



CORSO DI DOTTORATO DI RICERCA IN
ELETTRONICA APPLICATA

XXXII
CICLO DEL CORSO DI DOTTORATO

SVILUPPO DI UNA PIATTAFORMA
MULTISENSORE PER RIVELATORI
INNOVATIVI BASATI SU QUANTUM DOT
COLLOIDALI

Candidato: Simone Antonio Bruno

Docente Guida/Tutor: Prof. Lorenzo Colace

Coordinatore: Prof. Enrico Silva

Prefazione	p. 006
-------------------------	---------------

1. Introduzione

1.1 Piattaforme Multisensori	p. 008
1.2 Sensori Applicati	p. 010
1.2.1 Fotorivelatori	p. 013
1.2.1.a Metriche di Prestazione	p. 014
1.2.1.b Caratteristiche	p. 019
1.2.2 Chemo-Resistori	p. 021
1.2.2.a Metriche di Prestazione	p. 022
1.2.2.b Caratteristiche	p. 025
1.3 Quantum Dot Colloidali	p. 026
1.3.1 Confronto con Fotorivelatori Commerciali	p. 028
1.3.2 Confronto con Sensori di Gas Commerciali	p. 031
1.4 Progetto della Piattaforma Multisensore	p. 033
1.4.1 Interdigitati	p. 035
1.4.2 Interfaccia di Caratterizzazione del Segnale	p. 036
1.4.3 Alimentazione ed Elaborazione dei Dati	p. 036
1.5 Applicazioni della Piattaforma Multisensore	p. 037
1.6 Software e Programmi Usati	p. 040
1.7 Descrizione dei Capitoli Seguenti	p. 042

2. Quantum Dot Colloidali

2.1 Sviluppo	p. 044
2.1.1 Deposizione su SiO ₂	p. 045
2.1.2 Deposizione su PCB	p. 046
2.1.2.a Micro Contact Printing	p. 046
2.1.2.b Siringa Micrometrica	p. 049
2.2 Applicazioni	p. 049

2.2.1 Fotorivelatori in CQD	p. 050
2.2.1.a Caratterizzazione.	p. 050
2.2.1.b Passivazione	p. 054
2.2.1.c Setup di Misura.	p. 057
2.2.1.d Misure Eseguite.	p. 058
2.2.2 Chemo-Resistori in CQD	p. 064
2.2.2.a Setup di Misura.	p. 065
2.2.2.b Misure Eseguite	p. 066
3. Sviluppo e Test Circuitale	
3.1 Schemi e Simulazioni della Piattaforma	p. 070
3.1.1 Acquisizione	p. 070
3.1.1.a Schema Elettrico.	p. 071
3.1.2 Elaborazione	p. 072
3.1.2.a Schema Elettrico.	p. 074
3.1.3 Immagazzinamento	p. 076
3.1.3.a Schema Elettrico.	p. 077
3.1.4 Alimentazione	p. 078
3.1.4.a Schema Elettrico.	p. 078
3.1.5 Simulazione.	p. 079
3.2 Sviluppo delle Schede Elettroniche	p. 084
3.2.1 PCB Interdigitati su SiO ₂	p. 084
3.2.2 PCB Interdigitati su Scheda Elettrica	p. 086
3.2.3 PCB Interfaccia.	p. 087
3.2.4 Saldature	p. 088
3.3 Software.	p. 088
3.3.1 Acquisizione dei Dati	p. 089
3.3.2 Storage	p. 090
4. Validazione e Conclusioni	
4.1 Test Elettronici sulla PCB	p. 091
4.1.1 Test PCB Interdigitati su SiO ₂	p. 091

4.1.2 Test PCB Interdigitati su Scheda Elettrica	p. 093
4.1.3 Test PCB Interfaccia	p. 094
4.1.3.a Test Elaborazione	p. 095
4.1.3.b Test Immagazzinamento.	p. 096
4.2 Risposta dei Fotorivelatori.	p. 097
4.2.1 Drift	p. 099
4.2.2 Risposta Temporale.	p. 100
4.3 Test dei Sensori di Gas	p. 103
4.4 Conclusioni.	p. 105
4.5 Lavori futuri.	p. 106
Ringraziamenti	p. 108
Appendice	p. 109
Lista delle Figure.	p. 117
Lista delle Tabelle	p. 128
Lista delle Formule	p. 129
Bibliografia.	p. 131
Sitografia.	p. 137

Oggi, i principali stati mondiali investono quantità di denaro sempre maggiori per tecnologie e dispositivi innovativi necessari al monitoraggio e all'analisi ambientale per il miglioramento della qualità della vita della popolazione. In particolare, queste piattaforme sono utilizzate per la raccolta, l'elaborazione e l'analisi dei dati provenienti dall'ambiente stesso grazie all'impiego di vari tipi di sensori, che acquisiscono queste informazioni mediante frequenti campionamenti.

I dati ottenuti dai sensori passano per un sistema elettronico, detto interfaccia, che filtra e amplifica tali segnali per consentire una loro corretta interpretazione da parte dell'elaboratore. Inoltre, la possibilità di trasmettere queste informazioni nella rete (Internet of Things) consente di ridurre al minimo l'intervento umano diretto sull'ambiente, permettendo a tali dispositivi di rilevare in automatico i vari cambiamenti dell'ecosistema ed eventualmente agire di conseguenza sul sistema stesso tramite la gestione di attuatori e l'invio di dati in remoto.

Essendo i sensori e l'interfaccia le parti cruciali della piattaforma di rilevamento, viene posta in evidenza la necessità di avere:

- Sensori lineari, affidabili, a basso costo, facilmente riproducibile e con una buona precisione statica (accuratezza, precisione, risoluzione) e dinamica.
- Un'interfaccia robusta alle interferenze, a basso consumo, che permetta la caratterizzazione, la lettura e l'immagazzinamento/trasmissione corretta dei dati provenienti da sensori multipli.

In questo lavoro di ricerca, tutti questi punti sono stati presi in esame per la realizzazione di una piattaforma multisensore per l'analisi ambientale tramite l'utilizzo di sensori innovativi atti alla fotorilevazione e alla rilevazione di gas, basati sull'impiego di quantum dot colloidali (CQD). Quest'ultimi, essendo nanoparticelle di semiconduttore sospese in soluzione che possono essere sintetizzate facilmente, permettono la realizzazione di rilevatori affidabili, a basso

costo e con tecniche di deposizione semplici che non richiedono alte temperature di processo. Partendo da questa idea, nel corso dei primi due anni di dottorato, sono stati studiati, fabbricati e caratterizzati fotorivelatori operanti nell'infrarosso e sensori di gas basati sull'impegno dei quantum dot colloidali. In particolare, sono state affrontate le problematiche quali la degradazione dei dispositivi nel tempo e le tecniche di deposizione della soluzione. In seguito, durante il terzo e ultimo anno di dottorato, si è passato allo sviluppo della piattaforma multisensore per la lettura e caratterizzazione dei segnali ottenuti da questi rilevatori innovativi. Nel dettaglio, sono stati sviluppati gli interdigitati su circuito stampato, la tecnica di deposizione dei quantum dot e la fabbricazione di un'interfaccia elettronica per la lettura dei sensori. Infine, dopo la prototipazione della piattaforma elettronica, sono stati eseguiti i test finali sulla lettura e caratterizzazione dei segnali ottenuti dalla scheda elettronica.

Questa tesi di dottorato è stata svolta in collaborazione con il Consiglio Nazionale delle Ricerche di Torvergata (CNR - ARTOV) e il Nonlinear Optics and OptoElectronics Lab (NOOEL) del Dipartimento di Ingegneria dell'Università degli Studi Roma Tre.



1.1 Piattaforme Multisensore

Una piattaforma multisensore è un sistema multifunzionale per il monitoraggio di vari parametri come strutturali, chimici e condizioni ambientali, associato ad un mezzo da monitorare, ad esempio ponti, grattacieli, case, zone d'inquinamento in cui la piattaforma campiona vari parametri ambientali dal sistema in esame ed elabora e invia i dati all'utente finale [1]. Di solito questo tipo di dispositivo può integrare diversi tipi di sensori che monitorano simultaneamente diversi parametri associati al mezzo sotto analisi [1]. Ciò permette inoltre di combinare i vari dati per ottenere informazioni con una minore incertezza rispetto all'utilizzo di una singola fonte (sensors fusion).

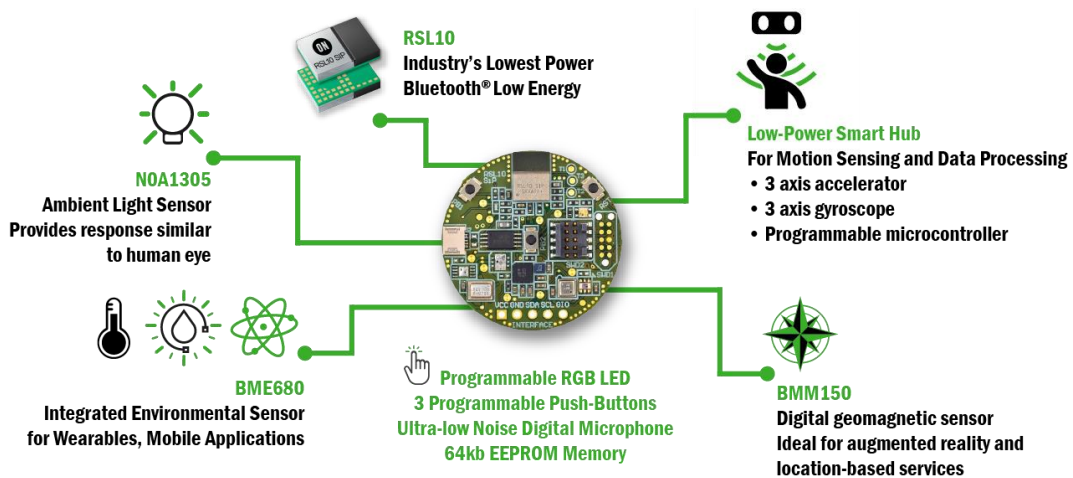


Fig. 1.01: Esempio di piattaforma multisensore Bluetooth a basso consumo. La scheda in figura dispone di oltre dieci sensori, inclusi sensori di luce, inerziali e ambientali [1].

Questi dispositivi si prestano particolarmente per applicazioni di tipo IoT (Internet of Things). Tali sistemi, possono essere definita come: "Una rete aperta e completa di oggetti intelligenti che hanno la capacità di auto-organizzarsi, condividere informazioni, dati, risorse e reagire/agire di fronte a situazioni e cambiamenti ambientali" [8]. Tipicamente queste piattaforme integrano diversi

sensori basati sulle richieste del cliente e trasmettono le informazioni raccolte dai sensori all'applicazione e al cloud per l'immagazzinamento e l'analisi (la Fig. 1.01 mostra un esempio di piattaforma multisensore wireless) [I].

Anche se questi sistemi variano da soluzione a soluzione a seconda delle funzionalità richieste dalla piattaforma, principalmente questa tecnologia IoT è costituita da 4 livelli principali (mostrati in Fig. 1.02) [II].

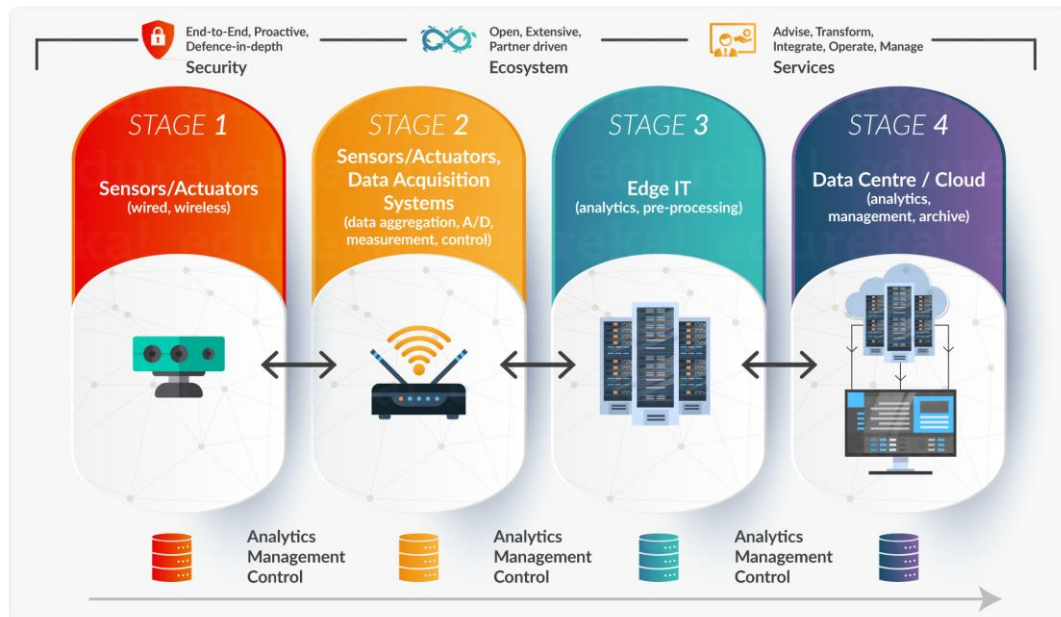


Fig. 1.02: L'immagine mostra i 4 livelli principali di una piattaforma multisensore IoT costituiti da: acquisizione, elaborazione e storage/analisi dei dati [II].

- **Livello 1:**

I sensori collezionano i dati dall'ambiente o specifici oggetti sotto analisi, trasformando queste informazioni in dati utili [II]. Solitamente i sensori lavorano insieme agli attuatori che agiscono sull'ambiente.

- **Livello 2:**

Questa parte è dedicata alla preparazione dei dati prima dell'elaborazione e all'invio di quest'ultimi ai livelli 3 e 4 del sistema IoT. In pratica, i dati ricevuti nel modulo analogico devono essere aggregati e convertiti in forma digitale e in seguito trasmessi tramite l'utilizzo di un gateway all'elaboratore [II].

- **Livello 3:**

Questo livello è utilizzato per eseguire ulteriori elaborazioni delle informazioni ai margini della rete, dove i dati vengono prodotti prima di raggiungere il Data Center. Questo permette la riduzione della latenza di elaborazione per risposte in tempo reale, e il risparmio di banda, inviando al Data Center informazioni già elaborate e quindi di minori dimensioni. [II].

- **Livello 4:**

Le informazioni finali vengono inviate al Data Center o al Cloud, dove sistemi IT più potenti possono analizzare, elaborare, e salvare in modo sicuro le informazioni ricevute [II].

In conclusione, le piattaforme multisensore IoT permettono di eseguire rilevazioni e azioni sull'ambiente da remoto tramite l'utilizzo di apposite infrastrutture di rete, creando opportunità di integrazione diretta tra il mondo fisico e i calcolatori, migliorandone l'efficienza e la sinergia tra queste due realtà.

1.2 Sensori Applicati

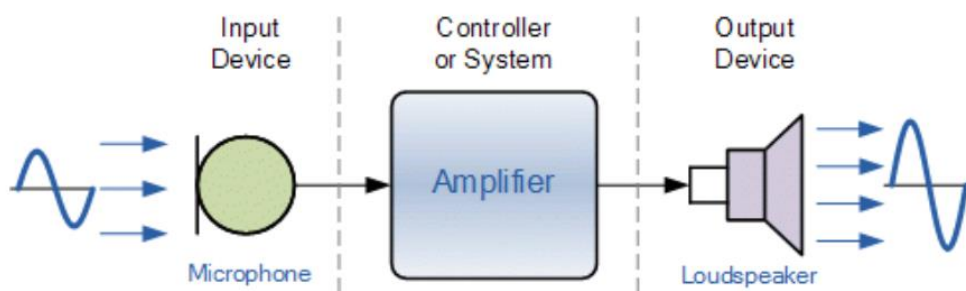


Fig. 1.03: Sistema di acquisizione, caratterizzazione e elaborazione di un segnale audio. Il segnale audio passa attraverso il sensore (microfono) che trasforma le vibrazioni acustiche in una grandezza elettrica. Il segnale poi viene amplificato e filtrato e infine inviato al dispositivo d'uscita (altoparlante) [III].

I sensori sono componenti fondamentali per l'analisi e il monitoraggio ambientale. Essi possono essere definiti come: dispositivi che trasformano (o traducono) quantità fisiche come pressione o accelerazione in segnali d'uscita (usualmente elettrici), correlati con la prima grandezza tramite una formula matematica [2]. Questi segnali vengono poi inviati a sistemi di controllo che li elaborano e li inoltrano infine al dispositivo d'uscita [2]. La Fig. 1.03 mostra un semplice sistema di acquisizione ed elaborazione di un segnale audio.

I sensori tipicamente non forniscono solo segnali di uscita in forma di corrente e/o tensione ma possono dare altre informazioni, come: fase, ampiezza, frequenza, cicli o periodi di un oscillatore elettrico. Oppure parametri elettrici come: resistenza, capacità e induttanza [3]. Questi possono essere segnali analogici o digitali a seconda del tipo di sensore [III]. Inoltre, i sensori possono essere classificati come sensori attivi e passivi. I primi quando richiedono un'alimentazione esterna per funzionare, chiamato segnale di eccitazione, usato dal sensore per produrre il segnale d'uscita [III]. I secondi invece non richiedono un'alimentazione esterna ma generano un segnale d'uscita in risposta ad una stimolazione [III].



Fig. 1.04: L'immagine mostra una serie di sensori utilizzati nelle piattaforme IoT per il monitoraggio ambientale [IV].

L'uso contemporaneo di diversi tipi di sensori (alcuni mostrati nella Fig. 1.04) in un'unica piattaforma connessa alla rete (IoT), ci permette di unificare tutte le

informazioni del mondo circostante sotto un'unica infrastruttura comune, fornendo non solo un ampio controllo delle cose, ma mantenendoci costantemente informati sul loro stato [8]. I principali tipi di sensori per applicazioni IoT sono stati raggruppati nella tabella seguente [IV, 9]:

Tab. 1.01: Sensori per l'analisi ambientale [IV, 9].

SENSORI	DESCRIZIONE	TIPOLOGIE	APPLICAZIONI
Temperatura	Rilevano i cambiamenti in temperatura da una sorgente.	<ul style="list-style-type: none"> • Termocoppie • Termistori • Infrarossi 	<ul style="list-style-type: none"> • Industria manifatturiera • Agricoltura • Industria medica
Prossimità	Rilevano la presenza o assenza di oggetti vicini e le proprietà fisiche di questi oggetti.	<ul style="list-style-type: none"> • Induttivi • Capacitivi • Fotoelettrici • Ultrasonici 	<ul style="list-style-type: none"> • Industria automotive • Sicurezza
Pressione	Rilevano la pressione e la convertono in un segnale elettrico dipendente dalla pressione esercitata.	<ul style="list-style-type: none"> • Piezoresistivi • Capacitivi • Elettromagnetici • Piezoelettrici • Ottici 	<ul style="list-style-type: none"> • Monitoraggio dell'acqua • Monitoraggio del vapore • Industria manifatturiera
Acqua	Misurano la qualità dell'acqua e degli ioni.	<ul style="list-style-type: none"> • Residuo di Cloro • Carbonio organico • Torbidità • Conducibilità • pH 	<ul style="list-style-type: none"> • Industria • Sistemi idrici
Chimici	Rivelano cambiamenti chimici nell'aria e nei liquidi.	<ul style="list-style-type: none"> • Chemo-resistivi • Elettrochimici • Infrarossi • Potenzimetrici 	<ul style="list-style-type: none"> • Monitoraggio • Controllo dei processi • Sicurezza • Industria farmaceutica
Gas	Simili ai sensori chimici, ma specificatamente usati per la rilevazione di diversi tipi di gas.	<ul style="list-style-type: none"> • Elettrochimici • Infrarossi • Fotoionizzatori • Chemo-resistivi 	<ul style="list-style-type: none"> • Industria manifatturiera • Industria medica • Industria chimica • Qualità dell'aria
Fumo	Utilizzati per la rivelazione di fumo (particolato atmosferico e gas).	<ul style="list-style-type: none"> • Fotoelettrici • Ionizzatori 	<ul style="list-style-type: none"> • Sicurezza • Monitoraggio ambiente
Infrarossi	Rilevano parametri ambientali tramite emissione e rilevazione di radiazione infrarosse. Permettono anche di misurare il calore emesso da oggetti.	<ul style="list-style-type: none"> • Infrarossi Attivi • Infrarossi Passivi 	<ul style="list-style-type: none"> • Medicina • Industria 4.0 • Settore automotive • Monitoraggio ambiente
Livello	Usati per determinare il livello o la quantità di fluido, liquido a altre sostanze che scorrono in un sistema aperto o chiuso.	<ul style="list-style-type: none"> • Capacitivi • Radiometrici • Galleggianti • Vibrazione • Ultrasuoni 	<ul style="list-style-type: none"> • Serbatoi • Sistemi idrici
Immagine	Convertono un'immagine ottica in un segnale elettrico per la visione o per l'immagazzinamento.	<ul style="list-style-type: none"> • CCD • CMOS 	<ul style="list-style-type: none"> • Sistemi di sicurezza • Settore automotive • Settore medico
Movimento	Usati per la rilevazione di movimenti fisici di una persona o un oggetto in una determinata area, trasformandoli in un segnale elettrico.	<ul style="list-style-type: none"> • Ultrasonici • Infrarossi • Microonde 	<ul style="list-style-type: none"> • Comunicazione • Sicurezza • Industrie 4.0

Accelerometri	Trasduttori in grado di misurare l'accelerazione fisica di un oggetto grazie alla sua forza inerziale e convertirla in una grandezza elettrica.	<ul style="list-style-type: none"> • Effetto Hall • Capacitivo • Piezoelettrico 	<ul style="list-style-type: none"> • Edilizia • Settore automotive • Aviazione • Telecomunicazioni
Giroscopi	Misurazione della velocità angolare.	<ul style="list-style-type: none"> • Rotazionale • Vibrazione • Ottico • MEMS 	<ul style="list-style-type: none"> • Sistemi di navigazione • Robotica • Automotive • Elettronica di consumo
Umidità	Individua l'umidità relativa (RH) presente nell'atmosfera o in altri gas.	<ul style="list-style-type: none"> • Capacitivi • Resistivi • Termici 	<ul style="list-style-type: none"> • Meteorologia • Controllo di processi • Impianti d'aria
Ottici	Convertono una quantità di fotoni in elettroni.	<ul style="list-style-type: none"> • Fotorilevatori • Fibre ottiche • Pirometro • Infrarosso 	<ul style="list-style-type: none"> • Comunicazioni • Medicina • Industria 4.0 • Aerospazio

Tra i sensori riportati in tabella, due tipi in particolare sono stati presi in considerazione nello sviluppo della piattaforma. I fotorivelatori e i sensori di gas di tipo chemo-resistivi. La motivazione di questa scelta è dovuta all'impegno di un nuovo materiale per produrre sensori che si è dimostrato particolarmente adatto per la rilevazione fotonica e gassosa, i quantum dot colloidali (CQD).

