

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TRIESTE

Dipartimento di Ingegneria e Architettura



Laurea Triennale in Ingegneria dell'Informazione

Implementazione di un sistema di misure di tipo quantitativo per sensori a nanofibre di P3HT auto-assemblate

Laureando
Pasquale Naclerio

Relatore
Chiar.mo Prof. Sergio Carrato

Correlatore
Dott. Alessandro Fraleoni Morgera

Correlatore Aziendale
Dott.ssa Cristina Bertoni

Anno Accademico 2015/2016

La cosiddetta "scienza", di cui mi occupo,
non è altro che l'espressione della Volontà Suprema
che mira ad avvicinare le persone tra loro
al fine di aiutarli a capire meglio e a migliorare se stessi.
— Guglielmo Marconi —

*Dedico il mio lavoro ai miei genitori, Rosalba De Rosa e Natale Naclerio, i
quali mi hanno sempre sostenuto, accompagnato e con i loro sacrifici mi
hanno permesso di giungere a questo mio traguardo.*

Indice

Introduzione	vi
1 Sensori di Gas	1
1.1 Sensori Commerciali	1
1.1.1 Tipo MOS	1
1.1.2 Tipo Elettrochimico	4
1.1.3 Tipo Catalitico	5
1.2 Sensori Organici	5
1.2.1 Polimeri Coniugati	6
1.2.2 Meccanismi di Trasporto di Carica	7
1.3 Conclusioni	8
2 Motivazioni	9
2.1 Fabbricazione di Nanofibre Auto-Assemblate	9
2.2 Polimeri Coniugati Nano-Strutturati come Sensori di Gas . .	11
2.3 Obbiettivi del Lavoro di Tesi	13
3 Sistema di Misura	14
3.1 Progetto e Costruzione della Camera	15
3.1.1 Isolamento dall'Ambiente Esterno	16
3.1.2 Sistema di Immissione del Carrier Gas, Controllo Flusso, Immissione Analita e gestione Sovrappressioni . . .	17
3.1.3 Collegamenti Elettrici	20
3.2 Sviluppo dei Software	21
3.2.1 MisurGas	22
3.2.2 Interfaccia	22
3.2.3 Diagramma a Blocchi di MisurGas	23
3.2.4 VI Principale di MisurGas	27
3.2.5 VI Voltage	29
3.2.6 Programma per Keithley2400	29
3.3 Conclusioni	33

INDICE

4	Validazione del Sistema di Misura	34
4.1	Realizzazione dei Sensori	34
4.1.1	Figaro TGS826	34
4.2	Condizionamento del Sensore Commerciale Figaro	37
4.2.1	In Aria	37
4.2.2	In Azoto	37
4.3	Trattamento dei Dati	37
4.4	Preparazione dei Campioni	39
4.4.1	Fenomeni Chimici	39
4.4.2	Preparazione Campioni	40
4.5	Test in Camera con il Sensore Commerciale Figaro	41
4.5.1	In Aria	41
4.5.2	In Azoto	43
4.6	Conclusioni sulla Validazione del Sistema di Misura	46
5	Misure sui Sensori Organici	47
5.1	Fabbricazione Sensori Organici	47
5.1.1	Interdigitato	47
5.1.2	Fabbricazione Nanofibre e Film Continuo	48
5.2	Misure con i Sensori a Film Continuo	49
5.2.1	In Aria	50
5.3	Misure con i Sensori a Nanofibre	52
5.3.1	Risposta del Sensore Nanostrutturato con Carrier di Azoto	53
5.3.2	In Aria	54
	Conclusioni	58
5.4	Comparazione delle Risposte dei Sensori Figaro, P3HT in Film Continuo e in Nanofibra	58
5.5	Influenza della Morfologia sulle Risposte dei Sensori P3HT . .	58
5.6	Potenzialità del Sensore Nanostrutturato	59
5.7	Sviluppi Futuri	60
5.8	Concludendo	60
	Bibliografia	61

Elenco delle figure

1.1	Schema sensore di tipo MOS.	2
1.2	Il biossido di stagno si ossida e la barriera di potenziale aumenta.	2
1.3	La presenza del gas CO riduce il biossido e la barriera di potenziale diminuisce.	3
1.4	Variazione della resistenza in funzione della concentrazione (ppm) e del tipo di gas [15].	3
1.5	Schema sensore di rilevamento gas di tipo elettrochimico.	4
1.6	Schema sensore di rilevamento gas di tipo catalitico	5
1.7	Schema generale di un anello tiofenico di un rr-PTs	6
1.8	Schema generale di un anello di P3HT	7
2.1	Processo di fabbricazione [10]	10
2.2	Foto di un sensore prodotto con la tecnica ASB-SANS, si possono vedere fibre su tutto l'interdigitato.	10
2.3	Foto di un sensore prodotto senza usare il PDCB. Si può notare confrontando con la figura 2.2 come la morfologia sia completamente diversa e le fibre siano assenti o molto più grandi.	11
2.4	Risposte in corrente dei sensori all'esposizione dei vari gas: A è solo l'interdigitato e la risposta è puro rumore (inferiore al nA), B è il sensore con nano fibre di P3HT e C quello a film continuo [6].	12
3.1	Sistema di misura da me progettato.	14
3.2	Schema del Sistema di Misura usato nell'articolo di riferimento [7].	15
3.3	Schema del Sistema di Misura realizzato e testato per questa tesi.	16
3.4	Sistema di Misura reale realizzato e testato per questa tesi.	16
3.5	Foto della Camera.	17
3.6	Particolare del sistema di gestione del gas, il rettangolo nero è il flussimetro.	18
3.7	Sistema di immissione dell'analita.	19

ELENCO DELLE FIGURE

3.8	Carrello realizzato per il fissaggio dei sensori.	21
3.9	Interfaccia del programma MisurGas.	22
3.10	Macchina a stati.	23
3.11	Schema della Macchina a Stati.	24
3.12	Settings.	25
3.13	Schema del "cuore" del programma.	26
3.14	<i>Cluster</i>	27
3.15	Voltage.	29
3.16	Interfaccia del programma per il Keithley2400.	30
3.17	Schema a blocchi della operazione eseguite in parallelo eseguite dal programma per il Keithley2400.	32
4.1	Rappresentazione del sensore commerciale Figaro con resistenza di carico R_L	35
4.2	Schema elettrico del sensore con R_V , la resistenza del sensore che varierà in funzione della percentuale di gas.	35
4.3	Foto del sensore, connesso con la myDAQ.	36
4.4	Grafico funzioni $y_s(t)$ e $y_d(t)$	38
4.5	Tutti i beker contenenti i campioni di analita prodotti.	40
4.6	Risposta del sensore al passaggio di 15 ppm (5 ml) di analita, per ogni tipo di analita.	42
4.7	Curva di desorbimento normalizzata per i tre gas.	43
4.8	Risposta del sensore alle varie iniezioni di aria.	44
4.9	Comportamento abbastanza lineare della risposta del sensore alle varie iniezioni di aria.	44
4.10	Curva di desorbimento normalizzata per le tre quantità di aria.	45
5.1	Schema e foto dei vari interdigitati.	48
5.2	Foto SEM del sensore a film continuo realizzato.	49
5.3	Decadimento nel tempo della corrente (normalizzata) del sensore a film continuo.	51
5.4	Risposta del sensore a film continuo al passaggio dell'analita.	51
5.5	Comportamento abbastanza lineare del sensore a film continuo al passaggio dell'analita.	52
5.6	Foto SEM del sensore a nanofibre realizzato.	52
5.7	Risposta del sensore a nanofibre al passaggio dell'analita.	53
5.8	Linearità del sensore a nanofibre al passaggio dell'analita.	54
5.9	Decadimento nel tempo della corrente (normalizzata) del sensore a nanofibre.	54
5.10	Particolare del decadimento nel tempo della corrente (normalizzata) del sensore a nanofibre.	55
5.11	Comportamento abbastanza lineare del sensore a nanofibre al passaggio dell'analita.	57
5.12	Risposta del sensore a nanofibre al passaggio dell'analita.	57

Elenco delle tabelle

2.1	Tempi di recupero della baseline (0-90%) estratti dai dati normalizzati [6].	12
4.1	Pressioni di Vapore [9].	39
4.2	Quantità di analita in forma gassosa.	40
4.3	Conversione volume analita e sua concentrazione in camera. .	41
4.4	Dati delle misure in camera dei tre analiti (5 ml ognuno) con aria come carrier gas.	42
4.5	Sommario delle risposte del sensore Figaro all'aria con azoto come carrier gas.	45
5.1	Tipi di interdigitati.	47
5.2	Misure con Impedimento.	48
5.3	Dati delle misure in camera del sensore a film continuo, analita acetone, carrier aria.	50
5.4	Dati delle misure in camera del sensore a nanofibre, analita acetone, carrier azoto.	53
5.5	Dati delle misure in camera del sensore a nanofibre, analita acetone, carrier aria.	55
5.6	Dati delle misure in camera del sensore a nanofibre, 30 ppm di analita acetone, carrier aria.	56
5.7	Confronto dei vari sensori, tutti in aria con 15 ppm di acetone	59
5.8	Confronto tra le variazioni di corrente dei vari sensori, tutti in aria con 15 ppm di acetone	59
5.9	Confronto tra i tempi di desorbimento dei sensori in aria con 15 ppm di acetone	60

Introduzione

Nel campo della sensoristica i sensori per il rilevamento di sostanze volatili coprono un ruolo fondamentale. Se pur in questo campo esistano un sacco di potenziali applicazioni per tali sensori, la disponibilità sul mercato è molto scarsa, sia come tecnologie per il rilevamento sia per quanto riguarda la gamma di sostanze rilevate. La fruibilità di sensori a prezzi competitivi è molto difficoltosa o addirittura proibitiva, e ciò rende spesso l'uso di queste tecnologie nella grande industria una scelta non conveniente. Da questo punto di vista l'elettronica organica, ovvero l'utilizzo di materiali elettronicamente attivi basati sul carbonio, un campo nuovo e in continua espansione, può rappresentare un notevole passo in avanti. Lo studio dei fenomeni fisici, delle nuove tecnologie e dei nuovi materiali che sempre più facilmente si è in grado di produrre apre la strada ad un mondo di nuovi sensori, i quali promettono di rispondere alle vecchie e nuove esigenze tecnologiche e aziendali. Grazie infatti alla chimica organica e allo studio di nuovi materiali organici si è in grado di produrre sensori che rispondono alle nostre esigenze sul rilevamento di sostanze volatili.

In particolare, in precedenti lavori di ricerca è stata esplorata la tecnica di produzione di sensori di gas basati su nanostrutture di P3HT, un noto polimero semiconduttore, ed è stato osservato come questi sensori reagiscono in modi diversi a vari tipi di gas, traendo conclusioni di tipo qualitativo sulle loro prestazioni. Un campo però che restava inesplorato era quello delle osservazioni di tipo quantitativo. In questo lavoro di tesi si andrà quindi ad esplorare le prestazioni quantitative di sensori basati su il P3HT nanostrutturato. In maggior dettaglio questo lavoro di tesi descrive come è stato affrontato questo problema, realizzando un sistema di misura in grado di fornire misure di tipo quantitativo sui sensori prodotti con il P3HT, validando le misure prodotte per valutare le prestazioni dei nuovi sensori. Nei vari capitoli verranno descritti i processi impiegati per rispondere a tale obiettivo, e si affronterà il problema della realizzazione del sistema di misura, dell'acquisizione dei dati, della loro validazione e della loro elaborazione, realizzando così un sistema per la valutazione delle prestazioni di questi nuovi sensori.

Capitolo 1

Sensori di Gas

In questo capitolo si andranno ad esplorare i sensori, sia quelli commerciali che quelli organici, facendo una panoramica sul loro funzionamento.

1.1 Sensori Commerciali

Attualmente in commercio esistono numerosi sensori per il rilevamento di gas serra (CO_2 , CO , N_2O , NH_4 e NO) e numerose tecnologie. Principalmente abbiamo sensori di tipo MOS, elettrochimico e catalitico.

1.1.1 Tipo MOS

I sensori di tipo MOS (Figura 1.1) sfruttano un processo di ossidoriduzione [1]. Il sensore è costituito da elettrodi di un ossido metallico, tipicamente il biossido di stagno (SnO_2), con un elemento detto fornello, alimentato a parte, il quale permette di scaldare gli elettrodi. La conformazione fisica del materiale è quella di grani cristallini che a temperature elevate, $300\text{-}400^\circ\text{C}$, liberano elettroni, i quali permettono un certo livello di conduzione elettrica. In un ambiente di aria pulita (ca. 21% di ossigeno) l'ossigeno adsorbito sui grani ne causa l'ossidazione, formando così una barriera di potenziale ai bordi.

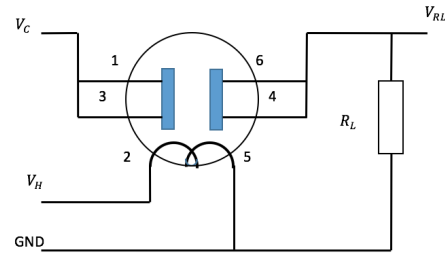


Figura 1.1: Schema sensore di tipo MOS.

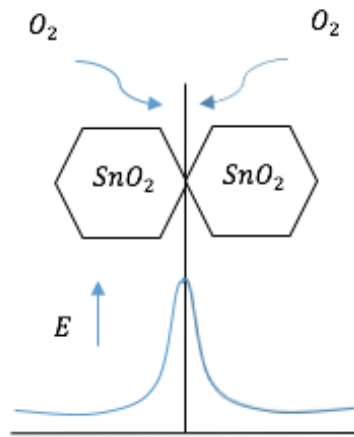


Figura 1.2: Il biossido di stagno si ossida e la barriera di potenziale aumenta.

Questa barriera di potenziale aumenta la resistenza del sensore (Figura 1.2). Quando un gas si trova in prossimità dell'ossido metallico reagisce con l'ossigeno presente riducendolo, e il processo di riduzione abbassa la barriera di potenziale (Figura 1.3), aumentando il numero di elettroni liberi e riducendone così la resistenza [1].

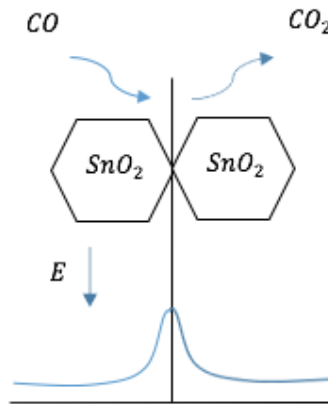


Figura 1.3: La presenza del gas CO riduce il biossido e la barriera di potenziale diminuisce.

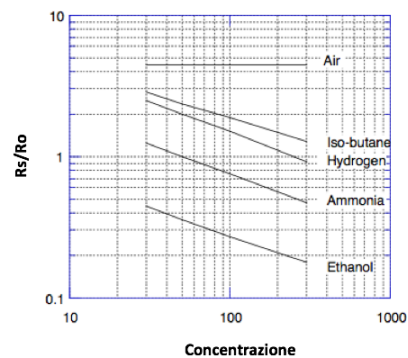


Figura 1.4: Variazione della resistenza in funzione della concentrazione (ppm) e del tipo di gas [15].

Ad ogni tipo di gas, fissata la temperatura e la concentrazione di quel gas, corrisponde una resistenza diversa del materiale (Figura 1.4). In questo modo è possibile identificare ciascun gas in modo univoco.

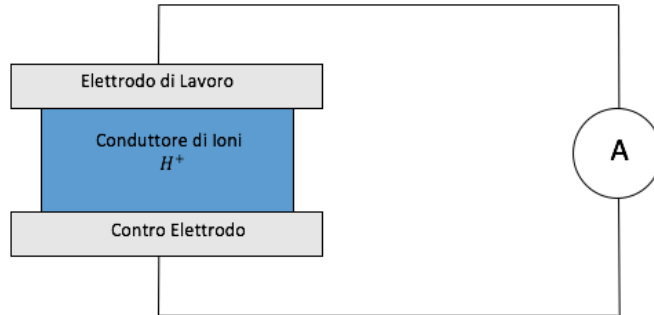
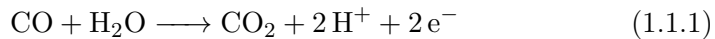


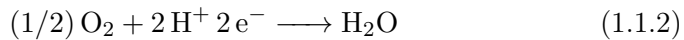
Figura 1.5: Schema sensore di rilevamento gas di tipo elettrochimico.

1.1.2 Tipo Elettrochimico

I sensori di tipo elettrochimico sfruttano la tecnologia delle celle a combustibile amperometriche. Queste sono costituite da uno strato ceramico in grado di condurre protoni posto a contatto con un elettrodo di lavoro e un contro-elettrodo (Figura 1.5). La specie rilevata, a contatto con lo strato ceramico, viene decomposta rilasciando elettroni che vengono rilevati dal sistema di lettura. In pratica il meccanismo dei sensori elettrochimici è differente da quello dei sensori MOS poiché in questi ultimi la risposta è data dalle variazioni di quantità di ossigeno intrappolato nei bordi di grano, mentre per gli elettrochimici è data da fenomeni ossidoriduttivi che avvengono nella membrana. Ad esempio per rilevare il gas monossido di carbonio (CO): appena il gas sopraggiunge vi è una reazione con l'acqua che si trova in aria, si ha così una reazione chimica che avviene sull'elettrodo di lavoro.



Come si vede dall'equazione (1.1.1) vi è un rilascio di protoni che passano attraverso il conduttore, mentre gli elettroni sono la corrente che misuro. I protoni vanno verso il contro elettrodo trasportati dal conduttore di protoni dove avviene una nuova reazione chimica.



che va a produrre acqua e quindi umidità in aria. Il sensore quindi si comporta come una batteria facendo variare la corrente in funzione del tipo di gas presente nell'ambiente. Questo sensore non necessita di una alimentazione, in quanto non lavora a temperature alte ma a quelle ambiente [1].

