	100
$Sn[\%]$	100	70	50	0
$\epsilon'_r \pm \Delta\epsilon'_r$	$25 \pm 1$	$103 \pm 10$	$200 \pm 7$	$91 \pm 3$
Granularità	media	media	fine	grossa

**Tabella 2.3:** Principali caratteristiche d'interesse delle polveri a base di  $SnO_2$ ,  $ST30$ ,  $ST50$ ,  $TiO_2$ . Nella fattispecie sono riportati: permittività apparente  $\epsilon'_r$ ; percentuali stechiometriche di  $Sn$  e  $Ti$ ; granularità qualitativa.

39, 40], tenendo soprattutto in considerazione il valore estremamente contenuto pari a 1.75% che presenta l'errore relativo medio associabile a  $\epsilon'_r$  stesso, facilmente ricavabile a partire dai dati forniti ancora una volta nelle figure 2.35 e 2.36.

Più specificamente, il valore di permittività apparente  $\epsilon'_r$  relativa all' $SnO_2$  appena calcolato appunto nella 2.110, assume particolare importanza alla luce della significativa incompatibilità con gli altri distinti valori di  $\epsilon'_r$  propri delle polveri a base di  $TiO_2$ ,  $ST30$ ,  $ST50$  rispettivamente calcolati tramite le 2.98, 2.102, 2.106, secondo quanto sinteticamente riportato in tabella 2.3 che riassume proprio i valori in tutto calcolati di permittività apparente  $\epsilon'_r$ , provvisti di relativo errore assoluto.

Al proposito la tabella riassuntiva 2.3 permette altresì di delineare un andamento generale di tendenza della permittività apparente  $\epsilon'_r$  in funzione della percentuale stechiometrica di  $Sn$  e  $Ti$  che caratterizza le varie polveri complessivamente analizzate nel corso di codesta sottosezione 2.2.3, tenendo particolarmente in considerazione almeno qualitativamente l'ulteriore fattore legato alla differente granularità propria delle diverse polveri stesse, anch'esso riportato in tabella 2.2.

Infatti, come già detto nel precedente paragrafo 2.2.3.3, all'atto pratico i grani nanometrici che compongono appunto la polvere si agglomerano dando luogo a strutture macroscopiche definibili proprio come agglomerati di grani che di fatto costituiscono quelli che vengono volgarmente chiamati “granelli” di polvere.

In particolare la dimensione di tali agglomerati è variabile poiché può dipendere anche significativamente dalle metodologie di esecuzione impiegate nelle varie fasi proprie del processo di sintesi eseguito, descritto per intero nella sottosezione dedicata 1.3.2, nonché naturalmente dal tipo di materiale utilizzato.

Di conseguenza appare lecito supporre che polveri di diversa granularità dispongano i propri grani in maniera differente all'interno dell'intercapedine del condensatore cilindrico di misura. Nella fattispecie polveri con agglomerati più fini riescono a compattarsi nella cella di misura in maniera sicuramente più efficace rispetto a quanto accade per quelle appunto con agglomerati più grossi. In questo modo l'aria penetra con maggiore facilità fra le maglie meno compatte della struttura granulare propria delle polveri con agglomerati grossi, inevitabilmente provocando un conseguente abbassamento del valore della permittività apparente  $\epsilon'_r$  di tali materiali.

Quindi, considerando qualitativamente l'azione del fattore legato alla differente granularità propria delle diverse polveri, l'analisi dei risultati riassunti in tabella 2.3 complessivamente ottenuti nel corso di questa sottosezione 2.2.3 permette di affermare come le polveri ad elevato contenuto di *Sn* siano caratterizzate da una permittività apparente  $\epsilon'_r$  non troppo elevata, mentre al contrario quelle caratterizzate da alte percentuali di *Ti* possiedano una permittività apparente  $\epsilon'_r$  decisamente maggiore.

In particolare il dato relativo all'*ST50*, apparentemente in controtendenza con quanto appena affermato, è giustificabile alla luce degli agglomerati di natura fine propri esclusivamente della polvere a base appunto di *ST50*.

Ulteriormente la compatibilità fra i distinti valori di  $\epsilon'_r$  propri delle polveri rispettivamente a base di *TiO<sub>2</sub>* ed *ST30*, risulta opportunamente indebolita dal momento che la polvere a base di *TiO<sub>2</sub>* possiede agglomerati grossi mentre quella invece a base di *ST30* soltanto medi.

Quindi in conclusione si può ritenere che il dato di permittività apparente  $\epsilon'_r$  associato all'*SnO<sub>2</sub>* sia a tutti gli effetti in perfetto accordo con il fatto che polveri con un elevato contenuto di *Sn* siano caratterizzate da una permittività apparente  $\epsilon'_r$  piuttosto modesta, coerentemente con la diminuzione, peraltro già teorizzata nel paragrafo 2.1.4.1, della permittività apparente  $\epsilon'_r$  in corrispondenza dei materiali metallici notoriamente meno resistivi quale l'*SnO<sub>2</sub>*, rispetto a quella invece più elevata propria dei materiali più resistivi quale tipicamente il *TiO<sub>2</sub>* puro [41].

Come già accennato al termine del precedente paragrafo 2.2.3.3, in futuro, esulando dal mero contesto di codesto lavoro di tesi, al fine di produrre polveri differenti caratterizzate tuttavia da uno stesso grado di granularità possibilmente conferito da agglomerati fini, appare quantomeno opportuno prevedere una fase di

cosiddetto “*ball milling*” al termine di quella di sintesi della polvere nanometrica in questione nell’ambito dell’intero processo produttivo del *film* spesso descritto nella sottosezione 1.3.1.

Inoltre, al fine di caratterizzare elettricamente le differenti polveri in maniera ancor più significativa, anche in questo caso rimane sempre utile definire un adeguato modello teorico che permetta di effettuare una stima diretta delle principali proprietà elettriche del grano nanometrico (quali permittività  $\epsilon$  e larghezza della zona di svuotamento  $\Lambda$ ), inteso alla stregua di un condensatore sferico, per poterne calcolare la capacità  $C_g$ , secondo quanto dettagliatamente svolto all’interno della prossima sezione dedicata 2.3.

## 2.3 Proprietà elettriche del grano nanometrico

Nella precedente sezione 2.2 si sono dettagliatamente presentate le misure effettuate tramite spettroscopia ad impedenza  $IS$  riguardo quattro diverse polveri nanostrutturate, analizzate allo scopo d’individuare i circuiti elettrici equivalenti che meglio simulano il comportamento dielettrico di tali polveri, per poter così determinare la diversa permittività apparente  $\epsilon'_r$  propria di ogni polvere stessa.

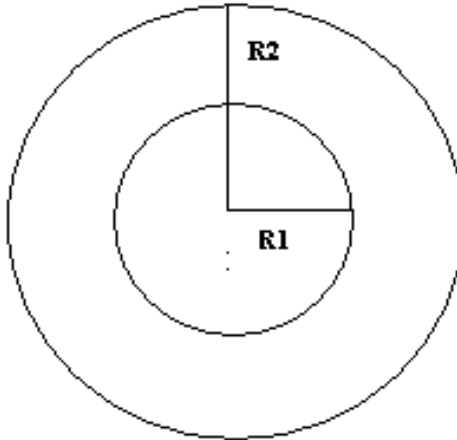
Al fine di caratterizzare elettricamente le differenti polveri in maniera ancor più significativa, nella sottosezione 2.3.1 si mette a punto un adeguato modello teorico che permetta nella sottosezione 2.3.2 di effettuare una stima diretta delle principali proprietà elettriche del grano nanometrico quali permittività elettrica  $\epsilon$  e larghezza della zona di svuotamento  $\Lambda$  [41].

Nella fattispecie per far ciò il grano nanometrico viene inteso alla stregua di un condensatore sferico in modo da poterne calcolare la capacità  $C_g$ .

### 2.3.1 Modello teorico

Si descrive nel dettaglio il modello teorico che permette di ottenere, come detto nelle battute introduttive della sezione 2.3, la permittività elettrica  $\epsilon$  e la larghezza della zona di svuotamento  $\Lambda$  del singolo grano nanometrico a partire dalla conoscenza della permittività apparente  $\epsilon'_r$  della polvere nanostrutturata [41].

Al proposito si consideri nuovamente il condensatore cilindrico descritto nell’apposita sottosezione 2.2.1 utilizzato per le misure tramite  $IS$ , al fine di stabilire



**Figura 2.37:** Condensatore sferico schematicamente proiettato.

in che modo i grani nanometrici presenti nella polvere dielettrica si dispongano almeno idealmente all'interno del condensatore stesso.

Visto che la polvere in esame è di natura nanostrutturata, è lecito supporre che essa sia costituita da grani nanometrici, che a loro volta sono intimamente composti dai cosiddetti “cristalliti”, anch'essi di dimensioni nanometriche. In particolare i cristalliti di cui si è già parlato nel paragrafo 1.3.2.4, sono per definizione le più piccole strutture che conservano intatte tutte le caratteristiche chimico-fisiche del materiale semiconduttore in questione.

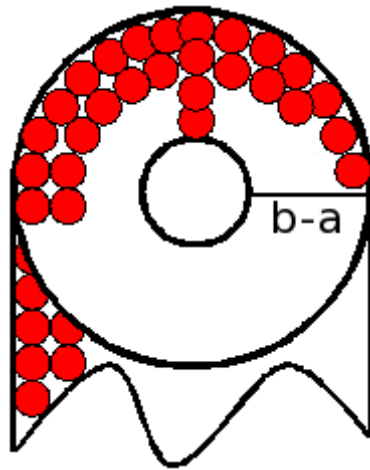
Inoltre secondo quanto detto nel paragrafo 1.1.2.5, nonché rappresentato schematicamente in figura 1.5, in prima approssimazione è possibile considerare il singolo grano nanometrico alla stregua di un condensatore sferico con la distanza radiale fra le sue armature che rappresenta direttamente proprio la larghezza della regione di svuotamento  $\Lambda$ .

È dunque utile ricordare fin da ora quanto valga la capacità  $C$  di un condensatore sferico

$$C = 4\pi\epsilon \frac{R_1 R_2}{R_2 - R_1} \quad , \quad (2.111)$$

questa volta con  $R_1$  ed  $R_2$  che sono i rispettivi raggi delle armature sferiche interna ed esterna.

In particolare con riferimento alla formula 2.111 è opportuno porre già da subito  $C = C_g$  visto che, come già detto nel corso di questa sottosezione 2.3.1, è pos-



**Figura 2.38:** Disposizione ideale dei grani nanometrici, visti come tanti piccolissimi condensatori sferici, nell'intercapedine presente fra le due armature del condensatore cilindrico di misura.

sibile considerare il singolo grano nanometrico proprio alla stregua di un condensatore sferico con la distanza radiale  $R_2 - R_1$  fra le sue armature che rappresenta direttamente proprio la larghezza della regione di svuotamento  $\Lambda$ .

Detto ciò si immagini ora il modo nel quale i grani nanometrici, visti appunto come tanti piccolissimi condensatori sferici, si dispongano almeno idealmente nell'intercapedine presente fra le due armature del condensatore cilindrico di misura di cui alla sottosezione dedicata 2.2.1, peraltro in corrispondenza delle quali è applicato il segnale elettrico generato dall'impedenzometro descritto nella sottosezione 2.2.2, secondo quanto dettagliatamente discusso nella sezione 2.2.

Con riferimento allo schema in figura 2.38, in prima approssimazione è possibile immaginare che nel condensatore cilindrico di misura i condensatori sferici siano disposti a livello circuitale come segue:

- in parallelo lungo la dimensione circolare;
- in serie lungo la dimensione radiale;
- in parallelo lungo la dimensione verticale.

Quindi, posto  $r_g$  il raggio medio del grano nanometrico, se questa volta  $b$  è la dimensione radiale interna dell'armatura esterna del cilindro di misura men-

tre  $a$  invece quella dell'armatura interna, riguardo il numero  $N$  di grani disposti radialmente in una fila ideale ad angolo appunto radiale fissato si ha:

$$N = \frac{b - a}{2r_g} \quad , \quad (2.112)$$

con  $N$  che è appunto il numero di grani disposto radialmente ad angolo fissato nello spessore  $b - a$  dell'intercapedine presente fra le due armature del condensatore cilindrico di misura, ben visibile sempre in figura 2.38.

Definendo ora  $l$  come l'altezza del condensatore cilindrico, è altresì possibile stimare il numero di grani  $P$  idealmente disposti verticalmente in una singola pila:

$$P = \frac{l}{2r_g} \quad , \quad (2.113)$$

con  $P$  che è proprio il numero di grani disposti verticalmente in una singola pila lungo l'altezza  $l$  del condensatore cilindrico.

Infine è ulteriormente necessario stimare anche il numero  $L_i$  di grani disposti lungo la singola generica corona circolare  $i$ -esima:

$$L_i = \frac{2\pi(a + r_g + i2r_g)}{2r_g} \quad , \quad (2.114)$$

con  $L_i$  che è appunto il numero di grani disposti lungo la singola generica circonferenza  $i$ -esima. Si noti inoltre come il fattore  $i2r_g$  della 2.114 per così dire "quantizzi" di fatto lo spessore di ogni corona circolare di grani al valore  $2r_g$  evidentemente corrispondente al diametro medio del grano stesso.

In realtà ciò è rigorosamente verificato solo in corrispondenza di una disposizione ideale dei grani in corone circolari non reciprocamente sfasate a livello radiale, come intuibile osservando sempre la figura 2.38. Tuttavia è possibile che questo non si verifichi sempre con esattezza e dunque che alcune corone circolari di grani risultino per così dire parzialmente "compenstrate" l'una nell'altra.

Per tenere conto di tali situazioni il fattore  $i2r_g$  della 2.114 dovrebbe in effetti oscillare entro il range  $i(1 \div 2)r_g$  a seconda di volta in volta del grado di compenetrazione delle varie corone circolari.

Ad ogni modo l'impossibilità materiale di ponderare efficacemente in qualche modo tale oscillazione, unita alla consapevolezza che i grani che costituiscono la polvere nella realtà per così dire si "impacchettano" all'interno del condensatore

cilindrico in maniera tale da lasciare senz'altro permeare aria, come già argomentato nei paragrafi 2.2.3.3 e 2.2.3.4, appare sensato mantenere costante in media il fattore  $i2r_g$  della 2.114.

A questo punto è dunque possibile determinare la capacità  $C_{circ_i}$  dell' $i$ -esima corona circolare disposta radialmente nello spessore  $b - a$  presente tra le armature del condensatore cilindrico, formata da grani che visti come condensatori sferici di capacità  $C_g$  sono a loro volta disposti in parallelo all'interno della corona stessa:

$$C_{circ_i} = \frac{2\pi(a + r_g + 2ir_g)}{2r_g} C_g \quad . \quad (2.115)$$

In questo modo, combinando in serie tramite la 2.115 le singole capacità  $C_{circ_i}$  di tutte le  $i$ -esime corone circolari presenti nello spessore  $b - a$ , è ulteriormente possibile determinare la capacità  $C_{sez}$  di un'intera singola sezione circolare di grani visti sempre come condensatori sferici di capacità  $C_g$ :

$$\frac{1}{C_{sez}} = \sum_{i=0}^{N-1} \frac{1}{C_{circ_i}} = \sum_{i=0}^{N-1} \frac{2r_g}{C_g 2\pi(a + r_g + 2ir_g)} = A \quad ; \quad (2.116)$$

$$A = \frac{\mathcal{P}_G\left(\frac{1}{2} + \frac{b}{2r_g}\right) - \mathcal{P}_G\left(\frac{1}{2} + \frac{a}{2r_g}\right)}{2C_g\pi} \quad . \quad (2.117)$$

In particolare per calcolare analiticamente la sommatoria 2.116 ci si è avvalsi dell'ambiente di calcolo simbolico e numerico multipiattaforma *Mathematica*. In merito al risultato 2.117 così ottenuto, in questa sede basti sapere che a numeratore è presente la differenziazione fra la forma funzionale  $\mathcal{P}_G(z)$  cosiddetta “polygamma”<sup>v</sup> valutata in corrispondenza dei due distinti valori  $\left(\frac{1}{2} + \frac{b}{2r_g}\right)$  e  $\left(\frac{1}{2} + \frac{a}{2r_g}\right)$ .

Detto ciò è infine possibile ricavare la capacità totale  $C_{tot}$  della polvere presente all'interno dello spessore  $b - a$ , combinando in parallelo lungo l'altezza  $l$  del condensatore cilindrico, secondo la 2.113, ogni singola capacità  $C_{sez}$  espressa dalla 2.116, relativa a tutte le intere distinte sezioni circolari di grani visti sempre come condensatori sferici di capacità  $C_g$ :

$$C_{tot} = P \cdot C_{sez} = \frac{P}{A} \quad ; \quad (2.118)$$

<sup>v</sup>La funzione *polygamma*  $\mathcal{P}_G(z)$  è la derivata logaritmica della più nota funzione *gamma* di Eulero  $\Gamma(z)$ .

$$C_{tot} = \frac{l}{2r_g} \cdot \frac{2C_g\pi}{\mathcal{P}_G\left(\frac{1}{2} + \frac{b}{2r_g}\right) - \mathcal{P}_G\left(\frac{1}{2} + \frac{a}{2r_g}\right)} . \quad (2.119)$$

Semplificando la 2.119 è finalmente possibile esprimere direttamente la desiderata capacità  $C_g$  del singolo grano nanometrico visto sempre alla stregua di un condensatore sferico:

$$C_g = \frac{C_{tot}r_g \left[ \mathcal{P}_G\left(\frac{1}{2} + \frac{b}{2r_g}\right) - \mathcal{P}_G\left(\frac{1}{2} + \frac{a}{2r_g}\right) \right]}{l\pi} . \quad (2.120)$$

A questo punto è pressoché immediato identificare la capacità totale  $C_{tot}$  della polvere presente all'interno dello spessore  $b - a$  con quella  $C$  riconosciuta di volta in volta essere propria del condensatore cilindrico riempito con polvere nanostrutturata quale dielettrico, grazie all'analisi, a mezzo del *fit* da parte del *software Zview*, delle misure effettuate tramite spettroscopia ad impedenza *IS* riguardo le quattro polveri studiate singolarmente a base di  $TiO_2$ ,  $ST30$ ,  $ST50$ ,  $SnO_2$  rispettivamente nei paragrafi 2.2.3.1, 2.2.3.2, 2.2.3.3, 2.2.3.4 nei quali tale capacità  $C$  è espressa dalle corrispettive relazioni 2.97, 2.101, 2.105, 2.109.

Inoltre, ricordando l'espressione 2.96 della capacità  $C_0$  del condensatore cilindrico di misura vuoto, si ritrovano immediatamente le identiche espressioni 2.98, 2.102, 2.106, 2.110 della permittività apparente  $\epsilon'_r$ :

$$\epsilon'_r = \frac{C}{C_0} = \frac{C_{tot}}{C_0} = \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon'_r \frac{l}{\ln \frac{b}{a}}}{2\pi\epsilon_0 \frac{l}{\ln \frac{b}{a}}} . \quad (2.121)$$

Invece, considerando la 2.111, tenendo ben presente che il raggio medio del grano nanometrico visto come condensatore sferico vale  $R_2 = r_g$  e che l'estensione della zona di svuotamento coincide evidentemente con la distanza fra le sue due armature  $R_2 - R_1 = \Lambda$ , per  $C_g$  si ha:

$$C_g = 4\pi\epsilon r_g \frac{r_g - \Lambda}{\Lambda} , \quad (2.122)$$

dove  $\Lambda$  è appunto la larghezza della regione di svuotamento coincidente con la distanza  $R_2 - R_1$  tra le armature del condensatore sferico che a livello teorico approssima il comportamento elettrico del grano, mentre  $\epsilon$  è proprio la permittività elettrica del grano nanometrico e dunque in un certo senso la reale costante dielettrica propria del corrispondente materiale semiconduttore nanostrutturato.



Evidentemente anche per tale permittività elettrica  $\varepsilon$  come d'usuale vale:

$$\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0 \quad , \quad (2.123)$$

con in particolare  $\varepsilon_r$  che in questo caso è la costante dielettrica relativa del grano nanometrico meglio definibile fin da adesso come “permittività effettiva”.

Al proposito nella formula 2.122 è chiaramente ravvisabile proprio la presenza delle due incognite  $\varepsilon$  e  $\Lambda$ , mentre  $C_g$  è in effetti calcolabile grazie alla formula 2.120, conoscendo la permittività apparente  $\varepsilon'_r$ , tramite spettroscopia ad impedenza  $IS$  secondo quanto dettagliatamente esposto nell'intera sottosezione 2.2.3.

A questo punto dunque per poter risolvere la 2.122 in funzione appunto delle due incognite  $\varepsilon$  e  $\Lambda$  è necessario introdurre a sistema evidentemente un'ulteriore equazione che le leghi entrambe.

A tal scopo si consideri la classica formula 1.7 discussa all'interno del paragrafo 1.1.2.4, la quale esprime la barriera intergranulare di potenziale Schottky  $V_S$  calcolata risolvendo l'equazione di Poisson bidimensionale 1.3. Orbene, riscrivendo opportunamente la 1.7 tramite i parametri impiegati nell'esposizione del modello teorico in atto all'interno di codesta sottosezione 2.3.1 si ottiene subito:

$$V_S = \frac{eN_d\Lambda^2}{2\varepsilon} \quad , \quad (2.124)$$

dove  $V_S$  è appunto la barriera intergranulare di potenziale Schottky,  $e = 1.6 \cdot 10^{-19}C$  la carica dell'elettrone ed  $N_d$  la densità di donori già introdotta peraltro nel paragrafo 1.1.2.2, dovuta alle lacune di ossigeno presenti all'interno del materiale semiconduttore in oggetto di studio.

In particolare tramite specifiche misure sperimentali è possibile risalire ai valori sia di  $V_S$  che di  $N_d$  riferiti alle diverse polveri d'interesse singolarmente a base di  $TiO_2$ ,  $ST30$ ,  $ST50$ ,  $SnO_2$ , secondo quando dettagliatamente proposto nel corso di codesta sottosezione 2.3.1.

Dunque mettendo a sistema la 2.122 e la 2.124 si ottiene:

$$\begin{cases} C_g = 4\pi\varepsilon r_g \frac{r_g - \Lambda}{\Lambda} \\ V_S = \frac{eN_d\Lambda^2}{2\varepsilon} \end{cases} \quad . \quad (2.125)$$

Ora risolvendo analiticamente il sistema 2.125, esplicitando le due incognite

$\varepsilon$  e  $\Lambda$  si ha:

$$\begin{cases} \Lambda = \frac{r_g \pm \sqrt{r_g^2 - 4 \frac{C_g V_S}{2\pi e N_d r_g}}}{2} \\ \varepsilon = \frac{e N_d \Lambda^2}{2 V_S} \end{cases}, \quad (2.126)$$

con in particolare la classica ambiguità sul segno del fattore radicale riguardante la prima equazione del sistema 2.126 che viene risolta a favore del segno “-”, in virtù di considerazioni di carattere fisico-dimensionale scaturite dall’eccessiva estensione proprio della larghezza della regione di svuotamento  $\Lambda$ , rispetto all’ordine di grandezza tipico del raggio medio  $r_g$  del grano nanometrico che si avrebbe in concomitanza invece della scelta del segno “+”.

Le soluzioni analitiche 2.126 delle equazioni del sistema 2.125 permettono quindi almeno apparentemente di calcolare i desiderati parametri  $\varepsilon$  e  $\Lambda$  caratterizzanti elettricamente il materiale semiconduttore nanostrutturato.

Tuttavia è opportuno sottolineare fin da ora come l’utilizzo all’interno del sistema 2.125 in questione della formula 2.124, che esprime la barriera intergranulare di potenziale Schottky  $V_S$  calcolata risolvendo l’equazione di Poisson bidimensionale 1.3, costituisca un *handicap* talmente grosso da inficiare irreversibilmente l’attendibilità fisica dei valori di  $\varepsilon$  e  $\Lambda$  calcolabili appunto tramite le soluzioni 2.126.

Infatti, secondo quanto ampiamente argomentato nel paragrafo 1.1.2.5, allorché le dimensioni radiali medie del grano nanometrico scendono al di sotto di  $30nm$ , l’estrema curvatura presentata dalla geometria superficiale del grano stesso impone l’abbandono dell’approssimazione di svuotamento in geometria piana, di cui al paragrafo 1.1.2.4, a favore dell’utilizzo di espressioni della barriera intergranulare di potenziale Schottky  $V_S$  derivate dalla 1.12, calcolata risolvendo proprio l’equazione di Poisson in coordinate sferiche 1.9.

Al proposito la prossima sottosezione 2.3.2 è principalmente dedicata proprio alla riformulazione e risoluzione del sistema 2.125 alla luce dell’utilizzo dell’opportuna espressione 2.131 della barriera intergranulare di potenziale Schottky  $V_S$  derivata dalla 1.12, calcolata risolvendo appunto l’equazione di Poisson in coordinate sferiche 1.9.

Infatti, come ben visibile da quanto riassunto in tabella 2.4, tutti i diversi valori dei distinti raggi medi  $r_g$  dei grani nanometrici di ognuna delle quattro polveri in esame singolarmente a base di  $TiO_2$ ,  $ST30$ ,  $ST50$ ,  $SnO_2$ , non oltrepassano i  $30nm$ .