1.2.1 Fotorivelatori

I fotorivelatori sono dispositivi semiconduttori che possono rilevare segnali ottici attraverso processi opto-elettronici. In particolare, i fotorivelatori basati sulla rilevazione di fotoni, utilizzano l'effetto fotoelettrico quantico: un fotone eccita i portatori di carica che contribuiscono alla fotocorrente [4]. I processi elettrici per questi dispositivi sono principalmente tre [4]:

- 1) Generazione dei portatori tramite luce incidente.
- 2) Trasporto dei portatori e/o moltiplicazione di essi tramite meccanismo di guadagno in corrente (se presente).
- 3) Estrazione dei portatori come corrente di terminale.

In particolare, verrà osservato il funzionamento dei fotoconduttori costituiti da: una lastra di semiconduttore in bulk o a film sottile, con contatti ohmici fissati alle estremità opposte (vedi Fig. 1.05) [4].

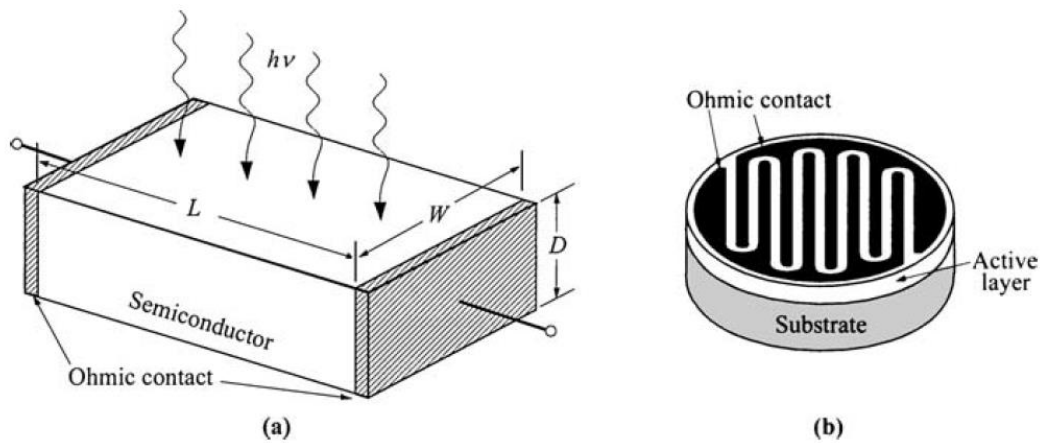


Fig. 1.05: Disegno schematico di un fotoconduttore, (a) costituito da una lastra di semiconduttore tra due contatti ohmici. (b) Layout alternativo che consiste in un interdigitato con passo micrometrico [4].

Quando la luce incidente incide sulla superficie del fotoconduttore, i portatori vengono generati o da transizione banda-a-banda (intrinseco) o da transizioni che coinvolgono livelli di energia proibiti (estrinseco), con conseguente incremento della conduttività, come mostrato in Fig. 1.06 [4].

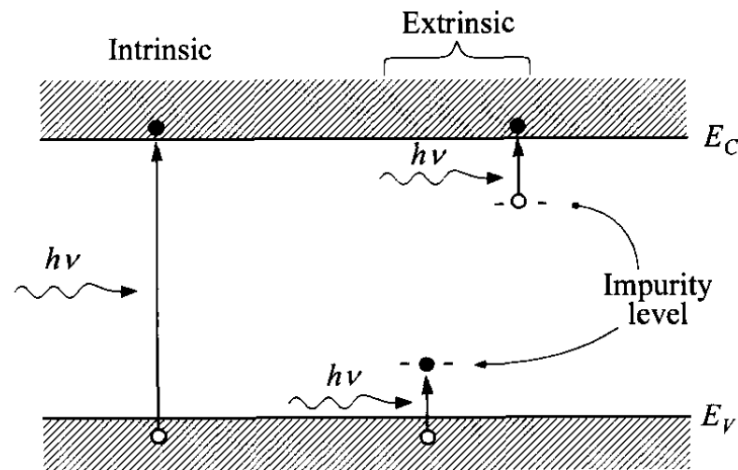


Fig. 1.06: Processo intrinseco di fotoeccitazione da banda-a-banda e estrinseco tra livelli di impurità e banda.

1.2.1.a Metriche di Prestazione

Poiché l'effetto fotoelettrico si basa sull'energia del fotone $h\nu$, la lunghezza d'onda d'interesse (in molti casi, la minima lunghezza d'onda di rilevazione) è legata alla

transizione energetica ΔE nel funzionamento del dispositivo, come mostrato nella relazione seguente (Eq. 1.01):

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \quad (1.01)$$

Dove λ è la lunghezza d'onda, c è la velocità della luce e ΔE è la transizione dei livelli d'energia (in molti casi corrisponde al gap energetico del semiconduttore) [4]. L'assorbimento della luce in un semiconduttore è indicato dal coefficiente di assorbimento. Questo parametro indica se la luce può essere assorbita per fotoeccitazione e dove la luce viene assorbita (in superficie o internamente al semiconduttore) [4]. Il flusso di fotoni $\Phi(x)$ (espresso in unità di fotoni per centimetro quadrato al secondo) ad una generica distanza x nel semiconduttore è dato dall'Eq. (1.02) [VI]:

$$\Phi(x) = (\Phi_0 - \Phi_R)e^{-\alpha x} \quad (1.02)$$

In cui Φ_0 rappresenta il flusso fotonico incidente sul materiale semiconduttore, Φ_R il flusso di fotoni che viene riflesso mentre α rappresenta il coefficiente di assorbimento del materiale [VI]. Questo dipende fortemente dalla lunghezza d'onda λ della radiazione ottica incidente [VI]. Il coefficiente di assorbimento inoltre, determina l'efficienza quantica di un fotorivelatore, mostrata in Eq. 1.03, definita come il numero dei portatori per fotone incidente [4]:

$$\eta = \frac{I_{ph}}{q\Phi} = \frac{I_{ph}}{q} \left(\frac{h\nu}{P_{opt}} \right) \quad (1.03)$$

Dove, I_{ph} è la fotocorrente, Φ è il flusso fotonico ($= P_{opt}/h\nu$) e P_{opt} è la potenza ottica. Un'altra metrica simile all'efficienza quantica è la responsivity R , che utilizza la potenza ottica come riferimento (Eq. 1.04) [4]:

$$R = \frac{I_{ph}}{P_{opt}} = \frac{\eta q}{h\nu} \quad (1.04)$$

Per migliorare ulteriormente il segnale, alcuni fotorivelatori hanno un meccanismo di guadagno interno. La Tab. 1.02 mostra un confronto dei guadagni dei comuni fotorivelatori. Guadagni elevati come 10^6 possono essere raggiunti dai fotorivelatori [4].

Tab. 1.02: Tipici valori di guadagno e risposta dei comuni fotorivelatori [4].

Fotorivelatori	Giunzione	Guadagno	Tempo di Risposta (s)
Fotoconduttore		$1 \div 10^6$	$10^{-8} \div 10^{-3}$
Fotodiodi	p-n	1	10^{-11}
	p-i-n	1	$10^{-10} \div 10^{-8}$
	Metallo- semiconduttore	1	10^{-11}
CCD		1	$10^{-11} \div 10^{-4}$
Fotodiodo a cascata		$10^2 \div 10^4$	10^{-10}
Fototransistor		$\sim 10^2$	10^{-6}

Sfortunatamente, un alto guadagno porta anche a un maggiore rumore. Oltre a un segnale grande, anche il basso rumore è importante, in quanto alla fine determinerà la potenza minima del segnale rilevabile [4]. Questo è il motivo per cui parliamo spesso di rapporto segnale-rumore (SNR). Ci sono molti fattori che contribuiscono al rumore tra cui i principali sono [4]:

- La corrente di buio che è la corrente di dispersione quando il fotorilevatore è polarizzato ma non esposto alla fonte di luce.
- L'energia termica che dovrebbe essere più piccola dell'energia del fotone ($kT < hv$).
- Le radiazioni di fondo, come radiazioni del corpo nero dall'alloggiamento del rivelatore a temperatura ambiente se non raffreddato.
- Il rumore interno del dispositivo che include (Fig. 1.07):
 - Il rumore termico (Rumore Johnson), che è correlato all'agitazione termica casuale dei portatori in qualsiasi dispositivo resistivo.
 - Il rumore shot, dovuto ai singoli eventi discreti degli effetti fotoelettrici e le fluttuazioni statistiche associate ad essi.
 - Il rumore flicker, altrimenti noto come rumore di $1/f$. Ciò è dovuto agli effetti casuali associati alle trappole di superficie. Generalmente questo rumore è più pronunciato alle basse frequenze.

La generazione del rumore può provenire dai processi sia ottici che termici. Poiché tutti i rumori sono eventi indipendenti, possono essere sommati insieme come rumore totale in valore quadratico medio [4]. Una cifra di merito relativa è la potenza equivalente di rumore (NEP), che corrisponde all'rms della potenza ottica incidente richiesta per produrre un SNR di uno in una larghezza di banda di un 1Hz. Al primo ordine, questa è la minima potenza ottica rilevabile.

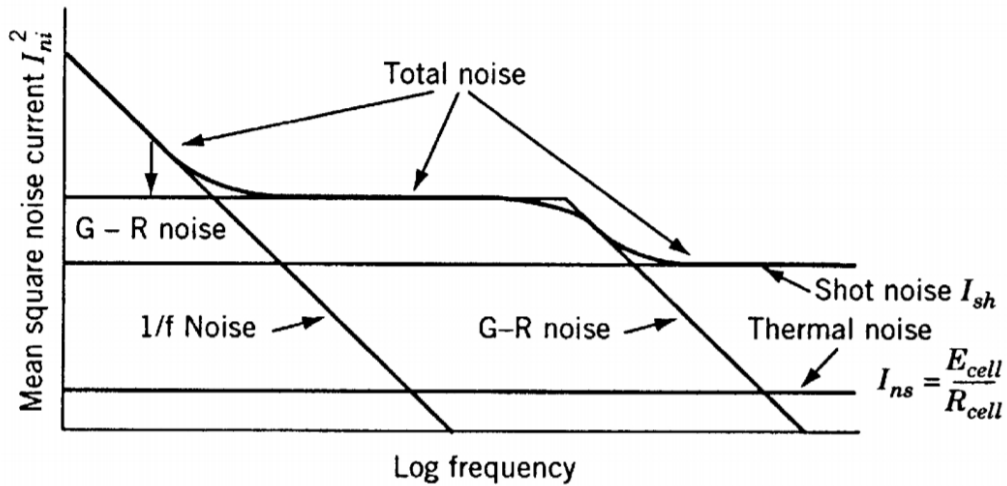


Fig. 1. 07: Sorgenti di rumore in un fotorivelatore [5].

Possiamo quindi definire la detectivity D come [4]:

$$D = \frac{\sqrt{AB}}{NEP} \quad (1.05)$$

Dove A è l'area e B è la larghezza di banda. Questo è inoltre l'SNR quando 1W di potenza di luce incide sul rivelatore di area 1cm^2 e il rumore è misurato su una larghezza di banda di 1Hz [4]. Dall' Eq. 1.05 possiamo ottenere [35]:

$$D = \frac{R\sqrt{AB}}{i_n} \quad (1.06)$$

Dove la resistenza R è dovuta al contributo della corrente di buio, al segnale medio di corrente e alla corrente di fondo. i_n è la corrente di rumore totale [35]:

$$i_n = \sqrt{\int S_n^{tot}(f)df} \quad (1.07)$$

Dove S_n^{tot} è la densità spettrale totale dovuta al contributo dei seguenti rumori: di shot (Eq. 1.08), Johnson (Eq. 1.09) e di flicker (Eq. 1.10) [35].

$$S_n^{shot}(f) = 2qI \quad (1.08)$$

$$S_n^{john}(f) = \frac{4kT}{R} \quad (1.09)$$

$$S_n^{flicker}(f) = C \frac{I^2}{f^\beta} \quad (1.10)$$

Dove I è la corrente d'uscita indotta dalla luce nello stato stazionario, C è la potenza di rumore normalizzata definita come $C = \alpha/N_c$, N_c è il numero di portatori e α è il parametro di Hooge che quantifica il livello di rumore di flicker; β è tipicamente uguale a 1 ma è stato osservato che può variare [43].

La performance nei fotorivelatori in generale, e nei fotoconduttori in particolare è misurata tramite quattro parametri: l'efficienza quantica, il guadagno, la risposta temporale o in frequenza e la detectivity. Per prima si considera il tasso di generazione dei portatori G_e (uguale al tasso di ricombinazione in stato stazionario) mostrato in Eq. 1.11 [4]:

$$G_e = \frac{n}{\tau} = \frac{\eta\Phi}{WLD} \quad (1.11)$$

Dove: $A = WL$ corrisponde all'area attiva del dispositivo, D è lo spessore (considerato più grande della penetrazione della luce (l/α)), τ è il tempo di vita dei portatori e n è l'eccesso di densità dei portatori [4]. Dato che questa concentrazione è maggiore rispetto al livello di drogaggio del fotoconduttore, la concentrazione dello stato stazionario diventa [4]:

$$n = G_e\tau \quad (1.12)$$

Per un fotoconduttore intrinseco, la fotocorrente che scorre tra gli elettrodi è [4]:

$$I_p = \sigma \mathcal{E} W D = (\mu_n + \mu_p) n q \mathcal{E} W D \quad (1.13)$$

Dove \mathcal{E} è il campo elettrico applicato dentro il fotoconduttore e $n = p$. Sostituendo n dell'Eq. 1.11 nell'Eq. 1.13, si ottiene [4]:

$$I_p = q \left(\eta \frac{P_{opt}}{h\nu} \right) \frac{(\mu_n + \mu_p) \tau \mathcal{E}}{L} \quad (1.14)$$

Definendo la corrente primaria come [4]:

$$I_{ph} = q \left(\eta \frac{P_{opt}}{h\nu} \right) \quad (1.15)$$

Il guadagno di fotocorrente G_a dall'Eq. 1.14 può essere definito come [4]:

$$G_a = \frac{I_p}{I_{ph}} = \frac{(\mu_n + \mu_p) \tau \mathcal{E}}{L} = \tau \left(\frac{1}{t_{rn}} + \frac{1}{t_{rp}} \right) \quad (1.16)$$

Dove t_{rn} ($= L/\mu_n \mathcal{E}$) e t_{rp} ($= L/\mu_p \mathcal{E}$) sono i tempi di transito attraverso gli elettrodi degli elettroni e delle lacune. Il guadagno dipende dai rapporti tra il tempo di vita dei portatori e il tempo di transito ed è un parametro critico dei fotoconduttori [4]. Tuttavia, il tempo di risposta di un fotoconduttore è anche esso determinato dal tempo di vita dei portatori. Quindi esiste un compromesso tra il guadagno e la velocità di risposta. Generalmente un fotoconduttore ha una risposta molto più lenta rispetto ad un fotodiode [4].

1.2.1.b Caratteristiche

Esistono vari tipi di materiali che mostrano proprietà diverse di assorbimento e emissione a seconda del tipo di lunghezza d'onda incidente. Essi possono essere selezionati in base al tipo di applicazione richiesta (UV, visibile, vicino e lontano infrarosso). Un'analisi comparativa del lavoro correlato è riportata nella Tab. 1.03 [6].

Tab 1.03: Tipiche caratteristiche dei fotorivelatori [6].

Fotorivelatore	Giunzione	Wavelength [nm]	Responsivity [A/W]	Corrente di Buio [nA]	Tempo di Salita [ns]
Silicio	p-n	550 ÷ 850	0.41 ÷ 07	1 ÷ 5	5 ÷ 10
Silicio	p-i-n	850 ÷ 950	0.6 ÷ 0.8	10	0.07
InGaAs	p-i-n	1310 ÷ 1550	0.85	0.5 ÷ 1.0	0.005 ÷ 5
InGaAs	APD	1310 ÷ 1550	0.80	30	0.1
Germanio	-	1000 ÷ 1500	0.70	1000	1 ÷ 2

Trai vari dispositivi mostrati in Tab. 1.03, troviamo i fotorivelatori a giunzione p-i-n, chiamati così perché nel fotodiodo PIN esiste un materiale intrinseco tra il tipo p e il tipo n. Essi sono particolarmente vantaggiosi perché portano a uno strato di svuotamento più ampio in entrambe le due giunzioni che porta ad una maggiore area di assorbimento dei fotoni.

Nel fotodiodo APD (fotodiodo ad effetto valanga) invece, viene creato un portatore di carica che collide e porta a più generazione di portatori [7].

Trai vari dispositivi mostrati in Tab. 1.03, troviamo i fotorivelatori a giunzione p-i-n, chiamati così perché nel fotodiodo PIN esiste un materiale intrinseco tra il tipo p e il tipo n. Essi sono particolarmente vantaggiosi perché portano a uno strato di svuotamento più ampio in entrambe le due giunzioni che porta ad una maggiore area di assorbimento dei fotoni. Nel fotodiodo APD (fotodiodo ad effetto valanga) invece, viene creato un portatore di carica che collide e porta a più generazione di portatori [7]. Questo processo di moltiplicazione porta a rumore casuale che non è desiderabile. I diodi APD sono costosi e hanno bisogno di un'elevata tensione di polarizzazione inversa (per esempio 38 ÷ 40V) [7].

Diversi materiali sono utilizzati per i fotorivelatori a giunzione p-i-n che hanno diversi coefficienti di assorbimento come il silicio, che mostra un buon coefficiente di assorbimento per lunghezze d'onda più corte ma con assorbimento molto basso vicino a 1,55 μm (Infrarosso) dove sono le principali applicazioni optoelettroniche [7]. InGaAs, d'altra parte, ha un coefficiente di assorbimento migliore in questa regione. Un altro materiale utilizzato nella regione dell'infrarosso è il HgCdTe (1000 ÷ 4000nm) ed è spesso utilizzato per i

fotorivelatori perché può funzionare nella regione MIR, LWIR e nella regione SIR dove i fotorivelatori in silicio non possono funzionare (vedi Fig. 1.08 per gli spettri di assorbimento dei vari materiali usati nei fotorivelatori) [7].

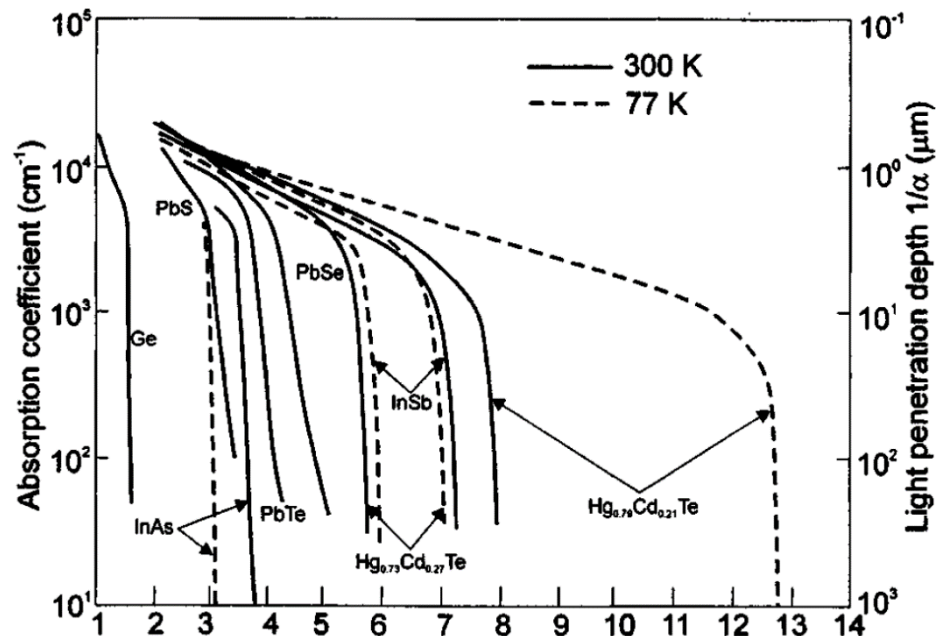


Fig. 1.08: Coefficienti di assorbimento di vari fotorivelatori con diversi materiali, nel range spettrale compreso tra 1 ÷ 14 μm [18].

L'integrazione monolitica di rivelatori con circuiti integrati in silicio presenta numerosi vantaggi in termini di prestazioni, affidabilità, compattezza e costi. Tale approccio è stato intrapreso con ottimi risultati sviluppando la tecnologia compatibile CMOS per la realizzazione di fotodiodi in Ge su Si [19,20]. Tuttavia, i costi di fabbricazione e l'impatto sul processo standard di fabbricazione CMOS pongono ancora problemi rilevanti. Inoltre, l'intervallo di sensibilità del Ge ridotto a circa 1600nm rende tale approccio non adatto a numerose applicazioni che richiedono lunghezze d'onda più elevate.

1.2.2 Chemo-Resistori

La concentrazione di determinati gas rappresenta uno dei più importanti parametri da misurare in molte attività industriali e domestiche. Infatti, essi possono essere dannosi per la salute umana se presenti oltre una certa concentrazione [10]. I gas

di maggiore interesse includono: CO, NO, NO₂, NH₄, SO₂, CO₂, CH₄ e altri idrocarburi [10]. La diversità dei metodi di rilevamento dei gas è dovuta a diversi effetti fisici e chimici che possono essere misurati e comparati alle caratteristiche dei gas in esame, tramite apposite leggi fisiche. Sebbene siano disponibili varie tecniche di rilevamento di gas, i sensori chemo-resistivi basati su ossido di metallo dimostrano di avere una buona selettività (grazie alla possibilità di impiegare un ampio spettro di materiali) e sensibilità per diverse specie di gas, rendendoli una scelta migliore rispetto ad altre opzioni [11].