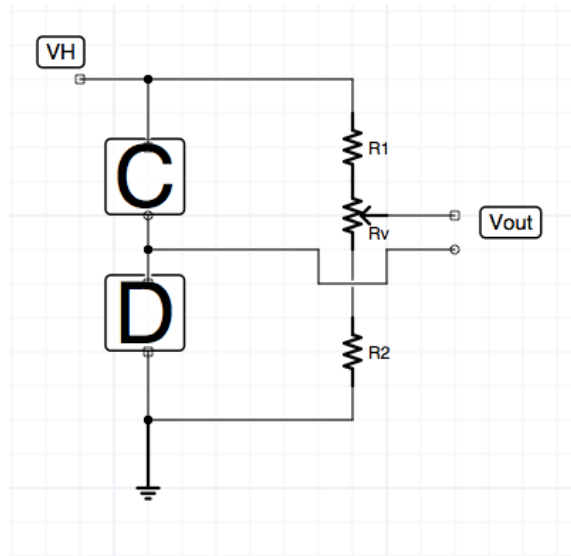


Figura 1.6: Schema sensore di rilevamento gas di tipo catalitico

1.1.3 Tipo Catalitico

Un altro tipo di sensore per il rilevamento gas commerciale che verrà trattato è il tipo catalitico (Figura 1.6). Questo sensore è costituito in genere da due elementi, un elemento rivelatore, D, sensibile ai gas e un elemento compensatore, C, inerte. Il gas brucia su D, aumentandone la sua temperatura e quindi la resistenza; su C invece non c'è combustione e quindi sia la temperatura che la resistenza di C rimangono invariate. Il meccanismo di rilevamento si basa su un paragone fra le resistenze effettuato mediante ponte di Wheatstone; dato che la resistenza di D cambia al contatto con il gas, si sviluppa uno scompenso del ponte che viene rivelato da un apposito sistema di lettura [1].

1.2 Sensori Organici

Una gruppo di sostanze rilevabili di grande interesse pratico sono i VOCs, composti organici volatili. I sensori commerciali hanno grosse limitazioni nel rilevamento di questi tipi di sostanze. Ad esempio i sensori di tipo MOS non riescono a distinguere i vari tipi di VOCs perché questi ultimi hanno simili energie di ossidazione [7]. Ulteriori limitazioni dei sensori commerciali sono il funzionamento ad alte temperature, per sensori di tipo MOS e di tipo catalitico, necessitando quindi di un'alimentazione ausiliare con un consumo energetico elevato (centinaia di mW), e obbligo di lavorare in un ambiente ricco di ossigeno in quanto tutti e tre i tipi lo sfruttano. Queste limitazioni

rendono necessaria la ricerca di nuovi materiali in grado di superare questi limiti.

1.2.1 Polimeri Coniugati

I polimeri coniugati sono una nuova classe di polimeri basati sul carbonio caratterizzati dal possedere proprietà elettroniche di semiconduttori (band-gaps regolabili attraverso la modifica della struttura chimica tra gli 0.5 e i 5 eV) [7]. Essendo basati sul carbonio, hanno una composizione chimica simile ai VOCs e quindi possono stabilire interazioni chimiche con questi gas, a seguito delle quali variano il proprio comportamento elettronico in maniera riconoscibile e riproducibile. Inoltre hanno una struttura chimica modificabile, il che rende possibile la realizzazione di sensori altamente selettivi ai diversi tipi di composti organici volatili. Infine tutti i meccanismi di rilevamento possono facilmente essere implementati a temperatura ambiente e quindi non necessitano di alimentazioni elettriche ausiliarie. I polimeri rr-TPs (Figura 1.7), regioregular polythiophenes polymers, sono un esempio di questa classe.

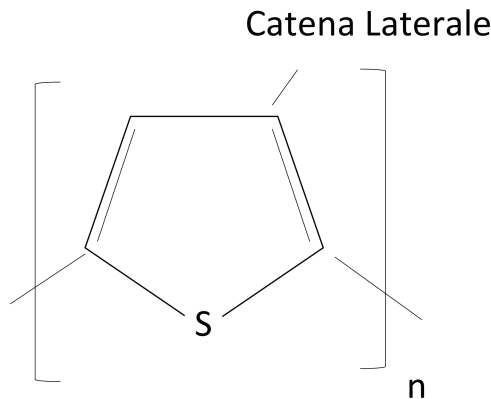


Figura 1.7: Schema generale di un anello tiofenico di un rr-PTs

Questi polimeri hanno una spina dorsale formata da anelli tiofenici. Su ogni anello è possibile collegare una catena laterale, in grado di fornire selettività chimica verso gas che vengono a contatto con il polimero. Si è visto come la morfologia delle strutture che questi polimeri creano, amorphe o cristalline, hanno un ruolo determinante nelle proprietà di rilevamento [7]. In particolare, ogni variazione di parametri come porosità e/o presenza di nanostutture comporta alterazione della conducibilità elettrica facendo variare sensibilità, selettività e tempi di risposta per ogni analita¹. Un polimero particolarmente rappresentativo di questa classe è il P3HT (poly3-hexylthiophene) (

¹Con il termine analita si intende il gas che si vuole rilevare, si differisce dal gas vettore

Figura 1.8) molto noto e utilizzato nell'ambito scientifico per studi di tipo elettronico e ottico [11].

P3HT

Questo polimero ha un'elevata tendenza all'auto assemblamento in strutture ordinate, genera strutture parzialmente cristalline le quali facilitano la coniugazione², ovvero il trasporto di carica. Aumentando il peso molecolare e la scelta di metodi di deposizione in modo da favorire lo sviluppo di strutture ordinate come nano fibre e nano fili, si può migliorare la mobilità dell'effetto di campo.[8].

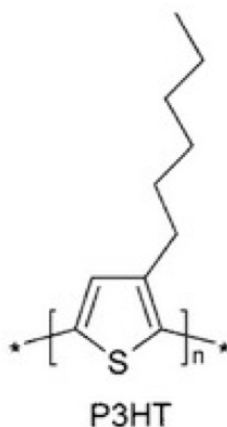


Figura 1.8: Schema generale di un anello di P3HT

Da precedenti esperimenti condotti presso l'Università di Trieste [7], si è visto che il P3HT ha un comportamento interessante per il rilevamento dei gas polari, con tempi di risposta veloci e recupero completo della corrente di base, dopo il rilevamento dell'analita, nell'ordine dei 30 s (da 0 a 90%) .

1.2.2 Meccanismi di Trasporto di Carica

I meccanismi di funzionamento degli rr-TPs come sensori di gas sono tuttora oggetto di studi. La proprietà di selettività degli rr-TPs rispetto ai vari VOCs è molto influenzata dalla scelta della catena laterale. Per quanto riguarda invece il cuore del sensore e quindi il comportamento di sensing vero e proprio, cioè il rilevamento dei VOCs, consideriamo che i materiali

o carrier gas in quanto quest'ultimo è il gas che satura l'ambiente in cui il sensore è immerso.

²La coniugazione non è propriamente un legame chimico ma una redistribuzione della densità elettronica in strutture che contengono legami- π

sono tutti a base di carbonio. Il carbonio è un atomo con sei elettroni, in particolare 4 di essi sono su orbitali esterni. L'elettronegatività media del carbonio tende a non catturare o cedere elettroni ma a dividerli. Il carbonio si lega con altri atomi di carbonio e sul piano tende a formare legami σ forti, mentre sullo spazio forma legami π . La particolarità dei legami π rispetto ai legami σ è che gli elettroni di questi legami sono a livelli energetici più alti e sono liberi di muoversi sfruttando la sovrapposizione degli orbitali con gli atomi vicini. Dato che i legami π sono deboli è facile eccitare a livelli superiori gli elettroni di questi legami, questo porta ad una facile conduzione di carica lungo il piano della molecola. Le molecole si organizzano nello spazi in film amorfi legate fra di loro da forze di Van der Waals ³ che vanno a modificare il trasporto di cariche dentro i grani o ai confini delle nano strutture, delocalizzando l'elettrone su tutta la struttura. La carica si forma perchè promuovo gli elettroni π a stati elettronici a energia superiore mediante fotoni o attivazione termica, creando così coppie di portatori di carica positiva e negativa. Il trasporto di questa carica lungo la molecola (o polimero) è facile mentre il trasporto tra molecole è difficile, complicato dal fatto che la distanza tra catene di molecole è una distribuzione casuale. La densità di corrente è dettata quindi dalla morfologia del materiale. Anche la conducibilità del materiale è influenzata a livello molecolare dalla morfologia del materiale e quindi dalla lunghezza delle catene laterali e dalle strutture. Con la presenza dell'analita un meccanismo domina sugli altri e quindi si vede aumentare o diminuire la conducibilità [7].

1.3 Conclusioni

In questo capitolo sono state esposte le principali tecnologie di sensori commerciali ad oggi disponibili e si è cercato di dare una panoramica sul mondo dei sensori organici e dei polimeri con cui vengono realizzati. Il P3HT è il polimero scelto per la realizzazione dei sensori in quanto è stato molto studiato e reagisce in modo significativo ai gas polari, come l'acetone.

Il mondo dei sensori organici è molto vasto e in fase di studio, con questo capitolo si è tentato di illustrare le possibilità e le potenzialità alla luce del confronto con i sensori commerciali che risultano costosi, limitati ed energeticamente dispendiosi.

³Forze di coesione intermolecolare che non sono riconducibili ai legami covalenti o ionici. Queste forze sono attrattive o repulsive, provengono da interazioni tra dipoli permanenti o indotti generati dalle molecole stesse.

Capitolo 2

Motivazioni

I Sensori per il rilevamento di gas disponibili a livello commerciale presentano diverse problematiche come la scarsa efficienza energetica, la lentezza della risposta e gli elevati costi di produzione.

Idealmente se si potesse avere un sensore che necessita di bassa potenza, elevata selettività, semplice da realizzare industrialmente, con velocità di risposta e recupero nell'ordine del secondo. Questi sensori entrerebbero pienamente nella nostra vita quotidiana permettendoci di rilevare e utilizzare una parte di informazioni che attualmente ci è preclusa. Infatti grazie a sensori in grado di rilevare i VOCs potremmo avere innumerevoli utilizzi sul piano dell'alimentazione, della tutela ambientale e della salute. Sul piano industriale la sicurezza, l'efficienza e l'automatizzazione trarrebbero innumerevoli benefici, tutto a costi economicamente convenienti.

In questa direzione le nano tecnologie possono fornire un valido strumento di sviluppo. In particolare nel gruppo di ricerca in cui questa tesi è stata elaborata, sotto la direzione del Dott. Alessandro Fraleoni Margera, è stata sviluppata negli anni una tecnica per la fabbricazione di nano fibre mediante auto-assemblaggio denominato Auxiliary Solvent-Based Sublimation-Aided Nano Structuring (ASB-SANS) [10]. Tale tecnica è stata quindi utilizzata per realizzare dei sensori per gas VOCs con Polimeri Coniugati Nano Strutturati, testandone poi le effettive potenzialità.

2.1 Fabbricazione di Nanofibre Auto-Assemblate

Sarà qui presentata una particolare tecnica, ASB-SANS, con cui è possibile realizzare nanostrutture a base di polimeri semiconduttori, in tempi brevi e su aree relativamente grandi. Si sceglie il materiale da depositare, Target Material (TM), che nel nostro caso è il P3HT, lo si scioglie in una sostanza cristallina capace di sublimare, Sublimating Substance (SS), col contributo di un solvente ausiliario, Auxiliary Solvent (AS). L'AS ha l'ulteriore caratteristica di avere un punto di ebollizione inferiore alla temperatura di

sublimazione di SS. In questo modo si ottiene una soluzione composta da tre sostanze AS + TM + SS che sono facili da manipolare permettendo la deposizione da liquida a temperature ambiente. Una volta depositata la soluzione, l'AS evapora lasciando sul substrato un film solido composta da SS e TM (Figura 2.1).

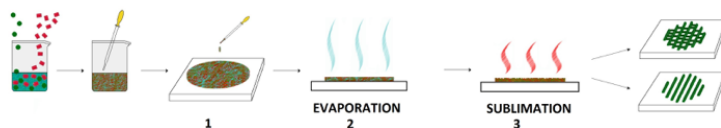


Figura 2.1: Processo di fabbricazione [10]

Una volta sublimata la SS; sul substrato rimane il TM, nella forma di una nanostruttura la cui morfologia è dettata principalmente dal tipo di SS utilizzato, che funziona da modello fisico (templante) per la nanostruttura.

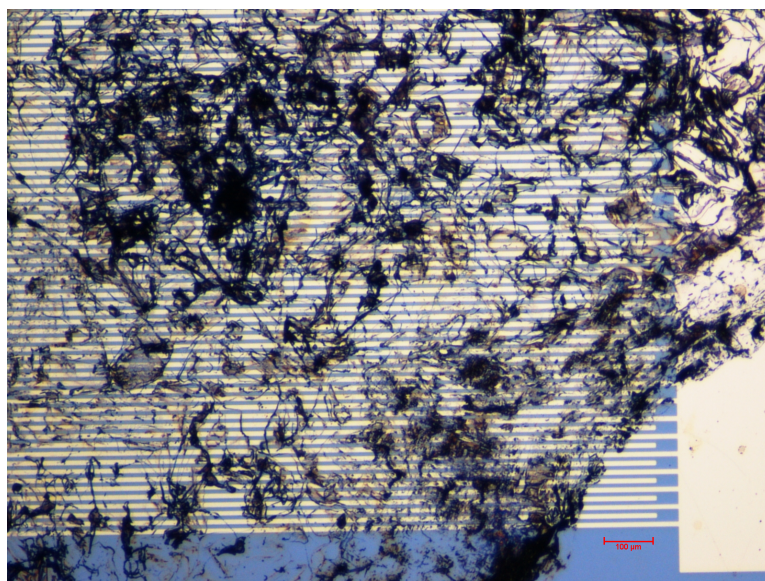


Figura 2.2: Foto di un sensore prodotto con la tecnica ASB-SANS, si possono vedere fibre su tutto l'interdigitato.

Nel nostro caso si è scelto per SS il para-dicholobenzene (PDCB) poiché può sciogliere efficacemente il P3HT, forma delle strutture cristalline aghiformi (precursori delle fibre), in più è miscelabile con solventi organici. Come AS invece è stato scelto il cloroformio (CHCl_3) che ha un punto di ebollizione inferiore al PDCB [10]. Con questo approccio è stato possibile generare in tempi molto rapidi (qualche minuto) micro e nanofibre di P3HT

sulla superficie di un substrato con elettrodi d'oro interdigitati ottenuti per via litografica, fabbricati presso lo IOM-CNR (Figura 2.2), questa struttura verrà denominata a nanofibre . L'efficacia dell'utilizzo della SS nel generare nanofibre è testimoniata dal fatto che una miscela di solo P3HT (il TM) e CHCl_3 (l'AS), una volta depositata su un substrato, forma una struttura che verrà denominata a film continuo (Figura 2.3) su tutto l'interdigitato.

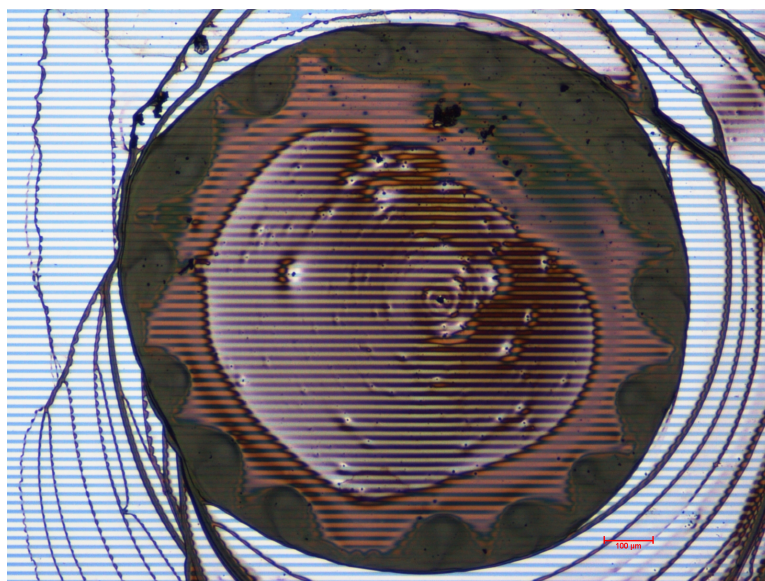


Figura 2.3: Foto di un sensore prodotto senza usare il PDCB. Si può notare confrontando con la figura 2.2 come la morfologia sia completamente diversa e le fibre siano assenti o molto più grandi.

2.2 Polimeri Coniugati Nano-Strutturati come Sensori di Gas

In precedenti studi è stato osservato che di sensori per il rilevamento di gas con nanofibre di P3HT basati sulla tecnica ASB-SANS chemioresistivi (ovvero l'applicazione di una tensione ai capi degli elettrodi interdigitati e il rilevamento della corrente che passa attraverso gli elettrodi utilizzando il polimero come resistenza) permettono il rilevamento di molecole polari (come acetone, ammoniaca e l'acqua) e hanno tempi di risposta rapidi (intorno al secondo), sia per quanto riguarda la crescita del segnale per il suo decadimento [6].

Analita	Nano Fibre	Film Continuo
Acetone	44 ms	1800 ms
NH ₃	178 ms	>100000 ms
H ₂ O	237 ms	900 ms

Tabella 2.1: Tempi di recupero della baseline (0-90%) estratti dai dati normalizzati [6].

In più confrontando il comportamento tra un sensore a nanofibre e uno a film continuo, si osserva che il primo non solo ha tempi di desorbimento più rapidi, come mostrato in Tabella 2.1, ma anche un comportamento differente per quanto riguarda la risposta. Nella figura 2.4 viene rappresentata la risposta di questi due sensori. Iniettando per qualche secondo un quantità di gas la risposta è un picco. Si può constatare come la risposta del sensore a nanofibre sia diversa da quella a film continuo, una è un picco verso l'altro (aumento di corrente), l'altra è un picco verso il basso (diminuzione di corrente). Questo tipo di comportamento è legato alla morfologia del materiale (lo stesso sia nel caso delle nanofibre che del film continuo), poiché le nanofibre, avendo maggiore area superficiale, permettono una grande area di contatto tra P3HT e analita rendono quindi facili e rapidi i fenomeni di adsorbimento e desorbimento dell'analita dalla superficie del polimero.