Nanopolvere	$(r_g \pm 10\%) [nm]$
$TiO_2$	25
$SnO_2$	17
ST30	25
ST50	30

**Tabella 2.4:** Stime ottenute a mezzo di analisi effettuate tramite microscopia SEM (*Scanning Electron Microscope*) e TEM (*Transmission Electron Microscope*), del raggio medio  $r_g$  dei grani nanometrici delle polveri singolarmente a base di  $SnO_2$ , ST30, ST50,  $TiO_2$ .

Tali stime di  $r_g$ , riportate sempre in tabella 2.4, peraltro direttamente utilizzate nell'esecuzione del calcolo di  $\epsilon$  e  $\Lambda$  svolto in questa 2.3.1 e nella prossima 2.3.2 sottosezione, sono ottenute a mezzo di analisi effettuate tramite microscopia SEM (*Scanning Electron Microscope*) e TEM (*Transmission Electron Microscope*), nell'ambito dei complessi processi di caratterizzazione morfologica dei materiali nanostrutturati dettagliatamente discussi nel paragrafo 1.3.1.9.

Si ricorda inoltre anche in questa sede che, secondo quanto asserito nel paragrafo 1.3.2.4, il grano nanometrico risulta essere intimamente composto dai cosiddetti "cristalliti" anch'essi di dimensioni nanometriche specificamente influenzate dalla temperatura del processo termico di calcinazione della polvere di cui al sottoparagrafo dedicato 1.3.1.7.1, eseguito allo scopo di far assumere all'ossido metallico semiconduttore appunto la propria struttura cristallina nell'ambito della complessa tecnologia *sol-gel* esposta nell'apposito paragrafo 1.3.1.4.

In particolare, come già accennato nelle battute iniziali di codesta sottosezione 2.3.1, i cristalliti sono per definizione le più piccole strutture a conservare intatte tutte le caratteristiche chimico-fisiche del materiale semiconduttore in questione.

Al proposito vi è confortante compatibilità dimensionale tra la stima in tabella 2.4, ottenuta a mezzo di analisi effettuata tramite microscopia SEM (*Scanning Electron Microscope*) e TEM (*Transmission Electron Microscope*) del raggio medio  $r_g$  dei grani nanometrici delle polveri singolarmente a base di  $SnO_2$ , ST30, ST50,  $TiO_2$  e la misura della dimensione radiale media dei cristalliti, supposti per semplicità sferici all'interno dei grani nanometrici, limitata alle diverse polveri a base di STX, effettuata con metodologia XRD (*X-Ray Diffraction*) proposta in

Nanopolvere	$N_d [\frac{\text{donori}}{\text{cm}^3}]$
$TiO_2$	$2 \cdot 10^{19}$
$SnO_2$	$5 \cdot 10^{18}$
$ST30$	$8 \cdot 10^{18}$
$ST50$	$1 \cdot 10^{19}$

**Tabella 2.5:** Diverse densità di donori  $N_d$  relative ai materiali semiconduttori costituenti le differenti polveri di interesse singolarmente a base di  $SnO_2$ ,  $ST30$ ,  $ST50$ ,  $TiO_2$ , stimate a livello d'ordine di grandezza tramite l'esecuzione di una misurazione elettromagnetica che sfrutta il celebre effetto Hall.

tabella 1.1, nonché confermata dal relativo dato calcolato in tabella 1.3, basato invece sulle misurazioni tramite porosimetria *BET* in tabella 1.2.

Invece, a scanso di equivoci, si sottolinea nuovamente come il grado di granularità propria della polvere nanostrutturata, trattato nei paragrafi 2.2.3.3 e 2.2.3.4, dipenda esclusivamente dalla dimensione media degli agglomerati macroscopici di grani nanometrici.

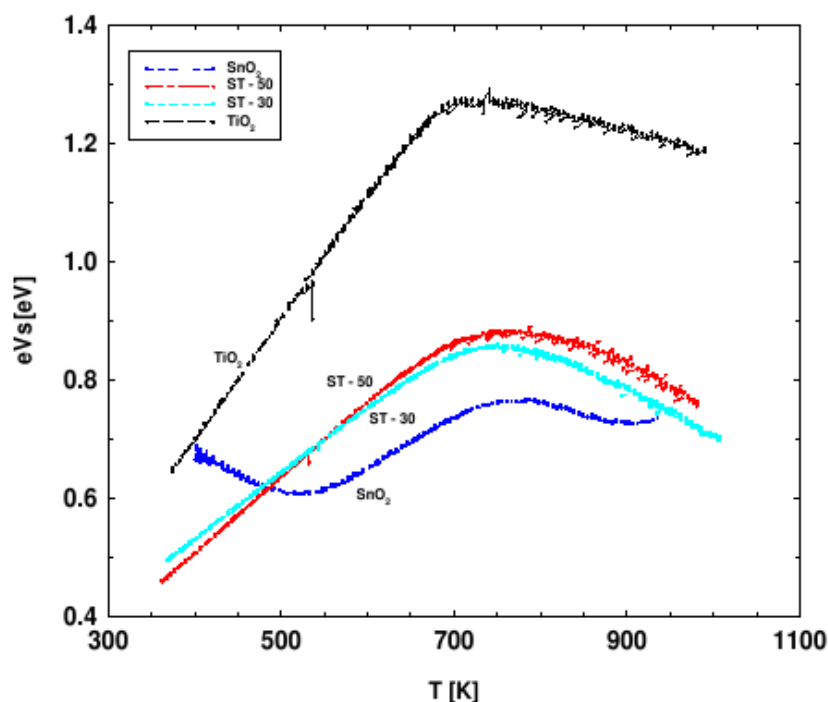
D'altro canto, è possibile conoscere il parametro  $N_d$  relativo alla densità di donori dovuta alle lacune di ossigeno presenti all'interno del materiale semiconduttore in oggetto di studio tramite l'esecuzione di un'apposita misurazione di carattere elettromagnetico che sfrutta le conseguenze del celebre effetto Hall<sup>vi</sup>.

Nella fattispecie riguardo le diverse densità di donori  $N_d$  relative ai materiali semiconduttori costituenti le differenti polveri d'interesse singolarmente a base di  $SnO_2$ ,  $ST30$ ,  $ST50$ ,  $TiO_2$ , è possibile stimare almeno a livello d'ordine di grandezza quanto riassunto in tabella 2.5.

Ulteriormente è possibile stimare, sempre almeno a livello d'ordine di grandezza, anche il parametro  $V_S$  relativo alla barriera intergranulare di potenziale Schottky a temperatura ambiente ( $T \simeq 25^\circ C$ ) naturalmente riguardante proprio le differenti polveri nanostrutturate d'interesse singolarmente a base di  $SnO_2$ ,  $ST30$ ,  $ST50$ ,  $TiO_2$ .

Nella fattispecie per far ciò si eseguono appositamente misure di conducibilità

<sup>vi</sup>In fisica il cosiddetto "effetto Hall" è la formazione di una differenza di potenziale (detto appunto "potenziale di Hall") sulle facce opposte di un conduttore elettrico, dovuta ad un campo magnetico perpendicolare alla corrente elettrica che scorre in esso.



**Figura 2.39:** Il dato  $eV_S$  relativo alla barriera intergranulare di potenziale Schottky graficato in funzione della temperatura  $T$  entro il range  $(400 \div 1000)^\circ\text{C}$  grazie alla preventiva misura del valore della costante  $G_0$ , che tiene conto dei contributi meno sensibili alle variazioni di temperatura stessa.

elettrica  $G$ , variando programmaticamente con continuità la temperatura  $T$  all'interno della formula 1.32, che, se opportunamente invertita, permette di graficare come in figura 2.39 proprio il dato  $eV_S$  relativo al desiderato parametro  $V_S$  in funzione della temperatura  $T$  stessa entro l'ampio range  $(400 \div 1000)^\circ\text{C}$ , a patto che si sia preventivamente misurato il valore della costante  $G_0$  che tiene conto dei contributi meno sensibili alle variazioni di temperatura, come spiegato nel paragrafo 1.2.1.4.

Al proposito in tabella 2.6 sono riassunte le differenti stime a livello d'ordine di grandezza, ricavate proprio dal grafico in figura 2.39, circa il dato  $eV_S$  relativo alla barriera intergranulare di potenziale Schottky a temperatura ambiente ( $T \simeq 25^\circ\text{C}$ ) riguardante le distinte polveri nanostrutturate d'interesse singolarmente a base di  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ST30}$ ,  $\text{ST50}$ ,  $\text{TiO}_2$ .

In particolare si sottolinea come il grafico 2.39 presenti un range di variabilità

Nanopolvere	$eV_S$ [eV]
$TiO_2$	0.5
$SnO_2$	0.45
$ST30$	0.45
$ST50$	0.4

**Tabella 2.6:** Differenti stime a livello d'ordine di grandezza del dato  $eV_S$  relativo alla barriera intergranulare di potenziale Schottky a temperatura ambiente ( $T \simeq 25^\circ C$ ) riguardante le distinte polveri nanostrutturate d'interesse singolarmente a base di  $SnO_2$ ,  $ST30$ ,  $ST50$ ,  $TiO_2$ .

della temperatura  $T$  pari a  $(400 \div 1000)^\circ C$  a causa dell'impossibilità materiale di eseguire misure significative di conducibilità elettrica  $G$  in corrispondenza di temperature  $T$  inferiori.

D'altra parte, come detto nella sottosezione 2.2.3, tutte le misure effettuate tramite  $IS$  nei distinti casi di  $TiO_2$ ,  $ST30$ ,  $ST50$  ed  $SnO_2$  presentati rispettivamente nei paragrafi 2.2.3.1, 2.2.3.2, 2.2.3.3, 2.2.3.4, sono eseguite a temperatura ambiente  $T \simeq 25^\circ C$ .

Dunque è inevitabilmente necessario estrapolare a temperatura ambiente  $T \simeq 25^\circ C$ , a partire dalle curve sempre in figura 2.39, i diversi valori di  $eV_S$  desiderati nei distinti casi di  $TiO_2$ ,  $ST30$ ,  $ST50$  ed  $SnO_2$  riassunti sempre in tabella 2.6.

In particolare nei distinti casi di  $TiO_2$ ,  $ST30$  ed  $ST50$ , i differenti andamenti di  $eV_S$  in funzione di  $T$  appaiono essere tutto sommato abbastanza stabili e quindi si può ritenere sostanzialmente attendibile il processo eseguito di estrapolazione di  $eV_S$  a temperatura ambiente ( $T \simeq 25^\circ C$ ).

Per quanto riguarda invece il solo caso dell' $SnO_2$ , l'andamento della curva, sempre nel grafico di figura 2.39 dalla quale si è estrapolato il relativo valore di  $eV_S$  a temperatura ambiente ( $T \simeq 25^\circ C$ ), appare essere piuttosto instabile rendendo in effetti più che plausibile qualunque valore estrapolato di  $eV_S$  che sia compreso nel range  $(0.4 \div 0.5)eV$ . In questo senso nel caso dell' $SnO_2$  in questione appare quantomeno opportuno attribuire scarsa rilevanza alla porzione di curva tracciata in funzione di temperature  $T \leq 250^\circ$ , poiché se confrontata con le corrispondenti porzioni relative ai casi di  $TiO_2$ ,  $ST30$  ed  $ST50$  presenta un andamento estremamente atipico sempre nel grafico di figura 2.39. Tuttavia, a causa di tutto ciò, il

dato intermedio  $eV_S = 0.45eV$  scelto risulta appena attendibile.

Inoltre va anche aggiunto come i dati relativi a  $TiO_2$ ,  $ST30$  ed  $ST50$  graficati in figura 2.39 siano in effetti riferiti a misure effettuate in ambiente secco con condizione  $RH < 5\%$  a  $25^\circ C$  (cioè cosiddetta “dry”) di umidità relativa  $RH$ , mentre la sola misura relativa all’ $SnO_2$  presenti, sempre in figura 2.39, dati ottenuti in ambiente umido in questo caso con condizione  $40\% < RH < 50\%$  a  $25^\circ C$  (cioè cosiddetta “wet”) di umidità relativa  $RH$ .

Anche se tutte le misure effettuate tramite  $IS$ , nei distinti casi di  $TiO_2$ ,  $ST30$ ,  $ST50$  ed  $SnO_2$  presentati rispettivamente nei paragrafi 2.2.3.1, 2.2.3.2, 2.2.3.3, 2.2.3.4, sono eseguite in ambiente laboratoriale genericamente umido ( $40\% < RH < 50\%$  a  $25^\circ C$ ), si è tuttavia osservato che i valori di  $eV_S$  graficati in funzione della temperatura  $T$ , sempre in figura 2.39, per i materiali singolarmente a base di  $TiO_2$ ,  $ST30$ ,  $ST50$  non paiono essere più di tanto influenzati dalla condizione ambientale di umidità relativa  $RH$ .

Al contrario, per il caso dell’ $SnO_2$ , i valori di  $eV_S$  graficati in funzione della temperatura  $T$  sempre in figura 2.39 risultano invece pesantemente influenzabili dalla condizione ambientale di umidità relativa  $RH$ . Proprio per questo quello dell’ $SnO_2$  è, come detto nel corso di questa sottosezione 2.3.1, proprio l’unico caso in cui i dati di  $eV_S$  graficati in funzione della temperatura  $T$  sempre in figura 2.39 sono misurati appunto in ambiente umido ( $40\% < RH < 50\%$  a  $25^\circ C$ ).

Ad ogni modo, per quanto appena asserito nelle battute conclusive di codesta sottosezione 2.3.1, risulta quantomai chiaro come il dato di  $eV_S$  relativo alla barriera intergranulare di potenziale Schottky a temperatura ambiente ( $T \simeq 25^\circ C$ ) riguardante le distinte polveri nanostrutturate d’interesse singolarmente a base di  $SnO_2$ ,  $ST30$ ,  $ST50$ ,  $TiO_2$  sia da valutare alla stregua di una mera stima, benché del tutto funzionale nell’ambito del complesso modello teorico esposto nel corso di codesta sottosezione 2.3.1 e della prossima 2.3.2 [41].

### 2.3.2 Permittività e zona di svuotamento

A questo punto è possibile determinare i desiderati valori delle incognite  $\Lambda$  ed  $\epsilon$ , che sono rispettivamente la larghezza della regione di svuotamento e la permittività elettrica del grano nanometrico altresì considerabile in un certo senso come

la reale costante dielettrica propria del materiale semiconduttore nanostrutturato [41].

Per prima cosa è importante verificare subito che la capacità  $C_g$  del grano risulti effettivamente indipendente dai parametri geometrici  $a, b, l$  caratterizzanti il condensatore cilindrico di misura di cui all'apposita sottosezione 2.2.1.

Nella fattispecie ricordando, secondo quanto detto nella precedente sottosezione 2.3.1, che la capacità totale della polvere  $C_{tot} = C$  è espressa dalle relazioni 2.97, 2.101, 2.105, 2.109, a partire dalla 2.120 si ha:

$$PG \equiv \mathcal{P}_G \left( \frac{1}{2} + \frac{b}{2r_g} \right) - \mathcal{P}_G \left( \frac{1}{2} + \frac{a}{2r_g} \right) ; \quad (2.127)$$

$$C_g = \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon'_r l r_g PG}{l\pi \ln \frac{b}{a}} = 2\epsilon_0\epsilon'_r r_g \frac{PG}{\ln \frac{b}{a}} . \quad (2.128)$$

In particolare avvalendosi ancora dell'ambiente di calcolo simbolico e numerico multipiattaforma *Mathematica*, si può appunto calcolare con ottima approssimazione l'espressione analitica alla quale tende il fattore  $PG$  esplicitamente espresso dalla 2.127, nell'intorno dei valori effettivi dei parametri  $a, b$  ed  $r_g$  da cui  $PG$  dipende esplicitamente:

$$PG \sim \ln \frac{b}{a} . \quad (2.129)$$

Di conseguenza sostituendo quanto appena stabilito tramite la 2.129 nella 2.128, si ottiene immediatamente:

$$C_g = 2\epsilon_0\epsilon'_r r_g , \quad (2.130)$$

quindi, come auspicabile, la capacità  $C_g$  del grano nanometrico inteso alla stregua di un condensatore risulta effettivamente indipendente dai parametri geometrici  $a, b, l$  caratterizzanti il condensatore cilindrico di misura di cui all'apposita sottosezione 2.2.1.

A questo punto, secondo quanto peraltro già anticipato nel corso della precedente sottosezione 2.3.1, è giunto il momento di riformulare e risolvere il sistema 2.125 alla luce dell'utilizzo dell'opportuna seguente espressione 2.131 della barriera intergranulare di potenziale Schottky  $V_S$  derivata dalla 1.12, calcolata risolvendo appunto l'equazione di Poisson in coordinate sferiche 1.9:

$$V_S = \frac{eN_d}{2\epsilon} \Lambda^2 \left( 1 - \frac{2\Lambda}{3r_g} \right) . \quad (2.131)$$



Sostituendo dunque la 2.124 con la 2.131 all'interno del sistema 2.125, si riesce a scrivere:

$$\begin{cases} C_g = 4\pi\epsilon r_g \frac{r_g - \Lambda}{\Lambda} \\ V_S = \frac{eN_d}{2\epsilon} \Lambda^2 \left(1 - \frac{2\Lambda}{3r_g}\right) \end{cases} \quad (2.132)$$

Purtroppo non è possibile risolvere analiticamente il sistema 2.132 nelle due incognite  $\Lambda$  ed  $\epsilon$ , tuttavia avvalendosi ancora una volta dell'ambiente di calcolo simbolico e numerico multiplatforma *Mathematica*, è comunque possibile calcolare almeno numericamente i valori appunto di tali incognite  $\Lambda$  ed  $\epsilon$ .

Per far ciò è nella fattispecie necessario fornire in ingresso al *software Mathematica* tutti i valori numerici relativi ai cinque parametri  $C_g$ ,  $r_g$ ,  $N_d$ ,  $e$ ,  $V_S$ , coinvolti nel sistema 2.132, oltre ovviamente alla forma funzionale completa di entrambe le equazioni costituenti appunto tale sistema.

Inoltre si noti come il valore del parametro relativo alla capacità  $C_g^{\text{vii}}$  del grano nanometrico, inteso alla stregua di un condensatore, sia calcolato tramite la formula 2.130 grazie alla conoscenza in particolare della permittività apparente  $\epsilon'_r$ , come da tabella 2.3, raggiunta in virtù delle misure ottenute mediante *IS* esposte nell'intera sottosezione dedicata 2.2.3.

In effetti il *software Mathematica*, in riferimento alla coppia di soluzioni numeriche  $\Lambda$  ed  $\epsilon$  del sistema 2.132, propone un ristretto ventaglio di possibilità, all'interno del quale, scartando con cura i valori immaginari, quelli negativi e quelli fisicamente non accettabili, si è giunti con coscienza alla scelta delle soluzioni numeriche relative appunto ai valori di tali incognite  $\Lambda$  ed  $\epsilon$  apparsi essere i soli plausibili.

Nello specifico in tabella 2.7 sono riassunti tali differenti valori delle grandezze incognite  $\Lambda$  ed  $\epsilon$  caratterizzanti elettricamente il materiale nanostrutturato, singolarmente stimati relativamente ai distinti casi di  $TiO_2$ ,  $ST30$ ,  $ST50$  ed  $SnO_2$  in tutto studiati.

Al proposito si sottolinea ancora una volta nel corso di codesta sottosezione

---

<sup>vii</sup>Non si dà in questa sede notizia diretta dei differenti valori del parametro di capacità  $C_g$  del grano nanometrico inteso alla stregua di un condensatore, calcolati relativamente ai distinti casi di  $TiO_2$ ,  $ST30$ ,  $ST50$  ed  $SnO_2$  studiati. In effetti, infatti,  $C_g$  in sè è mero dato di scarsa importanza ai fini della caratterizzazione elettrica della polvere nanostrutturata, benché tuttavia fondamentale nel calcolo della larghezza della regione di svuotamento  $\Lambda$  e della permittività elettrica  $\epsilon$  del grano nanometrico.

Nanopolvere	$\epsilon[\frac{F}{m}]$	$\Lambda[nm]$	$r_g[nm]$
<i>SnO<sub>2</sub></i>	$5.8 \cdot 10^{-11}$	11	17
<i>ST30</i>	$1.6 \cdot 10^{-10}$	13	25
<i>ST50</i>	$3.5 \cdot 10^{-10}$	17	30
<i>TiO<sub>2</sub></i>	$6.1 \cdot 10^{-10}$	21	25

**Tabella 2.7:** Stime riguardanti i differenti valori della larghezza della regione di svuotamento  $\Lambda$  e la permittività elettrica  $\epsilon$  del grano nanometrico, distintamente relativi alle polveri nanostrutturate d'interesse singolarmente a base di *SnO<sub>2</sub>*, *ST30*, *ST50*, *TiO<sub>2</sub>*. Nella circostanza per comodità di confronto con i dati riguardanti le diverse *Lambda*, vengono altresì ripetuti i valori già riportati in tabella 2.4 relativi alle stime del raggio medio  $r_g$  dei grani nanometrici delle medesime polveri singolarmente a base di *SnO<sub>2</sub>*, *ST30*, *ST50*, *TiO<sub>2</sub>*.

2.3.2, come  $\Lambda$  ed  $\epsilon$  siano rispettivamente la larghezza della regione di svuotamento e la permittività elettrica del grano nanometrico altresì considerabile, in un certo senso, come la reale costante dielettrica propria del materiale semiconduttore nanostrutturato.

Ad ogni modo, per quanto complessivamente asserito nel corso dello svolgimento del complesso modello teorico esposto nella sottosezione 2.3.1 ed impiegato all'interno di questa sottosezione 2.3.2, risulta quantomeno chiaro come i dati presentati appunto in tabella 2.7 riguardanti i differenti valori di  $\Lambda$  ed  $\epsilon$  distintamente relativi alle polveri nanostrutturate d'interesse singolarmente a base di *SnO<sub>2</sub>*, *ST30*, *ST50*, *TiO<sub>2</sub>*, siano da valutare alla stregua di mere stime, seppur tuttavia del tutto significative almeno a livello di ordine di grandezza [41].

### 2.3.3 Permittività effettiva

Prima di tirare le somme riguardo quanto concluso nella precedente sottosezione 2.3.2 circa le stime, riassunte in tabella 2.7, dei differenti valori della larghezza della regione di svuotamento  $\Lambda$  e la permittività elettrica  $\epsilon$  del grano nanometrico, distintamente relativi alle polveri nanostrutturate d'interesse singolarmente a base di *SnO<sub>2</sub>*, *ST30*, *ST50*, *TiO<sub>2</sub>*, è opportuno focalizzare velocemente l'attenzione sulle principali proprietà elettriche dimostrate da un generico materiale inte-

so quale dielettrico, peraltro già accennate nelle battute conclusive del paragrafo 2.1.4.1.

Il grado di polarizzazione di un dielettrico dipende sia dalle molecole del dielettrico stesso, sia dal campo elettrico totale  $E$  cui viene sottoposto. Una molecola di dielettrico sotto l'azione di un campo elettrico  $E$  si polarizza a causa dello spostamento spaziale materialmente subito dalle cariche negative nei confronti di quelle positive.

Nella fattispecie si ha:

$$\vec{p}_0 = \alpha \epsilon_0 \vec{E} \quad , \quad (2.133)$$

dove il vettore  $\vec{p}_0$  è il momento di dipolo medio,  $\alpha$  è la polarizzabilità molecolare ed il vettore  $E$  il campo elettrico applicato.

Si consideri ora che il vettore di polarizzazione  $\vec{P}$  è definito come:

$$\vec{P} = n \vec{p}_0 \quad , \quad (2.134)$$

con  $n$  numero di molecole per unità di volume.

Sostituendo ora la 2.133 all'interno della 2.134 si ha:

$$\vec{P} = n \alpha \epsilon_0 \vec{E} = \chi \epsilon_0 \vec{E} \quad , \quad (2.135)$$

dove la grandezza  $\chi = n\alpha$  è denominata "suscettività elettrica". In particolare la suscettività elettrica  $\chi$  quantifica la tendenza di una sostanza a polarizzarsi elettricamente sotto l'azione di un campo elettrico  $\vec{E}$ .

Si consideri adesso l'espressione del vettore induzione elettrica  $\vec{D}$ :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \vec{E} + \chi \epsilon_0 \vec{E} = \epsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} = \epsilon \vec{E} \quad . \quad (2.136)$$

Osservando la catena di uguaglianze 2.137 si ricava subito che:

$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0 = \epsilon_0 (1 + \chi) \quad , \quad (2.137)$$

dove  $\epsilon$  è proprio la permittività elettrica assoluta del dielettrico, mentre  $\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$  è quella relativa.

Dunque, poiché dalla 2.137 si evince immediatamente che  $\epsilon_r = 1 + \chi$ , sapendo che per definizione è sempre vero che  $\epsilon_r \geq 1$  non esistendo evidentemente alcun materiale con permittività elettrica minore di quella del vuoto  $\epsilon < \epsilon_0$ , si ha necessariamente che  $\chi \geq 0$ .

Si è così giunti infine a definire in maniera soddisfacente la suscettività elettrica  $\chi$ , grandezza fisica riguardo la quale è di fatto possibile trarre le conclusioni dell'articolato studio complessivamente condotto all'interno del corrente capitolo 2.

Nello specifico, attraverso l'analisi statistica dei dati ricavati a mezzo di misure tramite spettroscopia ad impedenza *IS* effettuate sulle polveri nanostrutturate singolarmente a base di  $SnO_2$ , *ST30*, *ST50*,  $TiO_2$ , è stato possibile determinare il valore della permittività apparente  $\epsilon'_r$  relativo alla polvere nanostrutturata nel suo complesso, secondo quanto esaustivamente esposto nell'intera sezione 2.2.