1.2.1.b Metriche di Prestazione

I chemo-resistori sono basati su semiconduttori o polimeri conduttivi, in grado di variare la loro conduttanza attraverso un'interazione chimica con il gas presente nell'atmosfera [12].

$$\sigma = q(\mu_n \cdot n_o + \mu_p \cdot p_o) \quad (1.17)$$

In Eq. 1.17 possiamo vedere la formula della conduttanza di un semiconduttore. Dove, q è la carica dell'elettrone, μ_n è la mobilità degli elettroni, μ_p è la mobilità delle lacune, n_o è la concentrazione degli elettroni e p_o la concentrazione delle lacune. In particolare, la resistenza elettrica del materiale sensibile varia attraverso l'interazione del gas su di esso (vedi Eq. 1.18).

$$\sigma - \sigma_{gas} = a \cdot p^b \quad (1.18)$$

Eq. 1.18 [10] mostra il modello matematico della risposta del sensore, dove: σ è la conducibilità, σ_o è la conducibilità senza gas, p è la concentrazione del gas e a e b sono costanti. Il coefficiente b può essere ricavato tramite il metodo dei minimi quadrati [15].

Essendo una variazione di resistenza, come lettura del sensore, viene eseguita una misura di tensione all'uscita di un partitore resistivo [13]. Un esempio è il principio di funzionamento di un sensore di gas chemo-resistivo a

semiconduttore di tipo ZnO per il monossido di carbonio [14]. Il dispositivo viene inizialmente esposto all'aria, gli elettroni vengono catturati dall'ossigeno presente in aria, formando ioni d'ossigeno che aumentano la resistenza dell'ossido (Eq. 1.19).



Mentre, dall'Eq. 1.20 possiamo vedere che: quando il sensore viene esposto ad un gas riducente (in esempio il monossido di carbonio CO), gli elettroni sono liberati dagli ioni O^- verso la banda di conduzione del dispositivo. In questo processo viene formato il biossido di carbonio (CO_2) e un incremento della concentrazione di elettroni che aumentano la conducibilità del sensore [14]. La Fig. 1.09 mostra le reazioni chimiche spiegate precedentemente che avvengono sul dispositivo.

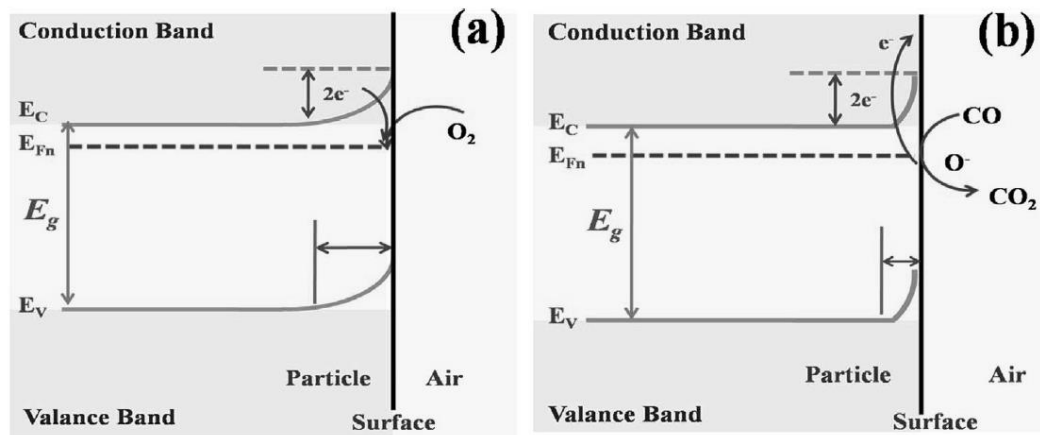


Fig. 1.09: Meccanismo di rilevazione del sensore di gas basato sul semiconduttore ZnO, per la rilevazione del CO: (a) esposizione in aria e (b) esposizione nel gas [14].

Altre figure di merito dei sensori di gas sono: la curva di risposta al gas in esame (Fig. 1.10a), il tempo di recupero dei dispositivi (Fig. 1.10b), la curva di risposta del sensore a diverse concentrazioni di gas (Fig. 1.10c) e la sensibilità del sensore a vari tipi di gas (Fig. 1.10d) [35]. Queste figure di merito vengono ottenute in modo empirico durante i test.

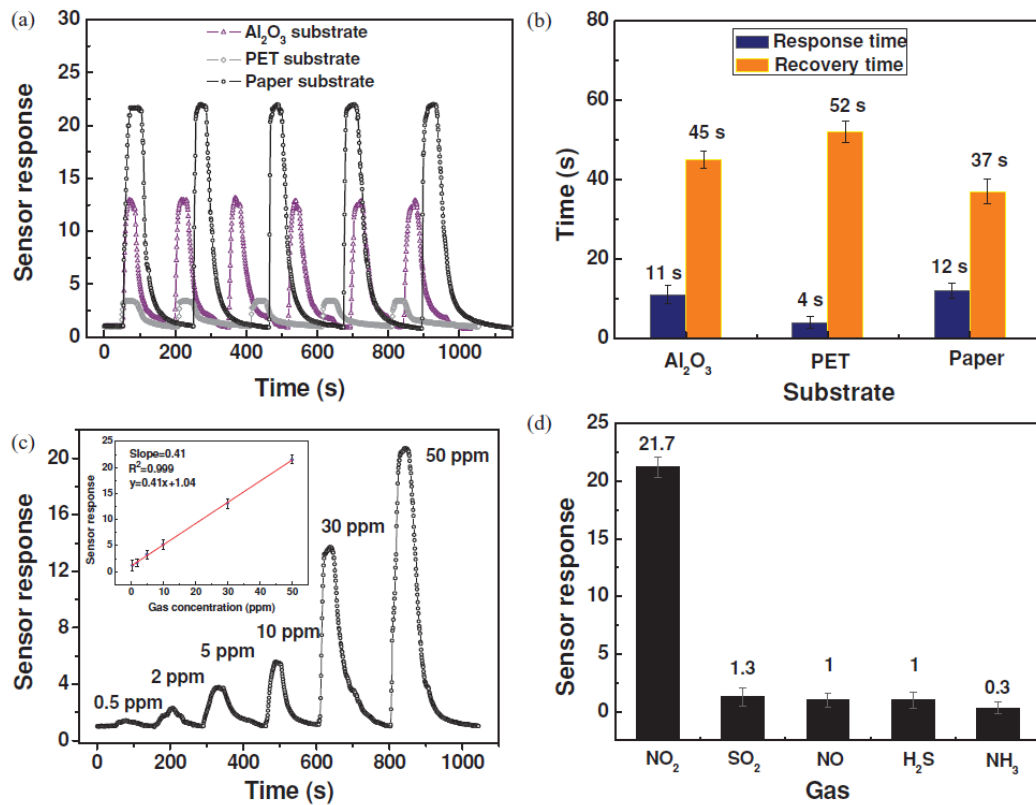


Fig. 1.10: Risposta (a) e recupero (b) di un sensore di gas basato su CQD in PbS su diversi substrati (Al₂O₃, PET a carta) a 50 ppm di NO₂ a temperatura ambiente. (c) Risposta del sensore a diverse concentrazioni del gas in esame, dentro l'immagine è mostrata la risposta lineare del dispositivo. (d) Risposta del sensore a diversi tipi di gas [35].

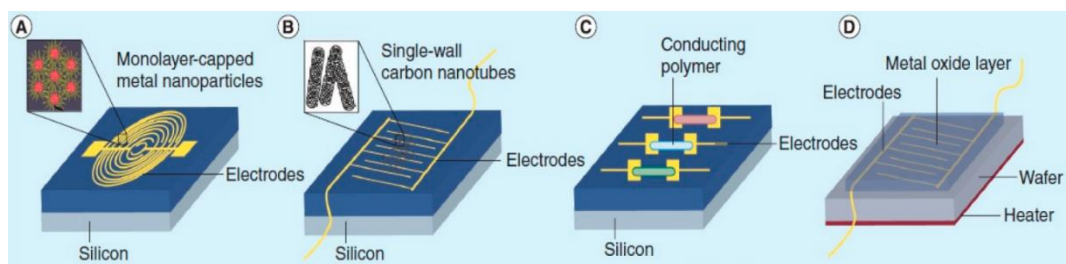


Fig. 1.11: Chemo-resistori basati su diversi tipi di nanomateriali. (A) Monstrato di nanoparticelle ricoperte di metallo. (B) Nanotubi di carbonio a parete singola. (C) Polimeri conduttori. (D) Film di ossido di metallo [16].

I sensori a semiconduttore sono costituiti da nanoparticelle di semiconduttori che legano atomi di ossigeno dell'atmosfera alla loro superficie in modo reversibile tramite: processo di ossidazione/riduzione, assimilazione dei gas e reazione

chimica superficiale tra le diverse specie chimiche assorbite [13]. La sensibilità dipende dallo spessore del film e dalla temperatura di funzionamento (film sottili tendono ad essere più sensibili). Un elemento riscaldante è utilizzato per cambiare la selettività del sensore per rilevare diversi gas o composti cambiando la temperatura di lavoro del sensore (vedi Fig. 1.11D) [13].

I sensori chemo-resistivi a polimero conduttivo consistono in un layer di polimero conduttivo, connesso ad uno o a diverse paia di elettrodi come mostrato in Fig. 1.11C. Una corrente o un potenziale costante può essere applicato sul sensore e il segnale d'uscita è rappresentato rispettivamente dal loro cambiamento [13]. Inoltre, una corrente alternata (AC) può essere utilizzata. In questo caso, la capacità e l'induttanza dovrebbero essere prese in considerazione dato che sono entrambe affette dall'interazione del gas sul polimero [13].

1.2.2.b Caratteristiche

Come scritto precedentemente, i sensori di gas chemo-resistivi sono essenzialmente di due tipi [17]:

- **Polimeri organici conduttivi:**

I sensori di gas che utilizzano polimeri organici conduttivi [ad esempio: polianilina (PANI), poli (3,4-etilene-dioxythiophene) (PEDOT), polipirrolo (PPy), polifiofeni (PT), ecc.] mostrano prestazioni di rilevazione del gas in continuo miglioramento, anche se spesso sono instabili e mostrano una sensibilità relativamente scarsa a causa dell'enorme affinità dei polimeri conduttivi verso composti organici volatili (VOCs) e all'umidità presente nell'ambiente [17].

- **Ossidi metallici inorganici:**

I sensori di gas a semiconduttore che utilizzano ossidi metallici inorganici, quali ossido di tungsteno, ossido di zinco, ossido di stagno, ossido di titanio, ossido di ferro, ossido di silicio, ecc., mostrano qualità di rivelazione migliori rispetto ai polimeri, a causa del cambiamento della

stechiometria dell'ossigeno e della carica superficiale elettricamente attiva [17]. Tuttavia, questi sensori funzionano a temperature elevate ($300 \div 400^\circ\text{C}$), accentuando il drift e l'ossidazione degli analiti [17]. Pur possedendo un'alta sensibilità, l'utilizzo di tali sensori per determinate applicazioni è molto limitato [17].

I sensori chemio-resistivi commerciali a semiconduttore sono ampiamente utilizzati per rilevare gas esplosivi, tossici e volatili anche a basse concentrazioni (dell'ordine di centinaia di ppb) [21, 22]. Sfortunatamente, l'alta selettività, la risposta rapida e il recupero completo di questi sensori richiedono generalmente una temperatura di funzionamento elevata ($200 \div 600^\circ\text{C}$) [23]. Questo vincolo provoca un elevato consumo energetico e riduce la possibilità di estendere questi materiali di rilevamento su substrati polimerici a basso costo, limitando così la loro applicazione in quegli scenari come il monitoraggio della qualità dell'aria dove devono essere implementati dispositivi a basso costo o anche monouso, per operare in una rete di grandi dimensioni dimostrando alta precisione e buona selettività.

D'altra parte, i sensori basati su polimeri che fanno uso di nanofibre possono raggiungere una buona sensibilità a temperatura ambiente ma sono limitati da una scarsa selettività. Solo complicati algoritmi di riconoscimento di pattern possono consentire un'adeguata analisi dei dati per questi dispositivi [24, 25]. Per tali motivi, il sensore di gas dovrebbe essere veloce, completamente recuperabile, selettivo e altamente sensibile anche a temperature più basse [26].

1.3 Quantum Dot Colloidali

I semiconduttori, che sono fondamentali per la realizzazione dei fotorivelatori e dei sensori di gas, hanno particolari esigenze in termini di purezza chimica e perfezione strutturale [27].

L'alternativa alla tecnologia del silicio prevede la combinazione delle proprietà elettroniche e ottiche dei semiconduttori inorganici (mobilità dei portatori, doping preciso di tipo n e p e la capacità di ingegnerizzare il gap

energetico di banda) con i vantaggi della loro produzione: basso costo, ampia area e uso di tecniche basate su soluzione [27]. Secondo questo approccio, i quantum dot colloidal (CQD), che sono nanoparticelle di semiconduttore sospese in soluzione tramite leganti/tensioattivi per prevenire l'agglomerazione, offrono una potente piattaforma per l'ingegnerizzazione di questi dispositivi (vedi Fig. 1.12) [27].

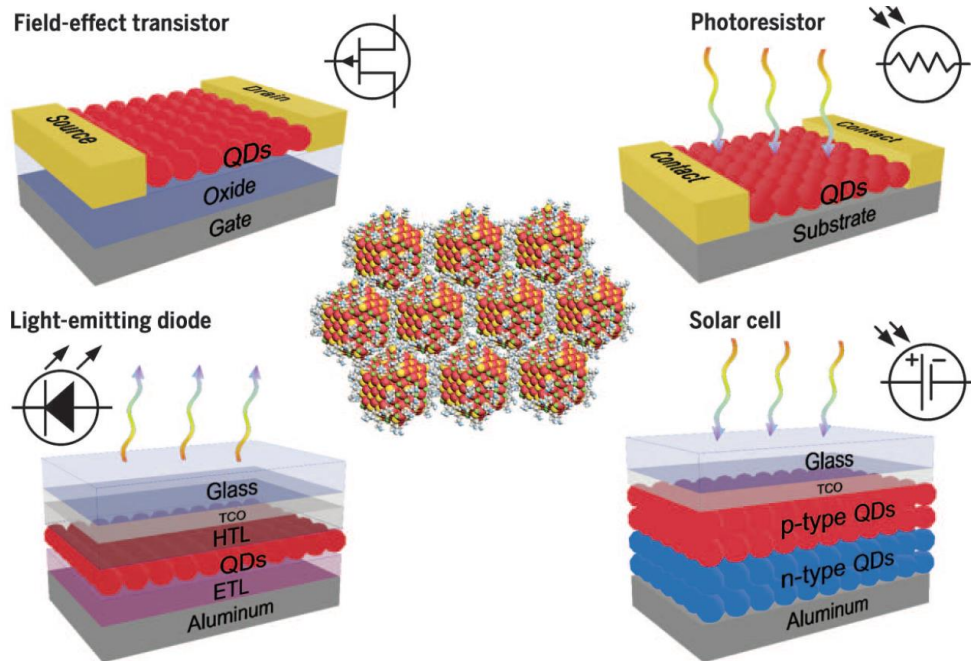


Fig. 1.12: Architettura di dispositivi basati su quantum dot colloidal. I CQD (figura centrale) possono essere ingegnerizzati nella dimensione, forma e superficie chimica e depositati in soluzione per essere integrati come film sottili in diversi dispositivi [27].

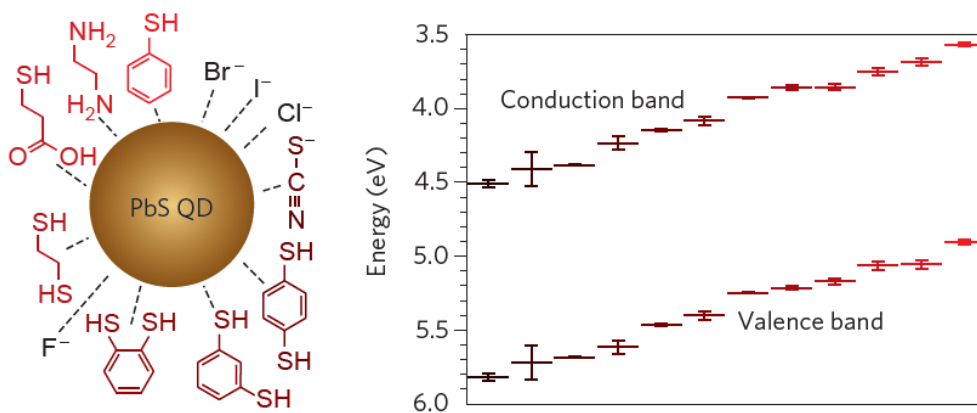


Fig. 1.13: Lo schema mostra come diversi tipi di leganti influenzino il livello energetico della banda di valenza e di conduzione di un NC in PbS [30].

I CQD possono essere modificati in dimensione, forma e composizione chimica e la loro superficie può essere funzionalizzata tramite diversi tipi di leganti chimici. In particolare, attuando questi cambiamenti l'energia assoluta della banda di conduzione e di valenza può essere regolata, mantenendo la gap costante (la Fig. 1.13 mostra un esempio di come diversi leganti modifichino i livelli energetici della nanoparticella). In questo modo si può ottimizzare l'allineamento dei livelli energetici con quelli dei materiali utilizzati per la raccolta delle cariche [30].

1.3.1 Confronto con Fotorivelatori Commerciali

Come descritto precedentemente, i CQD sono nanoparticelle di semiconduttore del II-VI, III-V e IV-VI gruppo sospese in soluzione che possono essere sintetizzate e depositate facilmente per mezzo di tecniche semplici e a basso costo [27].

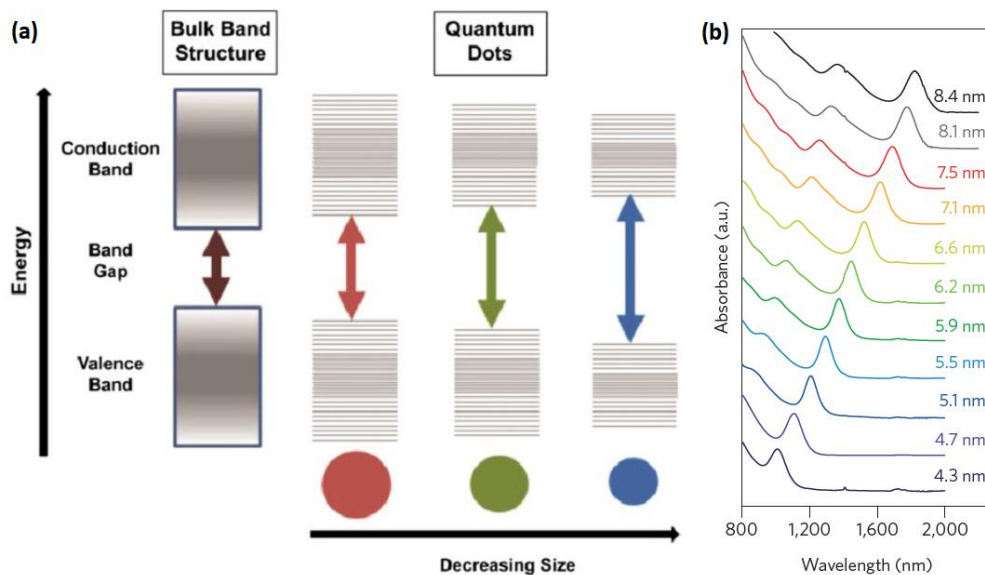


Fig. 1.14: (a) Evoluzione della struttura elettronica dei semiconduttori inorganici, dai bulk ai QD con diverse dimensioni. (b) Esempio di assorbimento ottico spettrale per nanocristalli in solfuro di piombo (PbS) con diverse dimensioni [29, 30].

A causa del rilevante confinamento, i CQD mostrano interazioni radiazione/materia particolarmente intense, producendo proprietà ottiche uniche come assorbimento ed emissione particolarmente elevati e caratteristiche spettrali

dipendenti dalle dimensioni [28]. In particolare, invece di una banda di valenza e di conduzione continua, i QD sviluppano stati discreti dove l'energia e la simmetria dipendono dalle dimensioni dei QD [27]. La Fig. 1.14a mostra l'effetto delle dimensioni dei QD sulla banda proibita e sul colore delle emissioni, il gap energetico tra gli stati decresce con l'aumento delle dimensioni dei cristalli [29].

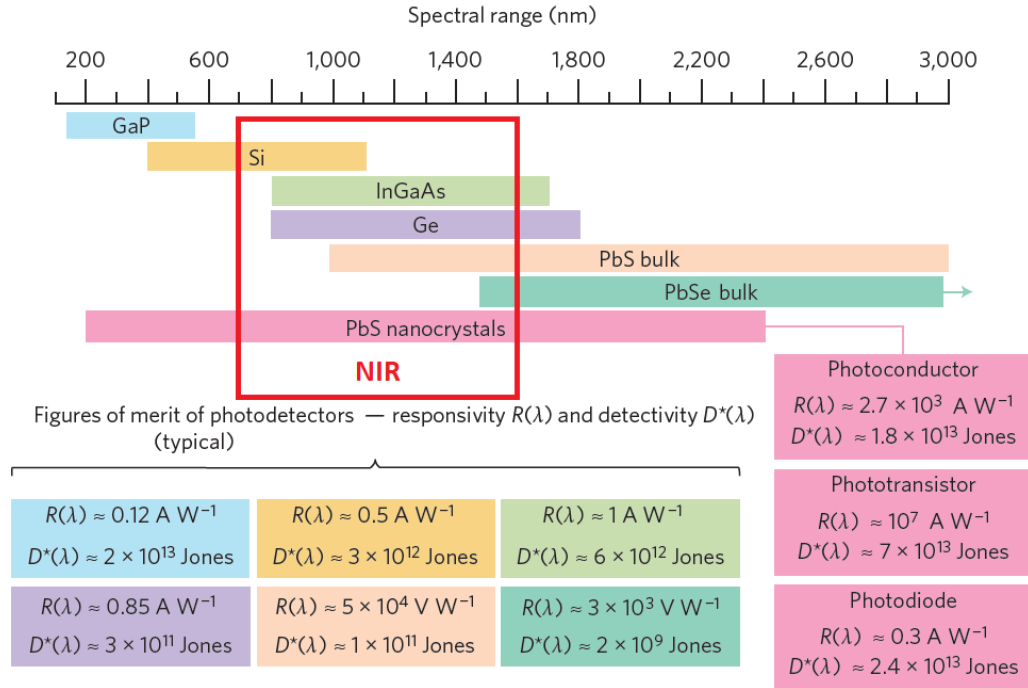


Fig. 1.15: Comparazione di: range spettrale, responsivity e detectivity, di fotorivelatori convenzionali (GaP, Si, InGaAs, Ge fotodiodi e PbS bulk e PbSe fotoconduttori) con fotorivelatori basati su nanocristalli di PbS [30]. In dettaglio è evidenziato il range di lunghezze d'onda che comprendono la regione spettrale del vicino infrarosso (NIR) [30].