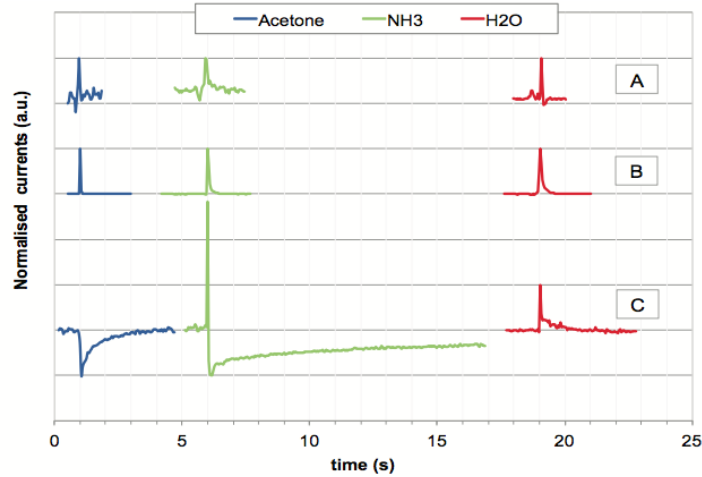


Figura 2.4: Risposte in corrente dei sensori all'esposizione dei vari gas: A è solo l'interdigitato e la risposta è puro rumore (inferiore al nA), B è il sensore con nano fibre di P3HT e C quello a film continuo [6].

Al contrario nei sensori a film continuo la morfologia planare derivante da nanofibre impaccettate si traduce in fenomeni di penetrazione dell'analita all'interno del film stesso che ne causa un rigonfiamento (swelling). Tutto questo porta ad un aumento di resistenza del materiale, ovvero ad una dimi-

nuzione di corrente (picco verso il basso) quando il film è esposto all'analita. Come è possibile osservare sempre in Figura 2.4, per quanto riguarda i sensori a nanofibre, la risposta si presenta come un picco verso l'alto e quindi una diminuzione di resistenza. In maggior dettaglio questa risposta è il sintomo di un'interazione di tipo superficiale tra l'analita ed i *legami* π delle molecole di P3HT [6].

2.3 Obbiettivi del Lavoro di Tesi

I precedenti studi svolti su nanofibre di P3HT come sensori di gas hanno riguardato aspetti solamente di tipo qualitativo, ovvero tempi di risposta, riproducibilità del segnale di risposta, tempi di recupero della baseline. In questo lavoro di tesi si vogliono quindi esplorare le potenzialità effettive di questi sensori anche a livello quantitativo, ovvero la capacità di questi sensori di rivelare quantità ben definite di analita e l'eventuale linearità della loro risposta. Per rispondere a questi obbiettivi ho realizzato un setup per eseguire le misure, progettandolo e realizzando i software necessari alla sua implementazione. Ho quindi verificato la validità del Sistema di Misura usando un sensore commerciale. Ho poi fabbricato i sensori organici basati su P3HT con morfologia sia a film continuo che a nanofibre e li ho testati in modo da evidenziare come differenze morfologiche consentano di avere sensori più con diverse caratteristiche. Infine ho analizzato i dati ottenuti, verificando che i sensori nanostrutturati hanno una performance interessante in termini di capacità di rilevazione di piccole quantità di acetone (ca. 3 ppm) e di linearità di risposta (nel range 3-30 ppm), in due atmosfere (azoto e aria).

Capitolo 3

Sistema di Misura

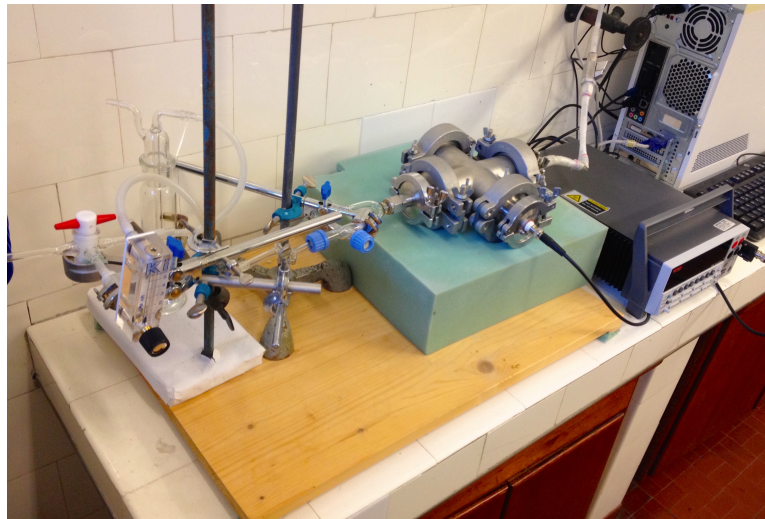


Figura 3.1: Sistema di misura da me progettato.

In questo capitolo si presenterà il Sistema di Misura realizzato. Verrà spiegato come è stata progettata la Camera per gli esperimenti con i gas, i programmi con cui sono state comandate le schede di acquisizione e come sono stati preparati i campioni di analita per eseguire le misurazioni.

3.1 Progetto e Costruzione della Camera

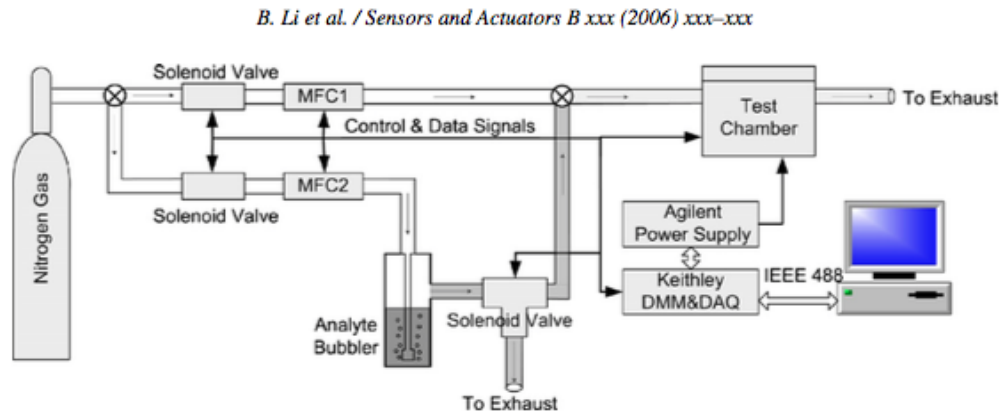


Figura 3.2: Schema del Sistema di Misura usato nell'articolo di riferimento [7].

Come modello di camera si è usato il sistema realizzato per gli esperimenti nell'articolo "Inkjet printed chemical sensor array based on polythiophene conductive polymers" [7] (Figura 3.2). In questo sistema l'analita è iniettato a monte della camera di misura, e viene portato dentro di essa da un gas inerte che ha il solo compito di effettuare il trasporto dell'analita ("Carrier gas"). Il sistema di misura presenta queste caratteristiche:

1. isolamento dall'ambiente esterno
2. presenza di un sistema di immissione del carrier gas
3. controllo del flusso di carrier gas
4. collegamenti elettrici per il sistema di misura
5. sistema di iniezione dell'analita
6. sistemi di sicurezza alle sovrappressioni e per smaltimento dei gas

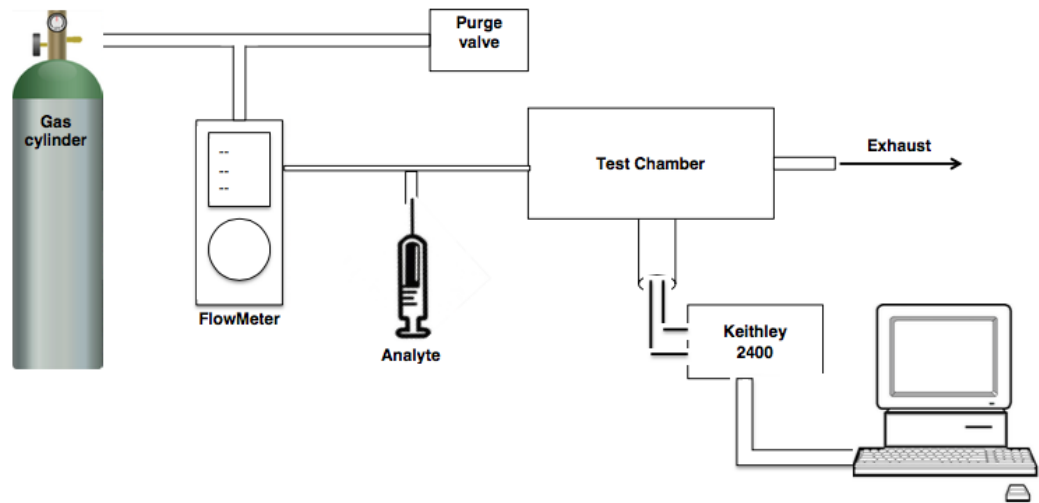


Figura 3.3: Schema del Sistema di Misura realizzato e testato per questa tesi.

A questo sistema ci si è ispirati per realizzare il Sistema di Misura (Figura 3.3). Il Sistema così realizzato ha subito numerose modifiche in fase di sviluppo in quanto nell'implementazione si è cercato di renderlo il più versatile possibile a future modifiche. Molti dei componenti sono stati progettati e realizzati specificatamente per questo sistema.

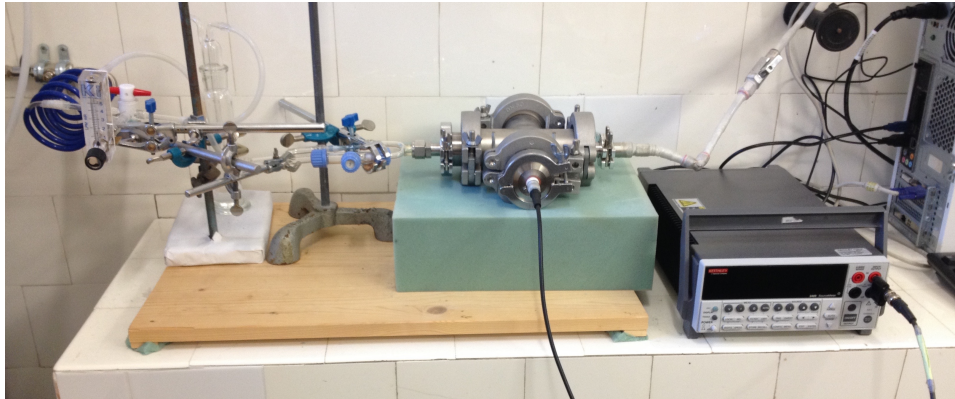


Figura 3.4: Sistema di Misura reale realizzato e testato per questa tesi.

3.1.1 Isolamento dall'Ambiente Esterno

Il principale obiettivo nella realizzazione del sistema di misura era quello di realizzare un ambiente sufficientemente isolato dal mondo esterno. L'ambiente doveva garantire quindi una tenuta stagna per non risentire di infiltrazioni

atmosferiche dall'esterno, e una adeguata schermatura dalle interferenze elettromagnetiche, per rilevare in modo appropriato le variazioni di corrente che avvengono nei sensori a seguito dell'interazione con gli analiti. Per questi motivi si è scelto di usare un modulo in acciaio che di norma viene usato per effettuare gli esperimenti sotto vuoto spinto (10^{-3} - 10^{-6} mbar) (Figura 3.5).

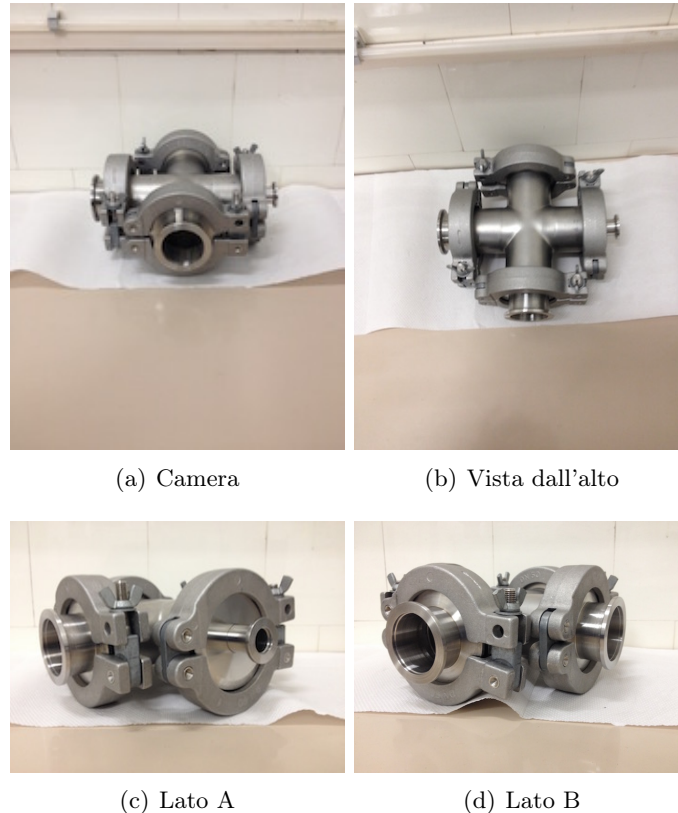


Figura 3.5: Foto della Camera.

La camera presenta quattro vie. E' stato deciso di utilizzare il corpo centrale per il passaggio del gas ed il posizionamento del sensore e i due rami ortogonali per le uscite dei cavi collegati al sensore. La camera ha un volume interno di $489 \pm 2 \text{ cm}^3$ (informazione fondamentale per il calcolo della concentrazione di analita in camera). Grazie a varie cerniere e vari raccordi è possibile accedere e modificare la camera secondo le esigenze.

3.1.2 Sistema di Immissione del Carrier Gas, Controllo Flusso, Immissione Analita e gestione Sovrappressioni

Nel nostro caso si sono stati usati due tipi di carrier gas: azoto e aria. Il controllo del flusso di carrier è stato affidato ad un flussimetro che misura in

ccm, centimetri cubi al minuto. Per quanto riguarda invece la sicurezza alle sovrappressioni, a monte del flussimetro, tramite un raccordo a T ho connesso il sistema ad una valvola alla paraffina. Questa valvola è una campana di vetro in cui è contenuta della paraffina, una sostanza oleosa, che funge da tappo e nel quale pesca il raccordo a T, da cui l'eventuale eccesso di pressione può sfogare verso l'esterno (Figura 3.6).

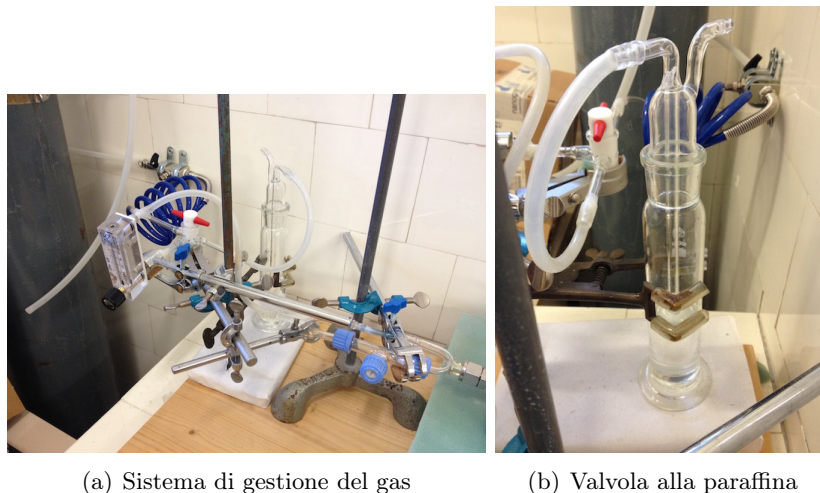


Figura 3.6: Particolare del sistema di gestione del gas, il rettangolo nero è il flussimetro.

Una particolare cura è stata data al sistema per l'immissione dell'analita (Figura 3.7), che deve rispondere a specifiche esigenze, nate in fase di realizzazione e di sperimentazione:

- Facilità di immissione nel sistema, mediante una siringa
- Riduzione al minimo di sovra pressioni generate dal processo di immissione tramite siringa
- Semplicità di utilizzo
- Uso di materiali inerti i quali non compromettano le misure, con l'assorbimento dell'analita o il rilascio di agenti chimici.



Figura 3.7: Sistema di immissione dell'analita.

Per rispondere all'esigenza dell'uso di materiali inerti si è optato per il vetro e per la facilità di immissione è stato scelto un semplice tappo in gomma auto-chiudente. Il problema più rilevante da risolvere è stato quello relativo alla sovra-pressione generata dall'immissione in camera dell'analita tramite l'uso della siringa. In misure preliminari è stato infatti riscontrato come, con un precedente set-up in cui il raccordo di immissione dell'analita era collegato in modo diretto alla camera, anche solo l'inserimento e l'estrazione della siringa generassero molto rumore nel segnale elettrico rilevato. Questo rumore si presentava come picco di ampiezza importante e netto, ben distinguibile dai segnali elettrici generati dalla misurazione del gas. Si è scelto quindi di separare il percorso di immissione dell'analita dal percorso che il carrier gas seguiva, tramite uno sdoppiamento del flusso di quest'ultimo attuato mediante un raccordo a due vie. Con questa soluzione la via nella quale non è presente il raccordo di immissione dell'analita è stata strozzata per ridurre la pressione del carrier gas e causare una piccola perdita di carico in quella parte del raccordo (Figura 3.7, tratto di tubo azzurro). Di conseguenza la pressione del carrier aumenta nella parte del percorso in cui è presente il raccordo di immissione dell'analita. In questo modo la sezione di tubo di diametro maggiore in cui il carrier e l'analita andranno a miscelarsi beneficia di una maggiore pressione, che mantiene compatto il fronte dell'analita, e al contempo la pressione esercitata dalla siringa che inietta l'analita si dissipa nel punto di riunione dei due rami precedentemente separati, grazie alla ulteriore piccola perdita di carico indotta da tale discontinuità del flusso di gas.

Questo semplice sistema che si basa su riduzioni e aumento di diametri dei

tubi permette un notevole abbattimento del rumore elettrico, causato dall'iniezione dell'analita, rendendolo non più visibile nelle misurazioni.

Infine per quanto riguarda lo smaltimento dei gas il sistema ha un'unica uscita dell'esterno in cappa, da cui tramite il sistema di ventilazione e filtraggio della cappa i gas vengono smaltiti.

3.1.3 Collegamenti Elettrici

Sia i sensori commerciali che i sensori organici necessitano di un sistema di collegamenti che permette ai sistemi di acquisizione e alimentazione di interagire con i sensori. Tale sistema però non deve compromettere in alcun modo l'isolamento della camera.