Quindi nella sottosezione 2.3.1 si è definito un modello teorico per lo studio delle principali proprietà elettriche del singolo grano nanometrico costituente il materiale nanostrutturato, quali larghezza della zona di svuotamento  $\Lambda$  e permittività elettrica  $\epsilon$ , il quale rappresenta in pratica la reale costante dielettrica del corrispondente materiale nanostrutturato.

A questo punto nella sottosezione 2.3.2 si è risolto il sistema 2.132 in modo da ottenere i diversi valori delle incognite  $\Lambda$  ed  $\epsilon$  riassunti in tabella 2.7.

Infine, svolgendo la sottosezione corrente 2.3.3, è opportuno determinare altresì il valore della permittività definibile "effettiva"  $\epsilon_r$ , ricavata semplicemente dall'usuale formula 2.123:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad , \quad (2.138)$$

con  $\epsilon_0 \approx 8.85 \cdot 10^{-12} \frac{F}{m}$ .

Al proposito in tabella 2.8 sono appunto elencate le stime riguardanti i differenti valori, calcolati tramite la 2.138, della permittività effettiva  $\epsilon$  del grano nanometrico, distintamente relativi alle polveri nanostrutturate d'interesse singolarmente a base di  $SnO_2$ , *ST30*, *ST50*,  $TiO_2$ .

In definitiva, analizzando i valori riassunti nelle tabelle 2.7 e 2.8 riguardanti la larghezza della zona di svuotamento  $\Lambda$ , la permittività elettrica assoluta  $\epsilon$  ed effettiva  $\epsilon_r$  del grano nanometrico, distintamente relativi alle polveri nanostrutturate d'interesse singolarmente a base di  $SnO_2$ , *ST30*, *ST50*,  $TiO_2$ , si possono trarre in riferimento a ciascun tipo di polvere studiato le seguenti conclusioni [41].

- A partire dalla polvere nanostrutturata a base di  $TiO_2$  puro e riducendo via via idealmente la percentuale del  $Ti$  fino a considerare l' $SnO_2$  puro, si osserva una generale diminuzione della permittività elettrica  $\epsilon$  propria del ma-

Nanopolvere	$\epsilon_r$
$SnO_2$	7
$ST30$	18
$ST50$	40
$TiO_2$	69

**Tabella 2.8:** Stime riguardanti i differenti valori della permittività effettiva  $\epsilon$  del grano nanometrico, distintamente relativi alle polveri nanostrutturate d'interesse singolarmente a base di  $SnO_2$ ,  $ST30$ ,  $ST50$ ,  $TiO_2$ .

teriale in oggetto di studio. Tuttavia si noti come in tal senso il confronto diretto tra i distinti dati di  $\epsilon$  relativi alle polveri singolarmente a base di  $SnO_2$ ,  $ST30$ ,  $ST50$  e  $TiO_2$  sia da ritenersi significativo entro i limiti imposti dall'incertezza sperimentale che, come detto nella precedente sottosezione 2.3.2, conferisce il carattere di mera stima ai valori appunto di permittività elettrica  $\epsilon$  peraltro riassunti in tabella 2.7.

- La permittività elettrica  $\epsilon$  dell' $SnO_2$  puro ha un valore circa dieci volte minore di quella invece relativa al  $TiO_2$  puro. Al riguardo, tramite generiche misure sperimentali per la caratterizzazione elettrica dei *film* sensibili prodotti proprio a partire dalle polveri nanostrutturate in oggetto, si è osservato come l' $SnO_2$  presenti valori di conduttanza approssimativamente tra due e tre ordini di grandezza superiori rispetto a quelli del  $TiO_2$  a parità di condizioni di lavoro. Orbene, tale evidenza sperimentale appare essere consistente considerati i corrispondenti valori di permittività elettrica  $\epsilon$  riassunti sempre in tabella 2.7, calcolati contestualmente alla precedente sottosezione 2.3.2 del presente lavoro di tesi.
- Se si osservano infatti in dettaglio i valori di permittività effettiva  $\epsilon_r$ , puntualmente riportati in tabella 2.8, è possibile notare subito come per il  $TiO_2$  si abbia  $\epsilon_r = 69$ , mentre per l' $SnO_2$  si sia trovato  $\epsilon_r = 7$ . Ricordando ora che la permittività effettiva  $\epsilon_r$  è specificamente data dalla formula  $\epsilon_r = 1 + \chi$ , peraltro facilmente ricavabile dalla 2.137, si ha subito che:

$$\lim_{\chi \rightarrow 0} \epsilon_r = 1 \quad . \quad (2.139)$$

- In particolare, con riferimento alla formula 2.139, il valore  $\chi \leq 10$  è di norma riscontrabile in corrispondenza di materiali metallici, in quanto, a seguito del fenomeno della polarizzazione elettrica, un campo appunto elettrico  $E$  variabile nel tempo è sì in grado di penetrare attraverso gli ioni del metallo, ma la sua azione risulta fortemente attenuata dalla schermatura elettrica esercitata ad opera degli elettroni liberi di conduzione. Quindi nei materiali metallici stessi il grado di polarizzazione è di fatto esiguo facendo sì che la suscettività elettrica  $\chi$  risulti appunto piuttosto modesta.
- Ordunque il comportamento dell' $SnO_2$  risulta essere di tipo puramente metallico, mentre il  $TiO_2$  dimostra al contrario una notevole componente di polarizzazione elettrica, tipica invece dei materiali dielettrici non metallici. Tale fenomenologia può trarre spiegazione tenendo conto dell'alta densità di stati donori  $N_d$  estremamente prossimi al fondo della banda di conduzione dell' $SnO_2$ , i quali rendono di fatto il livello di Fermi in tale composto molto vicino al fondo della medesima banda di conduzione, al punto che lo stesso  $SnO_2$  semiconduttore, sotto questo punto di vista, degeneri di fatto quasi in un metallo.
- Inoltre è altresì possibile giustificare in parte l'elevata conduttività dimostrata dall' $SnO_2$  anche per via del proprio valore di barriera superficiale  $V_S$ , che, come visibile in tabella 2.6, appare essere inferiore a quello del  $TiO_2$  [42]. Ciò molto probabilmente è dovuto al fatto che la differenza di elettronegatività tra ossigeno ( $O$ ) e titanio ( $Ti$ ) è maggiore di quella sempre tra ossigeno ( $O$ ) e questa volta stagno ( $Sn$ ), il che favorisce la formazione di numerosi stati superficiali proprio nel caso dell' $SnO_2$ .
- Ulteriormente, secondo quanto argomentato nel paragrafo 1.1.2.4, a partire dalla condizione fisica di neutralità elettrica del grano nanometrico si può asserire che  $V_S \propto N_S^2$ , come peraltro direttamente visibile nella 1.8, nonchè d'altro canto nella sottosezione 2.3.1 si è esplicitamente mostrato, nella 2.124, come sia anche vero che  $V_S \propto \Lambda^2$ . Al riguardo, in effetti, in tabella 2.7 si può puntualmente notare proprio come quest'ultimo parametro  $\Lambda$  decresca passando idealmente dal  $TiO_2$  puro all' $SnO_2$  puro. Ciò è evidentemente in accordo con la corrispondente diminuzione di  $V_S$ . In aggiunta, poiché la

conducibilità  $G$  presenta una dipendenza esponenziale da  $V_S$  esplicitamente messa in evidenza nella formula 1.32, la diminuzione in questione del valore di  $V_S$ , passando idealmente dal  $TiO_2$  puro all' $SnO_2$  puro, è in accordo con la più alta conduttanza  $G$  tipicamente propria dell' $SnO_2$  nei confronti del  $TiO_2$  [42].

- Si può infine notare come, in generale, i valori della permittività effettiva  $\epsilon_r$  del singolo grano nanometrico, riassunti in tabella 2.8, risultino essere costantemente inferiori rispetto a quelli della permittività apparente  $\epsilon'_r$  della corrispondente polvere nanometrica riassunti invece in tabella 2.3. La spiegazione di ciò risiede nel fatto che tale permittività apparente  $\epsilon'_r$ , riportata sempre in tabella 2.3, è stata determinata nel corso dell'intera sottosezione 2.2.3 attraverso misure condotte tramite spettroscopia ad impedenza  $IS$  effettuata proprio relativamente alla polvere nanostrutturata nel suo complesso. Dunque il dato di permittività apparente  $\epsilon'_r$  in oggetto risente inevitabilmente dell'azione svolta dalla barriera di potenziale superficiale intergranulare  $V_S$ , che di fatto contribuisce ad incrementare la resistività elettrica del materiale nanostrutturato considerato appunto nel suo complesso. A onor del vero si rammenta anche come lo stesso dato di permittività apparente  $\epsilon'_r$  sia ad ogni modo influenzato dall'effettiva disposizione macroscopica degli agglomerati di grani della polvere all'interno del condensatore cilindrico di misura, cioè in pratica dal grado di granularità della polvere stessa che, come ampiamente argomentato nei paragrafi 2.2.3.3 e 2.2.3.4, incide inevitabilmente proprio sul livello di compattazione degli agglomerati di grani stessi.





## Capitolo 3

# Rilevamento di alcani volatili

Il rilevamento di alcani volatili<sup>i</sup> è di grande importanza in numerosi ambiti. L'utilizzo di metano e propano quali combustibili è noto da tempo sia a livello domestico che industriale, mentre il solo propano stesso può essere anche impiegato allo scopo di produrre idrogeno tramite impianti che utilizzano la tecnica *steam-reforming*.

Di conseguenza è senza ombra di dubbio di cruciale importanza la creazione e lo sviluppo di un sistema per il rilevamento appunto di alcani volatili basato sulla tecnologia dei sensori a stato solido, selettivo a tal punto da essere in grado di rilevare anche solo piccole fughe dei medesimi gas se rapportate ai relativi livelli di infiammabilità elencati in tabella 3.1. Ulteriormente, è noto l'impiego di isobutano flussato all'interno delle camere per la rivelazione di particelle nel campo della fisica nucleare delle alte energie.

I sensori chemoresistivi a base di ossidi metallici semiconduttori sono apprezzati al riguardo per i numerosi vantaggi che offrono rispetto ai sistemi tradizionali,

---

<sup>i</sup>Secondo consuetudine con l'appellativo "alcani volatili" si fa costante riferimento ai seguenti idrocarburi gassosi:

- metano;
- etano;
- propano;
- *n*-butano;
- *i*-butano.

Alcano	$LEL[ppm]$	$UEL[ppm]$	$\frac{\rho_{alcano}}{\rho_{aria}}$
$CH_4$	50000	150000	0.6
$C_2H_6$	31000	124500	1.0
$C_3H_8$	21000	101000	1.6
$C_4H_{10}$	18600	84100	2.1

**Tabella 3.1:** Valori  $LEL$  (*Lower Explosive Limit*) ed  $UEL$  (*Upper Explosive Limit*) degli alcani volatili.

i quali necessitano dell'esecuzione di complesse analisi delle proprietà ottiche e spettroscopiche del gas da rilevare.

A causa di ciò i sistemi tradizionali in oggetto si compongono di un'articolata strumentazione analitica e quindi sono tipicamente piuttosto ingombranti, dispendiosi sia in termini economici che energetici, e richiedono una manutenzione scrupolosa e continua effettuata da personale altamente specializzato.

I sistemi basati su sensori a stato solido invece sono di semplice impiego, minimo ingombro, basso costo e consumo, adatti al monitoraggio continuo anche in numerosi e differenti luoghi di campionamento.

In particolare tali sistemi trovano importante applicazione anche a livello *in-door*: allarmi per fughe di gas in ambito domestico (provenienti dall'impianto di riscaldamento oppure dagli elettrodomestici della cucina) e monitoraggio dei fumi di scarico prodotti da un'automobile direttamente all'interno del tubo di scappamento (installando in loco sensori in grado di resistere ad alte temperature) sono solo alcuni dei numerosi esempi che è possibile addurre.

Infatti sensori appositamente fabbricati ed opportunamente sviluppati ben si adattano al rilevamento di quella tipologia di gas nocivi ed infiammabili (primi fra tutti proprio gli idrocarburi metanici e non metanici quali ad esempio benzene, etene, propene), il cui monitoraggio risulta essenziale soprattutto negli ambienti chiusi. Attualmente inoltre non sono disponibili sistemi di controllo miniaturizzati e portatili affidabili.

Nell'ambito del corrente capitolo 3 di codesto lavoro di tesi ci si occupa dunque della caratterizzazione di ossidi metallici semiconduttori per sensori chemoresistivi tramite l'esecuzione di misurazioni della conduttanza elettrica di *film* funzionali ottenuti a partire dalle polveri tramite processo serigrafico, come descritto

nella sottosezione 1.3.1 ed esposti ad alcani volatili in differenti condizioni di lavoro.

In questo senso parte del medesimo lavoro di tesi è anche considerabile nell'ambito del progetto dell'*INFN (Istituto Nazionale di Fisica Nucleare) DeGIMon (Detectors for Gas Indoor Monitoring)* presentato in appendice A, il quale ha come scopo proprio la produzione e la caratterizzazione di materiali utilizzabili per la fabbricazione di sensori per il monitoraggio di gas ambientali ed in ambienti chiusi.

Il progetto *DeGIMon* vede coinvolto fra gli altri l'*LSS (Laboratorio Sensori e Semiconduttori)* situato internamente al Dipartimento di Fisica dell'Università degli Studi di Ferrara, presso la cui sede sono state svolte tutte le misurazioni in questione.

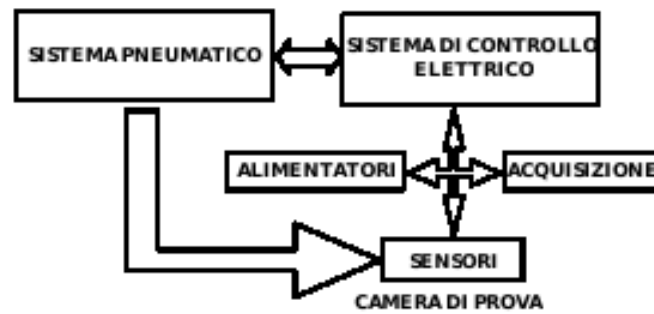
Ulteriormente i risultati ottenuti hanno permesso la stesura di svariati articoli pubblicati su riviste nazionali ed internazionali nonché la presentazione di numerosi contributi a convegni e conferenze nazionali ed internazionali, come precisamente elencato in appendice B.

### 3.1 Apparato sperimentale per la caratterizzazione elettrica

Allo scopo di studiare il comportamento elettrico dei sensori chimici in presenza di diversi tipi di gas è necessario allestire un apparato di misura che riproduca seppur in modo artificiale le condizioni di lavoro previste all'atto del reale impiego del sistema di monitoraggio ambientale [43].

È inoltre di cruciale importanza poter disporre della concreta possibilità di eseguire prove di laboratorio preliminari per caratterizzare la condotta del sensore stesso in corrispondenza della variazione dei tipici parametri sperimentali nel rispetto dei relativi *standard* [44]:

- temperatura di funzionamento del sensore e della cosiddetta “camera di prova”;
- concentrazioni e umidità relativa della miscela di gas;
- portata complessiva del flusso gassoso.



**Figura 3.1:** Schema a blocchi dell'apparato sperimentale per la caratterizzazione elettrica dei sensori di gas.

Presso l'*LSS (Laboratorio Sensori e Semiconduttori)* è allestito e funzionante l'apparato sperimentale per la caratterizzazione elettrica schematizzato e visualizzato rispettivamente nelle due figure 3.1 e 3.2 composto in buona sostanza dai sistemi:

- pneumatico;
- elettrico;
- d'acquisizione.

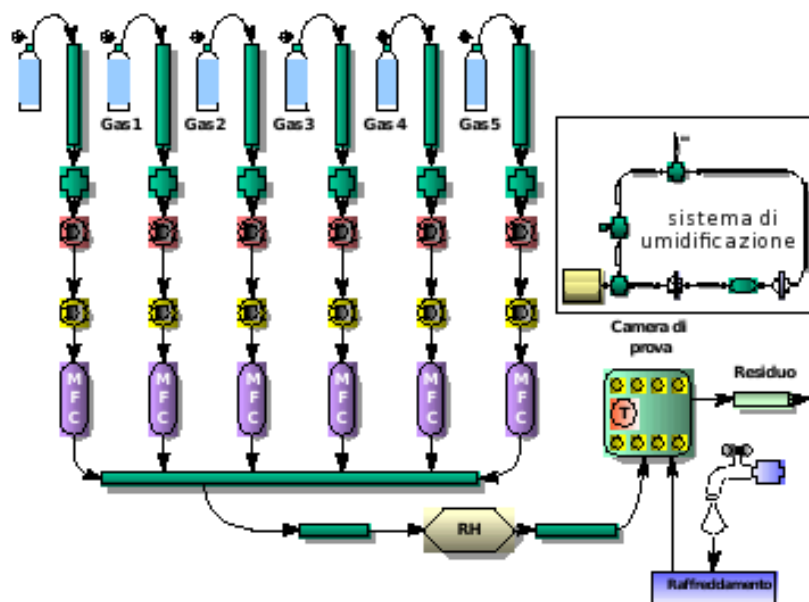
### 3.1.1 Sistema pneumatico

Il sistema pneumatico tracciato in figura 3.3 è la parte di apparato sperimentale atta al rifornimento delle miscele gassose all'interno dell'apposito alloggiamento a tenuta stagna per sensori mostrato in figura 3.4 chiamato "camera di prova".

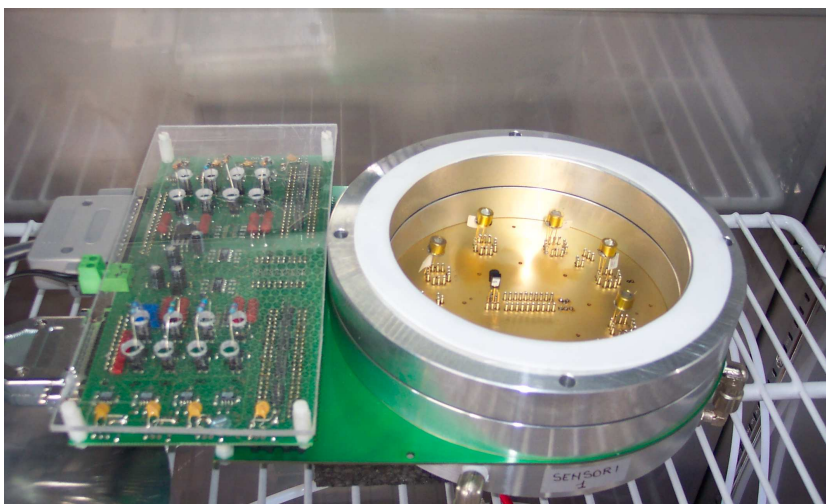
Nella fattispecie i differenti gas vengono prelevati da bombole poste in sicurezza dentro gabbioni dedicati allocati nell'area esterna limitrofa al laboratorio: vi sono infatti 15 distinte linee fabbricate in tubi d'acciaio di diametro pari a circa 6mm, 3 delle quali riservate rispettivamente ad azoto, aria ed ossigeno che sono gas tipicamente impiegati come trasportatori di flusso denominati semplicemente "*carrier*", mentre i restanti 12 segmenti sono di volta in volta attribuiti ai molteplici gas di interesse da rilevare.



**Figura 3.2:** Fotografia dell'area dell'*LSS (Laboratorio Sensori e Semiconduttori)* occupata dai *rack* contenenti l'intero apparato sperimentale per la caratterizzazione elettrica.



**Figura 3.3:** Schema rappresentativo del sistema pneumatico dell'apparato sperimentale per la caratterizzazione elettrica.



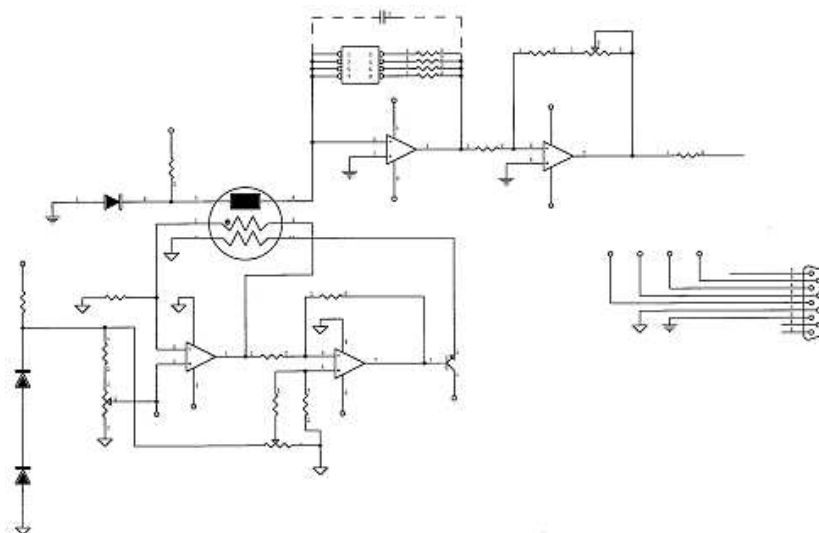
**Figura 3.4:** Fotografia della cosiddetta “camera di prova” con sensori alloggiati al suo interno.

Più dettagliatamente l’apertura e la chiusura di ogni linea in questione è singolarmente gestita da un opportuno rubinetto collocato in serie rispetto ad un riduttore di pressione che si trova a monte del relativo dispositivo *MFC* (*Mass Flow Controllers*) in grado di determinare la portata del flusso gassoso.

È così possibile regolare la composizione ed il flusso complessivo della miscela da inviare all’interno della camera di prova. In particolare al fine di escludere con sicurezza una determinata linea di gas è opportuno disporre, oltre che dei medesimi rubinetti situati a monte, anche di elettrovalvole e valvole pneumatiche montate in serie rispetto a ciascun *MFC*.

Per l’eventuale umidificazione della miscela gassosa in oggetto si flussa parte del *carrier* attraverso un gorgogliatore (*bubbler*) provvisto di setto poroso immerso in acqua deionizzata allo scopo di favorire la formazione di un aerosol. In questo modo si riesce a conferire alla medesima miscela l’umidità relativa desiderata, regolando l’*MFC* corrispondente alla linea nella quale scorre appunto il *carrier* umidificato, che ovviamente può essere anche totalmente esclusa allo scopo di effettuare misurazioni in ambiente secco.

Ad ogni modo la miscela in esame, per mezzo di tubi di *teflon* di diametro sempre pari a circa *6mm*, giunge nella camera di prova sul fondo della quale sono praticati quattro fori d’ingresso equidistanti per una maggiore uniformità della



**Figura 3.5:** Mappa circuitale della scheda elettronica sulla quale sono installati i sensori. Sono distinguibili due differenti sezioni: il circuito di lettura del segnale elettrico prodotto dal sensore e quello di controllo della temperatura di lavoro raggiunta per mezzo del riscaldatore *Pt100*.

diffusione gassosa. Al proposito il *teflon* stesso è impiegato poiché si dimostra inodore ed incapace di reagire con i vapori da analizzare così da non generare interferenti di alcun tipo.

Inoltre la camera di prova d'acciaio, chiusa tramite coperchio provvisto di guarnizione in gomma (*O-ring*) per migliorare la tenuta, è situata all'interno di una cella termica di grandi dimensioni.

Infatti, in assenza di un sistema di raffreddamento in grado di mantenere la temperatura della medesima camera costantemente attorno a  $25^{\circ}\text{C}$ , si assisterebbe ad un forte riscaldamento causato dalla presenza di otto sensori contemporaneamente operativi a temperature anche di molto superiori a  $400^{\circ}\text{C}$ .

Al riguardo è bene sottolineare come nella camera di prova in oggetto già mostrata in figura 3.4 vengano alloggiati fino a otto sensori di gas, nonché uno di umidità ed uno di temperatura. Questi ultimi due dispositivi servono nello specifico a mantenere distintamente monitorati appunto due fra i più importanti parametri in gioco nel processo di caratterizzazione dei sensori di gas stessi.

I diversi gas, dopo aver interagito con i *film* sensibili, fuoriescono da un singolo

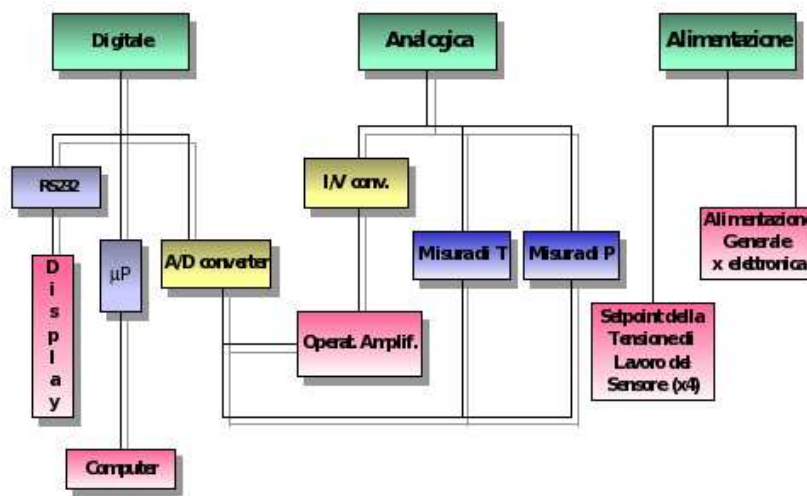


Figura 3.6: Diagramma a blocchi (*flow chart*) rappresentante la struttura propria dell'elettronica di controllo del sensore chemoresistivo.

foro di espulsione praticato questa volta sul coperchio della camera in esame, direttamente comunicante a mezzo di un tubo con la linea di *exhaust* che termina nella cappa di aspirazione del laboratorio.