Dall'Eq. 1.21 possiamo determinare il diametro (d in nm) direttamente dalla posizione spettrale del primo picco di assorbimento dell'eccitone (che corrisponde al bandgap E_g in eV) e viceversa [30].

$$E_g = 0.41 + \frac{1}{0.0392d^2 + 0.114d} \quad (1.21)$$

I quantum dot colloidal di solfuro di piombo (PbS) rappresentano il materiale più avanzato per applicazioni nel vicino infrarosso sia in termini di distribuzione di

caratteristiche e riproducibilità che in termini di prestazioni dei dispositivi (vedi Figura 1.15) [30]. Un esempio di tipici spettri di assorbimento di CQD di PbS per diverse dimensioni dei nanocristalli è mostrato in Fig. 1.14b.

Tab. 1.04: Progressi dei fotorivelatori basati su NC in PbS [30].

Photoactive material	Device configuration	Ligand treatment	Active area (mm ²)	Spectral range (nm)	Responsivity (A W ⁻¹) or EQE (%)	Detectivity (Jones)	Dynamic range (dB)	Bandwidth
PbS NC	Photoconductor	Butylamine	0.015	800–1,500	2,700 A W ⁻¹	1.8 × 10 ¹³	-	18 Hz
PbS NC	Photoconductor	Butylamine	0.015	400–900	113 A W ⁻¹	5 × 10 ¹²	150	8 Hz
PbS NC	Photoconductor	As ₂ S ₃	0.08	900–1,550	200 A W ⁻¹	1.2 × 10 ¹³	-	-
PbS NC	Photoconductor	OH ⁻ /S ²⁻	-	2,100–2,400	50 A W ⁻¹	3.4 × 10 ⁸	-	40 Hz
PbS NC:Ag NC	Photoconductor	MPA	1.5	350–800	4 × 10 ⁻³ A W ⁻¹	7.1 × 10 ¹⁰	-	9.4 Hz
PbS NC:Ag NP	Photoconductor	Ethanedithiol	0.015	400–1,700	5 A W ⁻¹	2.5 × 10 ¹¹	-	200 Hz
PbS NC:PCBM	Photoconductor	Oleic	-	700–1,400	0.32 A W ⁻¹	2.5 × 10 ¹⁰	40	-
PbS NC:PCBM	Photoconductor	Ethanedithiol	0.59	800–1,400	57%	4.4 × 10 ⁷	-	330 kHz
PbS NC:C ₆₀ crystals	Photoconductor	Carboxylate	25	400–1,350	7 × 10 ⁻⁴ A W ⁻¹	3.2 × 10 ¹⁰	-	-
PbS NC:MWCNTs	Photoconductor	MPA	-	Vis/NIR	0.583 A W ⁻¹	3.2 × 10 ¹²	-	-
PbS NC:CdS NC	Photoconductor	Ethanedithiol	-	Vis	0.022 A W ⁻¹	2.1 × 10 ¹⁰	-	-
PbS NC:C ₆₀ NR	Photoconductor	Oleic	25	350–1,100	0.125 A W ⁻¹	2.3 × 10 ⁹	100	-
PbS NC:Au NC	Photoconductor	CTAB	-	350–1,000	0.0016 A W ⁻¹	1.1 × 10 ¹⁰	-	61.2 Hz
PbS NC:MoO ₃	Phototransistor	TABl	0.0075	400–1,100	4 A W ⁻¹	2 × 10 ¹⁰	-	-
PbS NC:graphene	Phototransistor	-	9 × 10 ⁻⁶	400–750	3 × 10 ³ A W ⁻¹	-	-	-
PbS NC:graphene	Phototransistor	Pyridine	0.2	NIR	10 ⁷ A W ⁻¹	-	-	-
PbS NC:graphene	Phototransistor	Ethanedithiol	-	600–1,600	10 ⁷ A W ⁻¹	7 × 10 ¹³	-	10 Hz
PbS NC:graphene	Phototransistor	TGL/DTG	6 × 10 ⁻⁵	700–1,250	10 ⁹ A W ⁻¹	-	-	-
PbS NC:MoS ₂	Phototransistor	Ethanedithiol	1.5 × 10 ⁻⁵	550–1,150	6 × 10 ⁵ A W ⁻¹	5 × 10 ¹¹	-	-
PbS NC:P3HT:PCBM	Phototransistor	Oleic	5	Vis/NIR	6 × 10 ⁻⁷ A W ⁻¹	1.93 × 10 ⁸	-	-
PbS NC	Photodiode	Benzenedithiol	-	400–1,800	17%	1 × 10 ¹²	-	3 MHz
PbS NC:P3HT NW	Photodiode	Oleic	1.2 × 10 ⁻⁵	365–940	100 A W ⁻¹	2.1 × 10 ¹²	-	-
PbS NC:P3HT:PCBM	Photodiode	Oleic	4	1,000–1,850	0.5 A W ⁻¹	2.3 × 10 ⁹	40	2.5 kHz
PbS:P3HT:PCBM:ZnO	Photodiode	Butylamine	6.25	300–1,100	1.24 A W ⁻¹	2.2 × 10 ¹¹	70	-
PbS NC:ZnO/TiO ₂	Photodiode	Ethanedithiol	9	300–1,100	80%	1.45 × 10 ¹²	60	-
PbS NC:TiO ₂	Photodiode	MPA	-	400–1,100	0.3 A W ⁻¹	2.4 × 10 ¹³	-	1.2 MHz
PbS NC:C ₆₀	Photodiode	-	-	400–2,000	0.37 A W ⁻¹	1 × 10 ¹²	60	-
ZnO:PbS NC:TAPC	Photodiode	Benzenedithiol	4	700–1,600	18,700%	7 × 10 ¹³	-	-
NiO:PbS NC:ZnO	Photodiode	Benzenedithiol	4.5	400–1,300	0.2 A W ⁻¹	1.1 × 10 ¹²	67	36 kHz

Per tali ragioni i CQD sono di grandissimo interesse per la realizzazione di numerosi dispositivi optoelettronici come LED [31], laser [32], celle solari [33] e fotorivelatori [34].

Negli ultimi dieci anni sono stati proposti e dimostrati numerosi fotorivelatori in CQD di PbS utilizzando fotodiodi, fotoconduttori e fototransistor (vedi Tab. 1.04). Una recente e completa rassegna riporta lo sviluppo e lo stato dell'arte di tali dispositivi [30]. Per quanto riguarda la realizzazione di nuovi fotorivelatori, questa ricerca si focalizzerà sulla realizzazione di fotoconduttori nel NIR (Near Infrared, compreso tra i 700 e i 1600nm, come mostrato in Fig. 1.15) basati su CQD in PbS.

1.3.2 Confronto con Sensori di Gas Commerciali

Oltre allo sviluppo di fotorivelatori, i CQD hanno recentemente suscitato un grande interesse nella produzione di sensori di gas grazie al loro rapporto superficie/volume estremamente elevato e alla sensibilità dipendente dalle dimensioni delle particelle [35]. Inoltre, la possibilità di integrarli con la maggior parte dei substrati esistenti (Fig. 1.16), offre un nuovo grado di libertà nella realizzazione e fabbricazione di sensori di gas veloci, sensibili e flessibili [35].

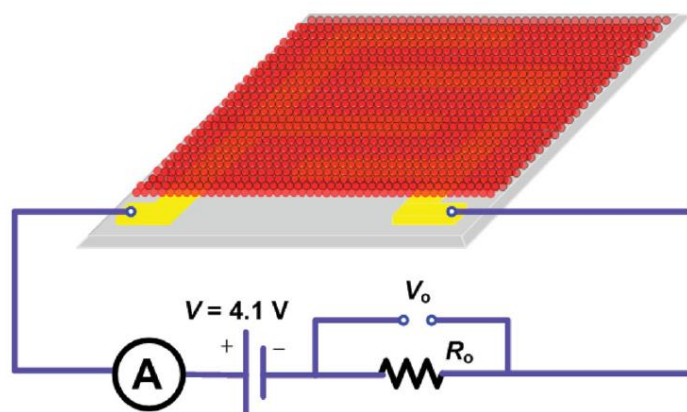


Fig. 1.16: Schematico di un sensore di gas costituito da un interdigitato di materiale conduttivo con sopra depositati i CQD, usati come parte attiva del sensore [35].

Esistono molti gradi di libertà nella realizzazione dei CQD che includono: il drogaggio di impurità e lo scambio di leganti. Queste modifiche possono portare a proprietà fisiche e chimiche versatili, con ampliamento dello spessore e porosità del layer sensibile, facilitando un'ottima risposta alla presenza di gas specifici sulla superficie sensibile [35]. Un esempio è mostrato in Fig. 1.17 dove si può vedere un'immagine SEM dall'alto della superficie morfologica dei film di CQD in PbSe prima e dopo il trattamento di scambio di leganti allo stato solido [36]. Si può notare come il film in PbSe non trattato mostra grani sferici ben distribuiti su tutta la superficie [36]. Dopo il trattamento con $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, questi grani si sono separati producendo piccole crepe, risultando in una morfologia porosa. Questo è dovuto al restringimento del volume indotto dalla rimozione dei leganti chimici OA e OLA [36]. Questa morfologia risulta vantaggiosa per le applicazioni di rilevamento di gas, poiché la struttura porosa è utile per l'assorbimento e la diffusione dei gas [36].

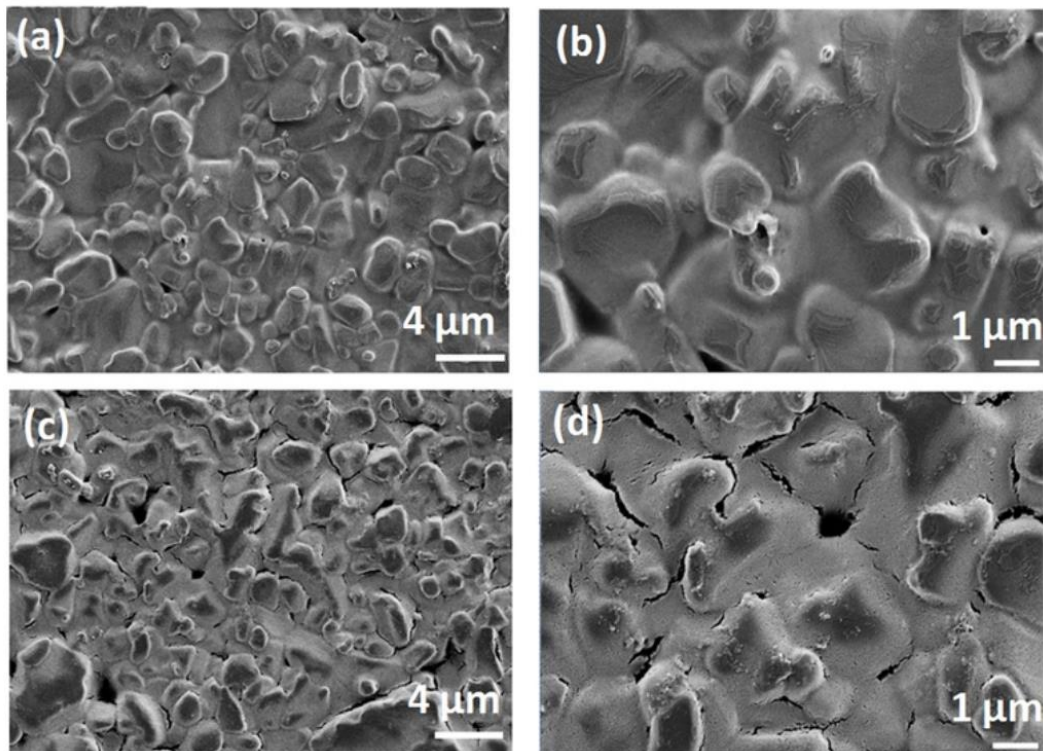


Fig. 1. 17: Morfologie del film di CQD in PbSe non trattati (a, b) e trattati (c, d) con $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [36].

Nella Tab. 1.05 viene riportato una comparazione tra il sensore di gas in CQD di PbSe e gli altri sensori di gas NO₂ basati su solfati di metallo e semiconduttori di selenide riportati in letteratura [36].

Tab. 1.05: Comparazione tra sensore in CQD in PbSe e sensori di gas NO₂ basati su solfati di metallo e semiconduttori di selenide riportati in letteratura [36].

Materiali	T (°C)	NO₂ (ppm)	Risposta	t_{risposta}/t_{recupero} (s)	Ref.
PbSe CQD	25	50	22.3	1 ÷ 5	[36]
PbS film	38	100	~1.74	10	[37]
CdS film	38	100	~1.61	0.5 ÷ 1.0	[38]
SnS crystals	25	1	~1.6	30	[39]
SnS₂ flakes	120	10	~36	1000	[40]
ZnSe nanowire	25	5	3.34		[41]
ZnS nanowire	300	5	~2.63		[42]

Dalla Tab. 1.05 si può affermare che i sensori in CQD di PbSe mostrano un'alta risposta e tempi di recupero/risposta veloci rispetto agli altri sensori di gas NO₂, dovuto probabilmente alla loro struttura morfologica [36].

1.4 Progetto della Piattaforma Multisensore

La lettura di questi sensori è stata eseguita tramite l'utilizzo di una piattaforma multisensore miniaturizzata. Essa è adibita all'acquisizione di dati dai fotorivelatori e dai sensori di gas basati su CQD. Inoltre, il dispositivo è alimentato tramite batteria ricaricabile e può salvare dati direttamente su una MicroSD integrata nella scheda elettronica senza la necessità di avere un collegamento costante con un elaboratore. In questo modo, il dispositivo può essere posizionato in un qualsiasi punto di un'area da analizzare (anche pericolosa o tossica per l'uomo) e lasciato ad acquisire dati per un periodo pari alla durata di vita della batteria.

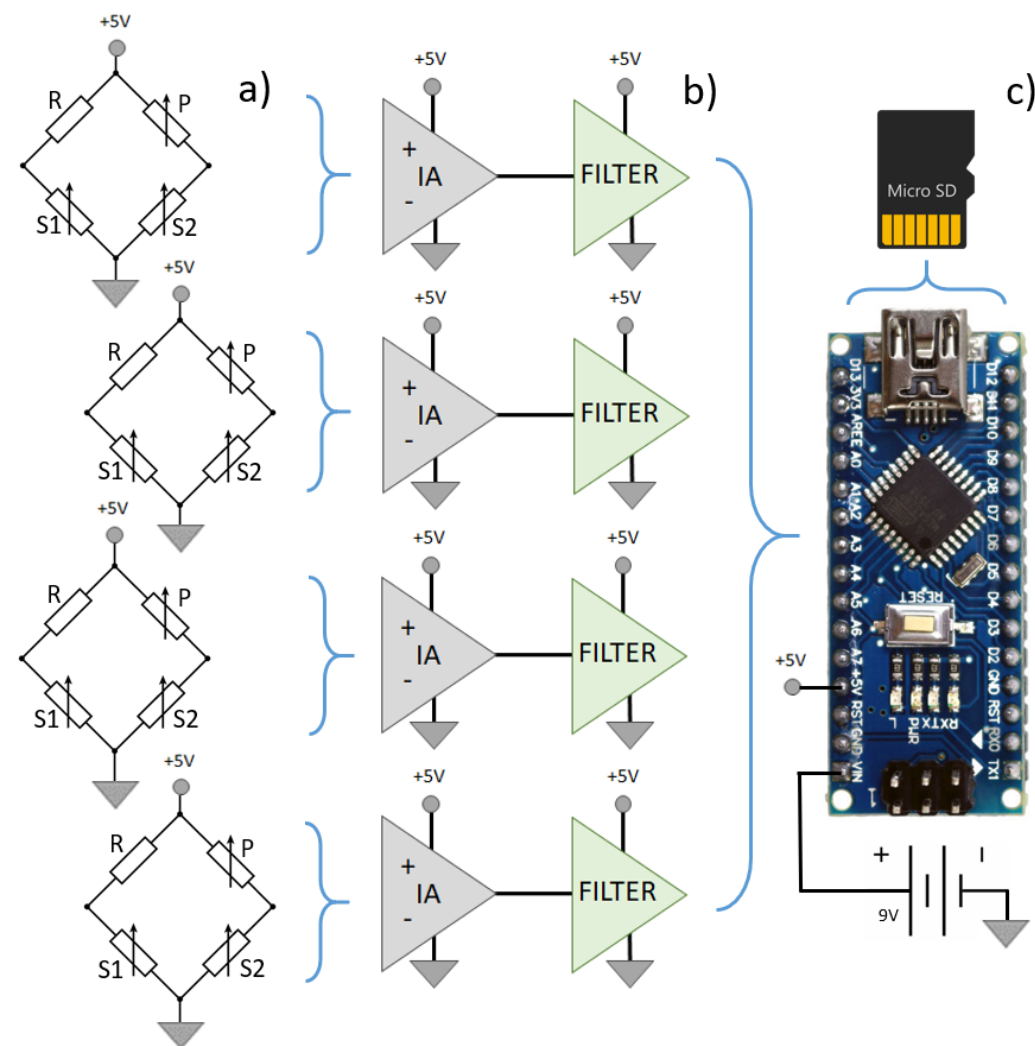


Fig. 1.18: Schema piattaforma multisensore. a) Sensori in CQD collegati in configurazione ponte di Wheatstone. b) Amplificatore da strumentazione per l'eliminazione del drift e stadio con filtro passa basso. c) Ingresso agli ADC del microcontrollore Arduino NANO, elaborazione e storage dei dati su MicroSD.

Il progetto di prototipazione della piattaforma multisensore (Fig. 1.18) è costituito da tre parti principali:

- a. Circuiti stampati intercambiabili contenenti gli interdigitati su cui verrà posta la soluzione di CQD, in configurazione ponte di Wheatstone (Fig. 1.18a).

- b. Interfaccia elettronica di lettura e caratterizzazione del segnale proveniente dai sensori (amplificazione del segnale, attenuazione del rumore, compensazione del drift e conversione analogico/digitale) (Fig. 1.18b).
- c. Microcontrollore Arduino NANO per la conversione, elaborazione e immagazzinamento dei dati su MicroSD. L'alimentazione è fornita da una batteria 9V.(Fig. 1.18c).

1.4.1 Interdigitati

Per la realizzazione dei PCB per i sensori (Fig.1.18a) sono state stampate due diverse schede elettroniche:

- a) Una scheda stampata con uno spazio per l'inserimento di interdigitati realizzati su chip SiO_2/Si , usata come riferimento per le misure (Fig. 1.19a).
- b) Una scheda con interdigitati in oro con passo $75\mu\text{m}$ e area 36mm^2 stampati su scheda elettronica per la deposizione diretta dei QD (Fig. 1.19b).

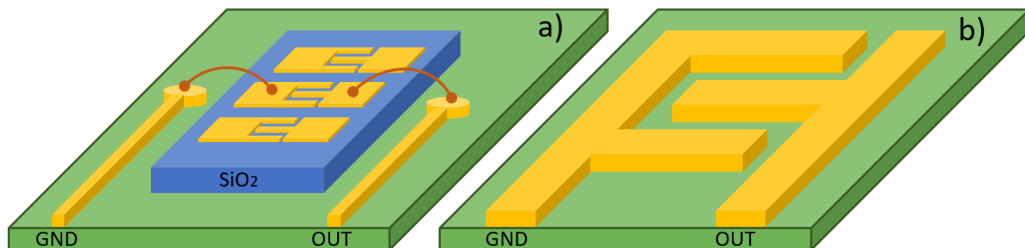


Fig. 1.19: (a) Schema del circuito stampato con uno slot dedicato all'inserimento degli interdigitati realizzati su SiO_2 . (b) Schema di un interdigitato stampato su PCB.

La lettura della tensione sul sensore avviene tramite ponte di Wheatstone, e l'uscita è stata isolata tramite l'utilizzo di un buffer.

Inoltre, le varie schede di interdigitati sono intercambiabili tra loro. Questa possibilità permette di analizzare velocemente e con un'unica interfaccia gli andamenti dei sensori a varie aree e a confrontarle con i sensori su SiO_2 .

1.4.2 Interfaccia di caratterizzazione del segnale

La Fig. 1.20 rappresenta il circuito per la lettura della variazione di tensione sul sensore misurata dal ponte di Wheatstone in ingresso. R1 è un resistore variabile utilizzato per equilibrare la tensione all'uscita del ponte. Il segnale dal sensore attivo viene confrontato con un sensore di riferimento tramite un amplificatore per strumentazione. Questo dispositivo esegue un'amplificazione differenziale, eliminando l'andamento di deriva del sensore. In seguito, viene filtrato ed amplificato da un filtro passa-basso ed un amplificatore non invertente, e inviato ad un convertitore analogico/digitale a 10 bit.

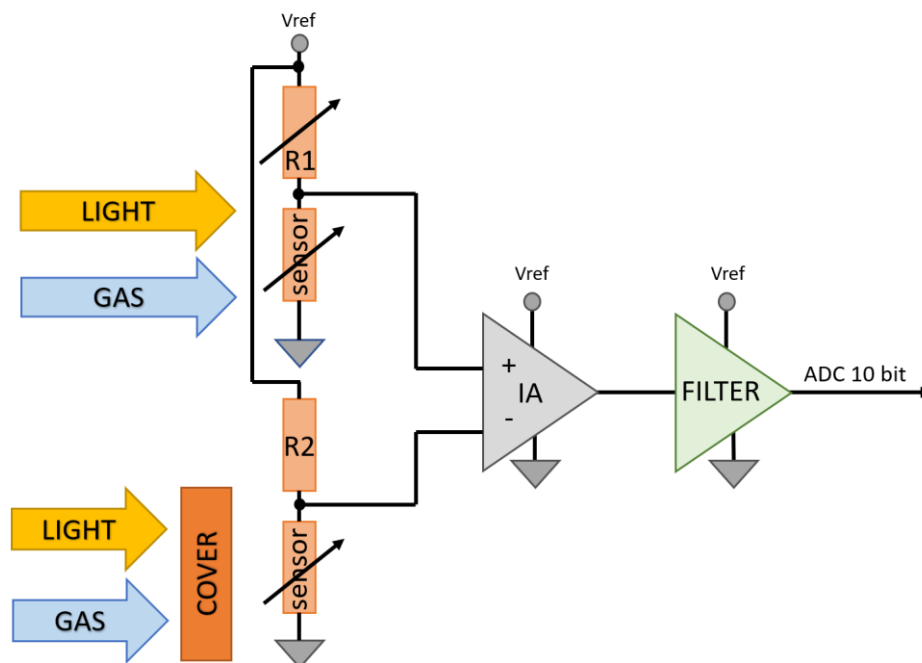


Fig. 1.20: Circuito di caratterizzazione del segnale dei sensori costituito da un amplificatore da strumentazione usato per amplificare ed eliminare il drift dai sensori. Un filtro RC con amplificazione del segnale. L'uscita è collegata ad un ADC da 10bit.