Per ottenere questo risultato sono state utilizzate delle particolari flange, che tramite dei comuni BNC saldate alle stesse ci permettono di entrare all'interno della camera senza interrompere l'isolamento atmosferico. I sensori organici necessitano solo di due elettrodi, in quanto si va a valutare le variazioni di corrente, quindi occorrerà solo un BNC in cui la massa è connessa a tutta la struttura della camera: il polo centrale viene connesso direttamente al sensore. Per quanto riguarda invece il sensore commerciale, servono tre BNC perché il sensore necessita di quattro connessioni: la massa, la tensione di alimentazione del fornello, la tensione di alimentazione del sensore e l'uscita del segnale. Il polo centrale di ogni BNC sarà connesso a tre di queste connessioni, mentre la massa che è in comune con tutti ospiterà la quarta connessione; la massa è in comune perché tutti i connettori BNC sono connessi direttamente alla camera.

Per garantire una buona stabilità meccanica al sensore e una riproducibilità della sua posizione in camera si è deciso di dotare la camera di un supporto (carrello) su cui fissare i sensori con contatti stabili (Figura 3.8), anche se realizzati in modo da rendere semplice il collegamento e scollegamento del sensore, tramite piastrine di rame.

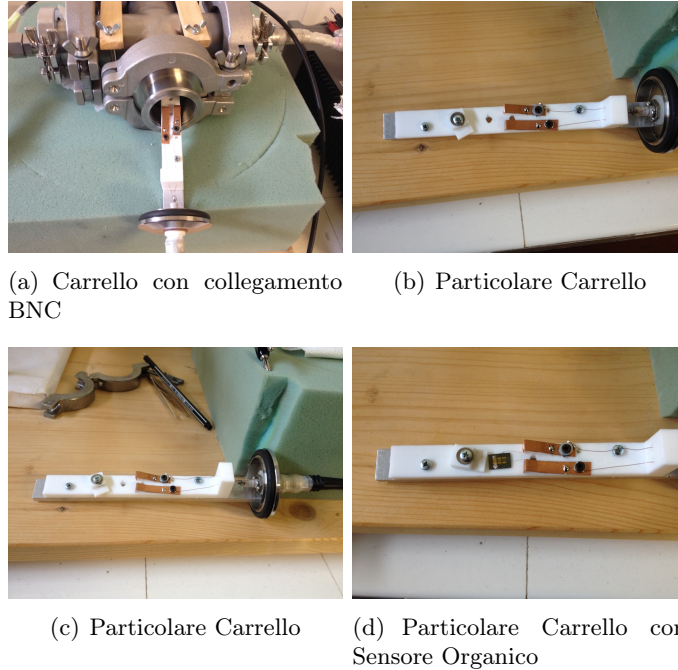


Figura 3.8: Carrello realizzato per il fissaggio dei sensori.

Questo carrello è stato realizzato in teflon con un sostegno in acciaio. Il teflon è stato scelto per la facilità con cui può essere manipolato e la sua caratteristica di essere inerte ai gas. Funge quindi da elemento neutro all'interno del sistema di misura.

3.2 Sviluppo dei Software

La parte Software è stata realizzata appositamente per questi tipi di misurazioni usando come linguaggio LabView¹. Per effettuare le misurazioni con il sensore commerciale è stato implementato un software apposito per il pilotaggio della scheda NI myDAQ che prende il nome di MisurGas. Per gli esperimenti con i sensori organici è stato usato per le misurazioni il multimetro Keithley2400 ed è stato implementato un software apposito che ne consente il pilotaggio [2][3].

¹ Per programmare si è usata la versione di LabView 2013

3.2.1 MisurGas

Il cuore di questo programma è il DAQ Assistant Express VI, una routine (anche detta VI) LabView fornito dalla National Instruments che permette di programmare AI (Analog Input), AO (Analog Output) e temporizzazione del myDAQ. Su questa VI ho sviluppato l'intero software in modo da poter gestire le misure e salvarle.

3.2.2 Interfaccia

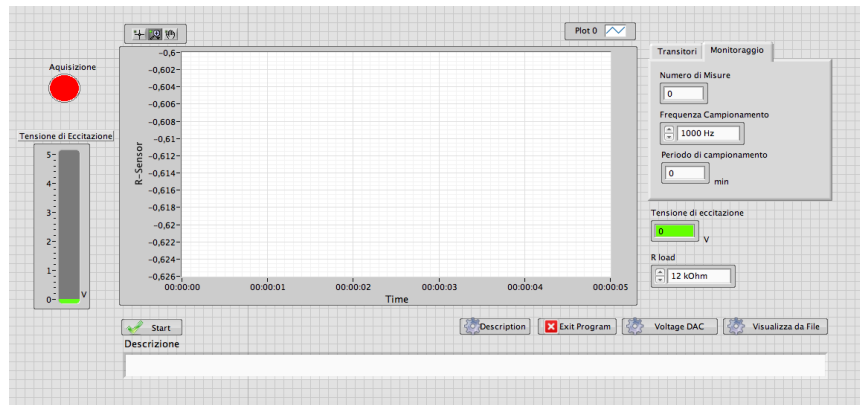


Figura 3.9: Interfaccia del programma MisurGas.

L'interfaccia (Figura 3.9) si presenta come un pannello in cui tutti i parametri fondamentali sono in primo piano. Al centro vengono visualizzati i dati acquisiti in un grafico tempo/resistenza, una spia commuta il suo stato da Acquisizione Off (Rossa) ad Acquisizione On (Verde) per segnalare se si stanno eseguendo misure. Un menù a tendina consente di impostare, prima di iniziare l'Acquisizione, i parametri necessari. Sono state previste due modalità di acquisizione, Transitorio e Monitoraggio; per il Transitorio è possibile decidere durata e frequenza di campionamento, mentre per il Monitoraggio è possibile decidere frequenza di campionamento, periodo del campionamento e numero di misure da eseguire in quel periodo. Ho previsto la possibilità di modificare la resistenza di carico (anche se per tutti gli esperimenti si è mantenuta la resistenza da 12 k Ω), la tensione di eccitazione del sensore, con relativo indicatore del livello, ed in fine un commento per ogni acquisizione. Vari bottoni attivano le funzionalità del programma, dallo Start e Exit Program, a funzionalità più specifiche. Queste funzionalità sono:

- Description, in cui è possibile andare a modificare tutti i parametri dell'acquisizione in modo profondo
- Voltage DAC in cui è possibile pilotare il myDAQ come un generatore di tensione

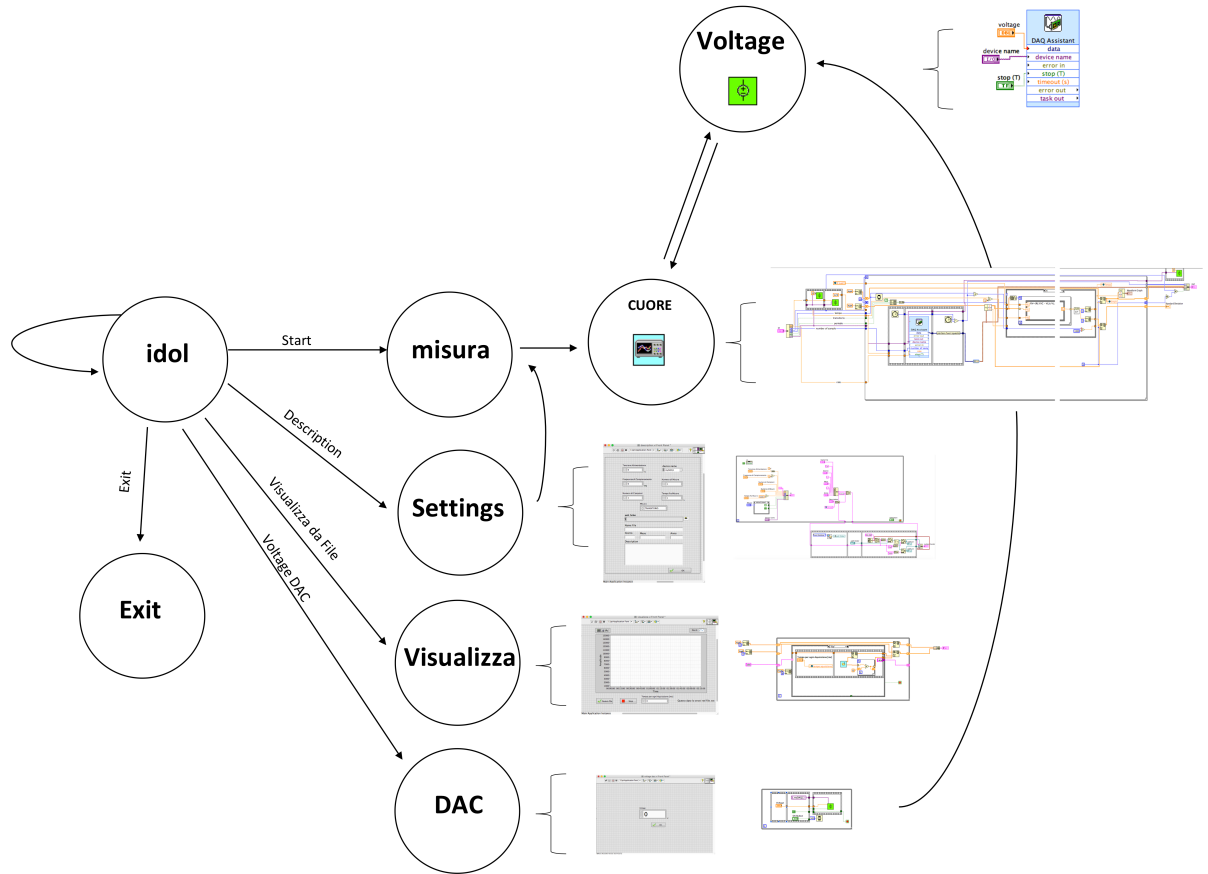


Figura 3.11: Schema della Macchina a Stati.

La funzionalità primaria però è quella di "Misura". In questo stato vengono organizzati tutti i dati che occorrono al programma per pilotare correttamente la scheda. Questi dati sono decisi dall'operatore (Transitorio o Monitoraggio, tempi vari, frequenza di campionamento e descrizione) con l'aggiunta di alcuni dati tecnici o di percorso per il salvataggio che sono di default. Attraverso lo stato "Settings" è possibile impostarli completamente in modo arbitrario (Figura 3.12). Una volta impostati tutti i parametri necessari il programma crea un *cluster* e invia tutto al "cuore" del programma, Figura 3.13, il quale si occupa di impostare il DAQ Assistant.

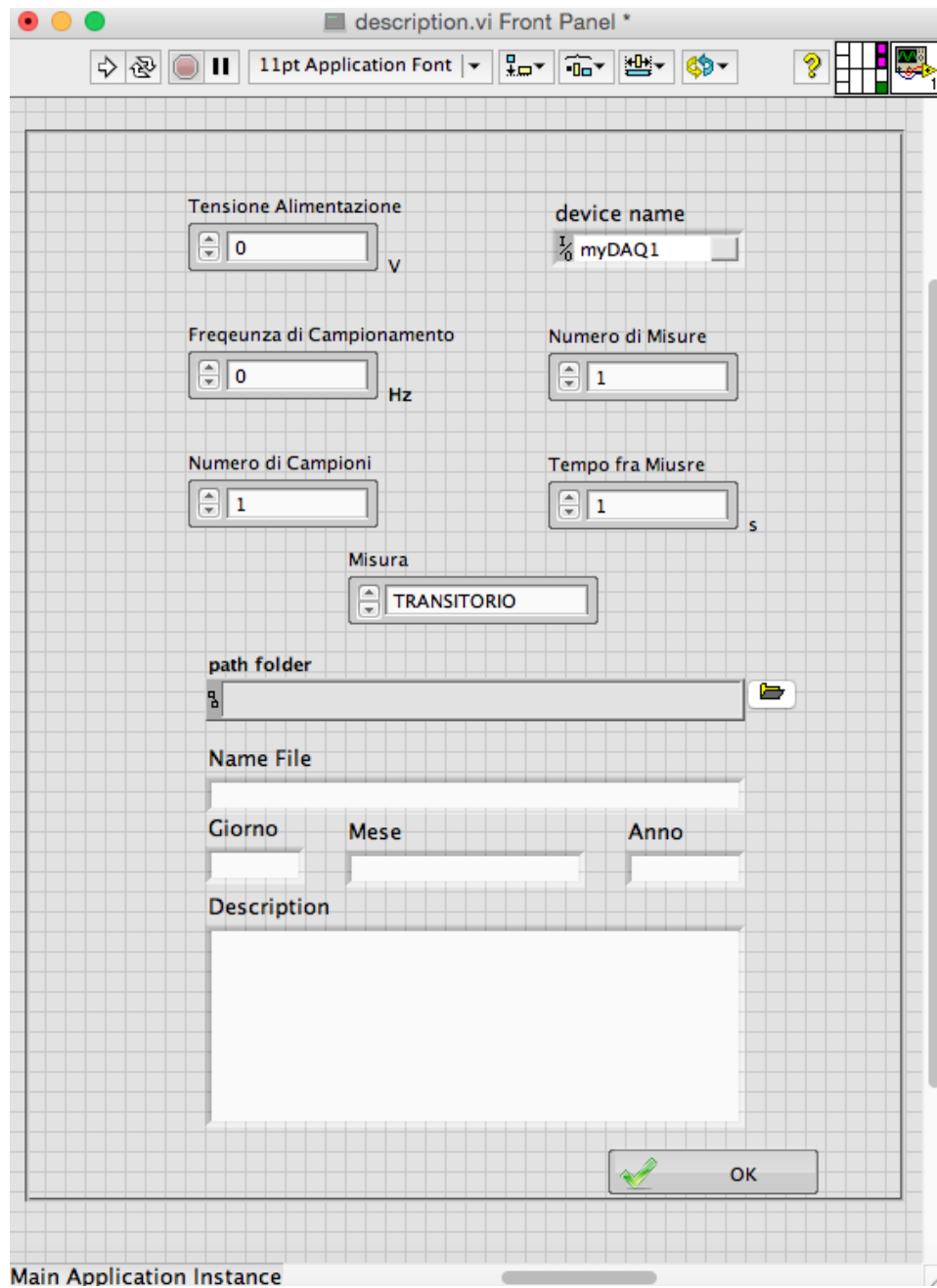


Figura 3.12: Settings.

3.2.4 VI Principale di MisurGas

Come si può vedere in Figura 3.13, i dati del cluster "in" sono:

- Voltage (tensione di alimentazione del sensore)
- Rate
- Numero di Campioni
- Numero di Cicli
- Transitorio, se ho deciso di usare questa impostazione
- Periodo o Monitoraggio, nel caso in cui non abbia scelto Transitorio
- Nome del Dispositivo (myDAQ)

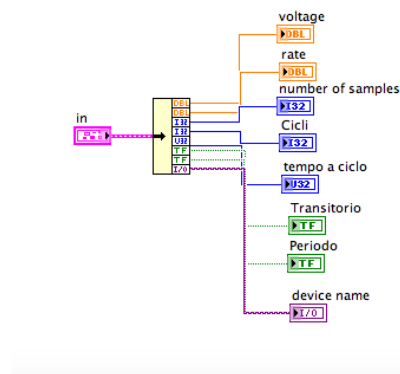


Figura 3.14: *Cluster*.

Questi vengono inviati in un For Loop, il numero di loop verrà impostato dall'operatore (ricavato direttamente dal numero di misure che si vogliono effettuare, nel caso in cui si decida di operare in Monitoraggio; se invece si decidesse di operare in Transitorio, il numero di loop sarebbe impostato ad uno). Gli altri dati, come numero di campioni e rate, vengono inviati direttamente al DAQ Assistant. Questo sottoprogramma è contenuto in una Flat Sequence Structure, che prima di avviare l'acquisizione procede a memorizzare l'istante di tempo in cui la misura è iniziata, così da sottrarlo al tempo di fine e ottenere una stima del tempo impiegato dal sistema operativo per l'acquisizione. Questo tempo dovrebbe essere impostato dall'operatore, ma il Sistema Operativo posto tra la scheda di acquisizione e il programma rallenta il processo di acquisizione dati, e in più è difficoltoso conoscere con esattezza questo ritardo, in questo modo si tiene perciò conto di questi ritardi in modo indiretto.

Il DAQ Assistant è impostato in modo da fornire un array di tipo waveform, che contiene tre informazioni: il tempo iniziale, un array di intervalli di tempo per ogni acquisizione e infine un array di acquisizioni. Questo Array di acquisizioni è una misura di tensione di carico V_L che viene acquisito dagli AI, ingressi analogici, della myDAQ.

Aperto il DAQ Assistant la sua configurazione è guidata: si sceglie Acquire Signals, e successivamente Analog Input per Acquisire un segnale dagli ingressi analogici; infine poichè l'ingresso sarà una tensione, si sceglie Voltage. Una volta impostati questi valori si aprirà il pannello di configurazione, nel quale dove si possono impostare i parametri della misura (come il Range di Input² e la modalità di Acquisizione o Acquisition Mode in cui si può scegliere se fare una acquisizione continua di campioni, un solo campione oppure un numero di campioni). Il Rate e il numero di campioni vengono fatti scegliere dall'operatore e quindi non sono impostati di default. I dati raccolti dal DAQ Assistant vengono così passati ad un blocco che si occupa di eseguire i calcoli: se si è deciso di usare il Transitorio i dati vengono semplicemente elaborati in modo da determinare il valore di resistenza del sensore sotto test (nel mio caso Figaro), con la Formula 3.2.1:

$$R_S = \frac{R_L(V_C - V_L)}{V_L} \quad (3.2.1)$$

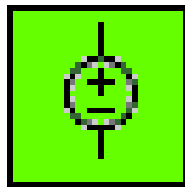
L'equazione 3.2.1 è stata ricavata dal datasheet del sensore [15]; con V_C si intende la tensione di alimentazione del sensore, impostata dal VI "Voltage" di seguito descritta: con R_L si ha il valore di resistenza di carico sempre impostato prima di acquisire, con R_S invece il dato finale, cioè la resistenza del sensore commerciale che varierà con il variare dei tipi e concentrazioni dei gas rilevati. Questo nuovo array di valori di resistenza viene così inviato alla parte del programma che si occupa di visualizzarlo a schermo e a salvarlo su un file. Nel caso in cui si sia scelto il Monitoraggio i dati vengono elaborati nello stesso modo, ma successivamente ne viene calcolata la media e la deviazione standard su tutto l'array, quindi al grafico verrà inviato un solo valore. Infatti in questo caso i Cicli di acquisizione sono molteplici e quindi verranno accumulati in un array di dati, i quali saranno a loro volta medie di un determinato numero di acquisizioni.