Infine, sempre in figura 3.4, è altresì chiaramente visibile a fianco della medesima cella di misura la scheda elettronica ampiamente illustrata nella prossima sottosezione 3.1.2, impiegata per la lettura dei segnali ed il controllo dei riscaldatori di ogni singolo sensore visualizzati in figura 1.22.

### 3.1.2 Sistema elettronico

La scheda elettronica appositamente progettata ed assemblata secondo lo schema circuitale proposto in figura 3.5 è sostanzialmente adibita alla trasmissione e lettura del segnale elettrico prodotto dal sensore nonché al controllo del riscaldatore integrato nel relativo supporto sempre mostrato in figura 1.22.

In particolare il dispositivo sensibile viene semplicemente installato negli alloggiamenti dedicati ricavati nell'integrato chiamato "basetta" d'interfaccia inserendo materialmente i piedini, ben visibili in figura 1.33, di cui è provvista la capsula *TO8* descritta nel paragrafo 1.3.1.8.

Nel dettaglio specifico il sistema elettronico in oggetto schematizzato nel dia-



gramma cosiddetto a “blocchi” (*flow chart*) presente in figura 3.6 si compone delle seguenti tre distinte sezioni:

- digitale;
- analogica;
- alimentatrice.

### 3.1.2.1 Sezione Digitale

La sezione digitale si compone di:

- microprocessore *Motorola-MC68HC11A1* da  $(8 \div 16)bit$ ;
- capacità di memoria *EPROM* da  $32Kbyte$ , *EEPROM* da  $512byte$ , *SRAM* da  $8Kbyte$ ;
- interfacce seriali *SPI*<sup>ii</sup>, *RS232*;
- interfaccia per *display* grafico *Hitachi-LMG6381*.

Nella fattispecie la memoria *SRAM* si costituisce di un modulo contenente:

- ovviamente appunto memoria *RAM*;
- orologio-datario;
- batteria tampone per  $10anni$  di ritenuta dei dati memorizzati e funzionamento dell’orologio-datario stesso anche in assenza di alimentazione.

In pratica il microprocessore indirizza ciascuno degli otto distinti segnali elettrici singolarmente prodotto rispettivamente da ognuno degli altrettanti sensori contemporaneamente operativi al relativo ingresso del *multiplexer* che opera quale convertitore *A/D* (*Analogico/Digitale*).

Quindi le stringhe digitalizzate di frequenza superiore a  $5Hz$  vengono tagliate attraversando un filtro cosiddetto *passa-basso* appunto digitale, necessario dal momento che la resistenza del *film* funzionale, valendo tipicamente almeno

---

<sup>ii</sup>I microprocessori *Motorola* utilizzano l’interfaccia *SPI* le cui caratteristiche dettagliate sono reperibili all’interno del dedicato manuale di riferimento *Motorola Reference Manual MC68HC11*.

$1M\Omega$  in condizioni di lavoro, introduce rumore di fondo nella misura a seguito dell'amplificazione appunto dei segnali di frequenza maggiore di  $5Hz$ .

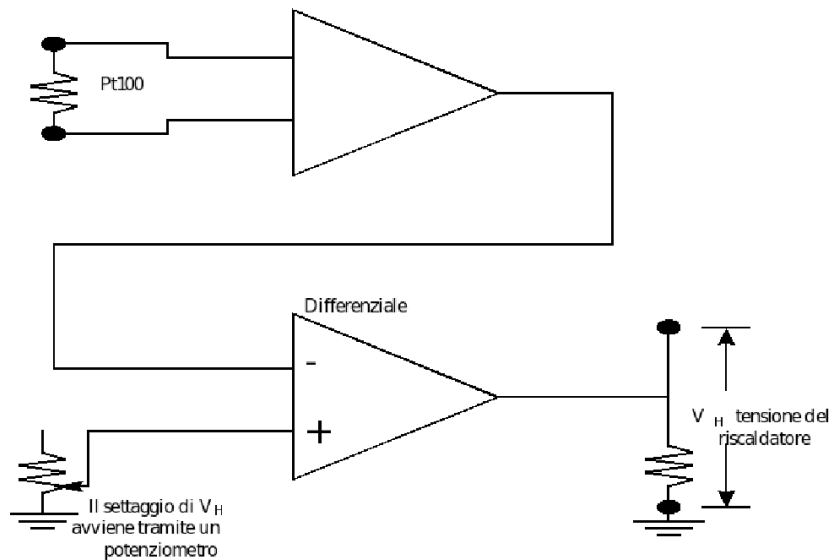
Infine il dato correttamente digitalizzato, inviato al *PC* per la rielaborazione definitiva, appare anche sul *display* di cui la scheda elettronica è equipaggiata e quindi inviato al *PC* per la rielaborazione definitiva. Questa operazione è ripetuta periodicamente secondo un ciclo definito di "*clock*" che scandisce il tempo che intercorre fra due misurazioni successive.

### 3.1.2.2 Sezione analogica

La sezione analogica si occupa dello svolgimento di due fra le più importanti funzioni dell'intero apparato laboratoriale di misura comprendendo di fatto gli altrettanti distinti circuiti adibiti rispettivamente alla lettura del segnale elettrico generato dal sensore ed al settaggio della temperatura del relativo riscaldatore in dotazione visibile sempre in figura 1.22.

Nel dettaglio la sezione in esame vanta i seguenti elementi:

- convertitore seriale da  $12bit$  a 11 canali d'ingresso con  $10\mu s$  di tempo di conversione a fronte di  $1LSB$  (*Least-Significant-Bit*) di errore;
- molteplici stadi differenziali d'ingresso ad alta impedenza con guadagno unitario compreso nel *range*  $(0 \div 5)V$ ;
- numerosi circuiti elettrici. Specificamente tali strutture integrate sono adibite a:
  - lettura appunto del segnale elettrico generato dal sensore;
  - detto settaggio della temperatura del riscaldatore in dotazione al sensore stesso;
  - rilevamento del cosiddetto "rumore" di disturbo variabile entro  $(45 \div 110)dB$ ;
  - stima delle condizioni ambientali presenti all'interno della camera di prova impiegando due distinti sensori commerciali attivi. In particolare tali dispositivi specificamente indicati nel prossimo sottoparagrafo 3.1.2.2.1 sono in grado di stimare:



**Figura 3.7:** Schema elettrico del circuito di settaggio della temperatura di lavoro.

- \* l'umidità relativa inclusa in  $(0 \div 100)\%$  con 2% di errore assoluto e 0.1% di risoluzione;
- \* la temperatura nel segmento  $(40 \div 110)^\circ\text{C}$  con errore pari ad  $1^\circ\text{C}$  e risoluzione  $0.1^\circ\text{C}$ .

**3.1.2.2.1 Riscaldatore** La determinazione della temperatura operativa del *layer* sensibile è argomento di cruciale importanza per il corretto funzionamento del sensore. Come riportato sempre nel paragrafo 1.3.1.8 e visualizzato in figura 1.22, sul lato non occupato dallo strato funzionale, la piastrina costituente il substrato è dotata dell'elemento riscaldatore (*heater*) consistente in un resistore *Pt100* variabile con la temperatura<sup>iii</sup> che dissipa calore per effetto Joule.

Riguardo la necessaria calibrazione del resistore in questione si assume che la temperatura del *film* sensibile non differisca sensibilmente da quella dell'*heater*.

Nella fattispecie per determinare la temperatura dell'*heater* in oggetto si sfrutta il fenomeno responsabile dell'aumento della resistività elettrica dei materia-

<sup>iii</sup>Tipicamente la resistenza elettrica a temperatura ambiente appunto del resistore *Pt100* impiegato vale circa  $10\Omega$ .

li conduttori in funzione proprio dell'incremento della temperatura secondo la relazione:

$$R(T) = R_0 (1 + \alpha T + \beta T^2) \quad , \quad (3.1)$$

in cui  $\alpha$  e  $\beta$  sono noti coefficienti termici di resistività tipici del materiale che costituisce lo stesso resistore,  $R(T)$  è la resistenza elettrica misurata in corrispondenza appunto della temperatura  $T$  mentre  $R_0$  è una costante che dipendendo da fattori geometrico-strutturali caratterizza e diversifica ogni singolo resistore in esame.

Di conseguenza invertendo la relazione 3.1:

$$R_0 = \frac{R(T)}{(1 + \alpha T + \beta T^2)} \quad , \quad (3.2)$$

è possibile ricavare direttamente il valore della costante  $R_0$  misurando semplicemente la resistenza  $R(T)$  del medesimo resistore preventivamente collocato in un ambiente a temperatura fissata.

Una volta conosciuto l'ammontare di  $R_0$  è possibile determinare facilmente il dato di resistenza elettrica corrispondente alla temperatura di lavoro stabilita riutilizzando la formula 3.1.

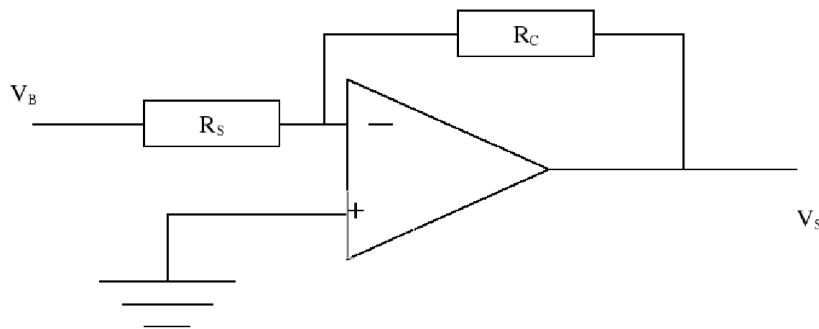
Quindi è in pratica sufficiente impostare il voltaggio da imporre ai capi del circuito schematizzato in figura 3.7 che alimenta proprio l'elemento riscaldatore al fine di realizzare il valore di resistenza già calcolato.

Ulteriormente, allo scopo di mantenere il più possibile costante la temperatura alla quale opera il sensore, il sistema circuitale è in grado di accettare la modifica della tensione in ingresso a fronte dell'eventuale variazione della temperatura ambiente che si ripercuote inevitabilmente sulla resistenza del dispositivo  $Pt100$ .

Per far ciò è ovviamente necessario misurare l'umidità relativa e la temperatura presenti all'interno della camera di prova, facendo rispettivamente uso di due distinti sensori commerciali installati come elementi di altrettanti circuiti elettrici appositamente realizzati per essere integrati nella scheda elettronica impiegata per la lettura dei segnali ed il controllo dei riscaldatori di ogni singolo dispositivo sensibile.

Nella fattispecie:

- la temperatura in questione è apprezzata leggendo la relativa tensione, proporzionale secondo il fattore  $10 \frac{mV}{^{\circ}C}$ , fornita in uscita dal dispositivo appartenente alla serie *LM35* impiegato;



**Figura 3.8:** Schema del circuito di trasmissione e lettura del segnale elettrico: l'amplificatore operazionale è montato in configurazione invertente.

- la medesima umidità relativa è monitorata registrando la corrispondente tensione, proporzionale tramite il fattore  $10 \frac{mV}{\%}$ , prodotta in uscita dal sensore facente parte della serie *Honeywell-HIH3610* utilizzato.

**3.1.2.2.2 Segnale elettrico** Secondo quanto ampiamente esposto nel corso della sezione 1.2, l'interazione chimico-fisica che s'instaura fra il *layer* funzionale del sensore ed i diversi gas presenti nell'ambiente circostante è in grado d'indurre sensibili variazioni della conduttanza dello strato sensibile: di conseguenza occorre pertanto predisporre un adeguato circuito elettrico capace di rilevare l'entità delle variazioni di conduttanza in questione trasmettendole all'apposito strumento di misura.

Tutto ciò è realizzabile implementando il sensore stesso all'interno di una relativamente semplice struttura circuitale schematizzata in figura 3.8. Nello specifico trattasi in pratica di un amplificatore operazionale in configurazione invertente.

Più nel dettaglio il medesimo circuito di misura è alimentato con una tensione cosiddetta di "*bias*"  $V_B$  pari a  $5V$  che genera corrente attraverso lo strato funzionale del sensore. Il segnale è condotto all'ingresso invertente dell'amplificatore operazionale, la cui uscita è a sua volta collegata alla resistenza di retroazione  $R_C$  detta di "*feedback*".

La corrente attraversa quasi interamente la stessa resistenza di "*feedback*"  $R_C$  poiché l'entità di quella interna al medesimo amplificatore operazionale realizza di fatto un circuito aperto con l'ingresso invertente mantenuto allo stesso potenzia-

le di quello invece non invertente. Così la tensione di uscita  $V_S$  è funzione soltanto della nota resistenza di “*feedback*”  $R_C$  e della corrente che percorre il circuito in esame passando in particolare per il *film* sensibile a conduttanza variabile.

In questo modo il sistema elettronico di lettura in analisi convenzionalmente tracciato sempre in figura 3.8 è caratterizzato dalla seguente funzione di trasferimento:

$$V_S = -\frac{R_C}{R_S} V_B \quad , \quad (3.3)$$

dove  $R_S$  è proprio la resistenza dovuta all’azione dell’ossido semiconduttore.

Di conseguenza risulta opportuno risolvere appunto la funzione 3.3 per ricavare esplicitamente la stessa resistenza  $R_S$ :

$$R_S = -\frac{V_B}{V_S} R_C \quad . \quad (3.4)$$

In ultimo, poiché la conduttanza elettrica è per definizione l’inverso della resistenza, si può scrivere:

$$G_S = -\frac{V_S}{V_B R_C} \quad , \quad (3.5)$$

che, note sperimentalmente le costanti stabili  $V_B$  ed  $R_C$ , tramite la misura diretta di  $V_S$  permette di fatto la conoscenza proprio della desiderata conduttanza elettrica  $G_S$  dello strato funzionale integrato nel sensore.

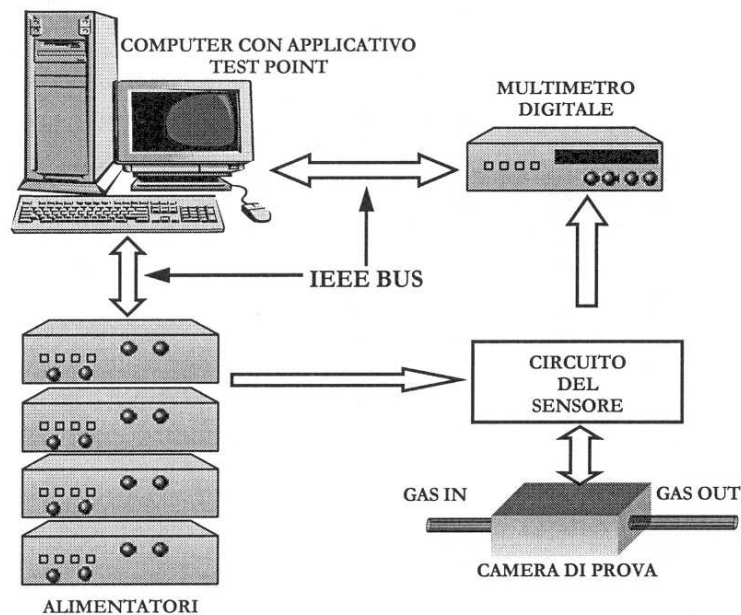
### 3.1.2.3 Sezione alimentatrice

La sezione alimentatrice consta di due differenti tipologie appunto di alimentazione:

- principale da 220V a 50Hz;
- opzionale da 12VDC.

Nello specifico i consumi ascrivibili alla due sezioni passive separatamente analizzate rispettivamente nei paragrafi 3.1.2.1 e 3.1.2.2 incluse nel sistema elettronico completo presentato nella sottosezione 3.1.2 sono:

- 350mW per la sezione digitale esclusa la lampada del *display* grafico che necessita di 400mW dedicati;
- 250mW per la sezione analogica tuttavia senza considerare la potenza dissipata dal riscaldatore (*heater*) in dotazione al sensore di gas.



**Figura 3.9:** Rappresentazione schematica delle relazioni funzionali sussistenti nell'ambito dell'intero sistema di acquisizione dei dati.

### 3.1.3 Sistema di acquisizione

Il sistema completo di acquisizione dei dati raffigurato schematicamente in figura 3.9 organizza e coordina ogni singola fase propria della procedura di caratterizzazione elettrica dei sensori chemoresistivi di gas.

Data la complessità dell'apparato è indispensabile automatizzare la maggior parte delle funzioni implementate mediante l'impiego di *PC (Personal Computer)* muniti dell'apposito *software* gestionale *Capital Equipment Corporation Test Point 3.3* che si avvale dello standard di comunicazione *IEEE* tramite porta seriale.

In tal modo è in particolare realizzabile la duplice interazione che coinvolge sia gli alimentatori programmabili *Thurlby Thandar Instruments PL330DP*, che applicano la tensione desiderata all'elemento riscaldatore (*heater*) ancora una volta visualizzato in figura 1.22, sia i multimetri-scanner digitali *Keithley System 2000-DMM/SCAN* che, in corrispondenza di ciascun singolo canale facente parte degli otto complessivamente disponibili, registrano ogni 5s la tensione di uscita  $V_S$  generata dalla corrente che percorre il circuito comprendente il *film* sensibile a conduttanza variabile dettagliatamente descritto nel precedente sottoparagrafo

## 3.1.2.2.2.

Inoltre, a mezzo degli stessi multimetri-*scanner* in questione, è altresì possibile apprezzare le distinte tensioni di uscita prodotte dai due differenti circuiti elettrici comprendenti rispettivamente il sensore commerciale di temperatura e quello di umidità relativa all'interno della camera di prova citati nel sottoparagrafo 3.1.2.2.1.

## 3.2 Misure di conduttanza elettrica

Secondo quanto ampiamente trattato nello svolgimento della sottosezione 1.1.2, all'interno dei grani nanometrici il comportamento elettrico del materiale semiconduttore è di tipo cosiddetto "ohmico", ma nelle zone superficiali di contatto si assiste alla formazione della barriera Schottky di potenziale  $V_S$  innalzata ad opera delle cariche appunto superficiali ben rappresentata in figura 1.4.

Tale considerazione è di fatto diretta conseguenza della risoluzione dell'equazione di Poisson 1.3 che conduce proprio all'espressione 1.8 del medesimo potenziale  $V_S$ . Quindi, come esaustivamente discusso nel paragrafo 1.2.1.4, i portatori di carica devono superare la barriera di potenziale  $qV_S$  in questione per poter passare giustappunto da un grano all'altro.

Ciò dunque significa che la corrente risulta essere proporzionale alla densità di elettroni con energia almeno pari ad  $eV_S$ , la quale chiaramente segue la forma funzionale tipica della distribuzione di Boltzmann  $f \propto e^{-\frac{eV_S}{kT}}$  alla temperatura  $T$  di lavoro cui è portato lo strato funzionale interno al sensore.

Perciò l'andamento della conducibilità elettrica  $\sigma$  dell'ossido metallico implicata peraltro nell'uguaglianza 1.31 può essere specificamente espresso come:

$$\sigma \propto e^{-\frac{eV_S}{kT}} \quad . \quad (3.6)$$

In questo modo risulta immediato concepire la definizione 1.32 della conduttanza  $G$  del *film* sensibile tipicamente policristallino.

In particolare l'energia di attivazione per la conduzione è direttamente correlata all'entità della carica superficiale determinata dalle specie gassose presenti nell'ambiente circostante il sensore.

Inoltre il fattore esponenziale della formula 1.32 assume notevole peso in con-



comitanza di materiali policristallini caratterizzati da un elevato rapporto superficie-volume dovuto ad un consistente numero di contatti intergranulari.

Infatti in corrispondenza dei contatti intergranulari la resistenza elettrica aumenta, data la prossimità della regione di svuotamento alla superficie dei medesimi grani sottolineata sempre in figura 1.4.

Dunque è proprio il contatto intergranulare a determinare in maniera preponderante la resistenza elettrica opposta dal campione di misura, visto che i portatori di carica per condurre sono costretti a superare la barriera di potenziale  $V_S$  in oggetto.

È perciò evidente come la cattura di elettroni da parte degli ossigeni adsorbiti in superficie induca un innalzamento significativo della detta barriera di potenziale  $V_S$  con l'effetto immediato di una brusca diminuzione della conduttanza.

Infine la liberazione di elettroni in banda di conduzione, causata dalla rimozione di parte degli stessi ossigeni adsorbiti ad opera di uno o più gas riducenti da rilevare eventualmente presenti nell'ambiente, provoca un repentino misurabile aumento della conducibilità medesima.

Su codesta apparentemente semplice fenomenologia si basa sostanzialmente il meccanismo di funzionamento dei sensori di gas chemoresistivi a *film* spesso policristallino a base di ossidi metallici semiconduttori.

Nell'ambito del lavoro di tesi, tutte le misurazioni effettuate per la caratterizzazione elettrica dei medesimi sensori sono realizzati utilizzando il sistema laboratoriale completo di *test* dettagliatamente analizzato nella precedente sezione 3.1, in grado di fornire dati con errore relativo massimo pari al 2%.

### 3.2.1 Risposta

Al fine di quantificare in maniera univocamente confrontabile la variazione di conduttanza elettrica fatta registrare in presenza del gas da rilevare dal *film* funzionale di cui si compone il sensore chemoresistivo, si definisce una volta per tutte il parametro chiamato "risposta"  $R$  come il rapporto tra la medesima conduttanza  $G_{gas}$ , appunto acquisita conseguentemente all'introduzione dello stesso gas da rilevare e quella  $G_{air}^{iv}$ , invece dimostrata in stabilite condizioni ambientali di riferimento.

---

<sup>iv</sup>In stabilite condizioni ambientali di riferimento lo strato sensibile fa registrare la conduttanza denominata " $G_{air}$ ", che dunque a dispetto del nome assegnatole può tuttavia riferirsi ad una qualunque composizione gassosa atmosferica, anche se nella maggior parte dei casi trattasi della

In particolare risulta immediato notare come la risposta  $R$  in esame sia variabile, normalizzata con valor minimo pari ad 1 assunto nel caso di totale assenza di rilevamento del gas d'interesse da parte del sensore.

Nel sottoparagrafo 3.1.2.2.2 si è dimostrato come la conduttanza  $G$  del *film* sia calcolabile sperimentalmente secondo la formula 3.5, della quale in corrispondenza della presenza o meno nell'atmosfera di base proprio del gas da rilevare può essere data duplice intuitiva scrittura:

$$G_{gas} = -\frac{V_{gas}}{R_C V_B} \quad , \quad (3.7)$$

$$G_{air} = -\frac{V_{air}}{R_C V_B} \quad . \quad (3.8)$$

Di conseguenza le due equazioni 3.7 e 3.8 conducono direttamente all'espressione che consente di ricavare a partire dalle misurazioni laboratoriali la desiderata risposta  $R$  del sensore:

$$R = \frac{G_{gas}}{G_{air}} = \frac{V_{gas}}{V_{air}} \quad . \quad (3.9)$$

In pratica, adoperando il circuito di lettura del segnale elettrico sensoriale descritto nel sottoparagrafo 3.1.2.2.2, è quindi sufficiente dividere il dato relativo alla tensione d'uscita  $V_{gas}$  per quello concernente  $V_{air}$  apprezzati rispettivamente in concomitanza giustappunto di un'atmosfera di riferimento nella quale è miscelato o meno il gas d'interesse.

Al riguardo in figura 3.10 sono mostrate curve dalla caratteristica forma cosiddetta a "plateau" rappresentanti le distinte tensioni prodotte da differenti sensori prima, dopo e durante l'invio di *i*-butano in aria.

In particolare sempre in figura 3.10 è constatabile come, a fronte di una risposta  $R$  mediamente pari a 10, il tipico tempo di ripristino dell'apparato sperimentale oscilla attorno a 15min circa.

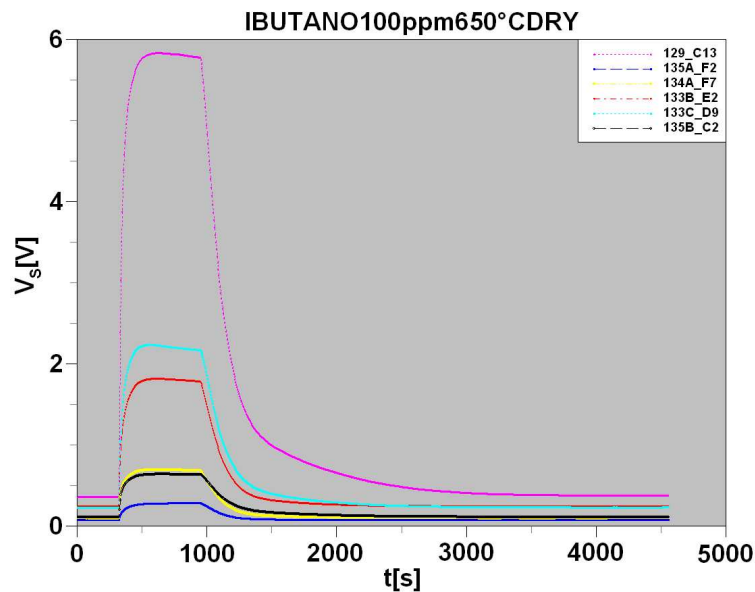
### 3.2.2 Condizioni sperimentali

Sono presi in esame sensori a *film* spesso ricavato sintetizzando polveri discusse nella sottosezione 1.3.2 basate sui seguenti ossidi metallici semiconduttori:

- $SnO_2$ ;

---

comune aria.