1.4.3 Alimentazione ed elaborazione dei dati

Infine, è stato realizzato il circuito per la ricarica di una batteria al litio da 3.7V. Lo schema elettrico prevede l'utilizzo di un integrato MAZX1555 atto ad eseguire

la ricarica della batteria tramite USB. Dato che l'Arduino NANO necessita di 5V per funzionare correttamente, è stato previsto l'utilizzo di una scheda per l'esecuzione di un boost di tensione da 3V a 5V.

Per l'immagazzinamento dei dati è stato utilizzato un modulo MicroSD collegato direttamente all'Arduino NANO presente sulla scheda.

1.5 Applicazioni della Piattaforma Multisensore

Le piattaforme multisensore portatili, basate su sensori chemo-resistivi e fotorilevatori basati su CQD, risultano particolarmente adatte a conformarsi alle nuove normative ambientali, e offrono un'alternativa alle tecniche convenzionali di analisi ambientale; che risultano essere più accurate ma anche più costose e lente [44]. Inoltre, essendo queste piattaforme costituite dalla presenza di diverse tipologie di sensori, la precisione dei dati raccolti dal monitoraggio di un determinato obiettivo risulterà migliore grazie alla tecnica del sensors fusion. Infatti, questa procedura permette la combinazione dei dati raccolti dai vari tipi di rilevatori applicati a diverse sorgenti, in modo tale da ottenere un'informazione più precisa.

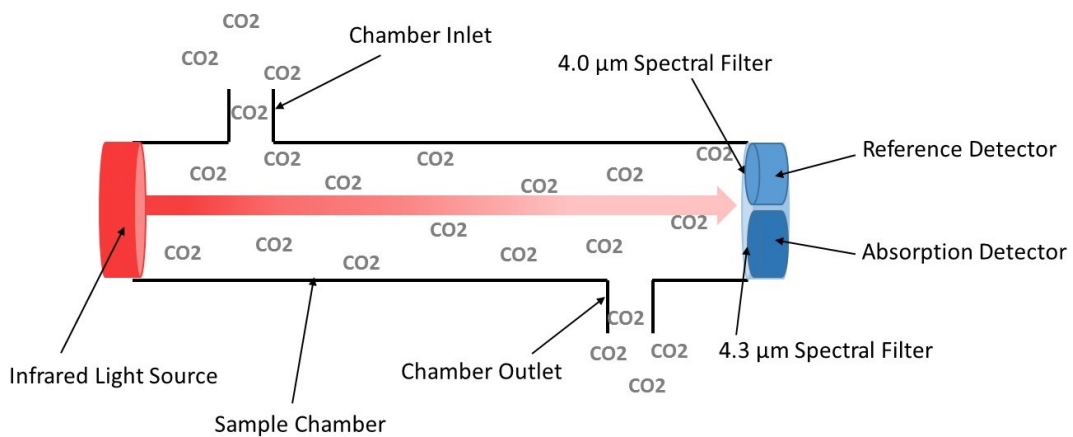


Fig. 1.21: Fotorilevatori nel NIR usati per la rilevazione della concentrazione di CO₂ tramite assorbimento spettrale [VII].

Nelle applicazioni per l'analisi ambientale, questo sistema può essere utilizzato per monitorare la presenza e la quantità di gas inquinanti come il monossido di carbonio e il diossido di nitrogeno. Un esempio è l'utilizzo dei sensori di gas

combinato con i fotorivelatori nel NIR. Infatti, i sensori di gas in PbS possono rilevare facilmente sostanze come l'NO e NO₂ mentre i fotorivelatori possono rilevare il CO₂ tramite assorbimento spettrale della luce infrarossa (un esempio è riportato in Fig. 1.21).

Questi sistemi possono essere applicati oltre all'ambiente esterno, anche nel campo automotive dove vengono richieste misure rapide in ambienti con condizioni difficili. In questo caso la possibilità della piattaforma di essere mobile e facilmente integrabile in packaging esterni protettivi permette l'applicazione di questo dispositivo anche in questo campo.

Un altro esempio riguardante l'analisi di ambienti particolarmente difficili è lo studio e il rilevamento di sostanze pericolose nell'acqua fognaria. Le dimensioni dei CQD possono essere modificate in modo da ottenere vari fotorivelatori con diversi picchi di assorbimento, permettendo di realizzare uno spettroscopio nel NIR a basso costo, particolarmente utile per la rilevazione di sostanze esplosive e inquinanti [46] nell'acqua di scarico. Inoltre, i sensori di gas permettono di rilevare i miasmi sprigionati dall'acque fognarie per una più precisa analisi ambientale. Essendo il luogo particolarmente sporco e poco accessibile, la piattaforma richiede un packaging adatto allo scopo (in Fig. 1.22 viene mostrato un esempio di spettroscopio utilizzato per l'analisi delle acque reflue).

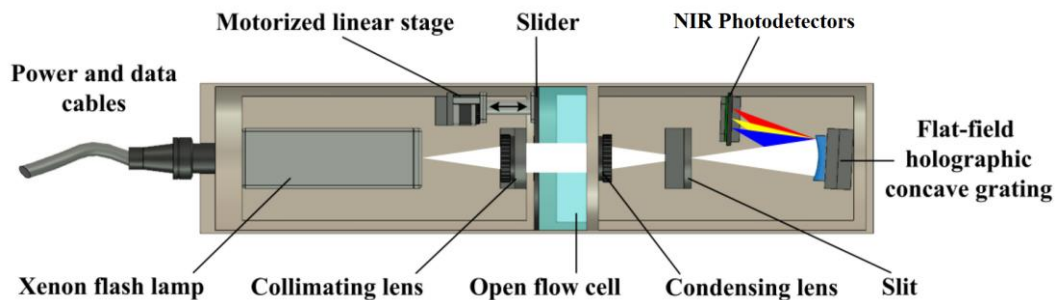


Fig. 1. 22: Esempio di uno spettroscopio per l'analisi delle acque reflue [47].

Oltre all'esame dell'ambiente, la piattaforma può essere utilizzata anche in campo biomedico. In particolare, i sensori di gas in PbS possono essere utilizzati per la diagnostica clinica ed il monitoraggio del paziente. Infatti, essi sono in grado di rilevare basse concentrazioni del gas in esame (nell'ordine di ppb/ppm)

proveniente da processi biochimici interni al corpo umano e usati come indicatori di diverse patologie [45]. In parallelo, i fotorivelatori possono essere applicati all'analisi chimica del sangue e alla spettroscopia del respiro insieme ai sensori chemo-resistivi.

Infine, come detto in precedenza, l'utilizzo di sensori CQD di varie dimensioni, permette di realizzare spettroscopi nel NIR a basso costo, utilizzati in un'ampia varietà di settori (vedi Tab. 1.06).

Tab. 1.06: Principali settori in cui viene utilizzato lo spettroscopio nel NIR [46].

APPLICATIONS OF NIR SPECTROSCOPY	
<p style="text-align: center;"><u>AGRICULTURAL FOOD SECTOR</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Composition [21,22] { <ul style="list-style-type: none"> • Grain: % moisture and protein • Milk and dairy products • Fruits and vegetables • Adulteration [23] { <ul style="list-style-type: none"> • Beef hamburgers containing other types of meat • Orange juice with sugar • Quality [24,25] { <ul style="list-style-type: none"> • Industrial vs. Slow-growing chicken • Fruit ripeness • Crop infections 	<p style="text-align: center;"><u>PETROCHEMICAL SECTOR</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Petroleum fractions [26,27] { <ul style="list-style-type: none"> • Light alkenes mixtures • Physical properties of bitumens • Fuels [28-30] { <ul style="list-style-type: none"> • Chemical composition and additives • Gasoline octane index Diesel cetane index • Physical properties • Polymers [31] { <ul style="list-style-type: none"> • Physical properties • Polymerization monitoring
<p style="text-align: center;"><u>PHARMACEUTICAL SECTOR</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Manufacturing steps [32] { <ul style="list-style-type: none"> • Raw materials • Intermediate products • End Products { <ul style="list-style-type: none"> • Active principles • Excipients • Intact Tablets [33] • Packaged products [34] 	<p style="text-align: center;"><u>CLINICAL SECTOR</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Human serum [35,36] { <ul style="list-style-type: none"> • Glucose • Proteins • Tumours [37] • Tissue oxygenation [38] <p style="text-align: right; margin-right: 20px;">} In-vitro and In-vivo assays</p>
<p style="text-align: center;"><u>ENVIRONMENTAL SECTOR</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Recycling: Characterization of plastics (PVC, PET, PS, ...) [39,40] • Soil contamination [41] { <ul style="list-style-type: none"> • Motor oils • Fuels 	<p style="text-align: center;"><u>MISCELLANEOUS</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Process control [42] • Textiles [43] { <ul style="list-style-type: none"> • Cotton fibers • Finishing oils in fibres • Leather tanning [44]

Oltre ai settori mostrati in Fig. 1.23, un'altra applicazione particolarmente importante nel NIR è la rilevazione di sostanze esplosive. In Fig. 1.23 sono mostrati degli spettri nel NIR per la calibrazione di rilevamento delle varie sostanze esplosive [48]. Inoltre, i sensori di gas possono sentire la presenza dei

gas rilasciati da queste sostanze e, unendo i dati forniti dallo spettroscopio nel NIR, aumentare la precisione della rilevazione (sensors fusion).

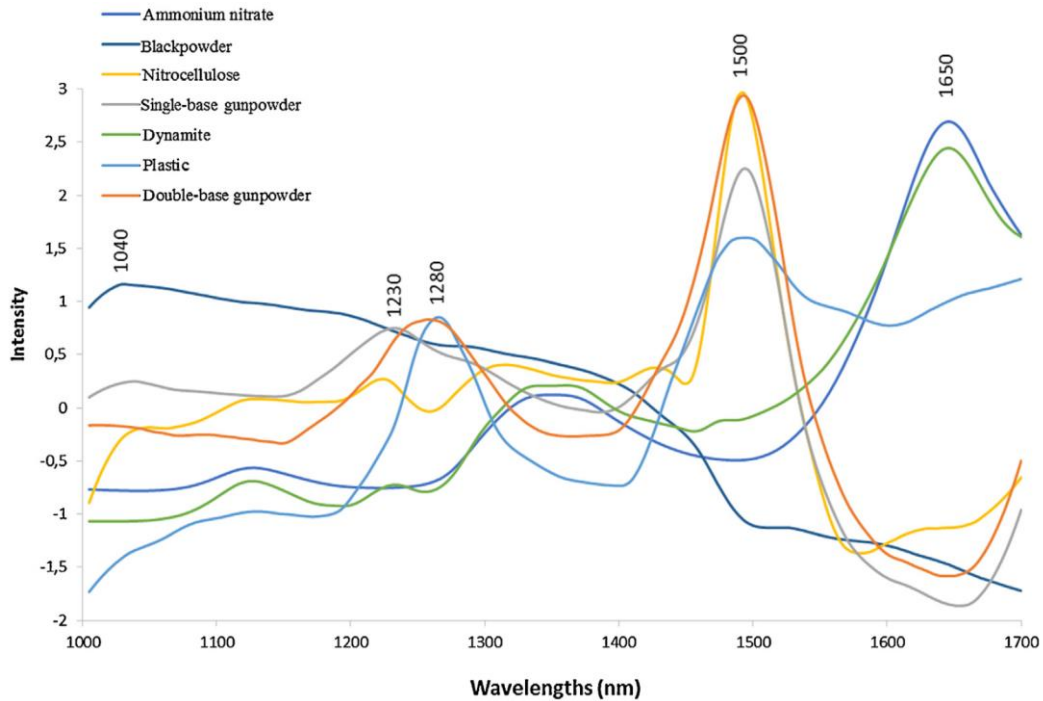


Fig. 1.23: Spettrografia eseguita su vari campioni, usata per la realizzazione del set di calibrazione dei seguenti materiali: plastica, nitrato d'ammonio, polvere da sparo, nitrocellulosa e dinamite [48].

1.6 Software e programmi usati

Altium Designer 16:

Per eseguire le simulazioni e per il disegno analogico finale, è stato utilizzato principalmente il software: *Altium Designer 16*. Il software si basa sulla progettazione elettronica assistita di schede elettroniche, FPGA e disegno elettronico. Questo programma è sviluppato e commercializzato da Altium Limited Australia.

Il modulo per il disegno schematico di *Altium Designer* è provvisto di funzionalità per la realizzazione di circuiti elettronici che includono:

- Editor degli schematici (piazzamento dei componenti, connessioni e definizione delle regole).
- Modelli dei componenti integrati con diversi distributori per una migliore ricerca d'informazioni dei costruttori.
- Simulatore di circuiti integrato SPICE.
- Netlist Creator e esportazione.

Il modulo per il disegno delle schede elettroniche (PCB) di *Altium Designer* permette di eseguire:

- Piazzamento dei componenti.
- Funzioni avanzate di gestione e realizzazione delle librerie dei componenti.
- Supporto per componenti embedded.
- Funzioni avanzate per la gestione dei diversi layers circuitali.
- Analisi dei segnali.
- Tracciamento manuale delle piste con diverse funzionalità.
- Generatore dei files per la produzione con supporto dei formati Gerber.

KaleidaGraph:

Per la manipolazione dei dati e realizzazione di grafici è stato utilizzato il software KaleidaGraph. Esso consente all'utente di importare, elaborare e analizzare i dati, nonché di creare grafici personalizzati. Le statistiche, l'adattamento della curva lineare e non lineare e la capacità di produrre una visualizzazione grafica precisa dei dati rendono KaleidaGraph un ottimo programma per la gestione dei dati acquisiti.

SolidWorks 2019:

La realizzazione di setup e supporti dedicati ai sensori, è avvenuta tramite l'utilizzo di *SolidWorks 2019*. Questo programma è un software di disegno e

progettazione tridimensionale parametrico, prodotto e commercializzato dalla *Dassault Systèmes*. La possibilità data da questo software di creare modelli 3D in formati compatibili con le stampati 3D ha permesso la realizzazione di diversi supporti plastici in breve tempo, utilizzati durante i test di caratterizzazione dei sensori.

LabVIEW:

Per la realizzazione dei programmi di acquisizione dati tramite multimetri da laboratorio, è stato utilizzato *LabVIEW*. Questo programma viene spesso utilizzato per l'acquisizione e analisi dei dati.

PicoScope 6:

PicoScope 6 è il software utilizzato per eseguire le misure tramite l'oscilloscopio PicoScope Serie 3000. Questo dispositivo è in grado di eseguire:

- Misure automatiche.
- Maschere per testare i limiti del segnale.
- Triggering avanzato.
- Decoder seriale.
- Canale per le operazioni aritmetiche.
- Analizzatore di spettri.

1.7 Descrizione dei capitoli seguenti

In questo paragrafo viene riportato una breve descrizione dei capitoli seguenti:

- **Capitolo 2:** Quantum dot colloidali.
Sviluppo dei sensori tramite tecnica di deposizione dei CQD su interdigitati. Caratterizzazione dei segnali e studio degli andamenti nel tempo (drifting del segnale e invecchiamento). Scelta del materiale

passivante e deposizione sui sensori usati come fotorivelatori. Studio della caratteristica IV e dell'andamento nel tempo della corrente di buio e della fotocorrente dei fotorivelatori passivati. Studio della responsivity e del tempo di risposta dei sensori. Applicazione dei sensori in CQD come rilevatori di gas. Studio della risposta, della selettività e della sensibilità di questi sensori a diverse concentrazioni di gas.

- **Capitolo 3:** Disegno e sviluppo circuitale.

Schema elettrico e prototipazione delle PCB comprendenti: schede contenenti gli interdigitati e l'interfaccia per la caratterizzazione dei segnali e l'immagazzinamento dei dati. Simulazione della caratteristica ingresso/uscita e risposta in frequenza dell'interfaccia. Sviluppo del software per la lettura dei dati e l'immagazzinamento su MicroSD.

- **Capitolo 4:** Test e analisi della piattaforma.

Test elettronici sulla PCB per determinare la corretta trasmissione del segnale amplificato e filtrato. Risposta del sensore a diverse potenze incidenti e drift temporale dei fotorivelatori in CQD. Test per determinare la risposta del sistema in presenza di un ambiente saturo di gas NO. Recupero e selettività dei sensori di gas in CQD. Considerazioni, risultati ottenuti dalla piattaforma e possibili lavori futuri.

Capitolo 2: Quantum Dot Colloidal

2.1 Sviluppo

Lo sviluppo dei sensori è stato eseguito tramite deposizione a goccia di una soluzione di quantum dot colloidal commerciali in PbS su campioni di silicio ossidato provvisti di coppie di contatti metallici (Fig. 2.01) [49] e su interdigitati in oro stampati direttamente su PCB (Fig. 2.02).

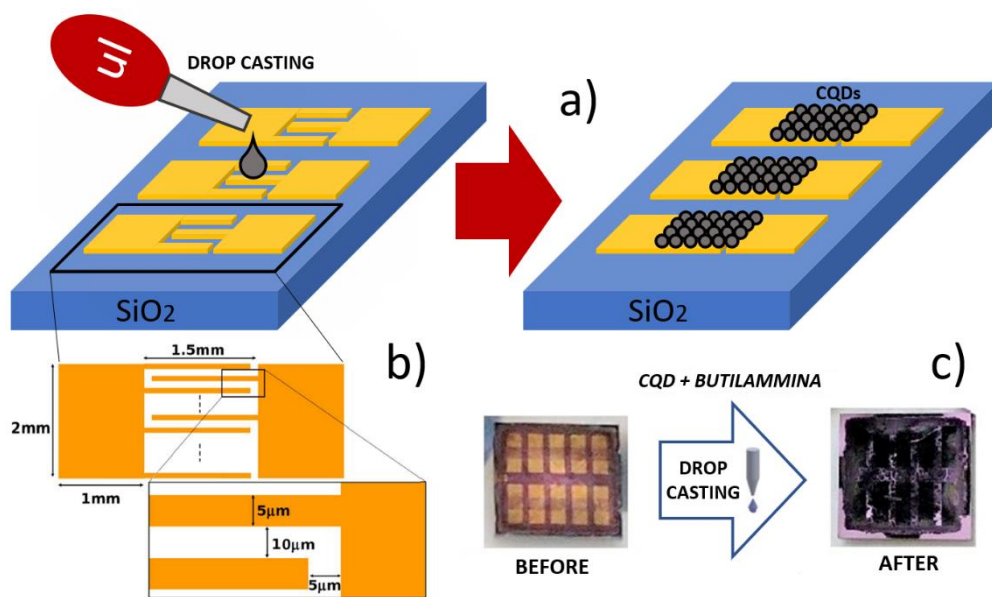


Fig. 2.01: a) Wafer di silicio ossidato con sopra gli interdigitati per la deposizione dei CQD in PbS. b) Dettaglio dell'interdigitato sul silicio [50]. c) Immagine reale del wafer di silicio con 10 interdigitati, prima e dopo la deposizione dei CQD.

Per il processo di fabbricazione dei dispositivi, è stata utilizzata una soluzione commerciale da 10 mg/ml di quantum dot colloidal in PbS, ricoperti con legante in acido oleico e dispersi in toluene [50]. Per aumentare la conducibilità dei dispositivi, favorendo un maggiore effetto hopping e tunneling delle cariche elettriche tra i QD, il legante organico è stato eliminato tramite l'aggiunta di metanolo in atmosfera d'azoto. La precipitazione delle particelle è stata ottenuta centrifugando la soluzione a 10000rpm per 8 minuti; l'aggiunta di metanolo e la

centrifuga sono state ripetute due volte al fine di garantire la completa rimozione del legante di acido oleico [50]. Dopo la centrifuga, la soluzione è stata lasciata essiccare sottovuoto per 24 ore. Alla fine, le nanoparticelle sono state ridisperse in ottano con una concentrazione di 0,83mg/ml [50].

2.1.1 Deposizione su SiO₂

La soluzione di QD è stata inizialmente depositata sui contatti interdigitati in oro, pre-modellati, di 150nm di spessore. I contatti metallici sono stati evaporati su wafer di silicio termicamente ossidati ($t_{ox} = 1,5\mu\text{m}$) e modellati con litografia ottica standard. Le dita sono lunghe 1,5mm con $5\mu\text{m}$ di larghezza e $10\mu\text{m}$ di spaziatura, che definiscono un dispositivo di area pari a $1,5\text{mm}^2$. I dispositivi sono forniti con 2 contatti ohmici da 2mm^2 . Lo schema e la geometria del dispositivo sono riportati in Fig. 2.01b.

La deposizione dei CQD è stata eseguita in atmosfera di azoto al fine di evitare qualsiasi ossidazione delle nanoparticelle. Lo strato di CQD è stato essiccato sottovuoto fino alla completa evaporazione del solvente; successivamente, una goccia di butilamina è stata depositata sul dispositivo e lasciata a reagire con le nanoparticelle fino alla completa evaporazione a vuoto [50]. La butilamina reagisce con il PbS collegandosi alla superficie delle particelle e ridistribuendole sul substrato; dopo l'evaporazione, la distanza media tra nanoparticelle vicine dovrebbe essere il doppio di una molecola di butilamina ($\sim 0.6\text{nm}$) [50]. La deposizione è stata ripetuta più volte per ottenere lo spessore desiderato del film ($\sim 150\text{nm}$). Infine, i dispositivi sono stati immersi nel metanolo per 2 ore al fine di rimuovere la butilamina ed esporre la superficie dei CQD. Infatti, il metanolo rimuove completamente il legante organico e riduce ulteriormente la distanza media tra particelle vicine. Inoltre, una volta esposta la superficie dei CQD, essa può essere ossidata per creare gli stati trappola a lungo tempo di vita, responsabili della sensibilizzazione dei dispositivi e del loro guadagno fotoconduttivo (Eq. 1.15) [50]. L'ossidazione è stata ottenuta lasciando i dispositivi in aria e a temperatura ambiente per 24 ore [50]. Fig. 2.01c mostra gli interdigitati prima e dopo il trattamento con i CQD.

2.1.2 Deposizione su PCB

La soluzione di QD è stata depositata in seguito, sui contatti degli interdigitati in oro, stampati su PCB, di $35\mu\text{m}$ di spessore. I contatti metallici sono stati stampati su PCB in FR4 e ricoperti tramite elettrolisi Nichel/Oro (ENIG), con un sottile strato di Nichel ($6\mu\text{m}$) e sopra di esso con uno strato di oro ($0.125\mu\text{m}$). Le dita sono lunghe 6mm con $75\mu\text{m}$ di larghezza e $75\mu\text{m}$ di spaziatura, che rappresentano un'area del dispositivo di 36mm^2 (vedi Fig. 2.02b).