I dati vengono quindi salvati in un file .csv e in un file .txt, in modo tale da avere nel caso del Monitoraggio, i valori resistivi, le deviazioni standard e i tempi di ogni acquisizione, mentre per il Transitorio saranno disponibili solo valori e tempi. Nel file .txt inoltre sono salvate tutte le impostazioni della misura, più i commenti.

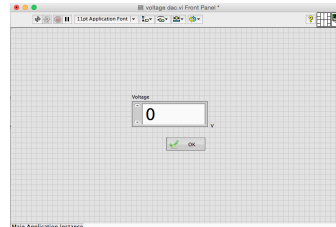
²Signal Input Range, sono i range ± 2 e ± 10 che posso impostare e su cui ho dimensionato la resistenza di carico.

3.2.5 VI Voltage

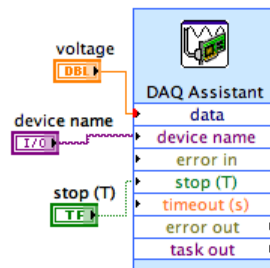
Voltage è un semplice VI che consente di usare le uscite analogiche, AO, per poter alimentare il sensore (Figura 3.15). Viene spesso richiamato in quanto il programma si assicura che l'alimentazione venga accesa prima della misura e venga spenta alla fine della misura. Anche qui vengono sfruttate tutte le funzionalità che il DAQ Assistant offre, impostando i parametri di Analog Out e indicando quali uscite si vogliono usare.



(a) Icona



(b) Interfaccia



(c) Block Diagram

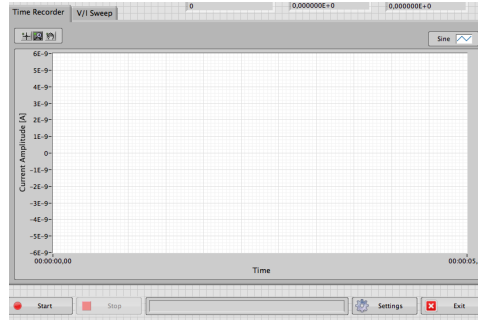
Figura 3.15: Voltage.

3.2.6 Programma per Keithley2400

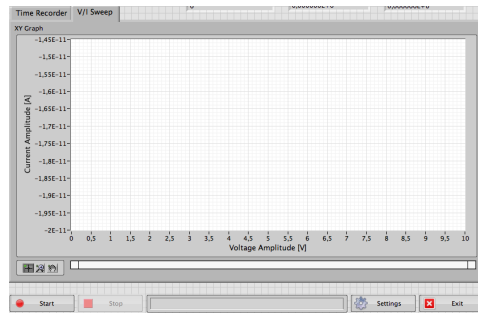
Per le misure sperimentali con i sensori organici, si è deciso di usare il Keithley2400 un multimetro digitale per acquisire i dati di variazione di corrente, fornendo una tensione. Questo strumento è stato scelto perchè consente di misurare correnti fino ai 10 pA erogando tensioni di $\pm 5 \mu\text{V}$ [13]. Un programma appositamente scritto in LabView all'interno dell'Università di

CAPITOLO 3. SISTEMA DI MISURA

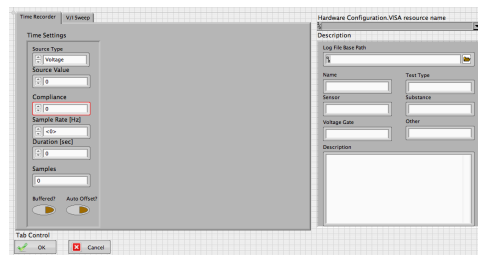
Trieste comanda lo strumento. Il programma sfrutta un pacchetto di VI forniti direttamente dalla casa produttrice del multimetro [3].



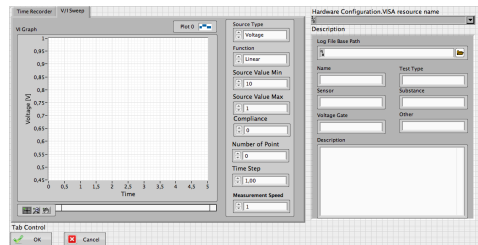
(a) Interfaccia Time Recorder



(b) Interfaccia V/I Sweep



(c) Setting Time Recorder



(d) Setting V/I Sweep

Figura 3.16: Interfaccia del programma per il Keithley2400.

Questo programma è stato realizzato per soddisfare i requisiti di acquisizione dati in tempo reale con la possibilità di vederli durante l'acquisizione (Time Recorder), in alternativa si può vedere impostando un range di tensioni che variano in modo predefinito si possa vedere la corrispondente corrente in uscita, caratterizzando così i sensori (V/I Sweep). Lo strumento mi dà due modi per fare questo, un Buffer interno o lo streaming dati via GPIB. Il buffer è la scelta più veloce per un'acquisizione. I dati vengono salvati nella memoria interna dello strumento e prelevati solo successivamente per poi essere salvati e visualizzati dal programma. Le problematiche sono la perdita della visione dei dati e l'acquisizione di soli pochi dati, in quanto la memoria è limitata. Lo Streaming dati via GPIB non ha problemi di memoria in quanto sfrutta la memoria del computer, che è molto maggiore di quella dello strumento; i dati vengono visualizzati direttamente dal programma e salvati. La problematica che presenta è il rallentamento dell'acquisizione; il sistema operativo e il programma si vanno a interporre tra lo strumento e l'acquisizione dei campioni, e questo genera una limitata velocità di acquisizione ma anche un ritardo sul reale istante temporale in cui il dato è acquisito. Tale ritardo temporale è generato dal fatto che dopo ogni acquisizione il tempo che intercorre fino ad ogni successiva acquisizione dipende dal programma, e quindi dai processi attivi in parallelo generando un ritardo casuale. Questo problema però è risolvibile in fase di elaborazione del dato perché lo strumento passa il Timestep di ogni campione ed è così possibile ricostruire il dato temporale corretto.

Il requisito fondamentale che si cerca è la velocità, quindi una frequenza di campionamento elevata, ma anche la possibilità di poter visualizzare i dati in tempo reale. Per fare questo occorre che il programma gestisca più fasi in parallelo. Dovrà quindi gestire (Figura 3.17) :

- Interfaccia utente
- Acquisire i dati dallo strumento
- Il salvataggio dei dati
- Rappresentazione dei dati in tempo reale

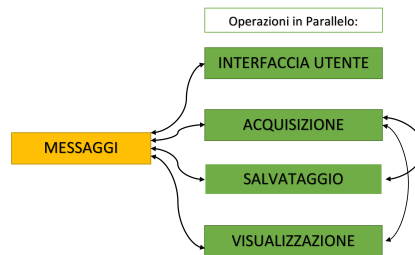


Figura 3.17: Schema a blocchi della operazione eseguite in parallelo eseguite dal programma per il Keithley2400.

Per fare queste cose si utilizzano le code, strumenti di LabView che permettono di creare cluster di messaggi, dati e informazioni che viaggiano in parallelo nel programma e permettono di gestire ogni operazione. L'operatore può decidere che tipo di misura scegliere, Time Recorder o V/I Sweep; deciso questo si passa al settaggio delle impostazioni di misura. Il settaggio delle impostazioni per il Time Recorder richiede i parametri di:

1. Tipo di sorgente (Source Type) Voltage o Current, con cui si andrà ad alimentare il sensore.
2. Il valore della sorgente (Source Value).
3. Frequenza di campionamento (Sample Rate [Hz]).
4. Durata dell'acquisizione (Duration [s]).
5. Numero di campioni (Sample).

Inoltre é possibile decidere se usare il buffer dello strumento e l'auto offset. Il programma, impostata la durata e una frequenza di campionamento, calcola in automatico il numero di campioni. Il programma si regola automaticamente nel caso in cui si cerchino prestazioni che non possono essere raggiunte dallo strumento.

Il settaggio delle impostazioni per il V/I Sweep richiede i parametri di:

1. Source Type.
2. Funzione che si vuole usare per i vari step , Lineare o Logaritmica (Function).
3. Valori della sorgente massimi e minimi (Source Value min e Source Value Max).
4. Numero di punti.
5. Distanza temporale tra i punti (Time Step).

In questo modo si avrà lo studio del componente al variare della sorgente; ad esempio si può impostare una sorgente di tensione, la si farà variare in modo lineare dal valore di 0 V al valore di 5 V, in 5 punti ad una distanza temporale di 1 s. Quindi ogni secondo la tensione si alzerà di 1 V per 5 volte e misurerà così i rispettivi valori di corrente alle varie tensioni. Questi parametri insieme alla descrizione dell'esperimento vengono così inviati al cuore del programma. Il cuore del programma è la parte di acquisizione. Al segnale di inizializzazione del processo, la parte di acquisizione riceve la coda con i comandi impostati dall'utente, configura lo strumento (aprendo una comunicazione con esso in protocollo SCPI) e acquisisce i dati. Si passa poi al login dei dati in cui si scrive un file txt, in cui vengono salvate le informazioni sull'esperimento come descrizione e dati di acquisizione, e un file in cui dati della misura vengono salvate. In Parallelo a tutto questo, se non si è scelto il buffer, il programma tratterà il grafico della misura consentendo così all'operatore di vedere in tempo reale i suoi campioni, altrimenti dovrà attendere la fine della misura.

3.3 Conclusioni

La fase di progettazione e di realizzazione dei sistemi che hanno consentito di effettuare la misura ha subito molti accorgimenti. Sono stati realizzati quasi tutti gli strumenti necessari e quelli che non sono stati progettati e realizzati, sono stati modificati in modo da adattarsi alle esigenze. Il setup così realizzato non solo ha svolto tutti i compiti per cui è stato pensato, ma il modo in cui lo si è realizzato consentirà in futuro di eseguire nuove misure.

Capitolo 4

Validazione del Sistema di Misura

Nei capitoli precedenti ho esaminato in dettaglio i sensori commerciali ed il sistema di misura, in questo capitolo andrò a discutere il metodo con cui ho validato la camera e i dati che sono stati così raccolti. Ho pensato di usare un sensore commerciale per eseguire dei test di prova sulla camera, in modo da poter testare il corretto funzionamento della camera, le procedure di iniezione dell'analita e di tutte le altre procedure operative.

4.1 Realizzazione dei Sensori

Nel Capitolo 1 sono stati introdotti i vari sensori e meccanismi di funzionamento, in questo paragrafo si andrà ad analizzare il sensore commerciale scelto ed il modo in cui esso è stato configurato e testato.

4.1.1 Figaro TGS826

Per i fini di validazione del sistema di misura era necessario un sensore su cui basare il confronto con i sensori organici prodotti in laboratorio. La scelta è caduta sui sensori dell'azienda Figaro, leader nel settore, in particolare sui sensori tipo MOS. Il sensore di tipo MOS è stato preferito sugli altri in quanto questo tipo di sensore è il più utilizzato per rilevare un gran numero di gas e i meccanismi di funzionamento sono di tipo elettrochimico. In particolare la scelta è caduta sul sensore TGS826.

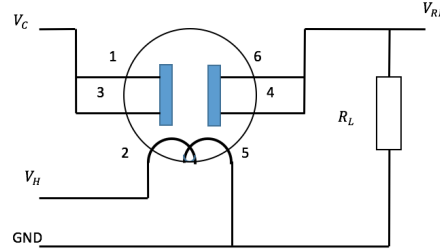


Figura 4.1: Rappresentazione del sensore commerciale Figaro con resistenza di carico R_L .

Il sensore si presenta con 6 pin. I pin 2 e 5 sono destinati alle tensione di riscaldamento V_H e alla massa GND, i pin 1 e 3 sono destinati alla tensione di circuito V_C e in fine i pin 4 e 6 sono connessi al carico R_L , realizzando con esso un partitore e andando a determinare la tensione di misura V_{RL} (Figura 4.1). La tensione di riscaldamento consente al sensore di operare alla temperatura prevista (300-400 °C) e per farlo necessita di una corrente di circa 167 mA, assorbendo una potenza di 833 mW [15]. Lo schema elettrico del sensore può essere modellizzato come un semplice partitore tra il carico e una resistenza variabile (Figura 4.2).

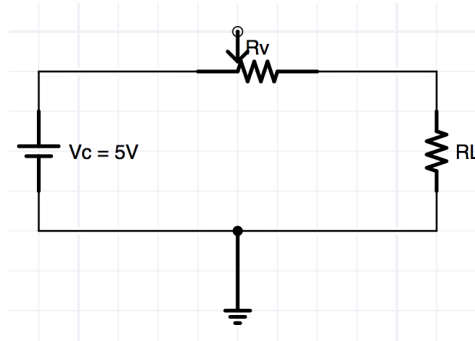


Figura 4.2: Schema elettrico del sensore con R_V , la resistenza del sensore che varierà in funzione della percentuale di gas.

Lo strumento di acquisizione scelto per acquisire i dati dal sensore è la scheda di acquisizione NI myDAQ [16] della National Instruments per cui ho scritto un programma di acquisizione dati in LabView ¹. Per quanto riguarda il dimensionamento del sensore, i dati che occorrono sono la resistenza in uscita della myDAQ $R_{out} = 1 \Omega$ e ingresso $R_{in} = 10 G\Omega$ (le considero entrambe ideali) e il RANGE della scheda di acquisizione (limitato dall'hardware a due sole possibilità $\pm 2 V$ e $\pm 10 V$). Il mio obiettivo è dimensionare R_L .

¹Il programma, l'acquisizione e la discussione dei dati sono descritti nel capitolo 3

Nel mio modello mi trovo davanti ad un semplice partitore

$$V_L = \frac{R_L}{R_L + R_V} V_C \quad (4.1.1)$$

dal datasheet [15] del sensore posso vedere che: $20 \text{ k}\Omega < R_V < 100 \text{ k}\Omega$ e $V_{Cmax} = 24 \text{ V}$ DC con una $P < 15 \text{ mW}$. Impongo $V_C = 5 \text{ V}$, e scelgo il RANGE $\pm 2 \text{ V}$ da cui $V_{Lmax} = 2 \text{ V}$. Posso quindi dire che

$$V_{Lmax} = \frac{R_L}{R_L + 20k} 5 \quad (4.1.2)$$

$$V_{Lmin} = \frac{R_L}{R_L + 100k} 5 \quad (4.1.3)$$

Per V_{max} trovo che $R_L = 13,33 \text{ k}\Omega$ e i valori commerciali sono $R_L = 12 \text{ k}\Omega$ oppure $15 \text{ k}\Omega$ da cui $V_{Lmax} = \frac{15k}{15k+20k} 5 = 2,14 \text{ V}$ e $V_{Lmax} = \frac{12k}{12k+100k} 5 = 1,88 \text{ V}$. Scelgo la resistenza $R_L = 12 \text{ k}\Omega$ da qui calcolo il valore di tensione minimo che posso misurare: $V_{Lmin} = \frac{12k}{12k+100k} 5 = 0,538 \text{ V}$. Ho trovato quindi che:

$$0,54 \text{ V} < V_L < 1,88 \text{ V} \quad (4.1.4)$$

posso ora calcolare la risoluzione. Teoricamente ho

$$RMS = \frac{\Delta}{2^{N_{bit}}} \quad (4.1.5)$$

Con $N_{bit} = 16 \text{ bit}$ [15] e ho $\frac{\Delta}{2} = 2 \text{ V}$ allora $\Delta = 4 \text{ V}$. Facendo il calcolo ho che $RMS = 6,1 \mu\text{V}$ ma il mio RANGE è diverso, infatti $\Delta = 1,88 - 0 = 1,88 \text{ V}$ (4.1.4) (il minimo è $V_{Lmin} = 0$). Per calcolare il numero di bit che ho effettivamente a disposizione, inverto la (4.1.5) ottengo che $N_{bit} = 14,38 \text{ bit}$; ho quindi una risoluzione a $N_{bit} = 14 \text{ bit}$.

In conclusione ho dimensionato il mio sensore in modo da poter essere testato. La sua resistenza di carico sarà $R_L = 12 \text{ k}\Omega$, la tensione che la myDAQ dovrà erogare è di $V_C = 5 \text{ V}$. Per quanto riguarda invece il fornello sarà alimentato in modo indipendente usando un alimentatore da banco che è in grado di erogare 167 mA a $V_H = 5 \text{ V}$.

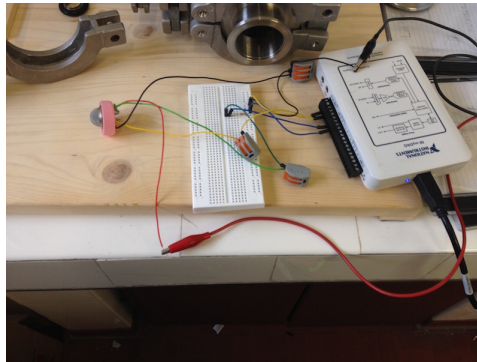


Figura 4.3: Foto del sensore, connesso con la myDAQ.

4.2 Condizionamento del Sensore Commerciale Figaro

4.2.1 In Aria

Il sensore che si è scelto di usare è il TGS826 della Figaro. Una volta dimensionato con la resistenza da 12 k Ω il sensore è stato collocato all'interno della camera e connesso tramite i BNC al myDAQ ed è stato iniziato il periodo di condizionamento, della durata di sette giorni come indicato da datasheet [15]. Questo periodo di condizionamento è stato svolto in camera, a temperatura ambiente e immettendo in camera dell'aria proveniente da una bombola. Il carrier gas usato inizialmente è stato aria con 21% di ossigeno con un flusso di 2 cm³/min. Dal punto di vista elettrico il fornello è stato alimentato a 5 V con una corrente di 166,8 mA.