**Figura 3.10:** Curve rappresentanti le distinte tensioni prodotte da differenti sensori prima, dopo e durante l’invio di *i*-butano in aria. È chiaramente visibile la caratteristica forma definita a “plateau”.

- $TiO_2$ ;
- $STX$  ( $Ti_xSn_{1-x}O_2$  sotto forma di soluzione solida);
- $STN$  ( $ST30$  additivato con  $Nb$  secondo la proporzione  $Sn : Ti : Nb = 100 : 42 : 5$ ).

Secondo quanto dettagliatamente descritto nell’intera sezione 1.3, gli strati funzionali sono prodotti all’interno dell’*LSS* (*Laboratorio Sensori e Semiconduttori*) seguendo il consolidato procedimento a *step* comprendente:

- impiego della tecnica chimica *sol-gel* con condensazione *SGC* (*Symplectic Gel Coprecipitation*) per ricavare proprio il *gel* da seccare e calcinare;
- calcinazione in atmosfera controllata per 2h a 550°C (fatta eccezione a 400°C per il  $TiO_2$ ) per ottenere la polvere nanometrica;
- preparazione della pasta serigrafica;

- deposizione del *film* spesso  $(20 \div 30)\mu\text{m}$  a mezzo di tecnologia serigrafica su substrato di allumina provvisto di contatti elettrici interdigitati e di riscaldatore *Pt100*;
- trattamento termico *firing* in atmosfera controllata per 1h a  $650^\circ\text{C}$ .

Le misure di conduttanza *G* sono eseguite tramite la tecnica di flussaggio forzato di gas in camera di misura stagna grazie al complesso apparato sperimentale articolatamente proposto nella sezione 3.1 allestito nell'*LSS* stesso, secondo i seguenti settaggi generali:

- il flusso totale della miscela gassosa inviata durante ogni prova vale costantemente  $500\text{sccm}^{\text{v}}$ ;
- escluso l'etanolo, considerabile alla stregua di interferente, tutti i gas da rilevare appartenendo proprio al cosiddetto gruppo degli "alcani volatili" sono caratterizzati da una molecola nella quale l'ordine del carbonio<sup>vi</sup> è compreso nel *range*  $\text{C1} \div \text{C4}$  [46, 47, 33, 45];
- eccezion fatta per i *test* con filtro a carboni attivi, di cui nella successiva sottosezione 3.2.6, le concentrazioni dei gas da rilevare sono fissate a  $10\text{ppm}$  per l'interferente etanolo, mentre a  $500\text{ppm}$  per il metano e a  $100\text{ppm}$  per tutti gli altri alcani volatili al fine cautelativo in ottica applicativa di operare con concentrazioni di idrocarburi molto al di sotto dei relativi livelli di infiammabilità elencati in tabella 3.1;
- le misure effettuate relativamente alle due distinte e differenti condizioni ambientali definite *dry* e *wet* sono da intendersi in concomitanza di un'umidità relativa rispettivamente minore del 5% e compresa entro il *range*  $(40 \div 50)\%$  all'interno della cella di prova mantenuta costantemente a  $25^\circ\text{C}$ ;
- i *film* sensibili impiegati sono tipicamente contraddistinti da una resistenza elettrica mediamente pari a  $10^6\Omega$  a temperatura ambiente che sale fino a

---

<sup>v</sup>L'unità di misura tecnica di portata denominata "*sccm* (*Standard Cubic Centimeters per Minute*)" è esattamente equivalente a quella " $\frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ ", più comunemente impiegata in abito scientifico.

<sup>vi</sup>In chimica il numero di atomi identici che compone la molecola è definito "ordine" dell'atomo in questione.

$10^{11}\Omega$  in corrispondenza delle temperature di lavoro distribuite attorno a  $550^{\circ}\text{C}$ ;

- la temperatura di lavoro dei sensori varia a seconda dei casi rimanendo entro l'ampio *range* ( $300 \div 650$ ) $^{\circ}\text{C}$ .

### 3.2.3 Rilevamento di alcani volatili in condizione *dry*

In primo luogo si è studiata la risposta  $R = \frac{G_{gas}}{G_{air}}$  dei sensori in corrispondenza dell'invio di alcani volatili in condizione *dry* [46, 47, 33]. Nella fattispecie la serie di misurazioni in esame prevede i settaggi elencati di seguito nel dettaglio.

- Gas da rilevare: alcani volatili ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ,  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ).
- *Range* della temperatura di lavoro: ( $450 \div 650$ ) $^{\circ}\text{C}$ .
- Concentrazioni dei gas di interesse:  $500\text{ppm}$  di metano e  $100\text{ppm}$  degli altri alcani volatili.
- Condizione di umidità relativa *RH*: *dry* ( $\text{RH} < 5\%$  a  $25^{\circ}\text{C}$ ).

Come mostrato negli istogrammi proposti nelle figure 3.11, 3.12, 3.13, entro il *range* di temperatura ( $450 \div 650$ ) $^{\circ}\text{C}$  analizzato la risposta  $R$  sale all'aumentare dell'ordine ( $\text{C}1 \div \text{C}4$ ) della specie atomica carbonio nella molecola di alcano nonché, conseguentemente, del grado<sup>vii</sup> ( $\text{C}I \div \text{C}III$ ) del medesimo atomo all'interno del radicale alchilico corrispondente.

Siffatto incremento è dovuto all'ossidazione dell'alcano tramite il meccanismo chimico-fisico denominato "catalisi eterogenea" degli ossidi metallici, esaustivamente spiegato nel prossimo paragrafo 3.2.3.1.

Inoltre  $550^{\circ}\text{C}$  si è dimostrata essere la temperatura di lavoro più performante in concomitanza della quale risulta esaltato il *trend* di risposta  $R$  crescente al salire proprio dell'ordine ( $\text{C}1 \div \text{C}4$ ) del carbonio molecolare.

Ulteriormente i *film STX* forniscono risposte decrescenti secondo il seguente ordine discusso nella sottosezione 3.2.5: *ST30*, *ST50*, *ST70*, *ST10*, *ST90*. Infine il *layer STN* è risultato essere il più performante ad ogni temperatura di utilizzo e riguardo ciascun gas di interesse.

---

<sup>vii</sup>In chimica nell'ambito di un radicale si definisce "grado" di un dato atomo il numero massimo di altri atomi direttamente legati e identici a quello in questione.

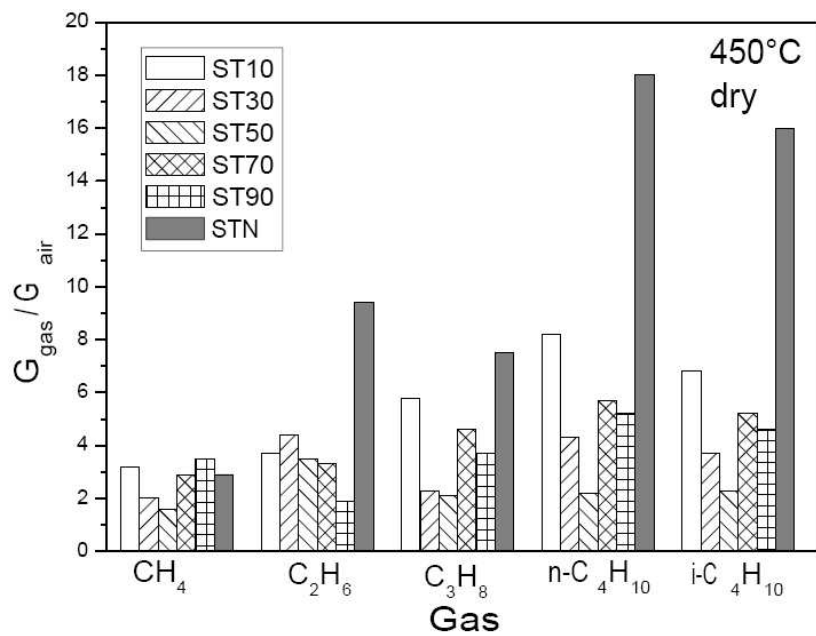


Figura 3.11: Risposte a 500ppm di  $CH_4$  e 100ppm di altri alcani volatili (C2 ÷ C4) a 450°C in condizione *dry*.

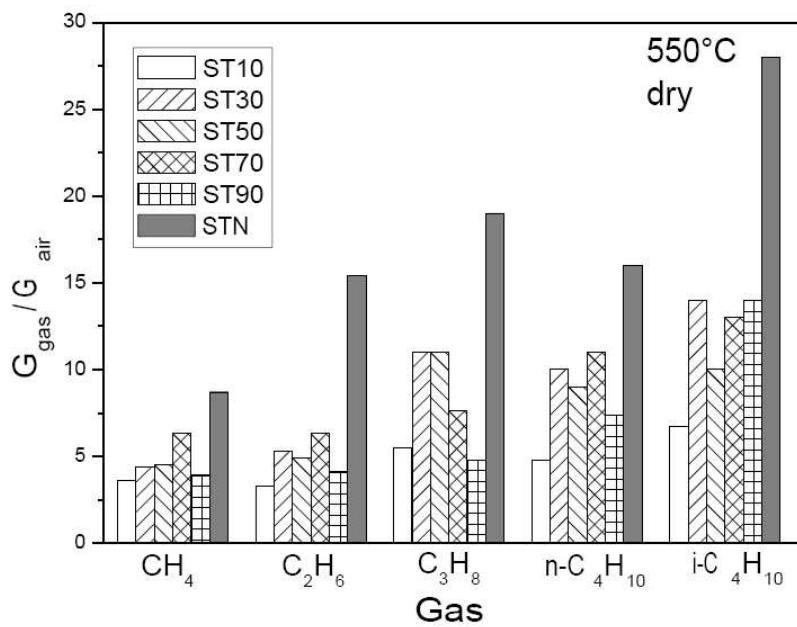
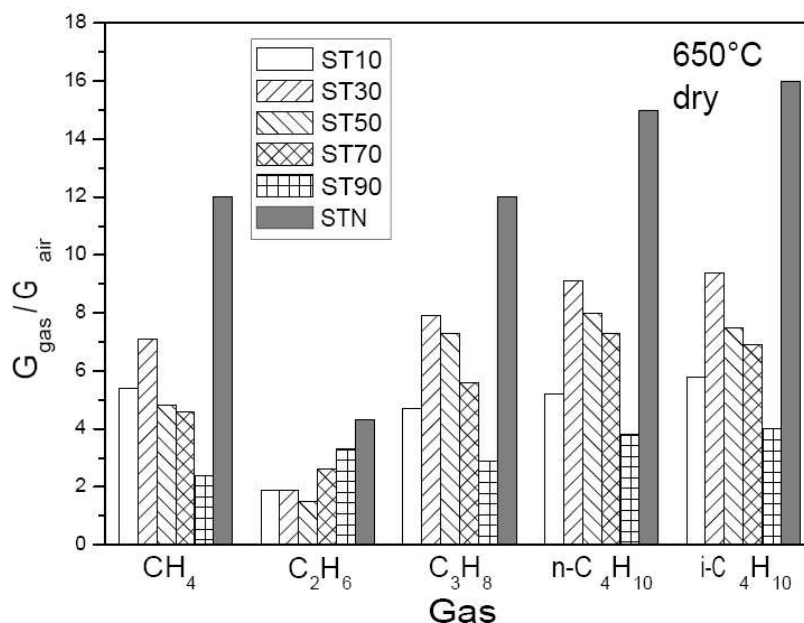


Figura 3.12: Risposte a 500ppm di  $CH_4$  e 100ppm di altri alcani volatili (C2 ÷ C4) a 550°C in condizione *dry*.



**Figura 3.13:** Risposte a 500ppm di CH<sub>4</sub> e 100ppm di altri alcani volatili (C<sub>2</sub> ÷ C<sub>4</sub>) a 650°C in condizione *dry*.

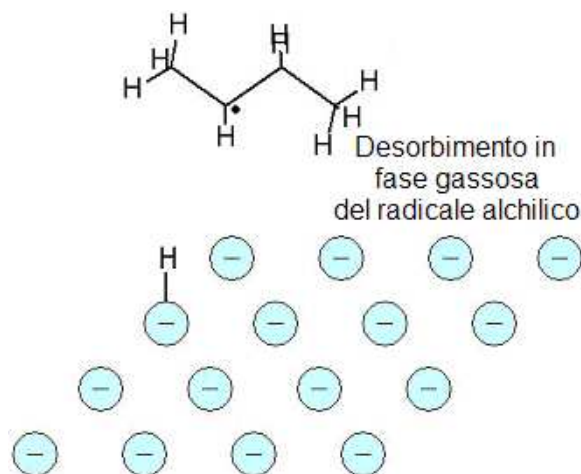
### 3.2.3.1 Catalisi eterogenea

L'ossidazione degli alcani volatili attraverso il meccanismo cosiddetto "catalisi eterogenea" degli ossidi metallici può avvenire seguendo due differenti fenomenologie [48, 49, 50] a seconda del catalizzatore e soprattutto della temperatura implicati nella reazione.

Nella fattispecie possono esser coinvolte sia alte temperature (oltre 1000°C), sia basse (comprese fra 400°C e 700°C) proprio come nel caso di tutte le prove effettuate nell'ambito del lavoro di tesi in svolgimento.

Ad alte temperature le molecole degli alcani reagiscono sulla superficie dell'ossido metallico producendo radicali alchilici che, come schematizzato in figura 3.14, desorbono immediatamente avviandosi verso reazioni di ossidazione tipiche della fase gassosa omogenea [46, 47].

Invece a basse temperature (comprese fra 400°C e 700°C) le specie alchiliche rimangono adsorbite sulla superficie dell'ossido metallico stesso. I risultati ottenuti tramite le misure che si sono effettuate sono ben giustificabili alla luce del modello di catalisi eterogenea proprio a basse temperature [47], peraltro



**Figura 3.14:** Desorbimento dalla superficie dell'ossido metallico ad alte temperature (oltre  $1000^{\circ}\text{C}$ ) dei radicali alchilici che si avviano così verso reazioni di ossidazione tipiche della fase gassosa omogenea.

consistentemente con il *range* ( $450 \div 650$ ) $^{\circ}\text{C}$  di valori entro il quale si è operato.

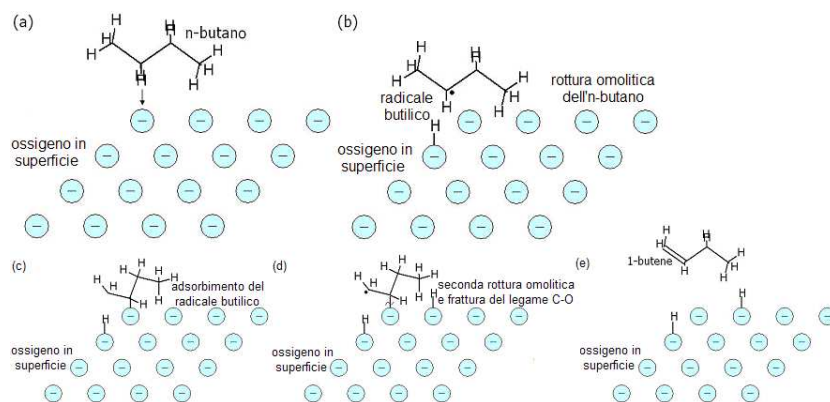
Il primo *step* del complesso meccanismo di catalisi eterogenea consiste appunto nella prima rottura omolitica di un legame  $\text{C} - \text{H}$  che plausibilmente interessa l'atomo di carbonio maggiormente reattivo all'interno della catena molecolare dell'alcano. Di conseguenza gli ossigeni adsorbiti sulla superficie del *film* sotto forma della specie  $\text{O}^-$  catturano un idrogeno ( $\text{H}$ ) creando dunque un radicale alchilico.

Durante la seconda fase della catalisi eterogenea il radicale reagisce subendo una seconda rottura omolitica di un legame  $\text{C} - \text{H}$  che genera di fatto un alchene producendo un nuovo gruppo  $\text{OH}^-$  in superficie.

Infine l'intero processo complessivamente rappresentato in figura 3.15 si conclude in atmosfera con l'ulteriore ossidazione del carbonio presente nell'alchene, la quale produce  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  insieme ai relativi sottoprodotti della reazione di separazione.

L'aumento della risposta  $R$  in funzione dell'incremento del numero di atomi di carbonio all'interno della molecola di alcano è giustificabile considerando che il cosiddetto "*RTS (Rate-Limiting Step)*" del processo di catalisi eterogenea per ragioni meccanico-energetiche è proprio la rottura omolitica del primo legame  $\text{C} - \text{H}$ , la quale avviene con maggiore probabilità in corrispondenza di catene





**Figura 3.15:** Schematizzazione dell'intero processo di catalisi eterogenea subita dall'alcano *n*-butano sulla superficie dell'ossido metallico attraverso le seguenti fasi: adsorbimento dell'alcano (a); rottura omolitica del primo legame  $C-H$  (b); creazione del radicale alchilico (c); rottura omolitica del secondo legame  $C-H$  (d); desorbimento dell'alchene (e).

idrocarburiche lunghe formate cioè da più di tre atomi di carbonio nel ristretto ambito degli alcani volatili.

A riprova di quanto appena sostenuto, la tabella 3.2 contiene proprio le energie di prima rottura omolitica del legame  $C-H$  per ogni alcano volatile<sup>viii</sup>.

Come chiaramente visibile sempre in tabella 3.2, la dissociazione del legame  $C-H$  che interessa il carbonio terziario<sup>ix</sup> richiede per avvenire la minore energia in assoluto fra quelle contemplate. Infatti l'*i*-butano, che è l'unico alcano a possedere carbonio di quart'ordine ( $C_4$ ) dunque terziario, è il gas maggiormente rilevabile, immediatamente seguito dall'*n*-butano la cui molecola contiene due carboni secondari, quindi dal propano caratterizzato da un solo carbonio secondario e dall'etano con due carboni primari.

In ultimo il metano, che d'altro canto è contraddistinto da un unico atomo di carbonio centrale nella molecola, è caratterizzato da un'elevata energia di dissociazione del legame  $C-H$  che si traduce in una risposta *R* dei sensori in generale notevolmente inferiore rispetto a quella di tutti gli altri alcani volatili a parità di

<sup>viii</sup>Naturalmente l'energia di prima rottura omolitica del legame  $C-H$  dell'alcano equivale esattamente all'entalpia di formazione  $\Delta H_0$  del relativo radicale alchilico.

<sup>ix</sup>Con i termini sintetici "terziario", "secondario", "primario" in chimica si fa riferimento ad atomi rispettivamente di terzo, secondo, primo grado.

Radicale alchilico	$\Delta H_0 [\frac{Kcal}{mol}]$
$CH_3 - H$	104
$C_2H_5 - H$ (CI)	98
$n-C_3H_7 - H$ (CII)	98
$i-C_3H_7 - H$ (CII)	95
$t-C_4H_9 - H$ (CIII)	92

**Tabella 3.2:** Entalpie di formazione  $\Delta H_0$  dei radicali alchilici con grado del carbonio compreso nel range CI ÷ CIII.

condizioni di lavoro.

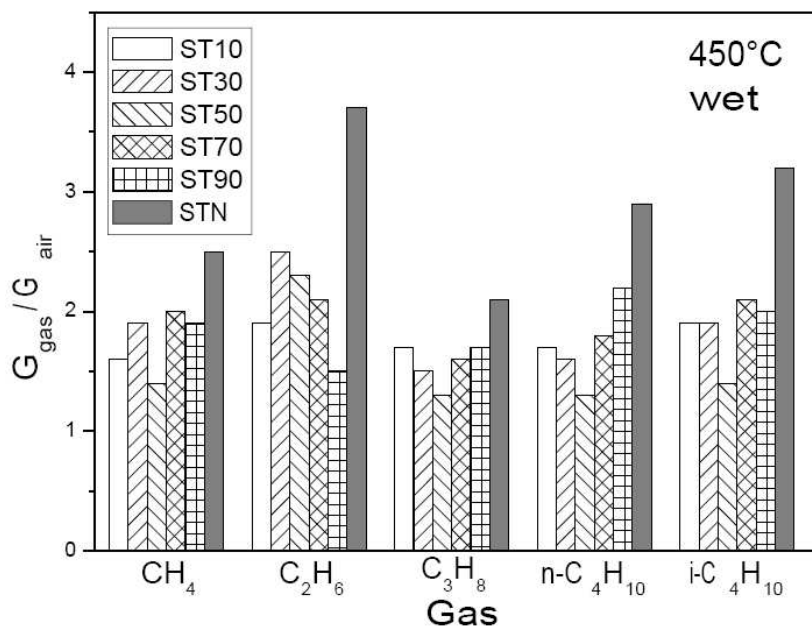
### 3.2.4 Rilevamento di alcani volatili in condizione *wet*

Di recente, sempre all'interno dell'*LSS* (*Laboratorio Sensori e Semiconduttori*) sono stati condotti studi sistematici riguardo sensori operanti in condizione *dry* con *film* funzionale serigrafato a base di  $SnO_2$  additivato con *Au* o *Pd* e di soluzioni solide degli ossidi di *Sn* e *Ti* [46, 47], allo scopo di comprendere a fondo il meccanismo di reazione superficiale che s'instaura fra i gas alcani volatili da rilevare ed il materiale sensibile.

Tuttavia, l'impiego dei sensori in ambiente reale non laboratoriale richiede in modo indispensabile l'osservazione del comportamento da essi tenuto anche in condizione *wet*. Al proposito in questa sede si esegue un'analisi volta al confronto critico fra la risposta fornita dai sensori esposti alla presenza di alcani volatili in condizione *dry* e quella in *wet*, dedicando particolare enfasi alla discussione proprio del caso contraddistinto dalla condizione *wet*.

In secondo luogo si è dunque studiata la risposta  $R = \frac{G_{gas}}{G_{air}}$  dei sensori in corrispondenza dell'invio di alcani volatili in condizione *wet* [33, 45]. Nella fattispecie la serie di misurazioni in esame prevede i settaggi elencati di seguito nel dettaglio.

- Gas da rilevare: alcani volatili ( $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $n-C_4H_{10}$ ,  $i-C_4H_{10}$ ).
- *Range* della temperatura di lavoro:  $(450 \div 650)^\circ C$ .
- Concentrazioni dei gas d'interesse: 500ppm di metano e 100ppm degli altri alcani volatili.



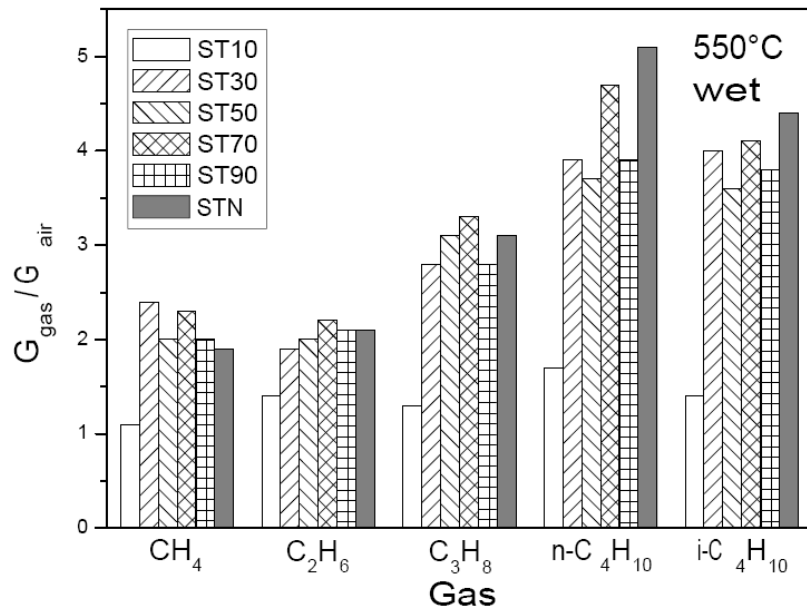
**Figura 3.16:** Risposte a 500ppm di  $\text{CH}_4$  e 100ppm di altri alcani volatili ( $\text{C}_2 \div \text{C}_4$ ) a 450°C in condizione *wet*.

- Condizione di umidità relativa  $RH$ : *wet* ( $40\% < RH < 50\%$  a 25°C).

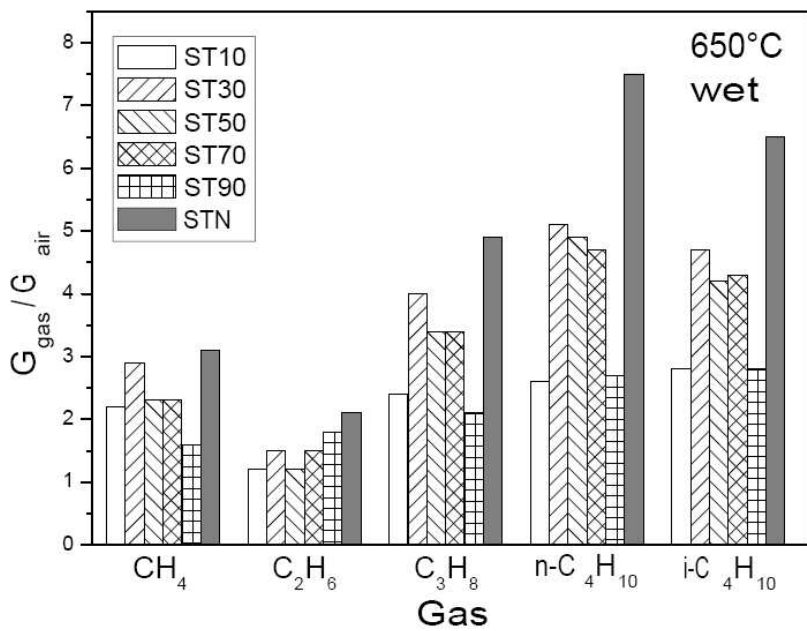
Secondo quanto deducibile dagli istogrammi presentati nelle figure 3.16, 3.17, 3.18, entro il range investigato ( $450 \div 650$ )°C di temperatura, l'osservazione maggiormente evidente consiste nella significativa generale diminuzione della risposta  $R$  rispetto al caso *dry* a parità di tutte le altre condizioni di lavoro.