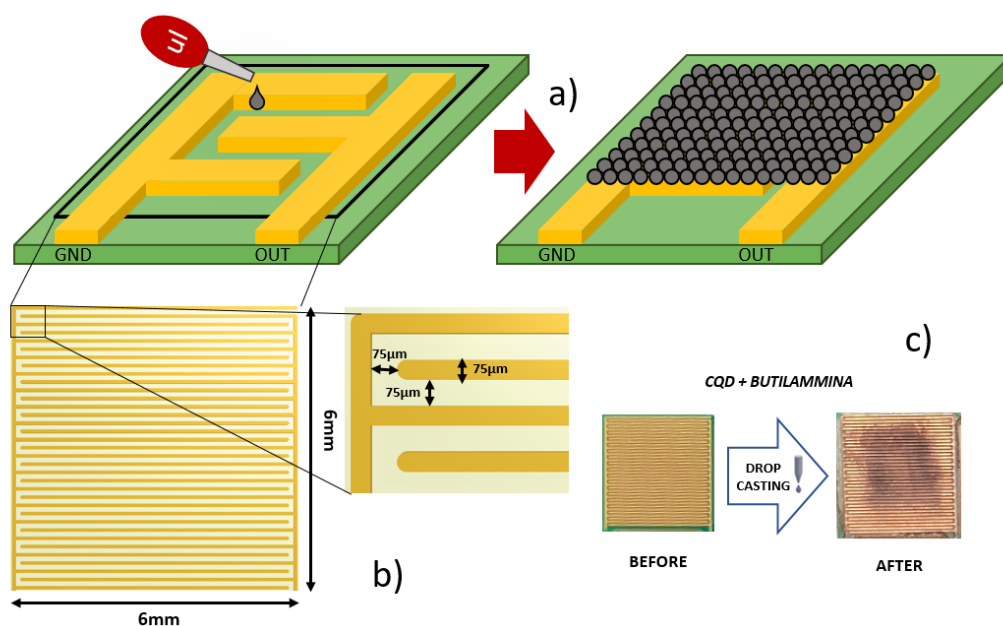


Fig. 2.02: a) Deposizione dei CQD sugli interdigitati stampati su PCB. b) Dettaglio sulle dimensioni degli interdigitati. c) Immagine reale della PCB con l'interdigitato a $75\mu\text{m}$, prima e dopo la deposizione dei CQD.

La deposizione dei CQD è stata eseguita utilizzando due tecniche. La prima costituita dalla tecnica denominata Micro Contact Printing (MCP). La seconda tecnica invece, è costituito dalla medesima procedura utilizzata per la deposizione sugli interdigitati su SiO_2 , tramite l'impiego di una siringa micrometrica.

2.1.2.a Micro Contact Printing

Per depositare nanomateriali in soluzione su circuiti integrati e circuiti stampati è stata sperimentata la tecnica del Micro Contact Printing (MCP). Questa tecnica

consiste nel creare uno stampo personalizzato (Fig. 2.03c), costituito da dei micro-serbatoi collegati tramite micro-canali a delle uscite posizionate a seconda del punto in cui si vuole eseguire queste micro-deposizioni. I serbatoi vengono riempiti inizialmente con i CQD in soluzione da depositare. La pressurizzazione di questi serbatoi tramite lo strumento mostrato in Fig. 2.03a permette l'invio del liquido attraverso i micro-canali con l'uscita posta a seconda del pattern di deposizione. All'uscita di questi canali si forma una goccia di materiale che viene depositato tramite pressione sul substrato in esame, allineato con lo stampo (Fig. 2.03b).

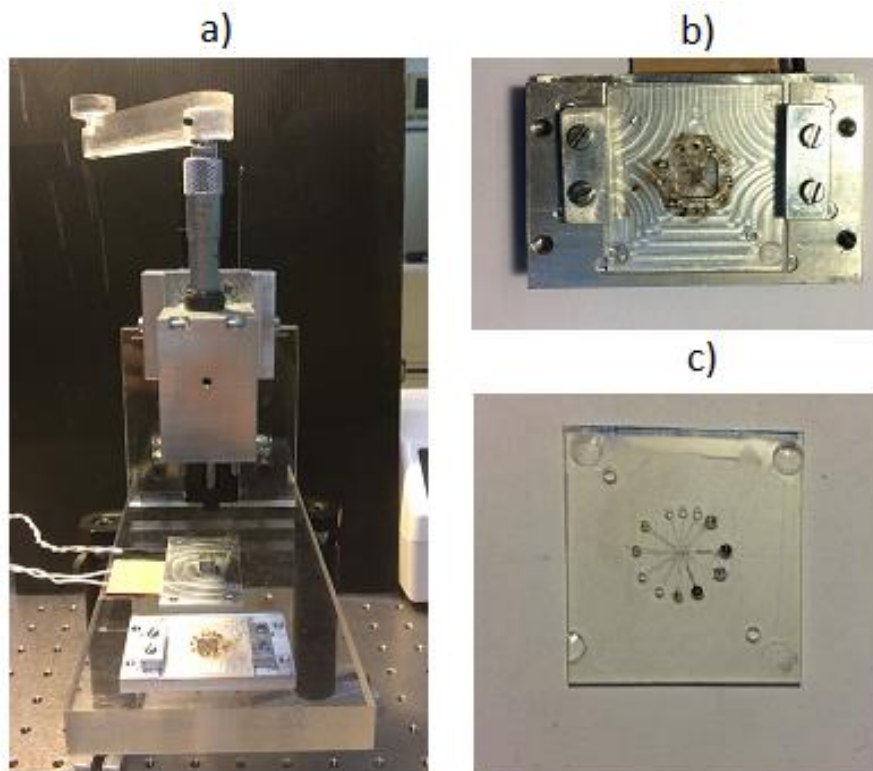


Fig. 2.03: Strumento per eseguire l'MCP. a) Macchinario per l'allineamento e la pressione del liquido nei micro-canali sul dispositivo target. b) Supporto dove viene posto il dispositivo. c) Chip contenete i micro-canali e i serbatoi per l'iniezione del liquido.

I vantaggi di questa tecnica derivano dalla possibilità di rendere il processo di deposizione più semplice veloce e integrabile con un processo industriale, infatti gli stampi possono essere riutilizzati e i vari chip possono essere allineati con semplicità. Inoltre, si ha la possibilità di usare diversi liquidi allo stesso tempo per

ottenere vari sensori su un unico chip. Gli svantaggi principali consistono nel non poter usare materiali poco viscosi e nella bassa riproducibilità di deposizione del liquido nello stesso punto.

Come prime prove di deposizione, è stato utilizzato del TiO_2 diluito con il diacrilato polietilenglicole (PEGDA). Il campione per la deposizione, costituito da un circuito integrato di front-end dotato di alcuni contatti interdigitati di area $2500\mu\text{m}^2$, è stato inserito nel supporto mostrato in Fig. 2.03b e allineato con i fori d'uscita delle canaline. Infine, è stata utilizzata una pressa manuale che esercitasse una pressione sui serbatoi delle micro-canaline contenenti il liquido in modo da ottenere delle gocce in uscita da depositare sul target. Le gocce uscenti dai micro-canali sono state applicate a pressione sugli interdigitati nei punti prestabiliti dalla posizione xy dei fori dei micro-canali allineate con il chip. Il risultato ottenuto è mostrato in Fig. 2.04b in cui si vede la goccia di materiale (TiO_2) depositata correttamente nel punto prestabilito. La goccia ha un diametro di $200\mu\text{m}$.

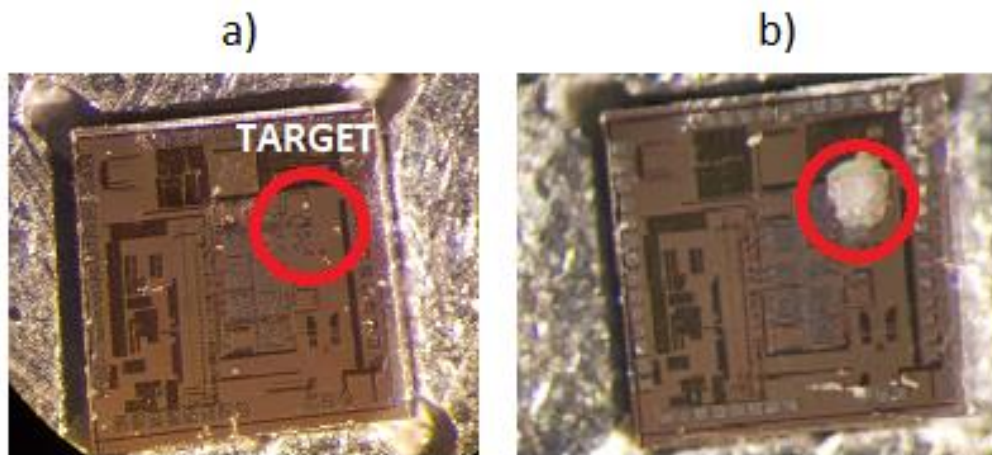


Fig. 2.04: Dettaglio del chip con interdigitati prima (a) e dopo (b) la deposizione tramite MCP. La goccia depositata ha diametro $200\mu\text{m}$ ed è stata correttamente depositata sull'interdigitato preso come target.

Purtroppo, questa deposizione è risultata poco ripetibile, portando all'usura di diversi stampi e alla necessità di eseguire diverse prove prima di riuscire a riottenere lo stesso risultato. Diversi test sono stati eseguiti anche con i CQD, dimostrando l'impossibilità di far aderire questo materiale sul chip essendo di viscosità inferiore rispetto al TiO_2 e quindi risultando difficilmente depositabili.

Dato il costo eccessivo degli stampi e la poca riproducibilità della deposizione, questo ha portato a dover escludere l'utilizzo di questo sistema per l'integrazione dei CQD sugli interdigitati e a valutare la possibilità, in un prossimo futuro, di modificare questo strumento per adattarlo alla deposizione delle nanoparticelle.

2.1.2.b Siringa Micrometrica

Essendo l'MCP una tecnica che necessita di ulteriori sviluppi, la deposizione dei CQD su PCB è stata eseguita utilizzando la medesima procedura utilizzata per la deposizione sugli interdigitati su SiO_2 , tramite l'utilizzo di una siringa micrometrica (vedi Fig. 2.05) e in atmosfera di azoto al fine di evitare qualsiasi ossidazione delle nanoparticelle. Essendo il passo degli interdigitati più largo rispetto a quello dispositivi su SiO_2 , che comporta una maggiore resistività, la soluzione scelta è stata diluita in una minore quantità di ottano, aumentando il numero di CQD su singola goccia e rendendo la soluzione più conduttiva.



Fig. 2.05: Immagine della siringa microlitrica usata per la deposizione dei CQD sulla scheda. Il range della siringa va da 10µl e 0.5µl.

2.2 Applicazioni

I sensori in CQD si prestano particolarmente nell'utilizzo come fotorivelatori [30] e sensori di gas [35]. Infatti:

- Nel caso di fotorivelatori nel NIR, l'approccio basato sull'impiego di quantum dot colloidal rappresenta un'alternativa molto interessante e promettente sotto diversi punti di vista rispetto ai fotorilevatori basati su

semiconduttori composti III-V come InGaAs, InGaAsP e Ge. Infatti, i CQD possiedono: un'elevata interazione radiazione/materia e caratteristiche spettrali dipendenti dalle dimensioni. Inoltre, essi consentono bassi costi di fabbricazione, basse temperature di processo, realizzazione anche su larga area e sono compatibili con un'ampia varietà di substrati, compreso il silicio, offrendo interessantissime prospettive di integrazione con circuiti elettronici [51].

- Nel caso della rilevazione di gas, i CQD risultano particolarmente interessanti nella produzione di sensori di gas grazie al loro rapporto superficie-volume estremamente elevato e al processo a bassa temperatura. Inoltre, i CQD sono materiali altamente sintonizzabile, in cui il controllo delle dimensioni geometriche delle nanoparticelle svolge un ruolo fondamentale nella sensibilità dei sensori come già riportato [52].

2.2.1 Fotorivelatori in CQD

In questo capitolo ci si focalizza sui fotorilevatori in CQD ottenuti da una soluzione commerciale in PbS, seguiti da un semplice processo di scambio di leganti e deposizione tramite siringa micrometrica sugli interdigitati su SiO₂ e su PCB. La caratterizzazione dei dispositivi è stata eseguita tramite misure di corrente/tensione a bassa polarizzazione al buio e sotto eccitazione ottica a 1.3μm. Le misure di responsivity e detectivity sono state eseguite a diverse tensioni di polarizzazione e potenza ottica. Si è riportato anche il tempo di risposta.

2.2.1.a Caratterizzazione

In questo capitolo viene discussa la caratterizzazione dei fotorivelatori in CQD di PbS. Fig. 2.06 mostra la caratteristica corrente/tensione misurata tramite una stazione di rilevamento basata su un generatore di segnale KEITHLEY 2636B. La caratteristica corrente/tensione in Fig. 2.06 è stata eseguita in condizioni di buio (linea con i pallini rossi) e sotto illuminazione (linea con i quadrati blu) tramite una fibra accoppiata ad un laser a 1.3μm con potenza ottica 328μW.

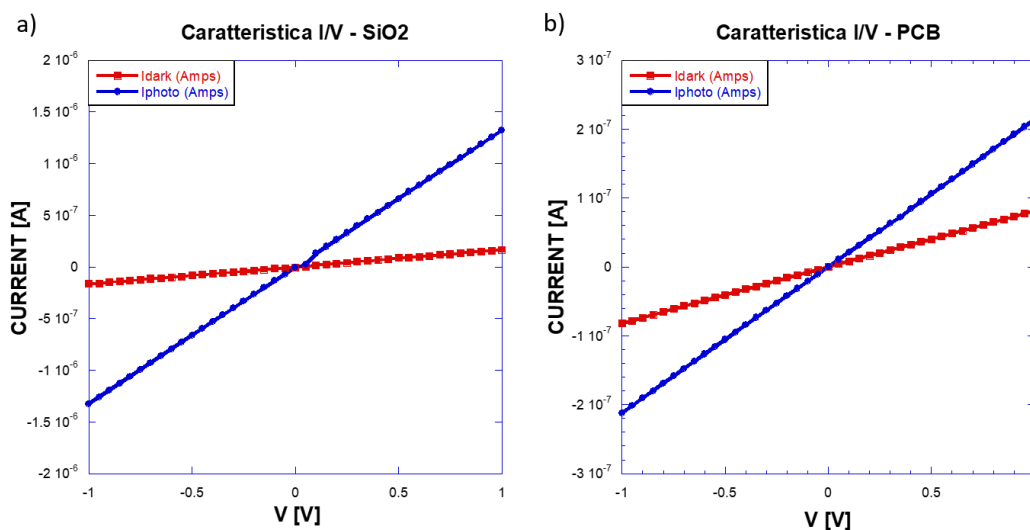


Fig. 2.06: Caratteristica IV in condizioni di buio e di luce, eseguita sugli interdigitati su SiO₂ (a) e su PCB (b). L'andamento risulta ohmico.

I dispositivi sono stati polarizzati con una tensione di 1V. L'andamento delle caratteristiche è ohmico e si può determinare una resistenza di buio per gli interdigitati su l'SiO₂ di $R_d = 6\text{M}\Omega$ (Fig. 2.06a) e una $R_d = 11.7\text{M}\Omega$ per gli interdigitati su PCB (Fig. 2.06b). Questo era previsto dato che i CQD in PbS sono noti per essere di tipo *p* a causa della presenza di ossigeno che formano stati superficiali di accettori e quindi formano un contatto ohmico con un metallo altamente conduttivo come l'oro [50]. La Fig. 2.06 mostra anche una fotocorrente quando il dispositivo è illuminato a $1.3\mu\text{m}$ con potenza ottica di $328\mu\text{W}$. Il comportamento lineare con la tensione applicata è in accordo con il classico trasporto fotoconduttivo di una fotocorrente primaria originata dall'assorbimento fotonico, generazione di coppie elettroni-lacune e raccolta e una fotocorrente secondaria risultante dall'iniezione e dal transito dei portatori, governati dal rapporto tra il loro tempo di transito e la loro durata di vita che può produrre guadagno [50]. I CQD in PbS sono noti per avere stati di trappola nel midgap che agiscono come centri di ricombinazione che aumentano il tempo di vita medio degli elettroni, producendo un guadagno dipendente dal campo elettrico [50].

Fig. 2.07 mostra la caratteristica spettrale dei fotorivelatori ed è stata misurata tramite l'uso di un monocromatore.

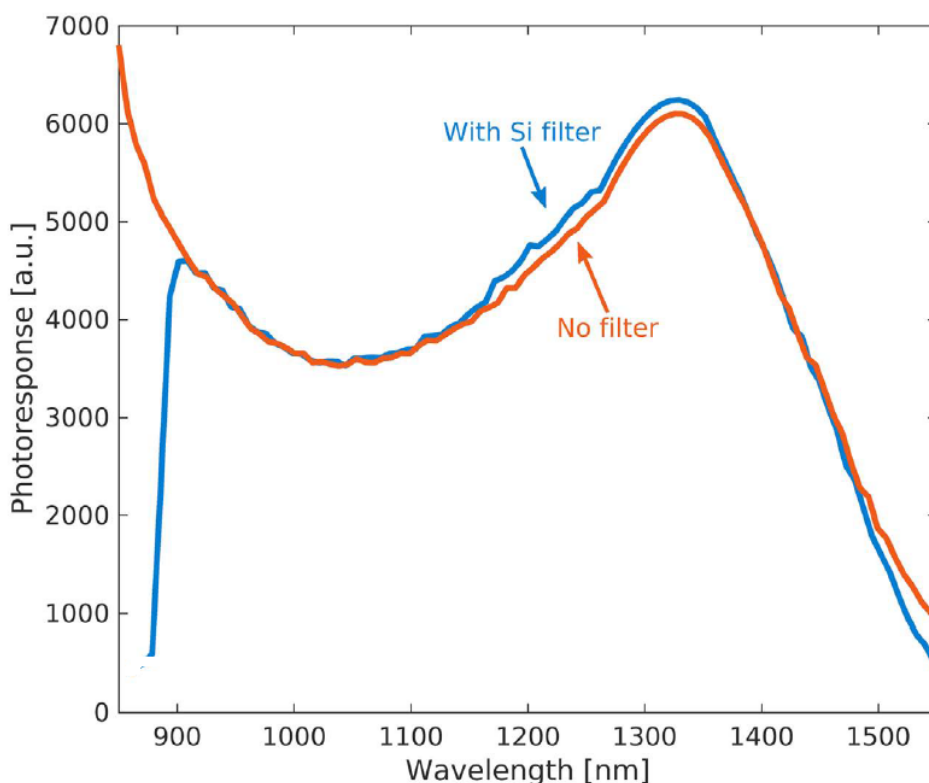


Fig. 2.07: Tipica risposta spettrale dei fotorivelatori misurata con un monocromatore con un'intensità luminosa nel range di $50\mu\text{W}/\text{cm}^2$ e 1V di tensione applicata (curva rossa). L'andamento blu mostra la risposta spettrale quando si applica un filtro di silicio [50].

Lo strumento utilizzato ha un'intensità luminosa nel range di $50\mu\text{W}/\text{cm}^2$ e una tensione applicata di 1V. Lo spettro mostra un picco eccitonico a 1320nm. Una significativa fotorisposta si osserva fino a $1,5\mu\text{m}$. Fig. 2.08 mostra la responsivity dei fotorivelatori R rispetto alla tensione applicata in accordo con la seguente equazione [50]:

$$R = \frac{I_{light} - I_{dark}}{P_{in}} \quad (2.01)$$

Dove I_{light} è la corrente totale sotto illuminazione, I_{dark} è la corrente di buio e P_{in} è la potenza ottica in ingresso. Il dispositivo in SiO_2 mostra una responsivity di $0.003\text{A}/\text{W}$, mentre i sensori su PCB di $0.0004\text{A}/\text{W}$ a $1.3\mu\text{m}$ e $328\mu\text{W}$ di eccitazione ottica e una tensione di polarizzazione di 1V. Questi valori di

responsivity sono associati al guadagno dipendente dal lungo tempo di vita degli elettroni comparato con il tempo di transito tra i contatti metallici [50].

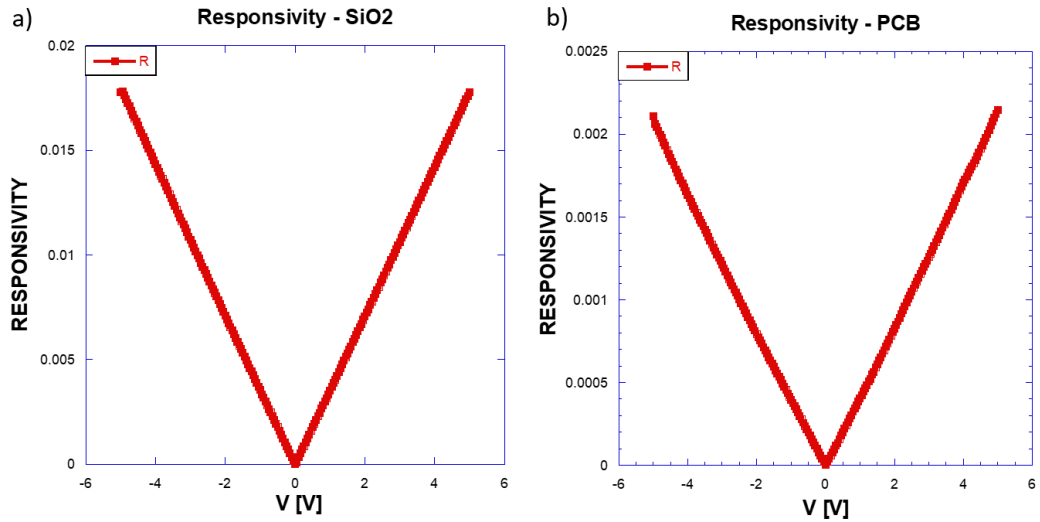


Fig. 2.08: Responsivity R degli interdigitati su SiO₂ (a) e su PCB (b), calcolata dalle correnti misurate in Fig. 2.06, in accordo all'Eq. 2.01. Eccitazione ottica a 1.3μ e una potenza ottica di 328μ W.