4.2.2 In Azoto

In una successiva fase dell'esperimento è stato cambiato il carrier gas da aria ad azoto, utilizzando una comune bombola da laboratorio. Pur mantenendo le stesse caratteristiche tecniche di alimentazione del fornello, flusso, connessione e resistenza, è stata cambiata l'atmosfera dell'ambiente in cui il sensore opera, e qui anche in questo caso è stato eseguito un condizionamento di sette giorni in questo ambiente. L'atmosfera di azoto è sfavorevole al corretto funzionamento del sensore, in quanto esso ha bisogno di lavorare in un ambiente al 21% di ossigeno. Tuttavia molti degli esperimenti successivi sono stati condotti proprio sotto azoto, ed era quindi importante testare la validità del setup sperimentale anche in quelle condizioni.

4.3 Trattamento dei Dati

I Dati sono stati raccolti in tre array che contengono, rispettivamente, i tempi in [s] in cui sono stati acquisite le misure, il valore di tensione misurato convertito in resistenza e le rispettive deviazioni standard se si tratta di misure di monitoraggio. I dati così raccolti hanno subito varie elaborazioni per trarre delle conclusioni di tipo quantitativo. Questi dati si presentano tutti come risposte ad un rettangolo di un sistema del primo ordine e quindi vengono modellizzati come due curve esponenziali, salita $y_s(t)$ e discesa $y_d(t)$ [14].

$$y_s(t) = A(1 - e^{-\frac{t}{\tau_s}}) \quad (4.3.1)$$

$$y_d(t) = A(e^{\frac{T}{\tau_s}} - 1)e^{-\frac{t}{\tau_d}} \quad (4.3.2)$$

1. τ_s è la costante di tempo per la salita.

2. τ_d è la costante di tempo per la discesa.
3. T è il tempo di durata dell'ingresso.
4. A è il guadagno.

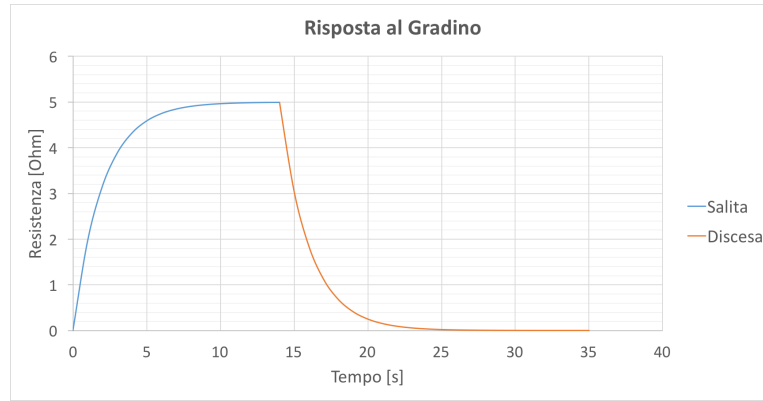


Figura 4.4: Grafico funzioni $y_s(t)$ e $y_d(t)$.

Le informazioni che si andranno a ricavare da questo modello sono:

1. Baseline (valore resistivo medio prima dell'immissione del gas)
2. Valore massimo $R_{\max}$ e minimo $R_{\min}$ di resistenza
3. ΔR (variazione di resistenza con la presenza dell'analita dal 10% al 90% del valore massimo)
4. Deviazione Standard sui valori
5. τ_d (costante di tempo di discesa e quindi desorbimento del gas)
6. Baseline recovery time (BLRT) (tempo di decrescita del 90%)
7. $\tau_R = 5\tau_d$ (tempo necessario al ritorno ad uno stato di regime, decrescita del 99%)

Per ottenere la costante di tempo necessaria, τ_d , i dati R_i sono stati normalizzati nel seguente modo:

$$R_{\text{norm},i}(t) = \frac{R_i - R_{\min}}{R_{\max}} \quad (4.3.3)$$

Su questi dati normalizzati si è andati a eseguire una operazione di fitting esponenziale con il metodo dei minimi quadrati. Dall'equazione 4.3.2 si ottiene:

$$y_{\text{fitting},d}(t) = ke^{bt} \text{ con } b = \frac{-1}{\tau_d} \text{ e } k = A(e^{\frac{T}{\tau_s}} - 1) \quad (4.3.4)$$

Dall'equazione 4.3.4 si possono successivamente ricavare tutte le informazioni precedentemente descritte.

4.4 Preparazione dei Campioni

Tutte le misure che si sono andate a realizzare sono state fatte a temperatura ambiente, 1 atm a 20 °C, quindi si è optato per un sistema di produzione dei campioni che fosse, semplice, veloce e che consentisse di lavorare a queste temperature. Si sfrutta il fenomeno della Pressione di Vapore ².

4.4.1 Fenomeni Chimici

In un ambiente in cui per una certa parte vi è contenuto la sostanza che si vuole misurare e per un'altra parte invece l'ambiente è occupato da aria, dopo un lasso di tempo relativamente breve (decina di minuti) la parte di ambiente ricco di aria sarà saturato da una parte della sostanza liquida in forma gassosa. La quantità di sostanza trasformata dipende dalla Legge dei Gas Ideali (4.4.1),

$$P_e V = nRT \quad (4.4.1)$$

da cui si può vedere che entrano in gioco vari fattori da cui dipende la quantità di analita prodotto.

- P_e [atm] Pressione di Vapore
- V [L] volume che andrà ad occupare
- T [K] temperatura ambiente
- n [mol] numero di moli di sostanza in forma gassosa
- $R = 0,082057 \frac{[L][atm]}{[K][mol]}$ costante universale dei gas [12]

Quello che si vuole conoscere è il numero di moli di gas in forma gassosa e quindi n , per fare questo occorre conoscere la pressione di vapore P_e delle sostanze chimiche che si vuole misurare.

ANALITA	P_e [kPa] a 20°C
Ammoniaca 20%	41,34
Etanolo	5,826
Acetone	24,614
Acqua	2,345

Tabella 4.1: Pressioni di Vapore [9].

Una ulteriore informazione è il volume che il gas andrà ad occupare, per avere questa informazione costante per ogni gas si è scelto un becker da 50ml

²Pressione parziale vapore di una sostanza quando si raggiunge l'equilibrio fra la fase liquida e quella aeriforme [12].

nominale e lo si è riempito con 20 ml di analita. Un becker ha 50 ml nominali di volume ma in realtà contando la parte curva della sommità e gli spazi morti il suo volume becker V_b è maggiore, questo volume è di $V_b = 63$ ml, quindi contando i 20ml di analita il volume di aria disponibile è di $V = 43$ ml.

Ora si hanno tutte le informazioni necessarie per poter calcolare il numero di moli che andranno a saturare il becker, naturalmente la temperatura è di $T = 293,15$ K (20 °C); ribaltando la formula è semplice calcolarsi la Tabella 4.2.

ANALITA	n. moli	mg di gas
Ammoniaca	0,00073410	12,50mg
Etanolo	0,00010346	4,15mg
Acetone	0,00043708	25,39mg
Acqua	0,00004164	0,75mg

Tabella 4.2: Quantità di analita in forma gassosa.

4.4.2 Preparazione Campioni

Il procedimento pratico con cui si opera è altrettanto semplice, preso il baker da 50 ml si iniettano 20 ml di Analita liquido e si ricopre il tutto con uno strato di parafilm in modo da ottenere un ambiente sigillato, Figura 4.5, dopo qualche decina di minuti il gas avrà saturato l'ambiente interno e sarà possibile estrarlo con una siringa.



Figura 4.5: Tutti i becker contenenti i campioni di analita prodotti.

4.5 Test in Camera con il Sensore Commerciale Figgaro

Una volta condizionato il sensore con il carrier gas scelto, la procedura di test è stata quella di prelevare con una siringa di vetro una certa quantità di gas saturo di analita, ottenuto dai campioni precedentemente preparati, e iniettarla nella camera. Il carrier trasporta così l'analita all'interno della camera e il sensore lo rileva facendo variare la sua resistenza e fornendo una variazione di resistenza sulla resistenza di carico. La myDAQ misura questa variazione, e una volta convertitola in un valore di resistenza fornisce i dati a schermo e su file. I gas testati sono stati acetone, etanolo, ammoniac e acqua³, le concentrazioni iniettate sono state non superiori ai 150 ppm. Le immissioni in camera hanno una concentrazione in camera in parti per milione (ppm), la Tabella 4.3 riassume tali relazioni.

volume [ml]	concentrazione [ppm]
1 ml	3 ppm
3 ml	9 ppm
5 ml	15 ppm
10 ml	30 ppm
50 ml	150 ppm

Tabella 4.3: Conversione volume analita e sua concentrazione in camera.

4.5.1 In Aria

In aria sono stati iniettati 5 ml di acetone, etanolo e ammoniac, mentre l'acqua non ha dato risultati. La Figura 4.6, mostra come il sensore ha risposto ai tre tipi di analita immessi.

³con il termine acqua si intende l'umidità presente. Questo procedimento consente di avere a disposizione campioni di questa umidità che siano il più possibili ripetibili e controllabili.

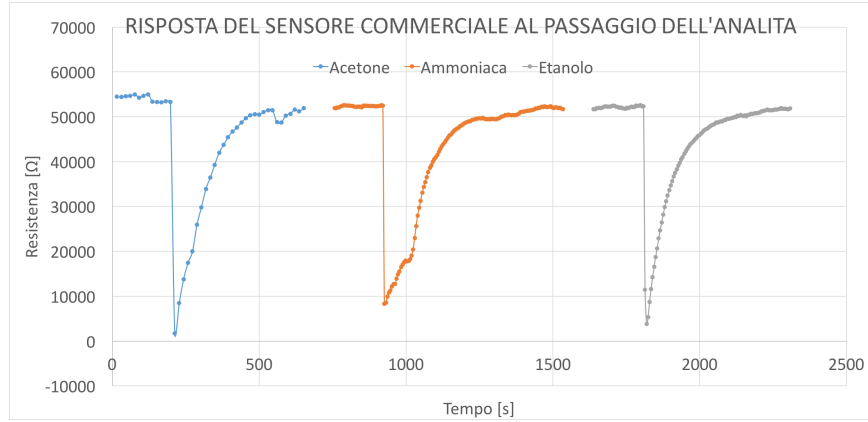


Figura 4.6: Risposta del sensore al passaggio di 15 ppm (5 ml) di analita, per ogni tipo di analita.

Le risposte presentano la caratteristica di picchi verso il basso. Questo particolare è rilevante in quanto mostra il corretto funzionamento del sensore: infatti l'analita, desorbendo l'ossigeno dallo strato di ossido, come visto nel Capitolo 1, libera portatori di carica e quindi abbassa la resistenza del sensore. Dall'elaborazione dei dati si ottiene la Tabella 4.4

	Acetone	Ammoniaca	Etanolo
Baseline (b) [kΩ]	54,2	45,2	49,1
ΔR [kΩ]	52,1	43,8	48,2
$\frac{\Delta R}{b}$	0,97	0,97	0,98
Dev. Standard [kΩ]	0,7	0,2	0,3
$\frac{\Delta R}{ds}$	78,71	201,03	212,84
τ_d	114 s (00:01:54)	119 s (00:02:00)	77 s (00:01:18)
BLRT	343 s (00:05:43)	359 s (00:05:59)	233 s (00:03:53)
τ_R	571 s (00:09:32)	598 s (00:09:59)	388 s (00:06:29)

Tabella 4.4: Dati delle misure in camera dei tre analiti (5 ml ognuno) con aria come carrier gas.

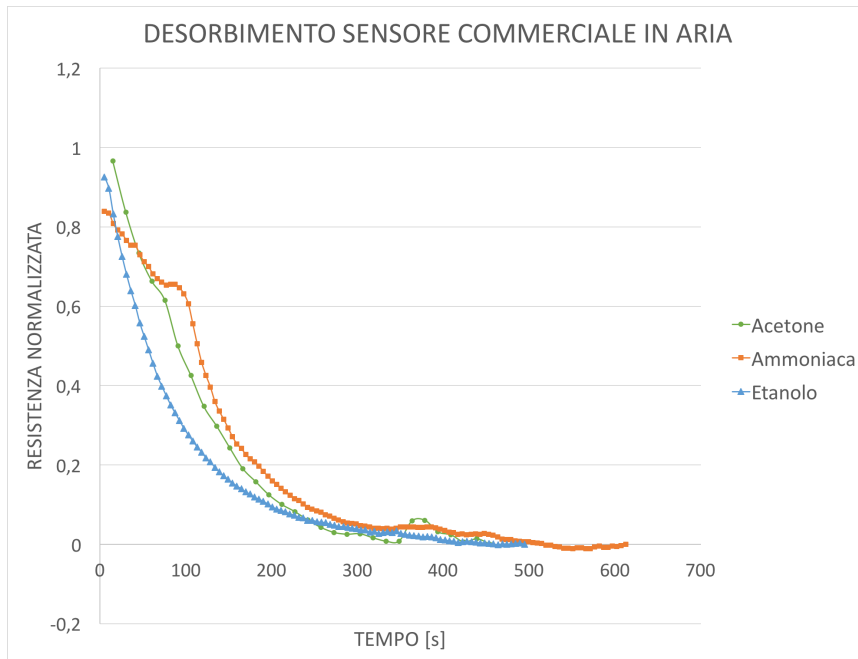


Figura 4.7: Curva di desorbimento normalizzata per i tre gas.

Come si può vedere, la BaseLine varia per ogni analita ed è per questo che ci si riferisce alla variazione di resistenza. L'acetone presenta la maggiore variazione. I tempi di desorbimento (Figura 4.7) mettono in luce che l'etanolo è il gas meno persistente mentre il più persistente è l'ammoniaca. Per un ritorno alla BaseLine (BLRT) il sensore Figaro richiede in media 5 minuti a prescindere dall'analita utilizzato. Un'altra osservazione importante è che le differenze tra i comportamenti rispetto ai vari gas sono molto piccole, confermando che, come detto in precedenza, questo tipo di sensore non è in grado di essere molto selettivo.

4.5.2 In Azoto

Un ambiente ricco di azoto mette il sensore Figaro in condizioni di non poter essere operativo in modo ottimale (il suo funzionamento si basa sull'ossigeno che qui viene quasi del tutto eliminato). Un flusso continuo di azoto porta quindi la camera ad avere concentrazioni di ossigeno molto inferiori ai 21%. In queste condizioni il sensore è molto reattivo all'ossigeno, e si è quindi anche pensato di verificare il sistema di misura in queste condizioni iniettando quantità di aria all'interno della camera. In queste condizioni si è potuto così verificare l'effettivo comportamento resistivo del sensore, iniettando diverse quantità di aria.

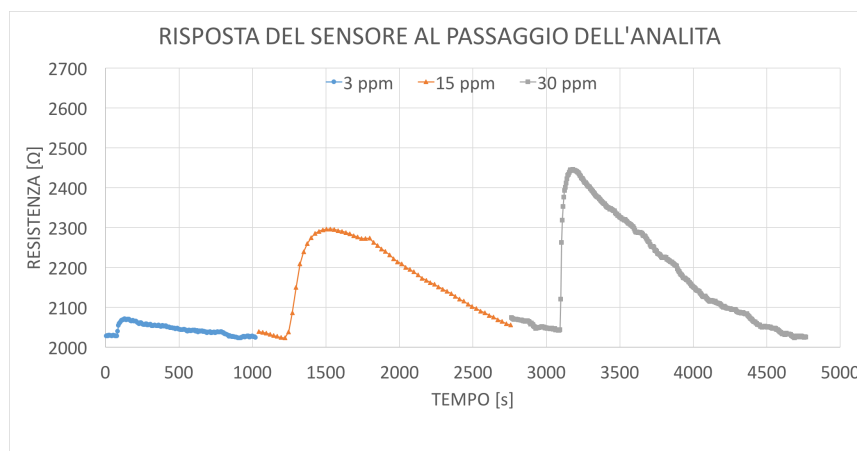


Figura 4.8: Risposta del sensore alle varie iniezioni di aria.

Come si può vedere in Figura 4.8 e 4.9, il sensore commerciale ha un aumento di resistenza proporzionale alle quantità di aria immessa in camera. Il comportamento abbastanza lineare del sensore è messo in evidenza in Figura 4.9. Gli evidenti picchi verso l'alto (Figura 4.8) provano il corretto funzionamento del sensore, in quanto in questo caso esso assorbe ossigeno incrementando così la resistenza (mentre in un ambiente ricco di aria al passaggio di un analita il sensore perde ossigeno e quindi la sua resistenza si abbassa)

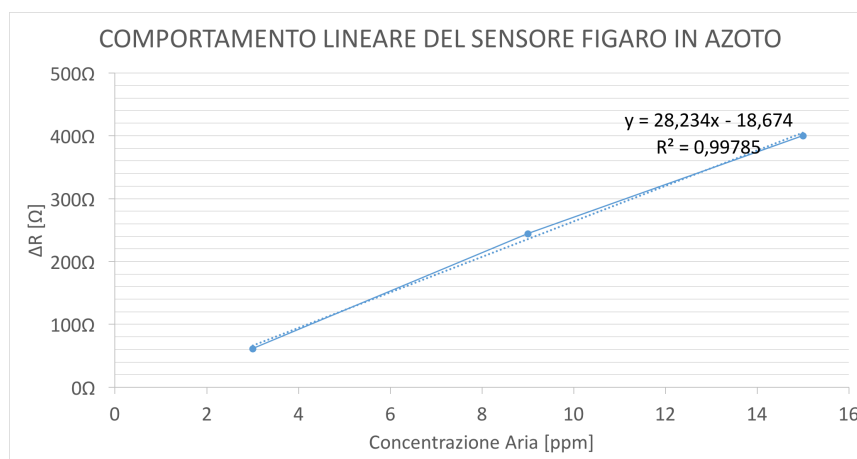


Figura 4.9: Comportamento abbastanza lineare della risposta del sensore alle varie iniezioni di aria.

I dati raccolti durante gli esperimenti sono riportanti in Tabella 4.5.

CAPITOLO 4. VALIDAZIONE DEL SISTEMA DI MISURA

	3 ppm	15 ppm	30ppm
Baseline (b) [kΩ]	2,1	2,3	2,3
ΔR [kΩ]	0,06	0,2	0,4
$\frac{\Delta R}{b}$	0,031	0,075	0,178
Dev. Standard [kΩ]	0,001	0,007	0,01
$\frac{\Delta R}{ds}$	47,17	33,49	39,37
τ_d	237 s (00:03:57)	413 s (00:6:53)	375 s (00:6:15)
BLRT	710 s (00:11:50)	1240 s (00:20:40)	1225 s (00:18:45)
τ_R	1183 s (00:19:43)	2067 s (00:34:27)	1875 s (00:31:15)

Tabella 4.5: Sommario delle risposte del sensore Figaro all'aria con azoto come carrier gas.