In particolare a 650°C la risposta è abbattuta di circa tre volte rispetto allo stesso caso *dry*. Tuttavia, in contrasto col caso *dry*, la risposta dei *film* aumenta all'aumentare della temperatura di lavoro fino a quella più alta raggiunta pari a 650°C.

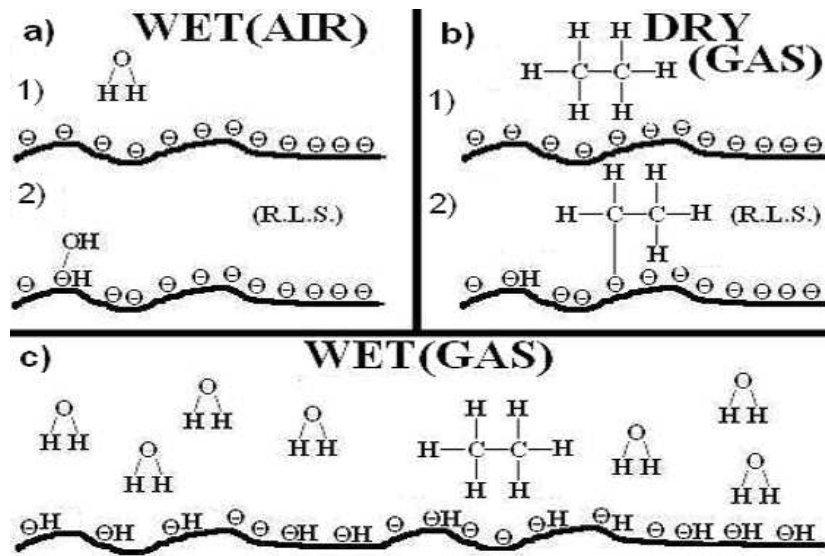
Invece, in linea con quanto accade per la situazione *dry*, nel complesso il *film* *STN* è ancora il più performante mentre tutti i *film* sono risultati essere maggiormente sensibili agli alcani volatili più pesanti.



**Figura 3.17:** Risposte a 500ppm di  $CH_4$  e 100ppm di altri alcani volatili ( $C_2 \div C_4$ ) a 550°C in condizione *wet*.



**Figura 3.18:** Risposte a 500ppm di  $CH_4$  e 100ppm di altri alcani volatili ( $C_2 \div C_4$ ) a 650°C in condizione *wet*.



**Figura 3.19:** Effetti dell'adsorbimento di acqua (a) e di etano (b) che migrando dall'atmosfera (1) verso la superficie del *film* sensibile rilasciano atomi di H creando gruppi  $OH^-$  superficiali (2). Competizione fra l'acqua ed il gas da rilevare in condizione *wet* (c).

### 3.2.4.1 Umidità

Il significativo calo della risposta registrato in condizione *wet* è interpretabile come effetto negativo dovuto all'adsorbimento superficiale di gruppi  $OH^-$  che competono con le molecole di alcano nell'ambito del meccanismo di reazione che coinvolge la stessa superficie del *film* sensibile dettagliatamente descritto nel paragrafo 3.2.3.1.

Come rappresentato nel dettaglio in figura 3.19, il risultato dell'interazione fra le molecole di acqua ( $H_2O$ ) sospese nell'atmosfera umida e la superficie dello strato funzionale è quello di depositare un atomo di idrogeno (H) che, legandosi con gli ossigeni ( $O^-$ ) adsorbiti, produce proprio sulla superficie stessa il gruppo ossidrilico ( $OH^-$ ) in questione. Di conseguenza, il numero totale di siti superficiali attivi disponibili per la reazione d'interazione con l'alcano diminuisce [33].

Ad ogni modo, via via che la temperatura aumenta, un numero sempre maggiore di gruppi  $OH^-$  adsorbiti abbandona i siti reattivi e dunque le molecole di acqua interferiscono progressivamente meno con la reazione d'interazione dell'alcano.

A sostegno di questa ipotesi, dai numerosi lavori presenti nella letteratura settoriale è possibile ricavare informazioni utili riguardanti proprio il desorbimento superficiale di acqua da  $SnO_2$  e  $TiO_2$  [12, 51].

In particolare nel caso di  $SnO_2$  è riportato come i gruppi ossidrilici  $OH^-$  inizino a desorbire dalla superficie a circa  $400^\circ C$ , mentre per il  $TiO_2$  la ricombinazione dell'acqua dissociata è caratterizzata da un picco di desorbimento corrispondente ad una temperatura appena superiore a  $670^\circ C$ .

Tali valori di temperatura riguardanti il desorbimento dell'acqua sono in sostanziale accordo con il comportamento sperimentalmente osservato della risposta  $R$  dei sensori graficato sempre nelle figure 3.16, 3.17, 3.18.

Nella fattispecie  $650^\circ C$  risulta essere in generale la temperatura di lavoro più performante in concomitanza della quale la risposta è circa due volte maggiore di quella a  $450^\circ C$ .

Infatti a  $450^\circ C$  la temperatura è troppo bassa per consentire lo svolgimento della catalisi eterogenea fra l'alcano e la superficie dello strato funzionale, mentre a  $550^\circ C$  il *film* inizia ad acquisire sensibilità in condizione *wet*.

Infine, solamente proprio a  $650^\circ C$ , il numero dei siti attivi disponibili risulta aumentato in maniera sufficientemente significativa da consentire il corretto svolgimento della reazione d'interazione superficiale fra gas da rivelare e *film* stesso.

### 3.2.5 Correlazione morfologica della risposta

È effettuato inoltre uno studio morfologico comparativo in funzione della risposta  $R$  di tutte le polveri a base di  $STX$  [33]. Nella fattispecie la serie di misurazioni dedicate prevede i settaggi elencati di seguito nel dettaglio.

- Gas da rilevare: alcani volatili ( $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $n-C_4H_{10}$ ,  $i-C_4H_{10}$ ).
- temperatura di lavoro:  $650^\circ C$ .
- Concentrazioni dei gas di interesse:  $500 ppm$  di metano e  $100 ppm$  degli altri alcani volatili.
- Condizioni di umidità relativa  $RH$ : *dry* ( $RH < 5\%$  a  $25^\circ C$ ); *wet* ( $40\% < RH < 50\%$  a  $25^\circ C$ ).

Alcano	$r_{dry}^2$	$r_{wet}^2$
metano	0.9188	0.9848
etano	0.6824	0.2669
propano	0.9624	0.8309
<i>n</i> -butano	0.9086	0.6428
<i>i</i> -butano	0.9516	0.6850

**Tabella 3.3:** Coefficienti di correlazione lineare al quadrato  $r_{dry}^2$  ed  $r_{wet}^2$ , rispettivamente in condizione *dry* e *wet*, fra l'inverso dei raggi dei cristalliti  $\frac{1}{R_{SSA}}$  e la risposta  $R$  dei corrispondenti sensori a base di *STX* alla temperatura operativa di 650°C in presenza di ogni alcano singolarmente.

Risulta infatti piuttosto interessante analizzare il *trend* sperimentale di risposta riportato nella sottosezione 3.2.3, fatto registrare in generale in presenza di alcani volatili in condizione *dry*, dai differenti *film STX* secondo l'ordine decrescente: *ST30*; *ST50*; *ST70*; *ST10*; *ST90*.

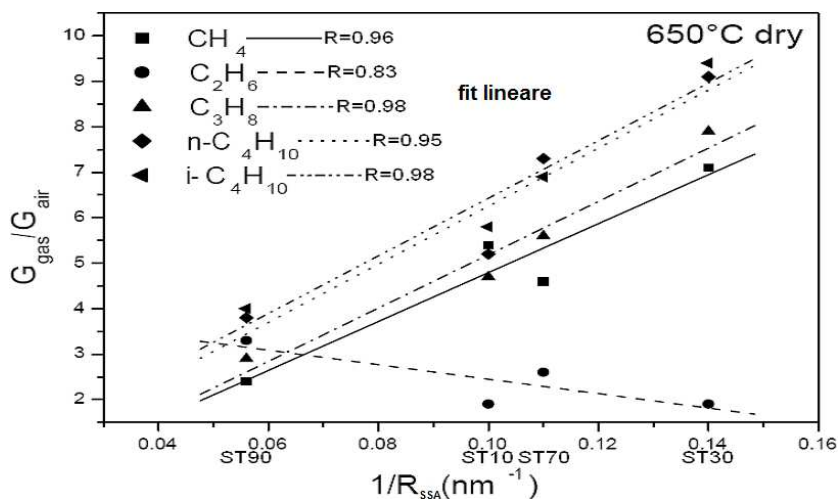
Al proposito in tabella 1.3 è presentata la dimensione radiale media dei cristalliti supposti per semplicità sferici all'interno dei grani nanometrici di tutte le polveri a base di *STX* trattate, calcolata di volta in volta tenendo in considerazione il valore di *SSA* (*Specific Surface Area*) proposto in tabella 1.2 ed il dato di densità relativi ad ognuna delle diverse polveri a base di *STX*, secondo il procedimento dettagliatamente descritto nel paragrafo 1.3.2.4.

I raggi medi dei cristalliti così ottenuti, appunto elencati in tabella 1.3, sono in ottimo accordo con quelli direttamente misurati tramite spettroscopia *XRD* (*X-Ray Diffraction*) contenuti in tabella 1.1.

La reattività del grano nanometrico nei confronti del gas da rilevare è inevitabilmente dovuta sia alla natura intrinseca del materiale sensibile, sia a fattori meramente morfologici quale l'estensione della superficie esposta alla reazione d'interazione.

Di conseguenza, a parità di materiale impiegato e gas da rilevare, la reattività del *film* dovrebbe essere semplicemente proporzionale all'inverso della dimensione media del cristallita.

Più precisamente nei casi trattati la dimensione radiale è tale che, secondo quanto argomentato nel paragrafo 1.1.2.5, l'estensione della zona di svuotamento



**Figura 3.20:** Correlazione lineare fra l'inverso dei raggi dei cristalliti  $\frac{1}{R_{SSA}}$  e la risposta  $R$  dei *film* a base di *STX* esposti a 500ppm di  $CH_4$  e 100ppm di altri alcani volatili ( $C_2 \div C_4$ ) a 650°C in condizione *dry*.

non è in grado d'influenzare il *trend* lineare dunque atteso [7].

In primo luogo si è indagato riguardo l'esistenza di correlazione lineare circa le risposte di tutti i *film* a base di *STX* in presenza dello stesso alcano volatile. La figura 3.20 mostra l'andamento della relazione fra l'inverso  $\frac{1}{R_{SSA}}$  del raggio calcolato e la risposta  $R$  a 650°C di temperatura di lavoro.

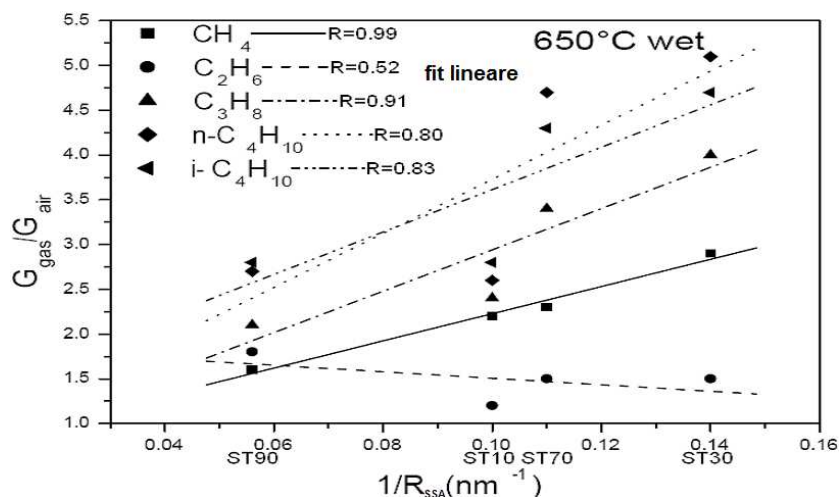
La relazione in questione è risultata essere di tipo lineare tramite l'analisi svolta applicando ai dati il relativo *fit* appunto lineare che ha fornito i coefficienti di correlazione  $r_{dry}$  elencati al quadrato in tabella 3.3.

Tale risultato è una chiara indicazione di come tutti i *film* a base di *STX* possiedano la stessa reattività a parità di alcano inviato e quindi le differenti risposte siano determinate solamente da questioni morfologiche.

Nello specifico al diminuire della dimensione del cristallita, che ovviamente comporta il corrispettivo aumento dell'*SSA*, la risposta aumenta in accordo con la sequenza ordinata osservata nella sottosezione 3.2.3 tenendo anche conto delle differenti densità dei materiali *STX*.

Ulteriormente lo studio è ripetuto in condizione *wet* sempre alla temperatura di lavoro di 650°C. Come chiaramente visibile in figura 3.21, eccezion fatta per il metano, nel caso *wet* si denota la totale assenza di correlazione lineare attestata





**Figura 3.21:** Mancanza di correlazione lineare fra l'inverso dei raggi dei cristalliti  $\frac{1}{R_{SSA}}$  e la risposta  $R$  dei *film* a base di *STX* esposti a 500ppm di  $CH_4$  e 100ppm di altri alcani volatili ( $C_2 \div C_4$ ) a 650°C in condizione *wet*.

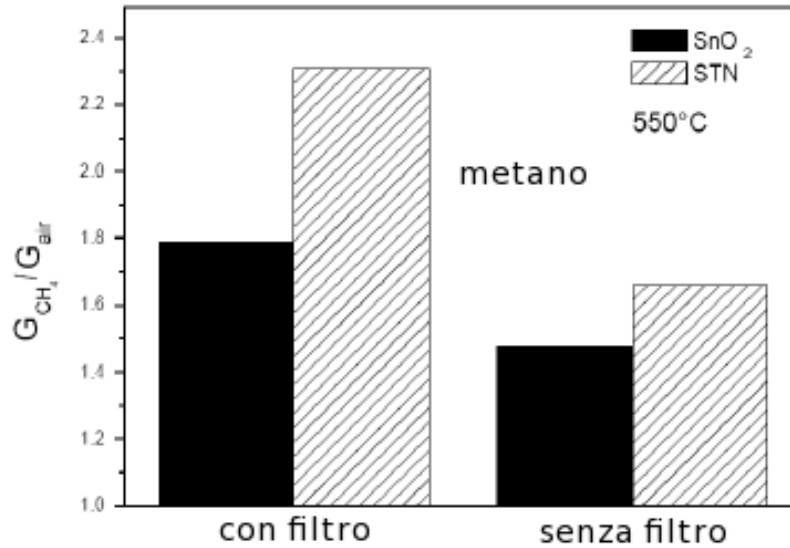
dal valore non sufficientemente prossimo ad 1 dei coefficienti di correlazione  $r_{wet}$  elencati al quadrato sempre in tabella 3.3.

Tale mancanza di correlazione lineare è ulteriore prova di come il meccanismo d'interazione fra alcani volatili e superficie del materiale sensibile risenta fortemente dell'influenza negativa esercitata in ambiente umido dalle molecole di acqua presenti, la cui azione si concretizza di fatto nella produzione di ioni  $OH^-$  superficiali, come peraltro ben spiegato nel paragrafo 3.2.4.1.

L'eccezione rappresentata dal metano, per il quale la correlazione lineare è ottimamente verificata anche in condizione *wet*, è giustificabile considerando la semplicità della molecola appunto di  $CH_4$ , alla quale è sufficiente un solo sito atomico attivo superficiale per reagire con il materiale sensibile.

Grazie a ciò, la reazione d'interazione proprio fra metano e superficie del *film* funzionale risulta blandamente soggetta alla presenza ostacolante di gruppi  $OH^-$  superficiali adsorbiti.

D'altro canto una simile conclusione può esser altresì tratta a partire dal confronto fra i due distinti valori di risposta  $R$  registrati a 650°C di temperatura di lavoro in presenza di metano rispettivamente in condizione *dry* e *wet*, visibili separatamente nelle rispettive figure 3.13 e 3.18. Nella fattispecie infatti il  $CH_4$  ap-



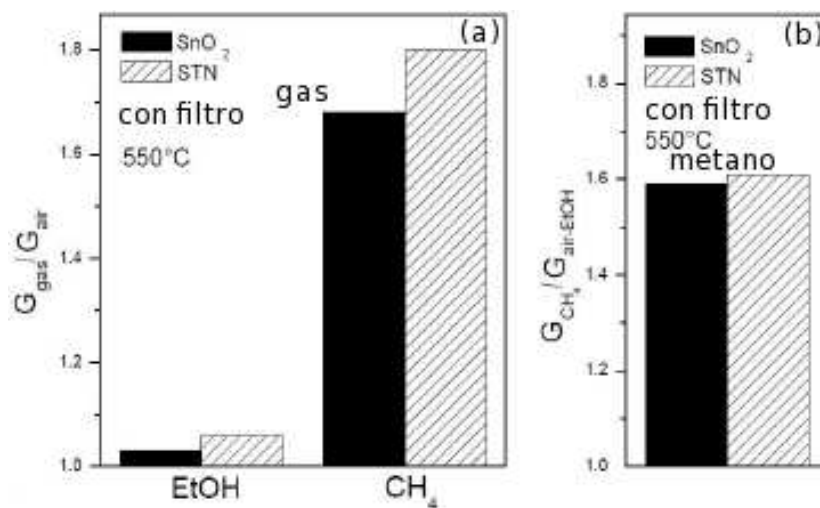
**Figura 3.22:** Risposte in corrispondenza di 2500ppm di  $CH_4$  a 550°C di temperatura in condizione *wet* con filtro installato e senza.

pare essere l'alcano volatile meno affetto dalla presenza di umidità nell'ambiente di misura.

### 3.2.6 Filtro a carboni attivi

L'effettiva capacità del sensore di operare in reali situazioni ambientali richiede necessariamente l'analisi ulteriore della risposta fornita in presenza di gas interferenti quale tipicamente l'etanolo. Infatti proprio l'interferenza causata dall'etanolo è un disturbo assai noto nell'ambito del rilevamento sensoristico di gas specialmente in ambienti domestici.

Secondo quanto dimostrato nella sottosezione 3.2.4 nonché dettagliatamente argomentato nel paragrafo 3.2.4.1, i recenti studi sistematici, condotti sempre all'interno dell'*LSS (Laboratorio Sensori e Semiconduttori)* riguardo sensori a *film* spesso basato su soluzioni solide degli ossidi di *Sn* e *Ti* operanti in condizione *wet* [33], hanno consentito di comprendere la dinamica che vede i gruppi  $OH^-$  della molecola di  $H_2O$  competere negativamente con l'alcano nell'interazione con i siti attivi superficiali del materiale sensibile occupati dall'ossigeno adsorbito.



**Figura 3.23:** Risposte riferite a 1670ppm di CH<sub>4</sub> e 5000ppm di C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O a 550°C di temperatura in condizione *wet* con filtro installato (a); a 1670ppm di CH<sub>4</sub> in presenza di 5000ppm di C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O stabilmente aggiunto al carrier (b).

Dal momento che il gruppo  $OH^-$  proprio dell'etanolo ( $C_2H_5OH$ ) è notoriamente di gran lunga più reattivo di quello dell'acqua ci si può fin da subito facilmente attendere un fenomeno d'interferenza ancor più marcato rispetto a quello causato appunto dall'umidità.

Una possibile soluzione per aggirare il problema costituito dalla presenza di etanolo ( $C_2H_6O$ ) nell'ambiente di misura è rappresentata dall'impiego di un adeguato filtro a carboni attivi installato lungo la linea di flussaggio del gas a monte della camera di prova contenente i sensori.

Nella fattispecie trattasi di un filtro appositamente fabbricato appunto con carboni attivi di tipo *Norit-RB1*, dimensionato con l'intento di ottenere un'efficienza di filtraggio pari al 99.9% in corrispondenza di regimi di flusso gassoso totale non superiori a 500sccm.

In questo modo, in particolare a fronte di invii di etanolo con concentrazione massima pari a 5000ppm paragonabile a quella presente in una reale atmosfera ambientale, si ha la certezza di limitare a 5ppm stimati quella che giunge effettivamente nella cella di misura.

Quindi si è proceduto ad indagare preliminarmente riguardo il comportamento tenuto dai due differenti *film* a base di SnO<sub>2</sub> ed STN in condizione *wet* alla

temperatura operativa intermedia di  $550^{\circ}\text{C}$  in presenza del filtro a carboni attivi [45].

Nella fattispecie il filtro assorbente etanolo è testato tramite diverse prove coinvolgenti concentrazioni pari a  $2500\text{ppm}$  oppure  $1670\text{ppm}$  di metano e  $5000\text{ppm}$  di etanolo secondo i settaggi elencati di seguito nel dettaglio.

- Gas da rilevare: metano ( $\text{CH}_4$ ), etanolo ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ).
- Gas interferente: etanolo ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ).
- Temperatura di lavoro:  $550^{\circ}\text{C}$ .
- Concentrazioni dei gas d'interesse:  $2500\text{ppm}$  o  $1670\text{ppm}$  di metano e  $5000\text{ppm}$  di etanolo.
- Condizione di umidità relativa  $RH$ : *wet* ( $40\% < RH < 50\%$  a  $25^{\circ}\text{C}$ ).

Inoltre il filtro a carboni attivi fa sì che l'umidità relativa  $RH$  diminuisca scendendo dal 45% al 25% di valor medio alla temperatura ambientale di  $25^{\circ}\text{C}$ .

In figura 3.22 sono mostrate le due differenti risposte  $R$  fornite rispettivamente con filtro installato e senza da ciascuno dei *film* esposti alla presenza di  $2500\text{ppm}$  di metano. Nello specifico la risposta è risultata essere maggiormente elevata quando il filtro è installato ed il *film* *STN* è quello più performante fra i due.

Invece le risposte in presenza del filtro concomitanti a  $5000\text{ppm}$  di etanolo e  $1670\text{ppm}$  di metano separatamente e simultaneamente sono graficate rispettivamente nelle figure 3.23 (a) e 3.23 (b).

Nella fattispecie, con riferimento proprio alla figura 3.23 (b), si sottolinea come la risposta  $R$ , sempre in presenza del filtro, sia in questo caso per così dire "normalizzata" relativamente alla conduttanza  $G_{\text{air-}EtOH}$  registrata in presenza di  $5000\text{ppm}$  di etanolo stabilmente aggiunto alla miscela costituente il *carrier*.

Infine complessivamente sempre in figura 3.23 (a) si nota come in presenza del filtro la risposta  $R$  in funzione di  $5000\text{ppm}$  di etanolo è trascurabile, mentre quella riferita a  $1670\text{ppm}$  di metano è significativa.

Inoltre, ancora in presenza del filtro, la risposta  $R$  in funzione di  $1670\text{ppm}$  di metano in aria miscelata stabilmente con  $5000\text{ppm}$  di etanolo rimane assolutamente significativa, come peraltro visibile in figura 3.23 (b).

### 3.2.6.1 Test con metano

In figura 3.22 appare evidente come l'assorbimento di metano da parte del filtro sia del tutto trascurabile in perfetto accordo con le specifiche tecniche dichiarate dal produttore dei carboni attivi commerciali di tipo *Norit-RB1* impiegati per costituire il filtro stesso.

Inoltre la risposta  $R$  offerta dai *film* sensibili in funzione di  $2500\text{ppm}$  di metano risulta maggiore in presenza del filtro, poiché esso riduce gli effetti negativi di interferenza descritti nel paragrafo 3.2.4.1 provocati dall'acqua nell'ambito della reazione fra metano e superficie del materiale sensibile [33, 45].

### 3.2.6.2 Test con etanolo

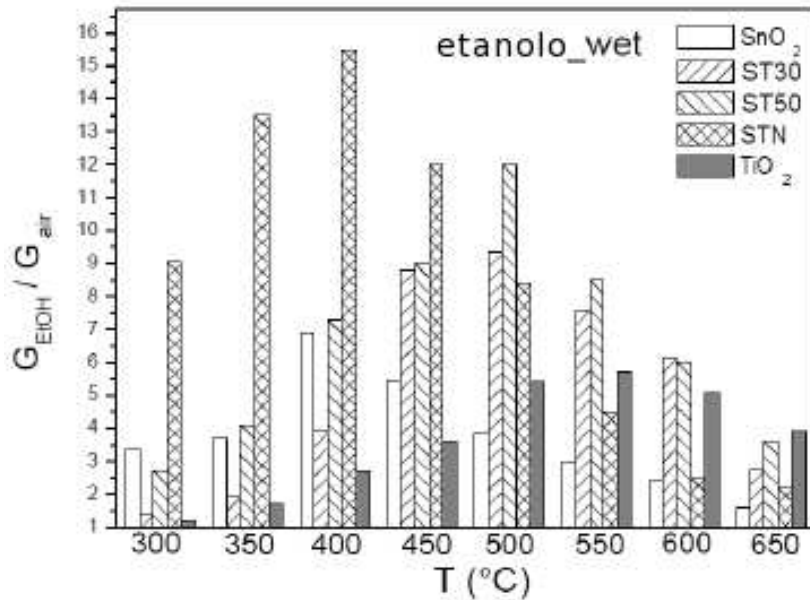
Il filtro a carboni attivi è in grado di assorbire efficacemente etanolo [52] lasciando permeare concentrazioni sicuramente al di sotto di  $10\text{ppm}$  [45] a fronte di invii appunto di etanolo con concentrazione massima pari a  $5000\text{ppm}$ , come sperimentalmente osservato in figura 3.23.