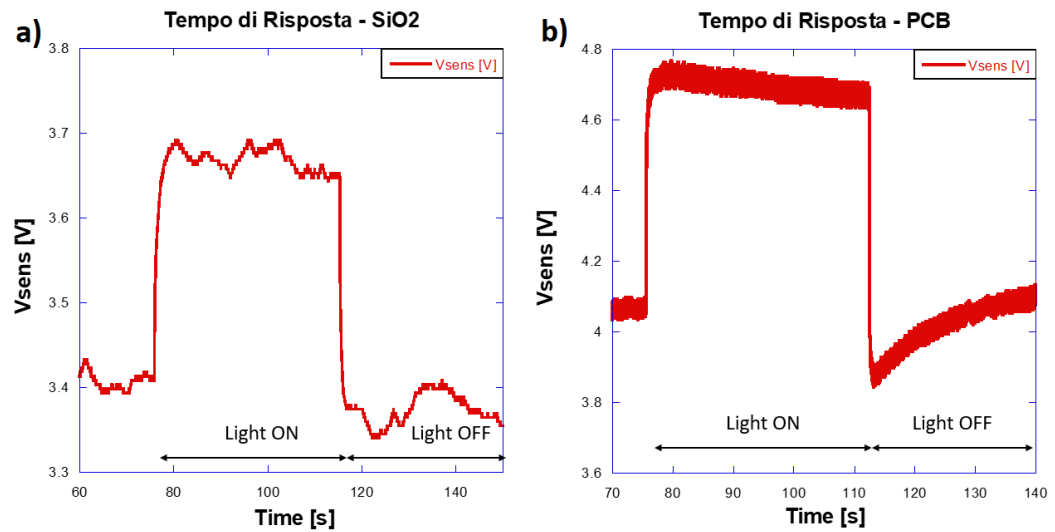


Fig. 2.09: Tipica risposta dei dispositivi nel tempo. Entrambi i dispositivi su SiO₂ (a) e su PCB (b) possiedono tempi di salita e di discesa simili.

Fig. 2.09 mostra i tempi di risposta dei fotorivelatori su SiO₂ (a) e su PCB (b). Nel caso sei sensori su SiO₂ si ha un tempo di salita pari a 1.8s e di discesa uguale a 0.47s. Mentre nel caso dei sensori su PCB abbiamo un tempo di salita pari a 0.4s e di discesa uguale a 0.13s Il tempo di risposta dei fotorivelatori è limitato dal lungo

tempo di vita dei portatori. Per cui è necessario trovare un giusto compromesso tra velocità di risposta e guadagno (sensibilità) a seconda delle applicazioni [50].

2.2.1.b Passivazione

L'esposizione all'aria dei CQD in PbS porta alla formazione di ossido di piombo (PbSO_4 , mostrato in Fig. 2.10a) che aumenta la densità degli stati trappola in centro banda che agiscono come centri di ricombinazione e aumentano la vita degli elettroni (Fig. 2.10b). Questo effetto produce un guadagno dipendente dal campo elettrico [50]. La procedura di ossidazione, richiede un certo grado di controllo, altrimenti il dispositivo inizia a degradarsi a causa di un eccessivo aumento degli stati trappola non localizzati (Fig. 2.10c) [58]. La passivazione dei fotorivelatori in CQD può arrestare questo processo, garantendo un buon guadagno e un tempo di vita maggiore dei sensori [58].

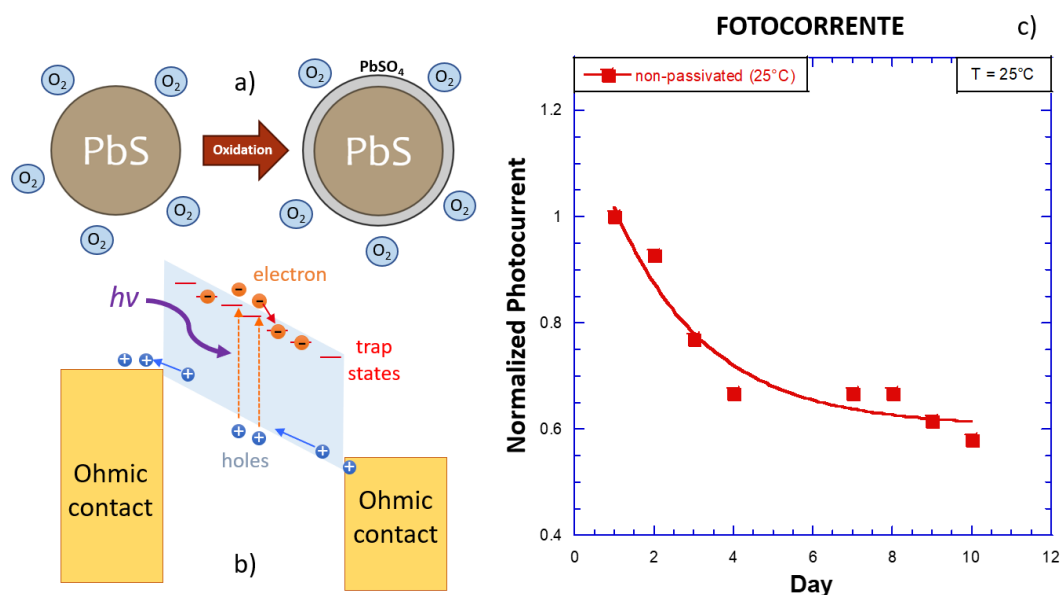


Fig. 2.10: a) Formazione di PbSO_4 intorno alla nanoparticella di PbS, dovuto all'esposizione in aria [58]. b) Formazione di stati trappola che ritardano la ricombinazione di un portatore (elettroni) mentre permettono il passaggio degli altri portatori (lacune) [27]. c) Degradazione della fotocorrente dovuta all'esposizione prolungata del sensore all'aria che ossida la nanoparticella creando stati trappola non localizzati [58].

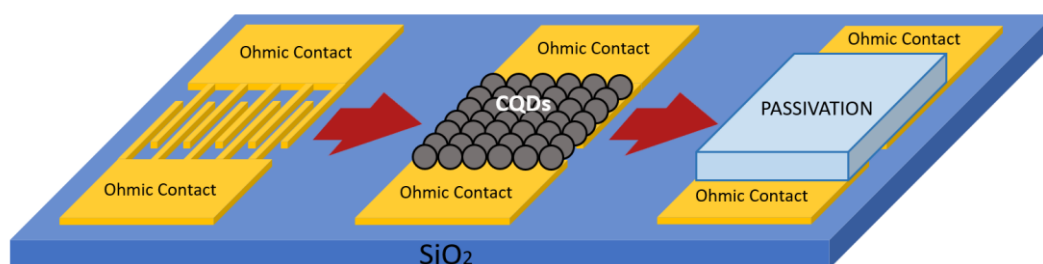


Fig. 2.11: Fasi di processo nella realizzazione dei dispositivi ottici. Realizzazione degli interdigitati, deposizione dei CQD e passivazione della superficie sensibile [58].

In Fig. 2.11 sono mostrati i passi principali della fabbricazione e passivazione dei fotorivelatori [58].

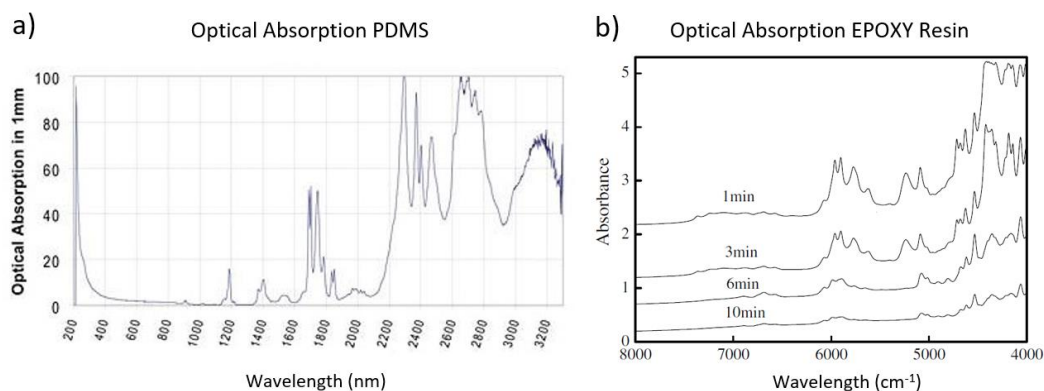


Fig. 2.12: a) Assorbimento ottico normalizzato del PDMS da 200nm a 3300nm con uno spessore del layer di 1mm [V]. b) Assorbimento spettrale della resina epossidica a differenti temperature di essiccazione e con uno spessore del layer di 0.7mm [59].

Per ottenere un'ossidazione controllata del campione, in modo tale che non avvenga una degradazione del dispositivo, si è dovuto studiare una tecnica di passivazione per bloccare l'esposizione del dispositivo all'aria, che consiste nell'applicazione di un sottile strato di materiale isolante sulla superficie attiva del dispositivo per proteggerlo dagli agenti esterni e permettere al sensore di lavorare in maniera corretta e continuativa nel tempo [58]. Il materiale passivante deve essere trasparente alla lunghezza d'onda di lavoro (1300nm) e non deve alterare le proprietà elettroniche dei CQD. Tra i vari materiali analizzati che rispecchiassero queste caratteristiche, si è optato per il polidimetilsilossano (PDMS) e una resina

epossidica bisphenol-A/epichlorohydrin. La composizione chimica del PDMS è conosciuta e riportata in varie ricerche, è facile da applicare e inoltre non assorbe gli infrarossi alla lunghezza d'onda dei quantum dot dove è situato il primo picco di assorbimento eccitonico (picco massimo di assorbimento a 1300nm) come mostrato in Fig. 2.12a [V]. La resina epossidica, risulta anche essa trasparente nell'intorno dei 1300nm, garantendo il passaggio dei fotoni sui CQD (Fig. 2.12b) [59].

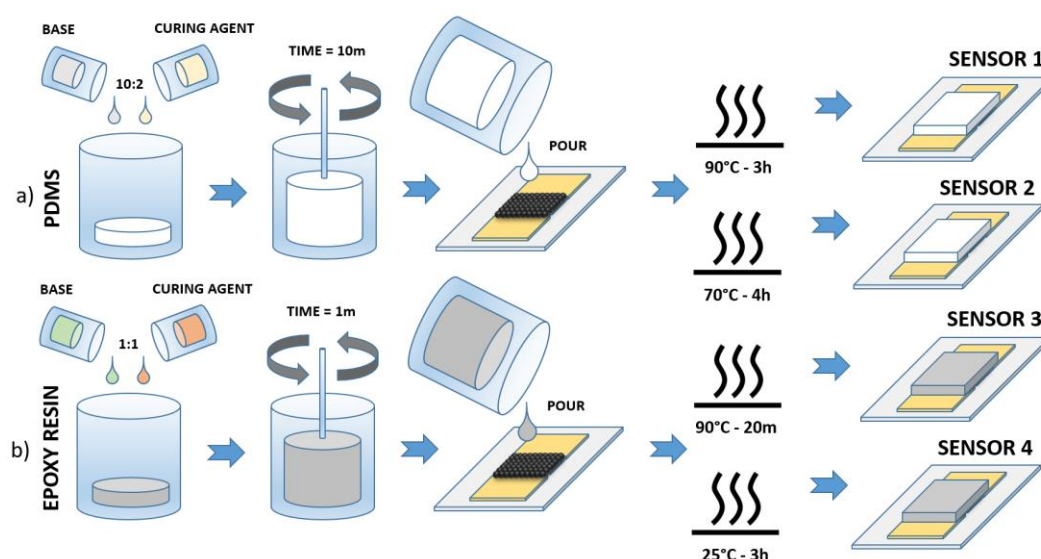


Fig. 2.13: a) Procedura di passivazione del dispositivo tramite deposizione di uno strato di PDMS con rapporto 10:2 con l'agente indurente e temperatura di essiccazione 70°C e 90°C [58]. b) Procedura di passivazione del dispositivo tramite deposizione di uno strato di resina epossidica con rapporto 1:1 con l'agente indurente e temperatura di essiccazione 70°C e 90°C [58].

Scelti i materiali, si è proceduto alla corretta individuazione del processo di deposizione ed essiccazione di questo silicone sui dispositivi. Il PDMS usato per la passivazione è il *Sylgard 184* e i trattamenti per l'indurimento alle varie temperature sono le seguenti (Fig. 2.13a) [58]:

- Temperatura 70°C - Rapporto con indurente 10:2 - Tempo essiccazione 4 ore.
- Temperatura 90°C - Rapporto con indurente 10:2 - Tempo essiccazione 3 ore.

Per avere uno spessore controllato di passivante sui dispositivi, inizialmente il PDMS è stato versato direttamente sopra al sensore e spinnato ad una velocità di 6000rpm per 5 minuti in modo da ottenere 5 μ m di spessore. Purtroppo, essendo lo spessore estremamente ridotto, il meccanismo di polimerizzazione del PDMS non si è attivato (dovuto probabilmente all'interazione tra il passivante e i CQD), lasciando il passivante liquido sopra l'interdigitato. Per risolvere questo problema si sono prodotti degli stampi di altezza nota (1mm per questa prova), in cui sono stati inseriti i campioni da passivare dopo averli divisi a metà, in modo da avere due file con cinque interdigitati. Sopra di esso è stato colato il passivante. Dopo l'essiccazione il PDMS in eccesso sui contatti è stato eliminato.

Nel caso della resina epossidica, sono stati eseguiti i seguenti trattamenti a diverse temperature per l'indurimento (Fig. 2.13b) [58]:

- Temperatura 25°C - Rapporto con indurente 1:1 - Tempo essiccazione 3 ore.
- Temperatura 90°C - Rapporto con indurente 1:1 - Tempo essiccazione 20 minuti.

La procedura di passivazione è stata eseguita solo sui dispositivi realizzati su supporto in SiO₂.

2.2.1.c Setup di Misura

Per lo studio dell'andamento temporale della fotocorrente e della corrente di buio dei dispositivi passivati (e non), è stato realizzato un setup sperimentale dedicato che permettesse delle misure ripetibili nel tempo. Questo setup è costituito dagli interdigitati su SiO₂ posti sopra ad una millefori fissata ad una scatola in acrilonitile butadiene stirene (ABS) disegnata tramite *SolidWorks* e stampata tramite 3D Printing (Fig. 2.14a) [58]. I contatti ohmici degli interdigitati sono stati contattati con della pasta d'argento sulla millefori [58]. Da lì, i cinque contatti di sinistra del chip di silicio sono stati portati fuori dalla scatola e saldati su dei pin utilizzati dalla massa di un generatore di segnale KEITHLEY 2636B, mentre gli

altri cinque contatti di destra sono stati cortocircuitati in un unico punto collegato all'ingresso dello strumento di misure. Il coperchio della scatola è ad incastro e presenta un foro al centro in cui è stato posto un LED IR con picco di emissione a 1300nm [58]. Questo LED è stato posto ad una distanza nota, in modo da avere un'illuminazione controllata. Oltre ai sensori, è stato posizionato un fotodiodo NIR vicino ai dispositivi per monitorare la fotocorrente del LED e verificare che rimanesse costante per tutto il periodo di misure [58]. Inoltre, è stata inserita anche una termocoppia per la misura della temperatura della stanza (Fig. 2.14b). Le misure sono state eseguite all'interno di una probe station (Fig. 2.14c) [58].

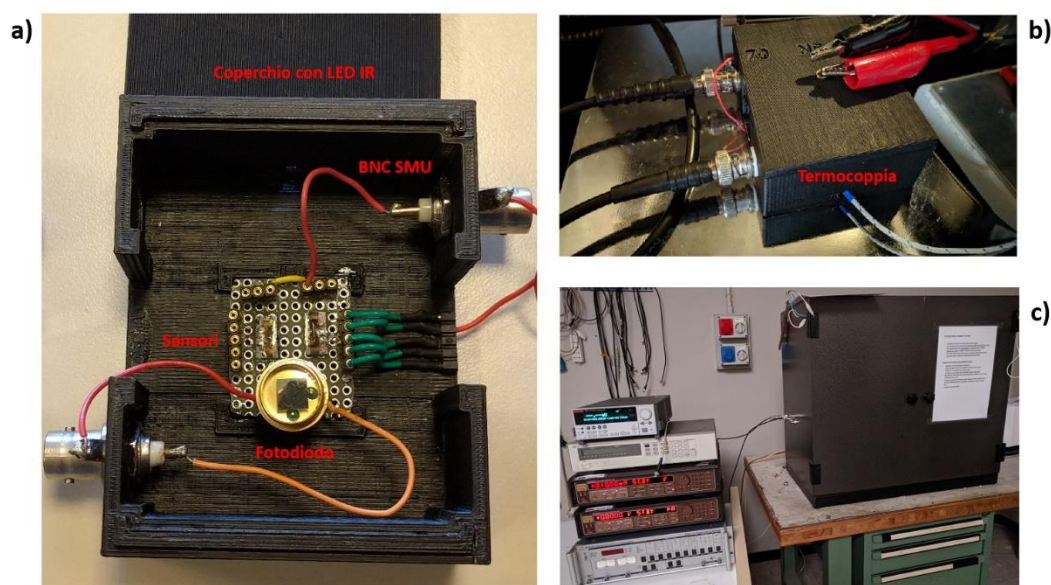


Fig. 2.14: a) Dettagli delle connessioni dei sensori e del fotodiodo all'interno della scatola in ABS [58]. b) Connessione del LED IR, dei sensori e della termocoppia all'interno della probe station [58]. c) Connessione degli strumenti di misura con la probe station [58].

2.2.1.d Misure Eseguite

Le prove eseguite in questa fase sono state la caratteristica I/V e la misura temporale normalizzata della fotocorrente e della corrente di buio a diverse condizioni riportate di seguito:

- *Prova del passivante*: una parte dei dispositivi è stata passivata, mentre un'altra parte è stata lasciata scoperta in modo da ottenere una comparazione degli andamenti tra sensori passivati e non passivati.
- *Prova in temperatura*: sono state eseguite varie prove in cui alcuni sensori hanno subito il curing del passivante in PDMS e in resina epossidica a temperatura diversa per osservare eventuali variazioni degli andamenti.
- *Prova Ottica*: è stata eseguita una caratteristica I/V variando la corrente del LED per vedere se la potenza ottica influenza la degradazione della caratteristica del sensore, le prove fatte sono state con correnti a: 50mA, 70mA e 100mA.

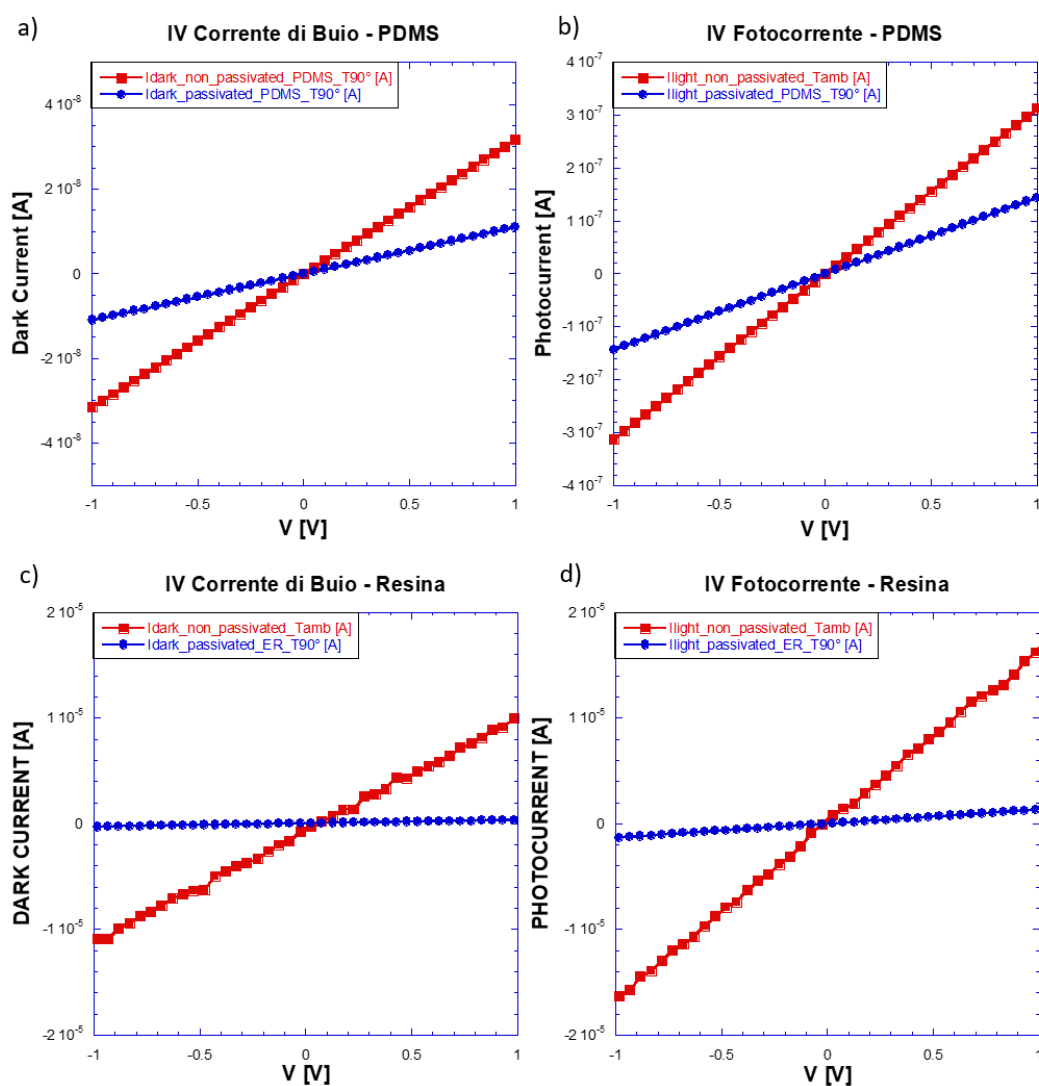


Fig. 2.15: Caratteristica IV. Corrente di buio dei dispositivi non passivati (quadri rossi) e passivati (pallini blu) con il PDMS (a) e resina epossidica (c)

dopo annealing a 90°C [58]. Fotocorrente dei dispositivi non passivati (quadrati rossi) e passivati (pallini blu) con il PDMS (b) e resina epossidica (d).

Le figure 2.15a, 2.15c e 2.15b, 2.15d mostrano le caratteristiche I/V della corrente di buio e della fotocorrente dei dispositivi prima e dopo la passivazione con PDMS e resina epossidica. La caratteristica IV risulta ohmica in tutto il range di misura [58].