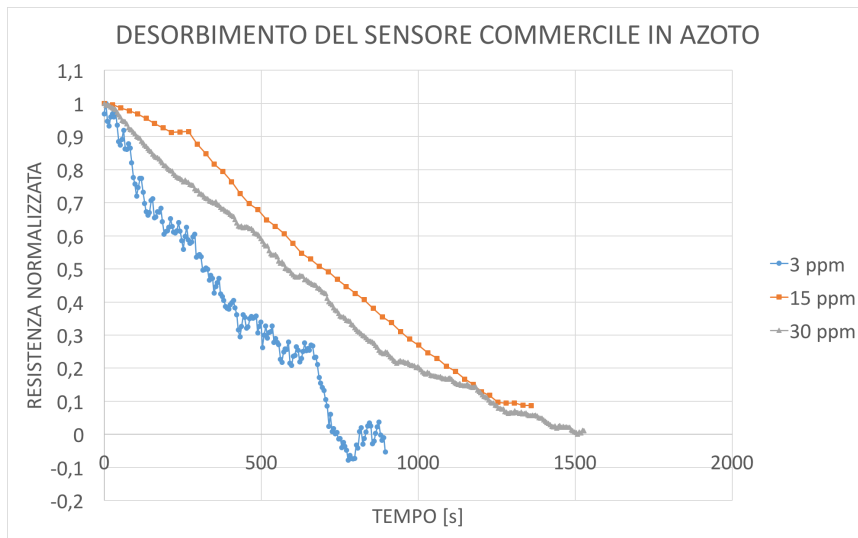


Figura 4.10: Curva di desorbimento normalizzata per le tre quantità di aria.

Dai dati si può evincere che i tempi di desorbimento, che in questo caso sono i tempi necessari al sensore a perdere l'ossigeno, sono molto lunghi, superiori ai 30 minuti, ma sembrano non essere influenzati dalla quantità di aria iniettata. Il valore di baseline è in genere molto basso, con variazioni del 10%-20%.

4.6 Conclusioni sulla Validazione del Sistema di Misura

Il sistema di misura realizzato, sia in termini di hardware che di software, è stato validato utilizzando azoto come carrier gas. In queste condizioni la risposta del sistema è abbastanza lineare entro un range di concentrazioni di 3-30 ppm. Questo lavoro preliminare mi ha consentito quindi di poter utilizzare con confidenza il setup precedentemente descritto anche su sensori non commerciali, come quelli che verranno illustrati nel prossimo capitolo.

Capitolo 5

Misure sui Sensori Organici

5.1 Fabbricazione Sensori Organici

Il procedimento che si è adottato per la realizzazione pratica dei sensori organici sfrutta la tecnica ASB-SANS [10]; come detto in precedenza si sono realizzati due tipi di sensori a nanofibre e a film continuo. Entrambi questi sensori sono basati sul P3HT e sono stati realizzati su un interdigitato.

5.1.1 Interdigitato

L'interdigitato è formato da una coppia di elettrodi in oro disposti a pettine, litografati con tecniche standard su un buffer standard di SiO_2/Si , sono stati fabbricati vari gap tra gli elettrodi. L'elemento fondamentale dell'elettrodo è il dito, cioè un singolo contatto in oro; sono stati fabbricati vari tipi di interdigitati dallo IOM-CNR, con cui il Dott. Fraleoni Morgera ha una collaborazione, che si differenziano per numero di dita e distanza fra le dita, vedi Tabella 5.1.

Dal punto di vista elettrico gli interdigitati sono dei condensatori in parallelo. Misurando i loro comportamenti elettrici con un impedenziometro si sono rilevati i dati riportati in Tabella 5.2 Queste misure sono state fatte in corrente alternata, sono servite alla caratterizzazione degli interdigitati. Non verranno utilizzate per gli esperimenti in quanto le misure sono successive sono fatte in continua.

L'interdigitato appena descritto, prima di ricevere la soluzione di P3HT viene

Tipo	Gap	N Dita
Large [L]	50 μm	15+15
Medium [M]	25 μm	27+27
Dense [D]	10 μm	90+90

Tabella 5.1: Tipi di interdigitati.

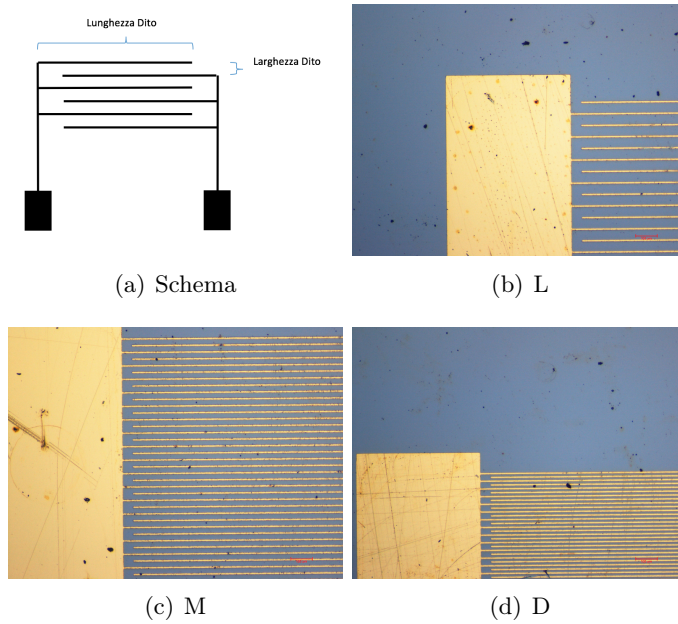


Figura 5.1: Schema e foto dei vari interdigitati.

Frequenza	Capacità	Conduttanza
100 kHz	0,2894 nF	0,055 mS
500 kHz	0,2847 nF	0,0735 mS
1 MHz	0,2792 nF	0,265 mS

Tabella 5.2: Misure con Impedeziomentro.

lavato con bagni di acetone e isopropanolo; successivamente dei fili vengono contattati con pasta d'argento allungando così i contatti per le misure.

5.1.2 Fabbricazione Nanofibre e Film Continuo

Il processo di fabbricazione dei sensori organici [5] consiste nel depositare una certa quantità di soluzione sull'interdigitato; per gli esperimenti qui descritti si è usato l'interdigitato di tipo D (cioè il più denso, Tabella 5.1). Per il sensore a nanofibre sono stati disposti 2 μ l di soluzione (costituita da 1 mg di P3HT, 1 ml di CHCl_3 e 0,9 g di PDCB), per quello a film continuo (1 μ l 1mg P3HT e 1ml di CHCl_3). Si è lasciato poi evaporare il solvente sotto una piastra Petri in cappa per almeno 30 min, ottenendo così il risultati riportati in Figura 5.2 e 5.6.

5.2 Misure con i Sensori a Film Continuo

Il primo sensore realizzato è stato quello a film continuo. Da precedenti lavori di ricerca [6] è stato appurato che questo tipo di sensore risponde all'acetone con una diminuzione di conduzione e quindi mostra picchi verso il basso al passaggio dell'analita. L'analita è stato scelto sulla base di precedenti lavori portati avanti dal gruppo di ricerca in cui la tesi è stata svolta, è stato immesso in camera mediante siringhe da 1 ml, 3 ml e 5 ml, creando così una concentrazione in camera rispettivamente di 3 ppm, 9 ppm e 15 ppm (la Tabella 4.3 riassume tali relazioni).

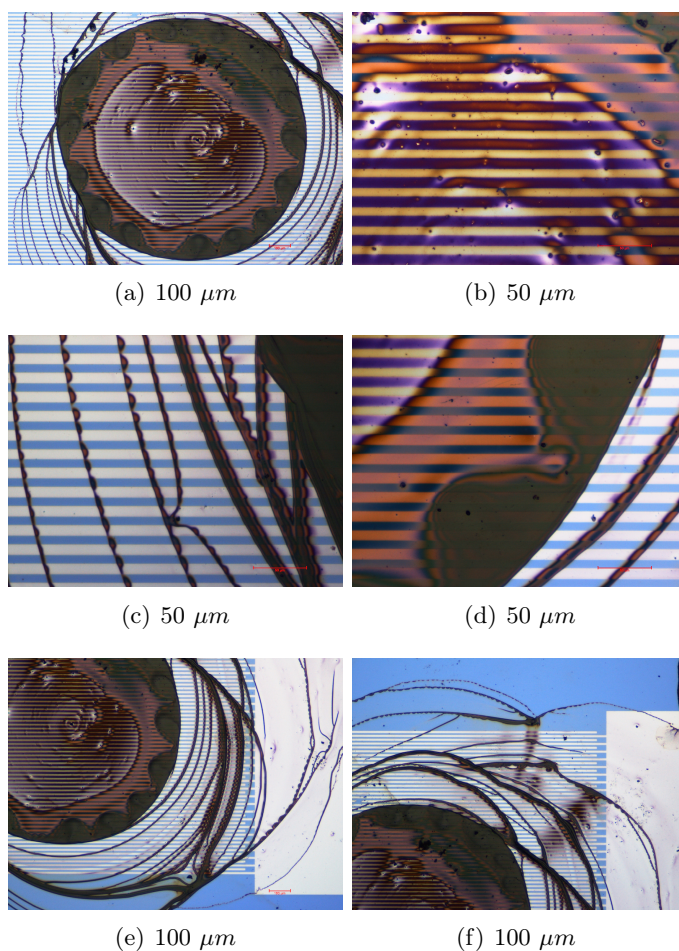


Figura 5.2: Foto SEM del sensore a film continuo realizzato.

5.2.1 In Aria

Usando il sensore in Figura 5.2, alimentato a 0,1 V, un flusso in camera di 2 cm^3/min (carrier aria e analita acetone) si sono acquisiti i seguenti dati:

	3 ppm	9 ppm	15ppm
Baseline (b) [nA]	11,73	11,81	11,56
ΔI [nA]	0,18	0,37	0,84
$\frac{\Delta I}{b}$	0,02	0,03	0,07
Dev. Standard (ds) [nA]	0,01	0,03	0,02
$\frac{\Delta I}{ds}$	16,63	35,27	42,48
τ_d [s]	1,64	3,24	2,07
BLRT [s]	4,93	9,72	6,22
τ_R [s]	8,22	16,20	10,37

Tabella 5.3: Dati delle misure in camera del sensore a film continuo, analita acetone, carrier aria.

Gli esperimenti confermano che il sensore ha una diminuzione di conducibilità con la presenza dell'analita (Figura 5.4). Il comportamento è proporzionale alla concentrazione di analita con tempi di desorbimento inferiori ai 20 s (Figura 5.3), le variazioni di corrente sono al massimo di 0,84 nA ma proporzionali all'aumento della concentrazione del gas con un comportamento abbastanza lineare, Figura 5.5.

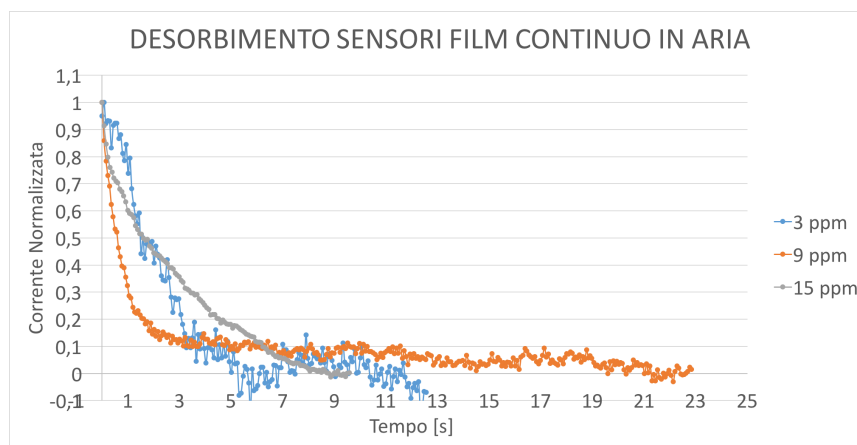


Figura 5.3: Decadimento nel tempo della corrente (normalizzata) del sensore a film continuo.

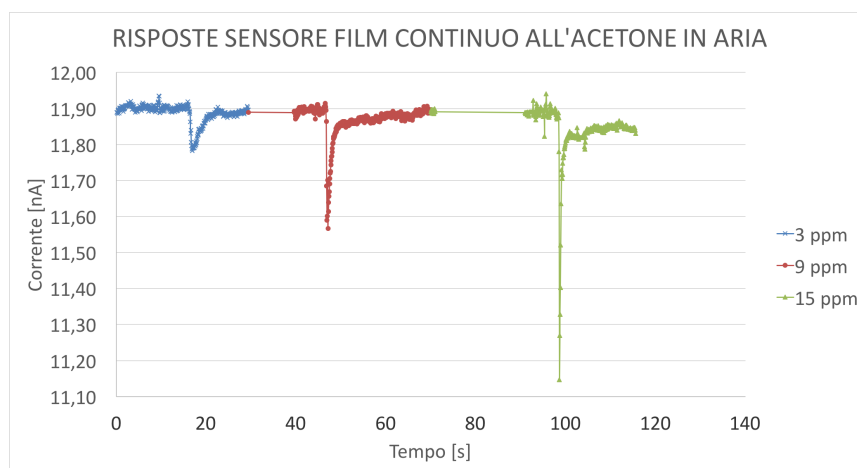


Figura 5.4: Risposta del sensore a film continuo al passaggio dell'analita.

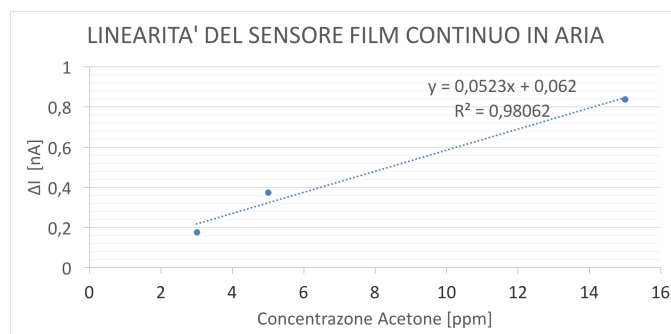


Figura 5.5: Comportamento abbastanza lineare del sensore a film continuo al passaggio dell'analita.

5.3 Misure con i Sensori a Nanofibre

In questo lavoro di tesi l'aspetto innovativo è stato la realizzazione di un sensore nano strutturato a nanofibre, sempre testato con acetone come analita. Le prestazioni di questo tipo di sensore sono state poi comparate con quelle dell'analogo sensore in P3HT a film continuo.

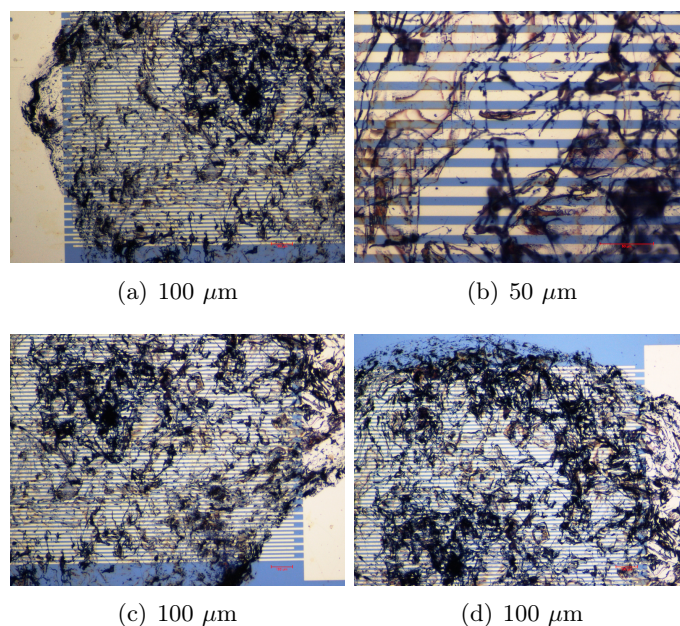


Figura 5.6: Foto SEM del sensore a nanofibre realizzato.

Il sensore è stato alimentato a 0,1 V e un flusso in camera di 2 cm^3/min e un analita di acetone, sono stati fatti i test sia usando il carrier azoto che

il carrier aria.

5.3.1 Risposta del Sensore Nanostrutturato con Carrier di Azoto

Il sensore a nanofibre risponde con un aumento di conducibilità; la corrente aumenta proporzionalmente all'aumento della concentrazione di analita (Figura 5.7), i dati raccolti sono riassunti nella Tabella 5.4

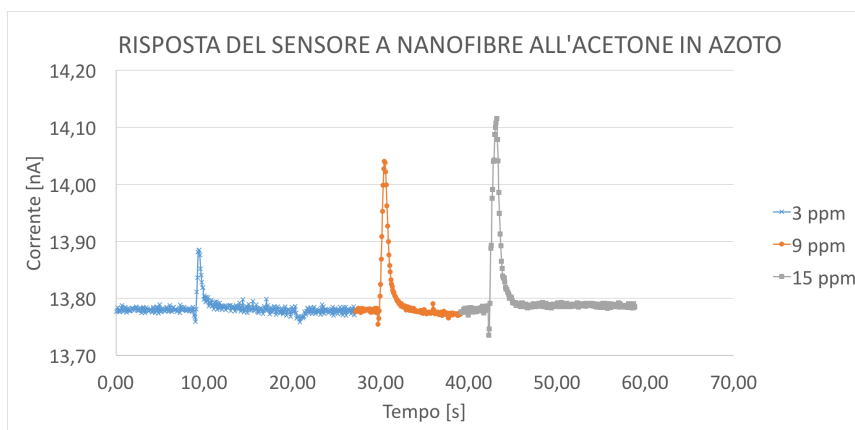


Figura 5.7: Risposta del sensore a nanofibre al passaggio dell'analita.

	3 ppm	9 ppm	15ppm
Baseline (b) [nA]	13,53	13,78	13,76
ΔI [nA]	0,09	0,25	0,42
$\frac{\Delta I}{b}$	0,01	0,02	0,03
Dev. Standard (ds) [nA]	0,01	0,02	0,03
$\frac{\Delta I}{ds}$	15,65	38,64	94,11

Tabella 5.4: Dati delle misure in camera del sensore a nanofibre, analita acetone, carrier azoto.