## 3.2.7 Rilevamento di etanolo

Secondo quanto sperimentalmente stabilito nella precedente sottosezione 3.2.6 e concluso nei relativi paragrafi 3.2.6.1, 3.2.6.2, il filtro a carboni attivi è efficacemente capace di assorbire umidità lasciando permeare gli alcani volatili soprattutto trattenendo etanolo [52], al punto che una concentrazione massima di  $5000\text{ppm}$  di tale interferente viene abbattuta sicuramente al di sotto di  $10\text{ppm}$ .

Dunque, dopo aver testato il filtro, è possibile procedere all'ulteriore esecuzione di una serie di misurazioni sistematiche della conduttanza dei sensori. Dal momento che il filtro stesso rilascia in camera di prova una concentrazione massima pari a  $5\text{ppm}$  di etanolo, quando se ne inviano fino a  $5000\text{ppm}$ , nonché assorbe parzialmente l'umidità, per semplicità si ritiene sensato eseguire tutte le misure senza filtro in corrispondenza di  $10\text{ppm}$  appunto di etanolo in condizione *wet* al fine di sovrastimare tutti gli eventuali effetti aggiuntivi di disturbo e tenere in considerazione l'inevitabile degradazione temporale del filtro.

Specificamente la risposta  $R$  in presenza di etanolo quale gas da rilevare è calcolata entro l'ampio *range* di temperatura ( $300 \div 650$ )°C allo scopo mirato di



**Figura 3.24:** Risposte a 10ppm di  $C_2H_6O$  entro il Range (300 ÷ 650)°C di temperatura di lavoro in condizione *wet*.

acquisire informazioni anche riguardo l'estensione in temperatura dell'entità della risposta stessa.

In particolare, la risposta a 10ppm di etanolo è testata tramite diverse prove coinvolgenti *film* sensibili a base di  $SnO_2$ ,  $TiO_2$ , *STN*, *ST30* ed *ST50* [45], secondo i settaggi elencati di seguito nel dettaglio.

- Gas da rilevare: etanolo ( $C_2H_6O$ ).
- Range della temperatura di lavoro: (300 ÷ 650)°C.
- Concentrazioni del gas d'interesse: 10ppm di etanolo.
- Condizione di umidità relativa *RH*: *wet* ( $40\% < RH < 50\%$  a 25°C).

Osservando la figura 3.24 si nota immediatamente come il segnale di risposta indotto dall'etanolo inizialmente cresca con la temperatura, quindi, raggiunto un massimo, decresca in funzione di temperature via via sempre più elevate.

Al proposito, ancora in figura 3.24, sono chiaramente distinguibili il picco di risposta a 400°C del *film* a base di  $SnO_2$  e quello a 550°C fatto registrate dal  $TiO_2$ .

Infine i rimanenti strati sensibili a base degli altri materiali impiegati hanno il massimo di risposta distribuito a temperature intermedie rispetto a quelle appena citate.

### 3.2.7.1 Deidrogenazione ossidativa dell'etanolo

I picchi di risposta appena discussi nella sottosezione 3.2.7, evidenziati in figura 3.24, e più in generale la notevole entità della medesima risposta dimostrata indistintamente da tutti i sensori in corrispondenza della seppur esigua concentrazione pari a 10 ppm di etanolo [45] sono certamente prova della natura aggressiva e dominante dell'interazione che s'instaura fra etanolo e superficie del *film* sensibile.

Più specificamente trattasi del processo di deidrogenazione ossidativa dell'etanolo in acetaldeide [53] descritto dalla reazione:



Come visibile nella formula 3.10 l'interazione coinvolge direttamente l'estremamente reattivo gruppo ossidrilico *OH* dell'etanolo stesso nonché ovviamente gli ossigeni  $O^-$  adsorbiti sulla superficie dello strato funzionale.

Infine si noti inoltre che, similmente a quanto accade per le molecole d'acqua  $H_2O$  [33] argomentato per esteso nel paragrafo 3.2.4.1, il risultato dell'interazione superficiale in questione fra l'etanolo presente in atmosfera ed il *film* sensibile è quello di depositare un atomo di idrogeno (*H*), che legandosi con gli ossigeni ( $O^-$ ) adsorbiti produce proprio sulla superficie stessa un nuovo gruppo ossidrilico ( $OH^-$ ).

### 3.2.8 Rilevamento di alcani volatili

Si focalizza ora l'attenzione sul gruppo di misurazioni elettriche dedicate al rilevamento di alcani volatili in condizione *wet* senza la presenza di etanolo quale interferente [33, 45].

Tali misure sono svolte con settaggi generali che le rendono del tutto analoghe a quelle presentate all'interno della sottosezione 3.2.4, eccezion fatta per la scelta di alcuni dei sensori utilizzati, caduta questa volta a favore di quelli a base di

$SnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $STN$ , ed ancora una volta  $ST30$ ,  $ST50$  per completare il quadro sotto esame.

Dunque le misurazioni in questione sono da considerarsi di particolare interesse esclusivamente nell'ottica di un confronto serrato con quelle proposte invece nella prossima sottosezione 3.2.9, effettuate sempre a parità di condizioni operative, seppur in questo caso in determinante presenza di etanolo.

Specificamente la risposta  $R$  in funzione degli alcani volatili è testata tramite diverse prove coinvolgenti *film* sensibili a base di  $SnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $STN$ ,  $ST30$  ed  $ST50$  [45], secondo i settaggi appunto identici a quelli riportati nella sottosezione 3.2.4, nuovamente elencati di seguito nel dettaglio.

- Gas da rilevare: alcani volatili ( $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $n-C_4H_{10}$ ,  $i-C_4H_{10}$ ).
- *Range* della temperatura di lavoro:  $(450 \div 650)^\circ C$ .
- Concentrazioni dei gas d'interesse:  $500 ppm$  di metano e  $100 ppm$  degli altri alcani volatili.
- Condizione di umidità relativa  $RH$ : *wet* ( $40\% < RH < 50\%$  a  $25^\circ C$ ).

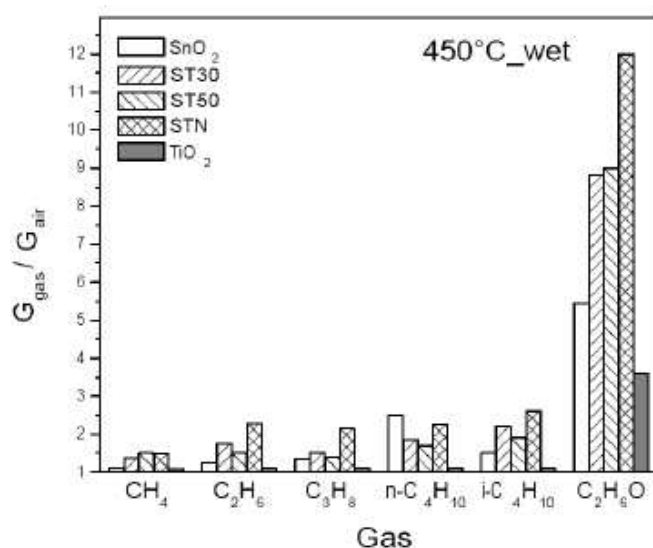
Sulla base delle osservazioni precedentemente stilate sempre nella sottosezione 3.2.4, nonché nell'ambito di recenti studi sistematici condotti all'interno dell'*LSS (Laboratorio Sensori e Semiconduttori)* riguardo sensori a *film* spesso basato su soluzioni solide degli ossidi di  $Sn$  e  $Ti$  operanti anche in condizione *wet* [33, 47], la risposta  $R$  in funzione di alcani volatili è significativamente elevata a temperature di lavoro superiori a  $450^\circ C$ .

Al proposito nelle figure 3.25, 3.26, 3.27 sono mostrate le risposte in funzione proprio degli alcani volatili entro il *range* di temperatura  $(450 \div 650)^\circ C$  in condizione *wet*.

Tali risposte sono immediatamente confrontabili con quelle relative a  $10 ppm$  di etanolo inviato come gas da rilevare, già discusse nella sottosezione 3.2.7 nonché presentate in figura 3.24, e ripetute anche nelle medesime figure 3.25, 3.26, 3.27 per facilità grafica appunto di confronto.

Ulteriormente i *film* basati su  $STX$  ed  $STN$  sono risultati essere i più performanti, mentre quello su  $TiO_2$  si è rivelato essere troppo resistivo per apprezzarne sensibilmente le variazioni di conduttanza elettrica indotte dai gas da rilevare.





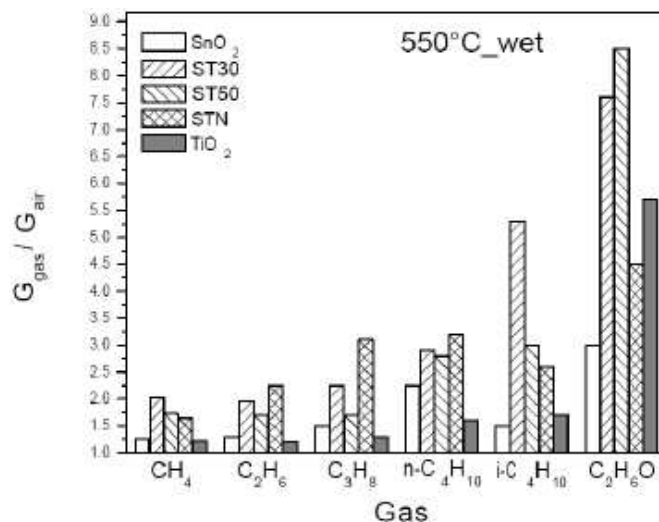
**Figura 3.25:** Risposte separatamente in funzione di 500ppm di metano, 100ppm di altri alcani volatili (C2 ÷ C4) e 10ppm di etanolo a 450°C in condizione wet. La colonna riferita all’etanolo è la stessa proposta anche in figura 3.24, ripetuta esclusivamente per comodità grafica di confronto.

Infine, ancora una volta, nel complesso la risposta  $R$  in funzione degli alcani volatili aumenta al crescere sia della temperatura operativa che dell’ordine del carbonio (C1 ÷ C4) nella molecola dell’alcano stesso [33, 47], come peraltro ben evidenziato nei paragrafi 3.2.3.1 e 3.2.4.1.

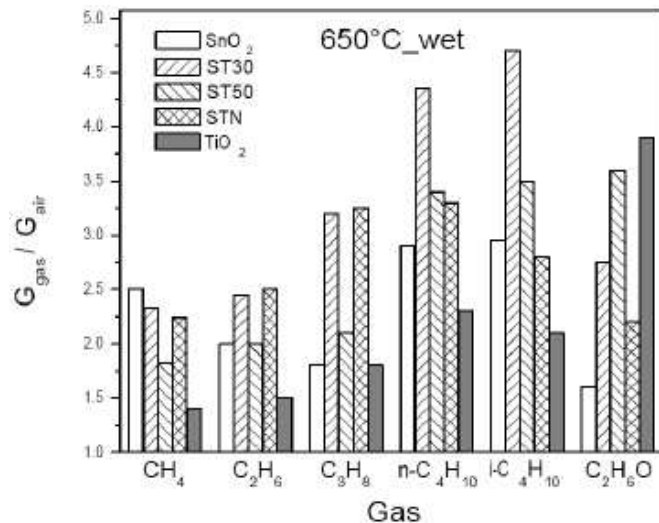
### 3.2.8.1 Disturbo dell’umidità alla catalisi eterogenea

In generale la risposta  $R$  in funzione degli alcani volatili incrementa all’aumentare dell’ordine del carbonio (C1 ÷ C4) nella molecola del gas alcano da rilevare [46] secondo quanto esaustivamente argomentato nel paragrafo 3.2.3.1 circa l’interazione di catalisi eterogenea [48, 49, 50] a basse temperature, cioè comprese fra 400°C e 700°C [47].

In aggiunta, come detto nel paragrafo 3.2.4.1, l’entità modesta benché tuttavia significativa della risposta media registrata in condizione wet è interpretabile come effetto negativo dell’umidità, che promuove l’adsorbimento superficiale di gruppi  $\text{OH}^-$  in competizione con le molecole di alcano nell’ambito appunto della catalisi eterogenea che lo interessa [33].



**Figura 3.26:** Risposte separatamente in funzione di 500ppm di metano, 100ppm di altri alcani volatili (C<sub>2</sub> ÷ C<sub>4</sub>) e 10ppm di etanolo a 550°C in condizione *wet*. La colonna riferita all'etanolo è la stessa proposta anche in figura 3.24, ripetuta esclusivamente per comodità grafica di confronto.



**Figura 3.27:** Risposte separatamente in funzione di 500ppm di metano, 100ppm di altri alcani volatili (C<sub>2</sub> ÷ C<sub>4</sub>) e 10ppm di etanolo a 650°C in condizione *wet*. La colonna riferita all'etanolo è la stessa proposta anche in figura 3.24, ripetuta esclusivamente per comodità grafica di confronto.

Ad ogni modo, via via che la temperatura aumenta, un numero sempre maggiore di gruppi  $OH^-$  adsorbiti abbandona i siti reattivi e dunque le molecole di acqua interferiscono progressivamente meno con la reazione d'interazione dell'alcano, facendo sì che la risposta  $R$  incrementi con la temperatura in perfetto accordo con quanto puntualmente osservabile confrontando fra loro le figure 3.25, 3.26, 3.27.

### 3.2.9 Rilevamento di alcani volatili con etanolo interferente

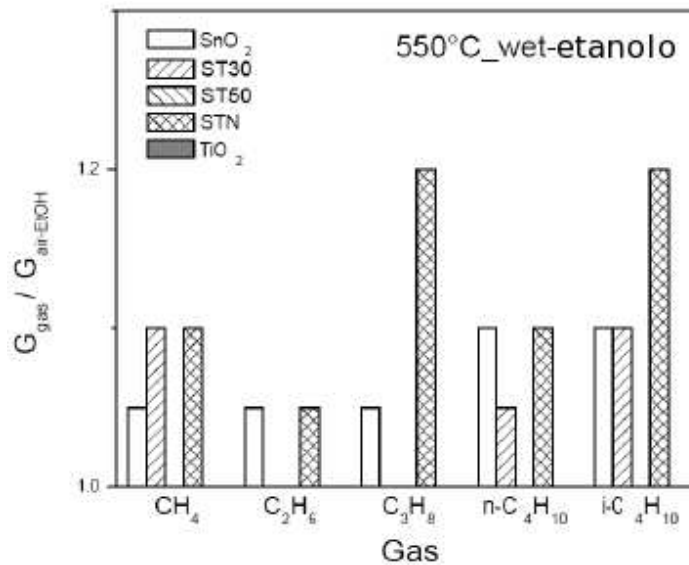
Fatto il punto sulla risposta  $R$  presentata all'interno delle precedenti sottosezioni 3.2.7 e 3.2.8 prodotta dai sensori in condizione *wet* separatamente in funzione rispettivamente di etanolo od alcani volatili come gas d'interesse, è infine possibile procedere con sufficiente cognizione di causa all'analisi del comportamento tenuto dai *film* funzionali esposti all'azione di alcani volatili in costante presenza di etanolo quale interferente.

In accordo con quanto sperimentalmente stabilito all'interno della sottosezione 3.2.6 e compreso nei relativi paragrafi 3.2.6.1, 3.2.6.2, il filtro a carboni attivi è efficacemente in grado di assorbire umidità, lasciando permeare gli alcani volatili, soprattutto trattenendo etanolo [52] al punto che una concentrazione massima di 5000ppm di tale interferente viene certamente abbattuta al di sotto di 10ppm.

Quindi per semplicità si ritiene sensato effettuare l'ulteriore serie di misure in corrispondenza di 10ppm di etanolo costantemente miscelato quale interferente al *carrier* in condizione *wet*, al fine di sovrastimare tutti gli eventuali effetti aggiuntivi di disturbo e tenere in considerazione l'inevitabile degradazione temporale del filtro.

In conclusione si è analizzata l'azione d'interferenza svolta dall'etanolo, di fatto apprezzando la risposta  $R$  dei sensori a base di  $SnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $STN$ ,  $ST30$ ,  $ST50$  in funzione di alcani volatili in condizione *wet* nel *range* di temperatura  $(450 \div 650)^\circ C$  [45], secondo i settaggi elencati di seguito nel dettaglio.

- Gas da rilevare: alcani volatili ( $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $n-C_4H_{10}$ ,  $i-C_4H_{10}$ ).
- Gas interferente: etanolo ( $C_2H_6O$ ).
- *Range* della temperatura di lavoro:  $(450 \div 650)^\circ C$ .



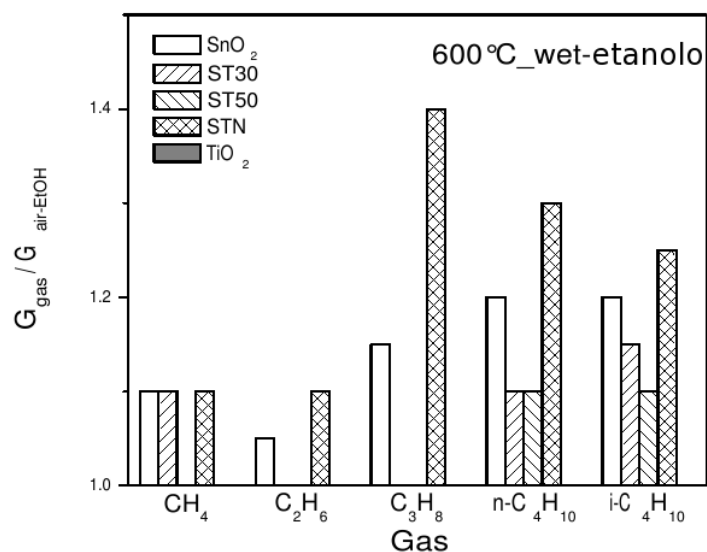
**Figura 3.28:** Risposta in funzione di 500ppm di metano, 100ppm di altri alcani volatili (C2 ÷ C4) in presenza di 10ppm di etanolo costantemente miscelato quale interferente al *carrier* in condizione *wet* a 550°C di temperatura di lavoro.

- Concentrazioni dei gas d'interesse: 500ppm di metano, 100ppm degli altri alcani volatili, 10ppm di etanolo.
- Condizione di umidità relativa *RH*: *wet* ( $40\% < RH < 50\%$  a 25°C).

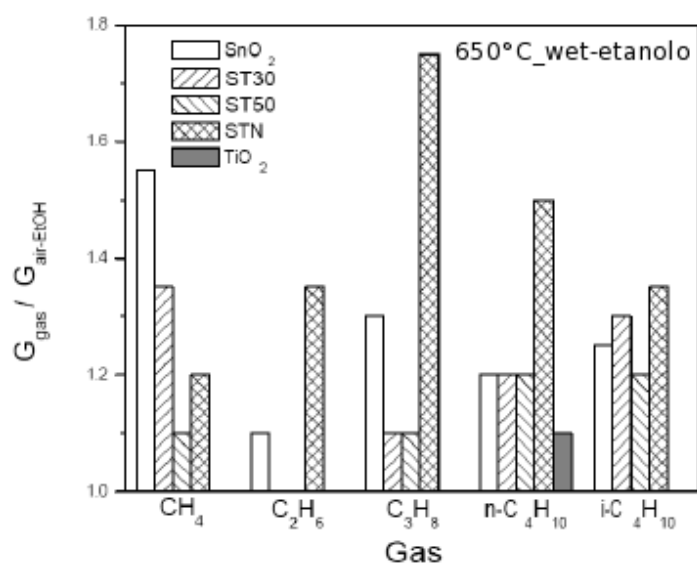
Nella fattispecie con riferimento alle figure 3.28, 3.29, 3.30 preme sottolineare preliminarmente come, in analogia con quanto accaduto nella sottosezione 3.2.6, la risposta *R* sia anche in questo caso per così dire “normalizzata” relativamente alla conduttanza  $G_{\text{air-EtOH}}$  registrata questa volta in presenza di 10ppm di etanolo stabilmente aggiunto alla miscela costituente il *carrier*.

Sulla base delle osservazioni effettuate nelle precedenti sottosezioni 3.2.7 e 3.2.8 è prevedibile che il *film* composto di  $\text{SnO}_2$  rilevi significativamente la presenza di alcani con etanolo interferente a 650°C e che gli altri *film* in gioco si comportino analogamente, eccezion fatta per quello realizzato in  $\text{TiO}_2$ , atteso essere totalmente insensibile.

La risposta *R* si rivela infatti essere del tutto trascurabile al di sotto di 550°C



**Figura 3.29:** Risposta in funzione di 500ppm di metano, 100ppm di altri alcani volatili (C2 ÷ C4) in presenza di 10ppm di etanolo costantemente miscelato quale interferente al *carrier* in condizione *wet* a 600°C di temperatura di lavoro.



**Figura 3.30:** Risposta in funzione di 500ppm di metano, 100ppm di altri alcani volatili (C2 ÷ C4) in presenza di 10ppm di etanolo costantemente miscelato quale interferente al *carrier* in condizione *wet* a 650°C di temperatura di lavoro.

di temperatura, al punto che risulta perfino superfluo dedicare una figura alla produzione dei dati elaborati al riguardo.

Di contro, in effetti, tutti i dispositivi impiegati, a parte appunto quello a base di  $TiO_2$ , offrono significative prestazioni sensoristiche entro il *range* di temperatura di lavoro ( $550 \div 650$ )°C, come peraltro mostrato sempre nelle figure 3.28, 3.29, 3.30.

Infine la presenza di etanolo costantemente miscelato quale interferente al *carrier* in condizione *wet*, pur facendo ovviamente diminuire in generale l'entità della risposta, non appare essere determinante in maniera negativa ai fini del rilevamento dei gas d'interesse da parte dei sensori che, specialmente operando a temperature elevate come 650°C, si dimostrano in figura 3.30 comunque indiscutibilmente adatti allo scopo.

Al proposito inoltre i *film* a base di *STN* ed  $SnO_2$  si sono dimostrati essere i più performanti, in particolare appunto a 650°C di temperatura.

### 3.2.9.1 Disturbo dell'etanolo alla catalisi eterogenea

In modo del tutto analogo e perfino più aggressivo rispetto a ciò che accade per le molecole d'acqua  $H_2O$  [33], secondo quanto argomentato per esteso nel paragrafo 3.2.4.1, anche l'interazione fra etanolo e superficie sensibile è favorita rispetto alla catalisi eterogenea riguardante gli alcani descritta nel paragrafo 3.2.3.1.

Infatti, come spiegato nel paragrafo 3.2.7.1, l'ossidazione dell'etanolo in acetaldeide avviene tramite deidrogenazione con coinvolgimento dell'estremamente reattivo gruppo  $OH^-$  dell'etanolo stesso e degli ossigeni adsorbiti sulla superficie del *film* [45] secondo la formula di reazione 3.10.

Dunque, di fatto, il risultato dell'interazione superficiale in questione fra l'etanolo presente in atmosfera ed il *film* sensibile è quello di depositare un atomo di idrogeno ( $H$ ) che, legandosi con gli ossigeni ( $O^-$ ) adsorbiti, produce proprio sulla superficie stessa un nuovo gruppo ossidrilico ( $OH^-$ ).

Di conseguenza il numero totale di siti superficiali attivi disponibili per la reazione d'interazione con l'alcano diminuisce ulteriormente [33].

# Conclusioni

Con la presentazione del lavoro di tesi in questione si conclude il ciclo di esperienze lavorative e studi della durata di tre anni atto al conseguimento del Diploma di Dottorato di Ricerca in Fisica presso l'Università degli Studi di Ferrara.

Nello specifico, all'interno dell'*LSS (Laboratorio Sensori e Semiconduttori)* situato presso il Polo Scientifico e Tecnologico, sono state eseguite misure sperimentali per la caratterizzazione elettrica di *film* spessi sintetizzati a partire da polveri nanostrutturate a base di ossidi metallici semiconduttori d'interesse riguardo lo sviluppo del processo produttivo di sensori chemoresistivi di gas.

Più nel dettaglio sono stati presi in considerazione proprio gli ossidi metallici semiconduttori  $SnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $STX$  ( $Ti_xSn_{1-x}O_2$  sotto forma di soluzione solida) ed  $STN$  ( $ST30$  additivato con  $Nb$  secondo la proporzione  $Sn : Ti : Nb = 100 : 42 : 5$ ) per il rilevamento di alcani volatili estremamente importante in numerosi ambiti.

Al riguardo, parte di codesto scritto di tesi è anche valutabile nell'ambito del progetto dell'*INFN (Istituto Nazionale di Fisica Nucleare) DeGIMon (Detectors for Gas Indoor Monitoring)*, che ha come scopo proprio la produzione e la caratterizzazione di materiali utilizzabili per la fabbricazione di sensori per il monitoraggio di gas ambientali ed in ambienti chiusi.

In particolare è stata realizzata una caratterizzazione spettroscopica ad impedenza che ha prodotto i seguenti risultati:

- la valutazione della permittività apparente delle polveri in oggetto, previa determinazione dell'equivalente circuitale, è plausibilmente in accordo con la maggiore resistività propria del  $TiO_2$  rispetto all' $SnO_2$  tenendo in considerazione la dimensione degli agglomerati di grani;
- gli ossidi metallici più resistivi, nel rispetto delle distinte percentuali carat-

terizzanti di  $TiO_2$  ed  $SnO_2$ , possiedono permittività apparente maggiore a parità di dimensione dei medesimi agglomerati di grani;

- il modello teorico appositamente messo a punto si è dimostrato adatto alla stima della permittività elettrica e dell'ampiezza della regione di carica spaziale dei grani nanometrici policristallini;
- la permittività e la larghezza della zona di svuotamento in esame sono in accordo sempre con la maggiore resistività propria del  $TiO_2$  nei confronti dell' $SnO_2$ ;
- gli ossidi metallici più resistivi possiedono permittività elettrica e larghezza della zona di svuotamento maggiori;
- le soluzioni solide *STX* dimostrano comportamento dielettrico intermedio rispetto agli ossidi  $TiO_2$  ed  $SnO_2$  puri.

Inoltre sono stati eseguiti cicli di misurazioni sistematiche della conducibilità elettrica degli strati funzionali nell'ambito dello studio della sensibilità ad alcuni volatili, dimostrata anche in presenza di etanolo quale interferente, consentendo il raggiungimento delle conclusioni elencate:

- evidenziazione delle diversità operative dipendenti dal materiale utilizzato, dal gas rilevato e dalla temperatura di lavoro;
- proposizione di un confronto comportamentale fra le condizioni *dry* e *wet*, adducendo spiegazioni circa gli aspetti di maggiore rilevanza;
- dimostrazione di come l'utilizzo di un filtro a carboni attivi riduca efficacemente il disturbo d'interferenza causato dall'etanolo nonché attenui parzialmente gli effetti negativi dell'umidità;
- in ogni caso vi sono sensori che si sono dimostrati in grado di rilevare significativamente concentrazioni dei gas d'interesse di molto inferiori alle soglie di allarme di legge, anche in condizione *wet* con etanolo come interferente;
- in generale i *film* a base di *STN* ed  $SnO_2$  sono i più performanti, in particolare alla temperatura di lavoro di  $650^\circ C$ .



- bilancio complessivamente positivo con precise indicazioni fornite per il futuro concreto impiego dei sensori.

Dunque gli studi effettuati sostanzialmente dimostrano come sia possibile rilevare efficacemente alcani volatili in ambienti mediamente umidi, anche in presenza di etanolo quale interferente, grazie all'impiego di *film* sensibili costituiti specialmente di *STN* ed  $SnO_2$  che, operando a  $650^\circ C$  di temperatura, si sono trovati essere particolarmente indicati allo scopo.

- In aggiunta, se la concentrazione di etanolo presente fosse costante, sarebbe altresì realizzabile la determinazione di quella degli stessi alcani volatili sfruttando un'opportuna curva di calibrazione tracciata sperimentalmente in sede laboratoriale. Infatti:
- in alternativa è necessario l'impiego combinato di più sensori differenti, uno dei quali specificamente capace di rilevare la concentrazione di etanolo in questione;
- in questo senso sempre i *film* *STN* ed  $SnO_2$  sono fortemente adatti all'esigenza esclusivamente se fatti lavorare alla temperatura di  $400^\circ C$ , in quanto in questo caso insensibili agli alcani volatili da rilevare;
- necessariamente, per rilevare la concentrazione di un gas in concomitanza di un interferente, è appunto richiesto l'utilizzo in ambito rielaborativo di un'adeguata superficie di calibrazione, determinata grazie all'interpolazione proprio di numerose curve di calibrazione sperimentali calcolate fissando separatamente la concentrazione del gas o dell'interferente in oggetto.

In ultimo, i risultati ottenuti hanno permesso la stesura di svariati articoli pubblicati su riviste nazionali ed internazionali nonché la presentazione di numerosi contributi a convegni e conferenze nazionali ed internazionali.



# Appendice A

## Esperimento *DeGIMon*

Scopo del progetto *INFN (Istituto Nazionale di Fisica Nucleare) DeGIMon (Detectors for Gas Indoor Monitoring)* è la produzione e la caratterizzazione di materiali utilizzabili per la fabbricazione di sensori per il monitoraggio di gas ambientali ed in ambienti chiusi.

Nella fattispecie trattasi dello sviluppo della tecnologia atta alla realizzazione di sistemi adibiti a sensori ottici ed elettrici di gas il cui principio di funzionamento è basato rispettivamente sulla variazione di proprietà ottiche quali assorbimento, fluorescenza, indice di rifrazione oppure della conducibilità elettrica qualora si esponzano i sensori stessi alle diverse specie gassose da monitorare.

Il progetto *DeGIMon* vede coinvolti l'*LMR (Laboratorio Materiali per Rivelatori)* ubicato presso l'*LNL (Laboratori Nazionali di Legnaro)* e l'*LSS (Laboratorio Sensori e Semiconduttori)* situato internamente al Dipartimento di Fisica dell'Università degli Studi di Ferrara.

Nello specifico l'*LMR* si occupa dello studio di *film* sottili organici utilizzabili per la creazione di sensori di gas. Tali *film* sono notevolmente sfruttabili nell'ambito dei sensori ottici di gas ed in particolare si ricoprono con essi fibre ottiche allo scopo d'incrementare la sensibilità del sistema, costituendo degli oggetti simili a sensori prototipali.

L'*LSS* si fa invece carico della ricerca di materiali nanostrutturati innovativi nonché del perfezionamento ed adattamento di quelli studiati in precedenza. Più dettagliatamente sono d'interesse i sistemi a base di  $SnO_2$ ,  $TiO_2$  e  $WO_3$  eventualmente additivati con metalli nobili o con ioni allo scopo d'introdurre modifiche

vantaggiose delle proprietà elettriche così da realizzare sensori elettrici di gas.

Sono inoltre prese in considerazione le soluzioni solide dei nanomateriali citati, le quali spesso risultano essere maggiormente performanti rispetto a quelle ottenute a partire dai singoli materiali di base. I sensori vengono concretamente fabbricati mediante tecnologia serigrafica, a mezzo della quale si ottengono sensori a *film* spesso con struttura nanocristallina a base di ossidi semiconduttori puri o misti, additivati con droganti o catalizzatori.

I materiali preparati sono prevalentemente a base di  $SnO_2$  catalizzato con differenti metalli nobili quali *Ag*, *Au*, *Pt*, *Pd*, *Rh*, oppure a base di  $TiO_2$  puro o in soluzione solida con  $SnO_2$ . Solitamente l'uso di materiale nanocristallino controllato dal punto di vista chimico, morfologico e strutturale non è abbinato alla tecnologia serigrafica.

Tuttavia siffatto abbinamento permette di ottenere *film* sensibili di tipo ceramico stabilizzati elettricamente ad alta temperatura, pur conservando i grani di dimensione nanometrica. Infatti il processo serigrafico messo a punto dall'*LSS* consente la deposizione sullo stesso substrato, oltre che del *film* sensibile, anche dei contatti interdigitati e degli elementi riscaldanti unitamente a quelli per il controllo della temperatura di lavoro del sensore stesso. I supporti utilizzati sono di materiale ceramico, tipicamente allumina, pretagliato tramite laser.

Sensori così fabbricati ed opportunamente sviluppati ben si adattano al rilevamento di quella tipologia di gas nocivi ed infiammabili (primi fra tutti gli idrocarburi metanici e non metanici quali ad esempio benzene, etene, propene), il cui monitoraggio risulta essenziale soprattutto negli ambienti chiusi. Attualmente infatti non sono disponibili sistemi di controllo miniaturizzati e portatili affidabili.

# Appendice B

## *References*

Di seguito è riportato l'elenco delle pubblicazioni su riviste nazionali ed internazionali firmate dall'autore di questo lavoro di tesi inerenti gli argomenti che vi sono trattati:

- M.C. Carotta, A. Cervi, A. Giberti, V. Guidi, C. Malagù, G. Martinelli, D. Puzzovio, *Ethanol interference in light alkane sensing by metal-oxide solid solutions*, Sens. Actuators B, 136 (2009) 405-409;
- M.C. Carotta, A. Cervi, S. Gherardi, V. Guidi, C. Malagù, G. Martinelli, B. Vendemiati, M. Sacerdoti, G. Ghiotti, S. Morandi, S. Letteri, P. Maddalena, A. Setaro, *(Ti,Sn)O<sub>2</sub> solid solutions for gas sensing: a systematic approach towards calcination temperature and molar composition*, Sens. Actuators B, in stampa;
- M.C. Carotta, A. Cervi, S. Gherardi, A. Giberti, M. Nagliati, D. Puzzovio, G. Martinelli, D. Calestani, A. Zappettini, M. Zha, L. Zanotti, *ZnO gas sensors: a comparison between nanoparticles and nanotetrapods-based thick films*, Sens. Actuators B, in stampa;
- M.C. Carotta, A. Cervi, A. Giberti, V. Guidi, C. Malagù, G. Martinelli, D. Puzzovio, *Metal-oxide solid solutions for light alkane sensing*, Sens. Actuators B, 133 (2008) 516-520;
- C. Malagù, M.C. Carotta, A. Cervi, V. Guidi, G. Martinelli *Morphological*

*differences affecting the dielectric response of  $MoO_3 - WO_3$  and  $WO_3$* , J. Appl. Phys., 101 (2007) 104310/1-104310/3.

Segue inoltre una lista degli *abstract* e dei *proceeding* di conferenze nazionali ed internazionali alle quali lo stesso autore della tesi in questione ha direttamente partecipato o contribuito:

- M.C. Carotta, A. Cervi, A. Giberti, V. Guidi, C. Malagù, G. Martinelli, D. Puzzovio, *Ethanol interference in light alkane sensing by metal-oxide solid solutions*, Abs. of 29th International Exhibition-Congress on Chemical Engineering, Environmental Protection and Biotechnology ACHEMA, Frankfurt am Main (2009) 22;
- M.C. Carotta, A. Cervi, A. Giberti, V. Guidi, C. Malagù, G. Martinelli, D. Puzzovio, *Ethanol interference in light alkane sensing by metal-oxide solid solutions*, Abs. of 12th IMCS (International Meeting on Chemical Sensors), Columbus Ohio (2008) 102;
- M.C. Carotta, A. Cervi, S. Gherardi, V. Guidi, C. Malagù, G. Martinelli, B. Vendemiati, M. Sacerdoti, G. Ghiotti, S. Morandi, S. Letteri, P. Maddalena, A. Setaro, *(Ti,Sn)O<sub>2</sub> solid solutions for gas sensing: a systematic approach towards calcination temperature and molar composition*, Abs. of 12th IMCS (International Meeting on Chemical Sensors), Columbus Ohio (2008) 46;
- M.C. Carotta, A. Cervi, S. Gherardi, A. Giberti, M. Nagliati, D. Puzzovio, G. Martinelli, D. Calestani, A. Zappettini, M. Zha, L. Zanotti, *ZnO gas sensors: a comparison between nanoparticles and nanotetrapods-based thick films*, Abs. of 12th IMCS (International Meeting on Chemical Sensors), Columbus Ohio (2008) 32;
- A. Cervi, M.C. Carotta, A. Giberti, V. Guidi, C. Malagù, G. Martinelli, D. Puzzovio, *Metal-oxide solid solutions for light alkane sensing*, Abs. of XIII Conf. Ann. AISEM (Associazione Italiana Sensori E Microsistemi), Rome (2008) 48-49;

- 
- A. Giberti, M.C. Carotta, A. Cervi, C. Malagù, G. Martinelli, *Influence of room temperature on thick-film gas sensors*, Abs. of XIII Conf. Ann. AI-SEM (Associazione Italiana Sensori E Microsistemi), Rome (2008) 32-33;
  - A. Cervi, M.C. Carotta, S. Gherardi, V. Guidi, A. Giberti, G. Martinelli, M. Nagliati, D. Puzzovio, B. Vendemiati, *Sensing of light alkanes by metal-oxide semiconductors*, Abs. of VIII CNT (Chemical Nanotechnology Talks), Frankfurt am Main (2007) 18;
  - D. Puzzovio, A. Cervi, M.C. Carotta, S. Gherardi, V. Guidi, A. Giberti, G. Martinelli, M. Nagliati, B. Vendemiati, *Interactions between light alkanes and metal-oxide-based sensors*, Abs. of VIII CNT (Chemical Nanotechnology Talks), Frankfurt am Main (2007) 19;
  - M. Nagliati, M.C. Carotta, V. Guidi, C. Malagù, A. Cervi, G. Martinelli, *Role of the synthesis of nanopowders in the gas sensing behavior of metal oxides*, Proc. of 2007 Spring Meeting MRS (Materials Research Society), San Francisco CA (2007) 1010;
  - C. Malagù, M. Benetti, A. Cervi, M.C. Carotta, A. Giberti, V. Guidi, B. Vendemiati, G. Martinelli, *Permittivity evaluation of  $Ti_XSn_{1-X}O_2$  solid solutions for gas sensing*, Abs. of XII Conf. Ann. AISEM (Associazione Italiana Sensori E Microsistemi), Naples (2007) 156-157.





# Bibliografia

- [1] M.J. Madou, S.R. Morrison, *Chemical sensing with solid state devices*, Academic Press, New York (1989).
- [2] N. Barsan, M. Schweizer-Berberich, W. Göpel, *Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO<sub>2</sub> gas sensors: a status report*, Fresenius J. Anal. Chem., 365 (1999) 287-304.
- [3] K.D. Shierbaum, U. Weimar, R. Kowalkowsky, W. Göpel, *Conductivity, work function and catalytic activity of SnO<sub>2</sub>-based sensors*, Sens. Actuators B, 3 (1991) 205-214.
- [4] I. Lundstrom, *Approaches and mechanisms to solid state based sensing*, Sens. Actuators B, 35-36 (1996) 11-19.
- [5] W. Göpel, K.D. Shierbaum, *SnO<sub>2</sub> sensors: current status and future prospects*, Sens. Actuators B, 26 (1995) 1-12.
- [6] V. Brynzari, G. Korotchenkov, S. Dmitriev, *Simulation of thin films gas sensors kinetics*, Sens. Actuators B, 61 (1999) 143-153.
- [7] C. Malagù, V. Guidi, M. Stefancich, M.C. Carotta, G. Martinelli, *Model for Schottky barrier and surface states in nanostructured n-type semiconductors*, J. Appl. Phys., 91 (2002) 808.
- [8] N. Barsan, U. Weimar, *Conduction model of metal oxide gas sensor*, Journal of Electroceramics, 7 (2001) 143-167.
- [9] M.C. Carotta, G. Martinelli, L. Crema, C. Malagù, M. Merli, G. Ghiotti, E. Traversa, *Nanostructured thick-film gas sensors for atmospheric pollutant*

- monitoring: quantitative analysis on field tests*, Sens. Actuators B, 76 (2001) 336-342.
- [10] V. Brynzari, S. Dmitriev, G. Korotchenkov, *Chemisorptional model of thin film gas sensors*, Proc. of Intern. Conf. On Solid State Transducers Eurosensors XI, Warsaw (1997) 91-94.
- [11] I. Toyoshima, G.A. Somorjai, *Heats of chemisorption of O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on polycrystalline and single crystal transition metal surfaces*, Catal. Rev., 19 (1979) 105-159.
- [12] N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa, T. Seyama, *Interactions of tin oxide surface with O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>*, Surface Science, 86 (1979) 335-344.
- [13] N. Matsunaga, G. Sakai, K. Shimano, N. Yamazoe, *Diffusion equation-based study of thin film semiconductor gas sensor-response transient*, Sens. Actuators B, 83 (2002) 216-221.
- [14] S. Nakata, K. Takemura, N. Ojima, T. Hiratani, S. Yamabe, *Mechanism of non-linear responses of a semiconductor gas sensor*, Instrum. Sci. Technol., 28 (2000) 241-251.
- [15] H. Lu, W. Ma, J. Gao, J. Li, *Diffusion-reaction theory for conductance response in metal oxide gas sensing thin films*, Sens. Actuators B, 66 (2000) 228-231.
- [16] A. Giberti, *Caratterizzazioni chimico-fisiche di sensori da ossidi semiconduttori per misure indoor di gas tossici, con particolare riguardo agli idrocarburi ciclo-olefinici*, University of Ferrara Ph.D. Thesis, A.A. 2002/2003.
- [17] A. Cabot, J. Arbiol, J.R. Morante, U. Weimar, N. Barsan, W. Göpel, *Analysis of the noble-metal catalytic additives introduced by impregnation of as obtained SnO<sub>2</sub> sol-gel nanocrystals for gas sensors*, Sens. Actuators B, 70 (2000) 87-100.
- [18] A. Cabot, A. Vilà, J.R. Morante, *Analysis of the catalytic activity and electrical characteristics of different modified SnO<sub>2</sub> layers for gas sensors*, Sens. Actuators B, 84 (2002) 12-20.

- [19] A. Cabot, A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, J.R. Morante, N. Barsan, *Influence of the catalytic introduction procedure on the nano-SnO<sub>2</sub> gas sensors performances. Where and how stay the catalytic atoms?*, Sens. Actuators B, 79 (2001) 98-106.
- [20] G. Martinelli, M.C. Carotta, *A study of the conductance and capacitance of pure and Pd-doped SnO<sub>2</sub> thick films*, Sens. Actuators B, 18-19 (1994) 720-723.
- [21] S. Gherardi, *Influenza di additivi superficiali in sensori di gas a base di biossido di stagno nanostrutturato*, University of Ferrara Thesis, A.A. 2001/2002.
- [22] M. Caldararu, D. Sprinceana, V.T. Popa, N.I. Ionescu, *Surface dynamics in tin dioxide-containing catalysts II. Competition between water and oxygen adsorption on polycrystalline tin dioxide*, Sens. Actuators B, 30 (1996) 35-41.
- [23] C. Malagù, *Sensori per tetraidrofurano e metanolo: dal modello alla caratterizzazione*, University of Ferrara Ph.D. Thesis, A.A. 1999/2000.
- [24] E. Traversa, M.L. Di Vona, S. Licoccia, M. Sacerdoti, M.C. Carotta, L. Crema, G. Martinelli, *Sol-Gel processed TiO<sub>2</sub>-based nano-sized powders for use in thick-film gas sensors for atmospheric pollutant monitoring*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 22 (2001) 167-179.
- [25] M.C. Carotta, B. Cavicchi, M. Ferroni, V. Guidi, C. Malagù, G. Martinelli, C. Contado, F. Dondi, *Separation techniques for nanostructured chemoresistive sensors*, Proc. of Electroceramics VIII, Rome (2002).
- [26] M.C. Carotta, B. Cavicchi, M. Ferroni, V. Guidi, C. Malagù, G. Martinelli, M.L. Di Vona, S. Licoccia, E. Traversa, *Innovative sol-gel synthesis of vanadium-titanium oxide powders for thick film gas sensors*, Proc. of Electroceramics VIII, Rome (2002).
- [27] M.C. Carotta, S. Gherardi, V. Guidi, C. Malagù, G. Martinelli, B. Vendemiati, M. Sacerdoti, G. Ghiotti, S. Morandi, A. Bismuto, P. Maddalena, A. Seta-

- ro, *(Ti,Sn)O<sub>2</sub> binary solid solutions for gas sensing: spectroscopic, optical and transport properties*, Sens. Actuators B, 130 (2008) 38-45.
- [28] A. Chiorino, G. Ghiotti, F. Prinetto, M.C. Carotta, D. Gnani, G. Martinelli, *Preparation and characterization of SnO<sub>2</sub> and MoO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> nanosized powders for thick film gas sensors*, Sens. Actuators B, 58 (1999) 338-349.
- [29] B. Vendemmiati, M.C. Carotta, S. Gherardi, V. Guidi, C. Malagù, G. Martinelli, M. Nagliati, M. Sacerdoti, S. Lettieri, A. Setaro, P. Maddalena, *(Ti,Sn)O<sub>2</sub> nanopowders: functional properties for gas sensing*, Abs. of XII Conf. Ann. AISEM (Associazione Italiana Sensori E Microsistemi), Naples (2007) 22-23.
- [30] M.C. Carotta, M. Benetti, V. Guidi, C. Malagù, B. Vendemmiati, A. Zanni, G. Martinelli, M. Sacerdoti, *Sn<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>2</sub> solid solutions: a novel material for gas sensing*, Abs. of 2005 EUROMAT (European Congress on Advanced Materials and Processes), Prague (2007) 48.
- [31] M.C. Carotta, E. Ferrari, A. Giberti, C. Malagù, M. Nagliati, S. Gherardi, B. Vendemmiati, G. Martinelli, *Semiconductor gas sensors for environmental monitoring*, Adv. Sci. Technol., 45 (2006) 1818-1827.
- [32] M.C. Carotta, S. Gherardi, C. Malagù, M. Nagliati, B. Vendemmiati, G. Martinelli, M. Sacerdoti, I.G. Lesci, *Comparison between titania thick films obtained through sol-gel and hydrothermal synthetic processes*, Thin Solid Films, 515 (2007) 8339-8344.
- [33] M.C. Carotta, A. Cervi, A. Giberti, V. Guidi, C. Malagù, G. Martinelli, D. Puzzovio, *Metal-oxide solid solutions for light alkane sensing*, Sens. Actuators B, 133 (2008) 516-520.
- [34] R. Resnick, D. Halliday, K.S. Krane, *Fisica 2*, Casa Editrice Ambrosiana, Milano (2004).
- [35] J. Ross Macdonald, *Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems*, John Wiley & Sons, New York (1987).

- [36] B.A. Boukamp, *Equivalent circuit (Equivcrt.Pas): users manual*, University of Twente, Twente (1988).
- [37] C. Malagù, M.C. Carotta, A. Cervi, V. Guidi, G. Martinelli, *Morphological differences affecting the dielectric response of MoO<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub> thick films*, J. Appl. Phys., 101 (2007) 104310/1-104310/3.
- [38] A. Tataroğlu, Ş. Altındal, *Study on the frequency dependence of electrical and dielectric characteristics of Au/SnO<sub>2</sub>/n-Si (MIS) structures*, Microelectronic Engineering, 85/9 (2008) 1866-1871.
- [39] G. Martinelli, M.C. Carotta, L. Passari, L. Tracchi, *A study of the moisture effects on SnO<sub>2</sub> thick films by sensitivity and permittivity measurements*, Sens. Actuators B, 26/27 (1995) 53-55.
- [40] G. Martinelli, M.C. Carotta, *A study of the conductance and capacitance of pure and Pd-doped SnO<sub>2</sub> thick films*, Sens. Actuators B, 18/19 (1994) 720-723.
- [41] S. Cirillo, *Spettroscopia ad impedenza su soluzioni solide di ossido di stagno e titanio*, University of Ferrara Thesis, A.A. 2006/2007.
- [42] C. Malagù, V. Guidi, M.C. Carotta, G. Martinelli, *Unpinning of Fermi level in nanocrystalline semiconductors*, Applied Physics Letters, 84/21 (2004) 4158-4160.
- [43] E. Traversa, *Ceramic sensors for humidity detection: the state of the art and future developments*, Sens. Actuators B, 23 (1995) 135-156.
- [44] S. Manica, *Sviluppo di un dispositivo per la misura del monossido di carbonio utilizzando sensori chemoresistivi: eliminazione dei principali gas interferenti tramite metodi matematici e chimici*, University of Ferrara Thesis, A.A. 2005/2006.
- [45] M.C. Carotta, A. Cervi, A. Giberti, V. Guidi, C. Malagù, G. Martinelli, D. Puzzovio, *Ethanol interference in light alkane sensing by metal-oxide solid solutions*, Sens. Actuators B, 136 (2009) 405-409.

- [46] M.C. Carotta, V. Guidi, C. Malagù, G. Martinelli, M. Nagliati, D. Puzzovio, *Sensing of light alkanes and hydrogen by solid solutions of metal-oxide*, Sens. Actuators B, in stampa.
- [47] M.C. Carotta, V. Guidi, G. Martinelli, M. Nagliati, D. Puzzovio, D. Vecchi, *Sensing of volatile alkanes by metal-oxide semiconductors*, Sens. Actuators B, 130 (2008) 497-501.
- [48] H.H. Kung, *Oxidative dehydrogenation of light (C2 to C4) alkanes*, Adv. Catal., 40 (1994) 1.
- [49] I.C. Marcu, J.M. Millet, J.M. Herrmann, *Semiconductive and redox properties of Ti and Zr pyrophosphate catalysts (TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and ZrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)*. Consequences for the oxidative dehydrogenation of n-butane, Catal. Lett., 78 (2002) 273-279.
- [50] I.C. Marcu, J.M. Millet, I. Sandulescu, *Oxidative dehydrogenation of isobutane over a titanium pyrophosphate catalyst*, J. Serb. Chem. Soc., 70 (2005) 791-798.
- [51] J. Lausmaa, P. Löfgren, B. Kasemo, *Adsorption and coadsorption of water and glycine on TiO<sub>2</sub>*, J. Biomed. Mater. Res., 44 (1999) 227-242.
- [52] R. Mukundan, E.L. Brosha, F.H. Garzon, *Applications of mixed potential sensors*, Abs. of 12th IMCS (Int. Meet. on Chemical Sensors), Columbus Ohio (2008) 9.
- [53] V.S. Vaishnav, P.D. Patel, N.G. Patel, *Indium Tin Oxide thin film gas sensors for detection of ethanol vapours*, Thin Solid Films, 490 (2005) 94-100.