Il comportamento lineare proporzionale alla variazione di concentrazione si presenta anche in questo caso (Figura 5.8). Da una prima analisi dei dati si può vedere come il sensore abbia una variazione di corrente massima di 0,42 nA, ma il fatto che sia una variazione positiva fa intuire che si tratta di un diverso tipo di fenomeno di trasporto. Si conferma quindi come la

morfologia del polimero influenzi i meccanismi di trasporto di carica interni al polimero.

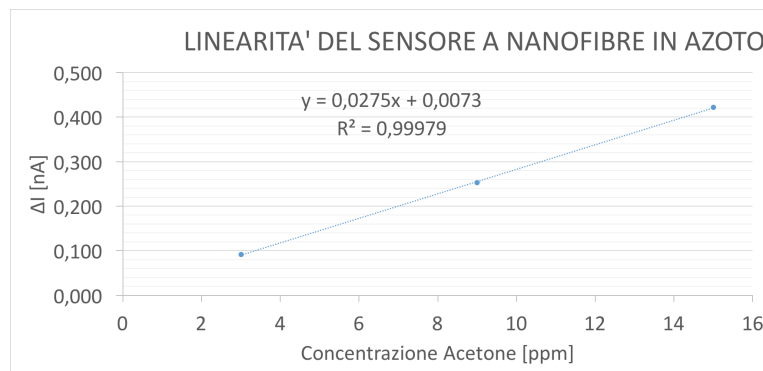


Figura 5.8: Linearità del sensore a nanofibre al passaggio dell'analita.

5.3.2 In Aria

L'ultimo tipo di esperimento che è stato condotto sul sensore a nanofibre è stato una serie di misure usando il carrier aria. Questo cambio di carrier, come vedremo, non ha influenzato in alcun modo il comportamento del sensore.

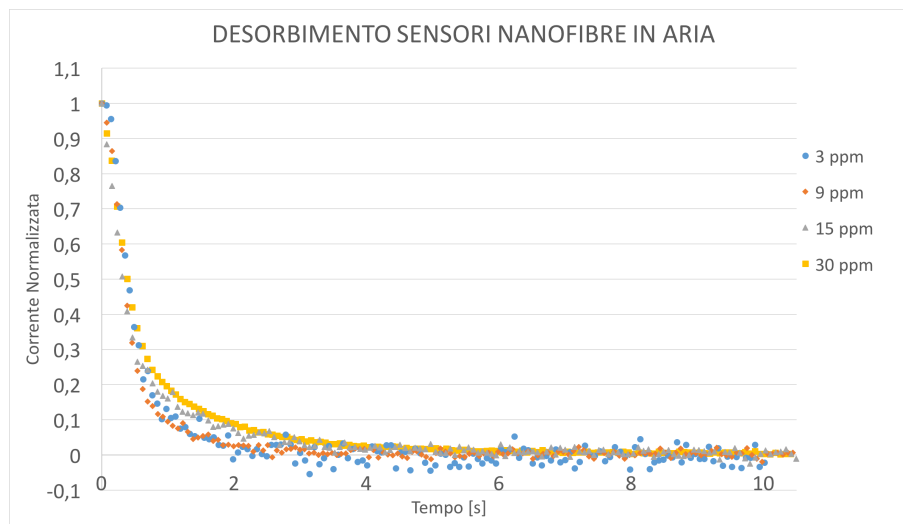


Figura 5.9: Decadimento nel tempo della corrente (normalizzata) del sensore a nanofibre.

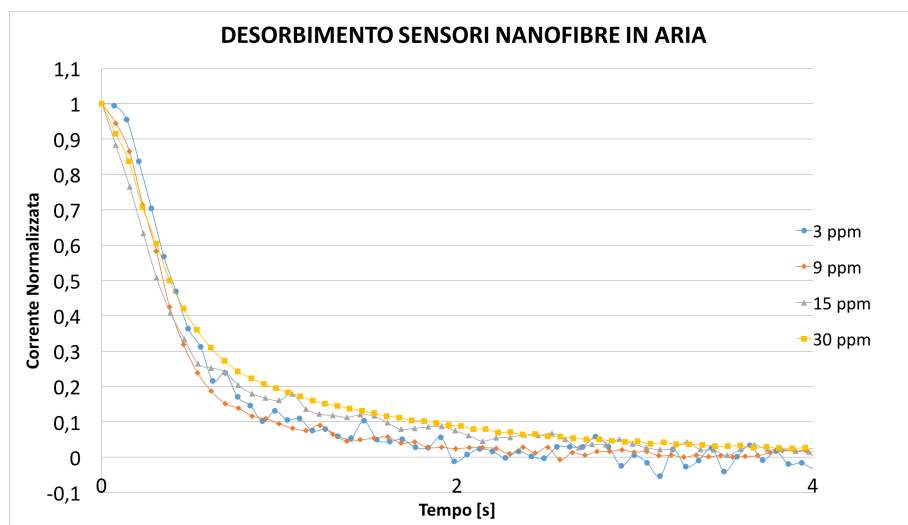


Figura 5.10: Particolare del decadimento nel tempo della corrente (normalizzata) del sensore a nanofibre.

	3 ppm	9 ppm	15 ppm
Baseline (b) [nA]	13,68	13,70	13,75
ΔI [nA]	0,07	0,24	0,42
$\frac{\Delta I}{b}$	0,01	0,02	0,03
Dev. Standard (ds) [nA]	0,003	0,003	0,004
$\frac{\Delta I}{ds}$	30,03	71,70	100,27
τ_d [s]	0,42	0,28	0,58
BLRT [s]	1,25	0,91	1,75
τ_R [s]	2,08	1,52	2,92

Tabella 5.5: Dati delle misure in camera del sensore a nanofibre, analita acetone, carrier aria.

Anche qui possiamo vedere il tipico comportamento abbastanza lineare proporzionale al variare della concentrazione dell'analita (Figura 5.11). Valgono anche qui le stesse considerazioni fatte precedentemente sulla morfologia del sensore e i diversi fenomeni di trasporto.

	30 ppm
Baseline (b) [nA]	13,78
ΔI [nA]	0,82
$\frac{\Delta I}{b}$	0,06
Dev. Standard (ds) [nA]	0,003
$\frac{\Delta I}{ds}$	276,58
τ_d [s]	0,63
BLRT [s]	1,88
τ_R [s]	3,13

Tabella 5.6: Dati delle misure in camera del sensore a nanofibre, 30 ppm di analita acetone, carrier aria.

I tempi di risposta del sensore sono stati misurati, e trovati coerenti i con quanto affermato precedentemente per quanto riguarda una proporzionalità che dipende dalle concentrazioni di analita, Il dato più rilevante ai fini proposti da questa tesi è la velocità di risposta che a 15 ppm e quindi 5 ml di analita è di 1,75 s (BLRT), di circa due secondi; nettamente inferiore a quello del sensore a film continuo, che alla stessa concentrazione di analita richiede ben più di 20 secondi per tornare alla linea di base (Figura 5.4). Simili risultati a favore del sensore a nanofibre si hanno anche per le concentrazioni più basse. Si pensa che tale differenza derivi da due caratteristiche principali.

1. Le nanofibre di P3HT non hanno bordi di grano in cui l'analita possa rimanere adsorbito per lungo tempo
2. Le catene polimeriche nelle nanofibre hanno un impaccamento più efficace che nel film [4].

Inoltre se si compara la BLRT dell'acetone del sensore a nanofibre con quella del sensore commerciale si trova una differenza sostanziale, in quanto il sensore commerciale ha 6 minuti, quello a nanofibre ha 2 secondi.

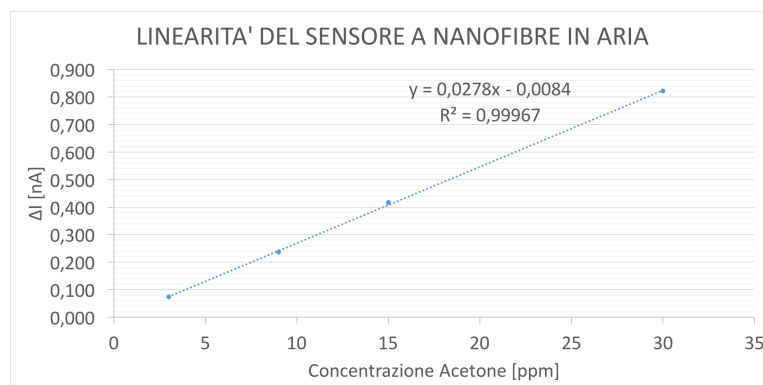


Figura 5.11: Comportamento abbastanza lineare del sensore a nanofibre al passaggio dell'analita.

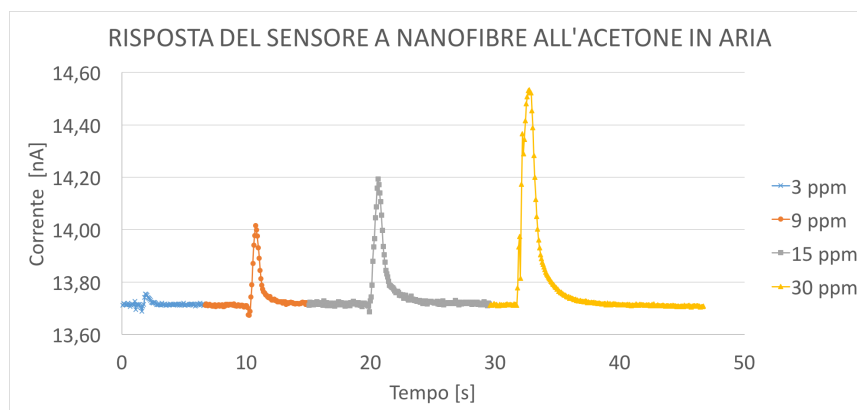


Figura 5.12: Risposta del sensore a nanofibre al passaggio dell'analita.

Conclusioni

Durante questo lavoro di tesi è stata realizzata una camera per il test quantitativo di sensori di gas. La camera è stata validata utilizzando un sensore commerciale. Nella camera così realizzata e validata sono state eseguite misure sui vari sensori a base di P3HT, un polimero semiconduttore. Si proseguirà ora a trattare le varie conclusioni sui dati sperimentali.

5.4 Comparazione delle Risposte dei Sensori Figo, P3HT in Film Continuo e in Nanofibra

Abbiamo visto come il sensore a nanofibre di P3HT non abbia comportamenti differenti in azoto oppure in aria, il che lo rende molto più versatile del sensore commerciale. Inoltre dai dati raccolti emergono chiaramente delle differenze tra il comportamento del film continuo e delle nanofibre; la differenza principale e più rilevante è che il film continuo ha una diminuzione di conduzione mentre la nanofibra ha un aumento di conduzione. Come già accennato nel Capitolo 1 è evidente come ad una morfologia del polimero diversa corrisponda un diverso comportamento, le cui motivazioni sono espresse nei paragrafi 5.2-5.3.

Se guardiamo i dati è possibile confrontarli e vedere che le differenze sono minime dal punto di vista quantitativo (Tabella 5.7).

Come possiamo vedere tra il sensore a nanofibre e il sensore a film continuo la percentuale di variazione di corrente è differente, il film continuo ha una variazione più netta a 15 ppm ma con una diminuzione di conduzione. In fase di sperimentazione si è potuto constatare che questa maggiore variazione non è esente da problematiche: essa sembra infatti influire sulla velocità di desorbimento, un aspetto quindi che deve essere ulteriormente indagato.

5.5 Influenza della Morfologia sulle Risposte dei Sensori P3HT

La morfologia è la chiave per modificare in modo efficiente il sensore, poiché il passaggio da film continuo a nanofibre permette di abbattere i tempi

CONCLUSIONI

	Film Continuo	Nano Fibre
Baseline (b)	11,56 nA	13,75 nA
ΔI	0,84 nA	0,42 nA
$\frac{\Delta I}{b}$	0,03	0,02
Dev. Standard (ds)	0,004 nA	0,003 nA
$\frac{\Delta I}{ds}$	42,48	100,27

Tabella 5.7: Confronto dei vari sensori, tutti in aria con 15 ppm di acetone

	Film Continuo	Nanofibre
ΔI	6,8%	2,95%

Tabella 5.8: Confronto tra le variazioni di corrente dei vari sensori, tutti in aria con 15 ppm di acetone

di desorbimento. La tecnica ASB-SANS è in grado di produrre sensori a nanofibre con una velocità e facilità di realizzazione sorprendenti, e questa procedura può essere facilmente implementata su stampati per la produzione seriale di componenti, producendo sensori molto efficienti, a basso consumo e a costi molto bassi.

5.6 Potenzialità del Sensore Nanostrutturato

I sensori commerciali hanno un livello tecnico di produzione (fornello, ghiera metalliche, ponti di Wheastone ecc.) elevato e dispendioso, mentre i sensori organici vengono prodotti sfruttando i principi di auto-assemblaggio molecolare. Questo fa sì che realizzare questi sensori sia molto semplice ed economico. I costi dei materiali sono economicamente sostenibili e i costi di produzione possono essere abbattuti automatizzando il processo produttivo. L'efficienza energetica è indiscutibile in quanto i sensori necessitano di bassissime potenze (nell'ordine dei nW) contrariamente ai quelli commerciali che invece hanno bisogno di potenze più consistenti (nell'ordine dei mW) per le alte temperature di lavoro. Dalla comparazione dei risultati abbiamo un chiaro segno delle elevate prestazioni di questi sensori con un aumento di sensibilità rispetto al sensore commerciale. Questa caratteristica è forse una delle più interessanti in quanto rende questi sensori non solo straordinariamente selettivi per i VOCs, cosa che i sensori commerciali non possono fare, ma permette di avere una sensibilità molto superiore. In fine per quanto

CONCLUSIONI

riguarda i tempi di desorbimento, si possono constatare in Tabella 5.9 le straordinarie potenzialità di questi nuovi sensori.

	Figaro	Film Continuo	Nanofibre
$\tau_d[s]$	114	6,22	0,58
$BLRT [s]$	343	10,37	1,75

Tabella 5.9: Confronto tra i tempi di desorbimento dei sensori in aria con 15 ppm di acetone

Come si può vedere dalla Tabella 5.9 il sensore organico a nanofibre ha una velocità di desorbimento dell'acetone molto minore del sensore commerciale.

5.7 Sviluppi Futuri

I sensori organici possono rappresentare il futuro della sensoristica. Le prestazioni interessanti mostrate da questi primi prototipi, a cui si aggiungono notevoli risparmi economici (in termini di costo di fabbricazione, ed energetici), promettono di far entrare questi sensori nelle nostre vite. Vi sono numerose applicazioni in cui i sensori a nanofibre possono essere usati, dalla rilevazione dei VOCs in ambienti domestici e/o di lavoro alla medicina (l'acetone nel fiato umano è un marker importante di malattie come il diabete). La relativa semplicità di fabbricazione dei sensori permetterà di stamparli in maniera semplice e veloce, aprendo la strada alla produzione su larga scala e allo sviluppo industriale.

5.8 Concludendo

Questo lavoro di tesi ha visto la realizzazione di un intero sistema di misura per sensori di gas. Ho quindi imparato a progettare il sistema fisico di misura, ad assemblarlo e a completarlo con strumenti di misurazione elettrica, comandati da software che pure ho progettato e realizzato, in toto o in parte. Il sistema si è rivelato in grado di effettuare misure quantitative e ripetibili, ed è stato usato per sperimentare innovativi sensori di gas basati su nanostrutture polimeriche semiconduttive. Questo lavoro ha anche portato alla redazione di un articolo scientifico, che verrà sottomesso a breve ad una rivista internazionale. Vi è ancora molto lavoro da fare, per sperimentare nuovi materiali, nuove morfologie, nuovi tipi di gas e la variazione di numerosi altri parametri operativi. In questo lavoro di tesi si è solo iniziato ad esplorare il vasto mondo che i materiali organici promettono di essere.

Bibliografia

- [1] 2016. URL: <http://www.figaro.co.jp/en>.
- [2] 2016. URL: <http://www.ni.com/mydaq/i/>.
- [3] 2016. URL: <http://www.tek.com/keithley>.
- [4] A. Fraleoni Morgera et al. «Fast fabrication over large areas of P3HT nanostructures with high supramolecular order». In: *RSC Advances* 3.15664 (2013).
- [5] A. Fraleoni Morgera et al. «Low-cost and fast wet-based technique to generate nanostructured organic materials layers and its application to chemiresistive gas sensing». In: *Proc. Eng.* 120 (2015), pp. 1166–1169.
- [6] Alessandro Fraleoni Morgera et al. «Nanostructured P3HT layers fabricated by self-assembly as promising gas sensors». In: *Ph.D. Research in Microelectronics and Electronics (PRIME), 2015 11th Conference on* (2015), pp. 385–388.
- [7] B. Li et al. «Inkjet printed chemical sensor array based on polythiophene conductive polymers». In: *Sens. Actuators B Chem.* (2006), pp. 651–660.
- [8] R. Zhang et al. «Nanostructure dependence of field-effect mobility in regioregular poly(3-hexylthiophene) thin film field effect transistors». In: *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006), pp. 3480–3481.
- [9] John A. Dean. *Lange's Handbook of Chemistry*. 10th ed. McGraw-Hill Professional Publishing, 1998.
- [10] Alessandro Fraleoni-Morgera. «Fast Fabrication of Large-Area, Nanostructured Arrays from Polymers or Carbon Nanotubes by Wet-Processing». In: *Small* 7.3 (2011), pp. 321–325.
- [11] T.J. Marks G.R. Hutchison M.A. Ratner. «Hopping transport in conductive heterocyclic oligomers: reorganization energies and substituent effects». In: *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005), pp. 2339–2350.
- [12] Gabriela C. Weaver John Kotz Paul jr. Treichel. *Chimica*. 7th. Wadsworth Publishing Co Inc, 2008.

BIBLIOGRAFIA

- [13] *Model 2400 Series Source Meter User's Manual*. Keithley Instruments, Inc. 2002.
- [14] N. Schiavoni P. Bolzer R. Scattolini. *Fondamenti di controlli automatici*. McGraw-Hill Professional Publishing, 2008.
- [15] *Technical Information for TGS826*. Figaro Group. Figaro Engineering Inc. 1-5-11 Senba-nishi Mino, Osaka 562 Japan, 2004.
- [16] *User Guide NI myDAQ*. National Instruments. 2014.