La passivazione e il trattamento con la temperatura cambiano la pendenza ma non i comportamenti ohmici della caratteristica IV. Inoltre, possiamo vedere che la resistenza al buio RD ha un aumento del 185% con il PDMS e del 195% con la resina epossidica, rispetto ai dispositivi non passivati. La responsivity dei sensori passivati, calcolata come in Eq. 2.01, mostra una riduzione del 52,6% con il PDMS e una riduzione del 44,6% con la resina epossidica, rispetto ai sensori non passivati, a 1300nm e 1V.

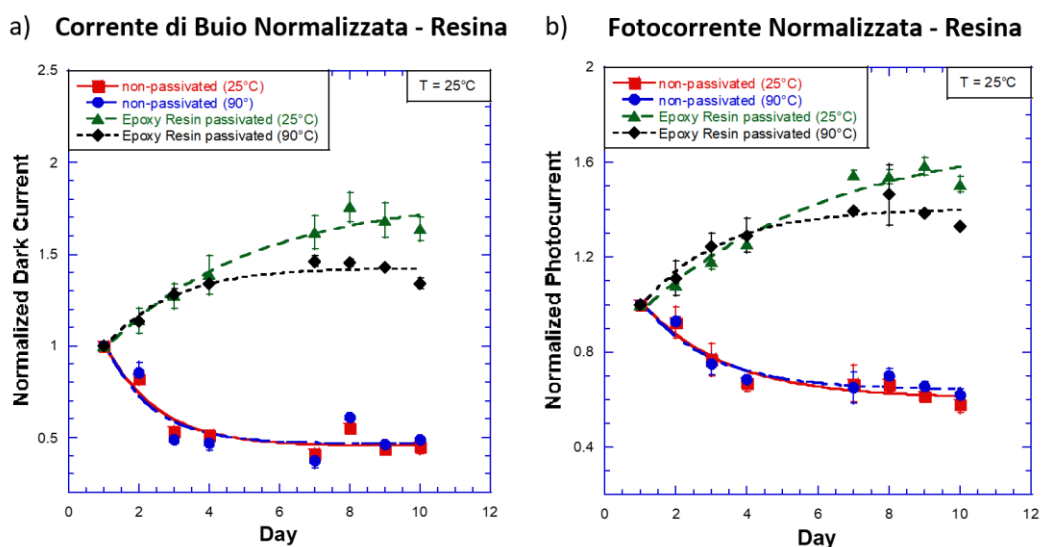


Fig. 2.16: Corrente di buio (a) e fotocorrente (b) normalizzata dei sensori non passivati (quadrati rossi e pallini blu) rispetto ai sensori passivati con la resina epossidica (triangoli verdi e rombi neri) a diverse temperature di annealing [58].

La variazione delle caratteristiche del dispositivo immediatamente dopo la passivazione può essere attribuita ad alcune reazioni chimiche del solvente polimerico e resinoso con la superficie dei QD e, di conseguenza, a una variazione

della densità degli stati trappola e delle probabilità di salto tra i QD vicini [58]. Inoltre, la pendenza della caratteristica IV dei dispositivi passivati mostra piccole variazioni nel tempo, probabilmente a causa dell'evaporazione dei solventi. Tali ipotesi, tuttavia, sono ancora sotto osservazione [58]. Le Fig. 2.16a e 2.16b mostrano la variazione della corrente di buio e della fotocorrente normalizzate dei dispositivi non passivati e passivati con resina epossidica per un periodo di 10 giorni. I dispositivi sono stati illuminati con un LED IR, alimentato con una corrente di 10 mA (potenza di uscita 0,95 mW) [58].

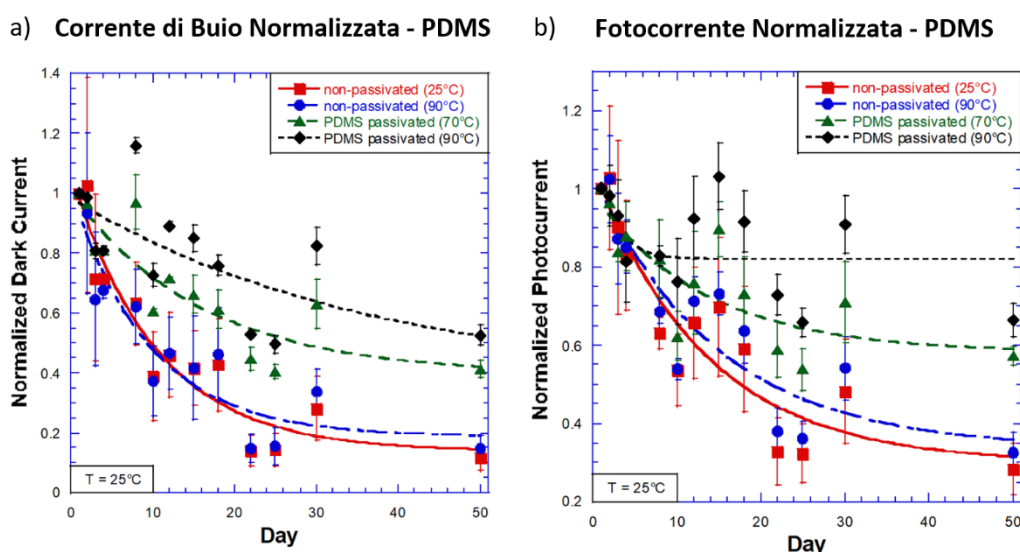


Fig. 2.17: Corrente di buio (a) e fotocorrente (b) normalizzata dei dispositivi non passivati (quadrati rossi e pallini blu) e passivati con il PDMS (triangoli verdi e rombi neri) a diverse temperature di annealing [58].

Sia la corrente di buio che la fotocorrente dei dispositivi passivati mostrano un incremento, mentre i sensori non passivati mostrano, nello stesso arco di tempo, un duplice decadimento sia della corrente di buio che della fotocorrente. Come precedentemente affermato, l'attuale aumento di corrente dei dispositivi passivati è probabilmente dovuto alla modifica della configurazione energetica dei QD in reazione ai prodotti chimici della resina. In questo senso, si dovrebbe osservare che i dispositivi polimerizzati a temperature più elevate tendono a raggiungere un valore di corrente stabile dopo quattro giorni; al contrario, i dispositivi polimerizzati a temperatura ambiente non raggiungono mai un valore di corrente

stabile durante il periodo di tempo considerato. Questo effetto può essere correlato al lento desorbimento del solvente dagli strati di resina più profondi [58].

Le Fig. 2.17a e 2.17b mostrano l'andamento della corrente di buio e della fotocorrente con il dispositivo illuminato dal LED IR alimentato con una corrente di 100mA (potenza d'uscita 6,65mW), entrambe normalizzate al primo giorno [58]. I grafici mettono a confronto i dispositivi passivati alle due temperature 70°C (triangoli verdi), 90°C (rombi neri) e i sensori non passivati a temperatura ambiente (quadrati rossi) e a 90° (cerchi blu). I grafici mostrano che la corrente di buio e la fotocorrente dei dispositivi passivati tendono ad abbassarsi del 40% per poi rimanere stabili. Invece il sensore non passivato ha una diminuzione del 60% sia della corrente di buio che della fotocorrente e tendono a continuare a calare, dimostrando una migliore stabilità dei dispositivi passivati [58]. La motivazione per una maggiore diminuzione della fotocorrente e dalla corrente di buio dei dispositivi passivati con il PDMS può essere attribuibile ad una leggera permeabilità di questo silicone all'ossigeno e ad altri gas, che portano ad una lenta e continua crescita degli stati trappola sui dispositivi anche dopo la passivazione [58].

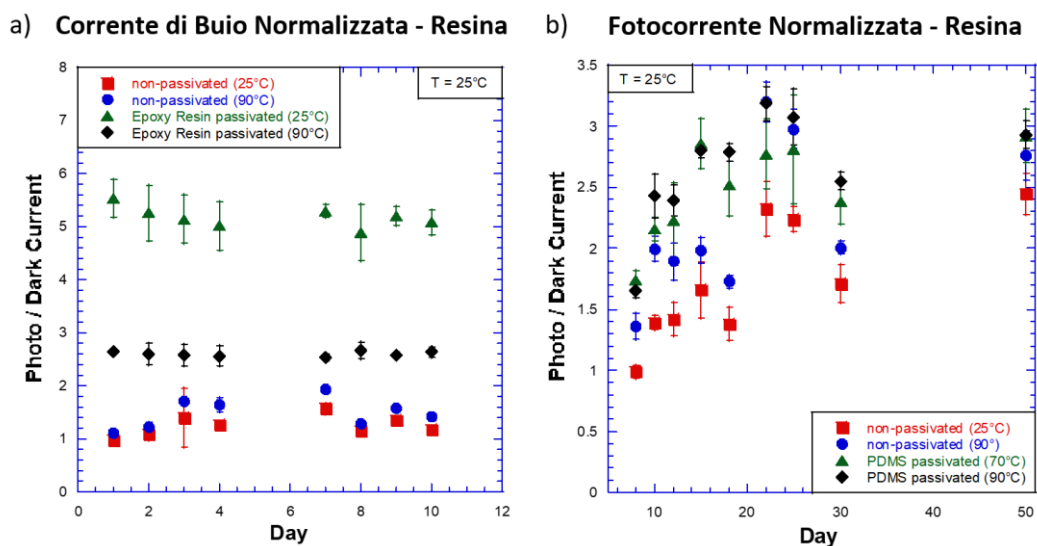


Fig. 2.18: Rapporto tra fotocorrente e corrente di buio dei sensori non passivati (quadrati rossi e pallini blu) rispetto ai sensori passivati (triangoli verdi e rombi neri) con resina epossidica (a) e PDMS (b) a diverse temperature di annealing [58].

Fig. 2.18a e 2.18b mostrano il rapporto tra la fotocorrente e la corrente di buio dei dispositivi passivati con resina epossidica e PDMS e non passivati. Nel primo caso il rapporto si mostra costante per tutti i 10 giorni esaminati. Però, i dispositivi passivati a temperatura ambiente mostrano una fotocorrente più alta rispetto agli altri sensori (Fig. 2.18a). Nella seconda immagine invece, il rapporto aumenta in entrambi i dispositivi passivati dopo i primi giorni (probabilmente dovuto alla permeabilità del PDMS all'ossigeno) [58].

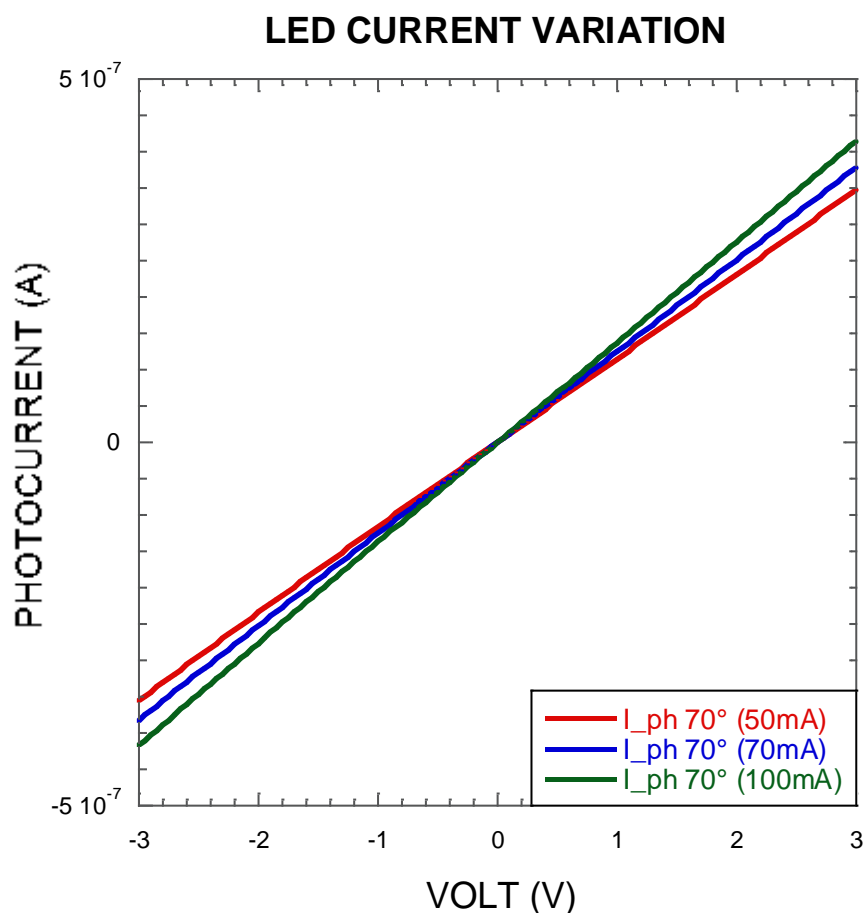


Fig. 2.19: Andamento della caratteristica I/V della fotocorrente a seconda della potenza ottica fornita. Il sensore usato come esempio è quello passivato a 70°C . Il LED IR è stato alimentato con una corrente di 50mA, 70mA e 100mA [58].

L'ultimo grafico riportato in Fig. 2.19 mostra la variazione della caratteristica I/V della fotocorrente a seconda della potenza luminosa emessa dal LED IR alimentato con una corrente di 50mA - 70mA - 100mA (con potenze d'uscita

rispettive di 3,8mW, 4,94mW e 6,65mW). In questo caso possiamo vedere che la pendenza della caratteristica IV aumenta all'aumentare della potenza luminosa. Inoltre, durante le prove di misura si è osservato che la degradazione del dispositivo rispetto alla potenza luminosa emessa dal LED IR risulta trascurabile. Per questo motivo si è optato ad alimentare il LED solo a 100mA per le di misura [58].

In conclusione, sono stati comparati due diversi metodi di passivazione per i fotorilevatori PbS CQD. In entrambi i casi, è stato impiegato un processo a bassa temperatura depositando un film isolante spesso 1mm (PDMS o una resina epossidica bisfenolo-A / epiclorigidrina) sulla superficie del fotorilevatore. Anche se è più facile da gestire e facilmente integrabile con i dispositivi elettronici, il PDMS ha mostrato risultati peggiori a causa della sua permeabilità all'ossigeno e ad altre specie di gas [58]. La resina epossidica, d'altra parte, ha mostrato risultati superiori, migliorando le prestazioni dei fotorilevatori e ostacolando eventuali fenomeni di invecchiamento. L'interazione della resina con il dispositivo QD non è ancora completamente compresa, pertanto sono ancora necessarie ulteriori analisi, tuttavia i risultati ottenuti sono promettenti e suggeriscono che gli adesivi epossidici potrebbero essere impiegati in modo efficiente come strati passivanti e materiali di incapsulamento per dispositivi optoelettronici basati su CQD nel NIR [58].

2.2.2 Chemo-Resistori in CQD

In questo capitolo ci si focalizzerà nell'applicazione dei dispositivi in CQD ottenuti da una soluzione commerciale in PbS, come sensori di gas di tipo chemo-resistivo per il rilevamento di sostanze pericolose nell'aria a temperatura ambiente.

Infatti, oltre all'applicazione come fotorivelatori, i CQD realizzati tramite rimozione dei leganti stanno acquisendo sempre più importanza come nuovi sostituti ai materiali sensibili ai gas grazie alla loro larga superficie sensibile che favorisce l'accessibilità alle molecole di gas sul dispositivo [52]. In particolare,

verrà analizzata la risposta dei sensori in CQD con vari tipi di gas come: NO_2 , CO_2 e H_2S [52].

2.2.2.a Setup di Misure

Ciascun sensore sul supporto in SiO_2 è stato collegato a dei collegamenti elettrici uscenti da una piccola camera di misura gas di volume 70ml (Fig. 2.20a), dotata di uno schermo metallico interno per una migliore distribuzione del gas all'interno di essa. I cavi elettrici sono stati connessi ad un generatore di segnale KEITHLEY 2440 (Fig. 2.20c) [52].

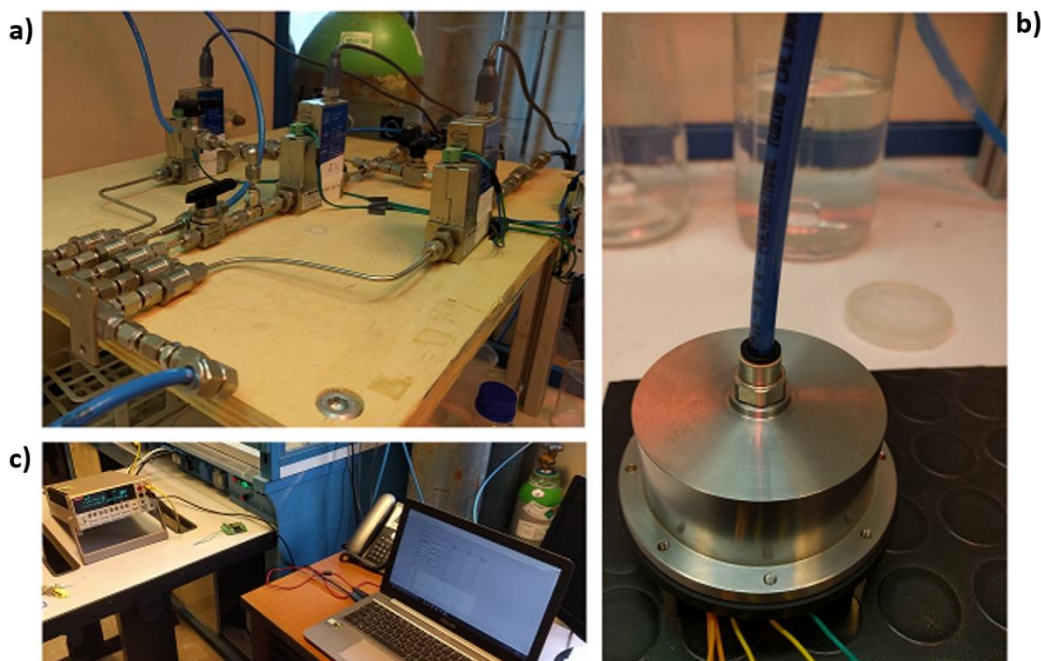


Fig. 2.20: Setup per le misure dei sensori di gas in CQD su supporto SiO_2 . a) Immagine dei tre regolatori di flusso di massa digitali. b) Camera stagna con all'interno i sensori di prova. c) Setup di acquisizione [52].

Questo strumento è stato utilizzato per polarizzare i sensori a 1V e misurare le variazioni di resistenza tramite l'utilizzo di un programma scritto in LabVIEW. Il segnale è stato acquisito ogni 200ms. I gas per i test sono stati iniettati all'interno della camera stagna tramite l'utilizzo di tre regolatori di flusso di massa digitali (Fig. 2.20b) con un intervallo massimo di 200 sccm/ N_2 ciascuno [52]. I gas sono stati immessi a diverse concentrazioni, a temperatura e umidità relativa fissa,

senza illuminazione interna per evitare false letture del sensore. La variazione di concentrazione nei gas di prova è stata eseguita diluendola con azoto, utilizzato anche per pulire i sensori dopo ogni misura [52].

2.2.2.b Misure Eseguite

Per questo esperimento è stato valutato il cambiamento percentuale di resistenza dei sensori a diverse concentrazioni di gas (Fig. 2.21); dopo, si è osservata la risposta dinamica del dispositivo con due cicli di test on/off alla più bassa concentrazione possibile permessa dal setup (2.76 ppmol) a temperatura ambiente (Fig. 2.22).

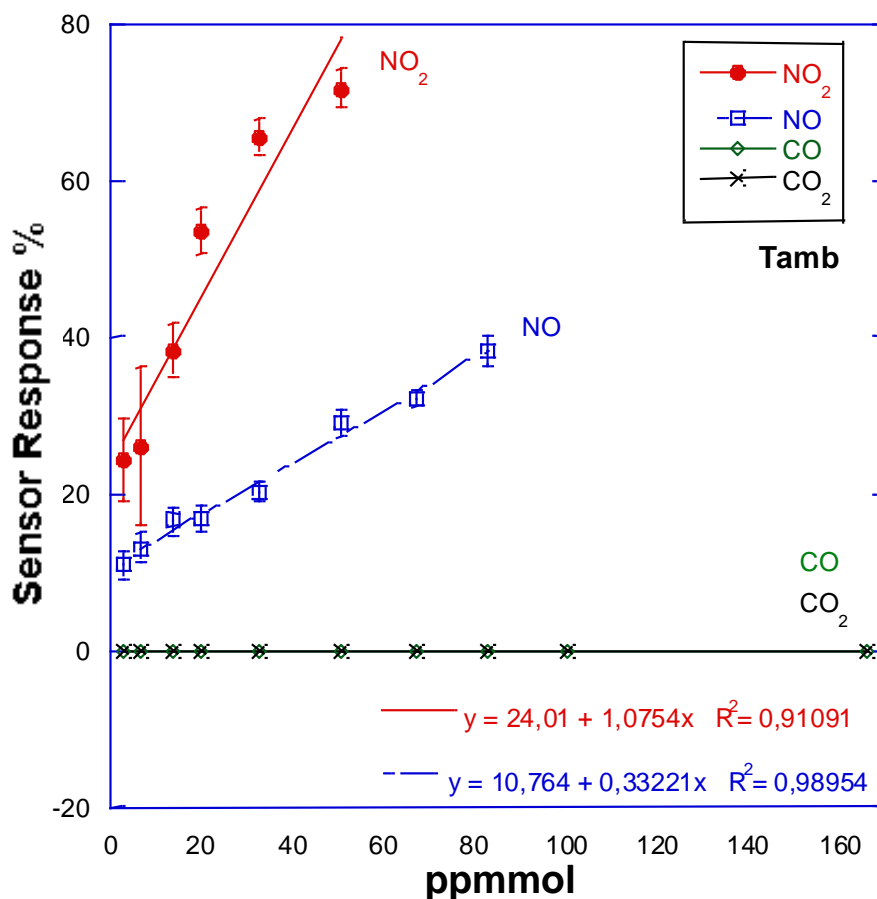


Fig. 2.21: Dipendenza della risposta dei sensori di gas alla concentrazione di: NO₂, NO, CO and CO₂ a temperatura ambiente. La risposta all' NO₂ è lineare tra 2 e 50 ppmol, mentre l'NO è lineare tra 2 e 80 ppmol. I sensori non rilevano il CO e il CO₂ [52].

Per le prove, sono stati applicati 400 sccm di N₂ ed è stato modificato il flusso d'uscita dei gas da testare per variare la loro concentrazione nella cameretta in accordo con l'Eq. 2.02.

$$Conc_C = Conc_T \frac{V_{GT}}{V_{GT} + V_{N_2}} \quad (2.02)$$

Dove, Conc_c è la concentrazione nella cameretta, Conc_T è la concentrazione della bombola, V_{GT} è il flow rate volumetrico del gas in esame e V_{N₂} è il flusso volumetrico di azoto.

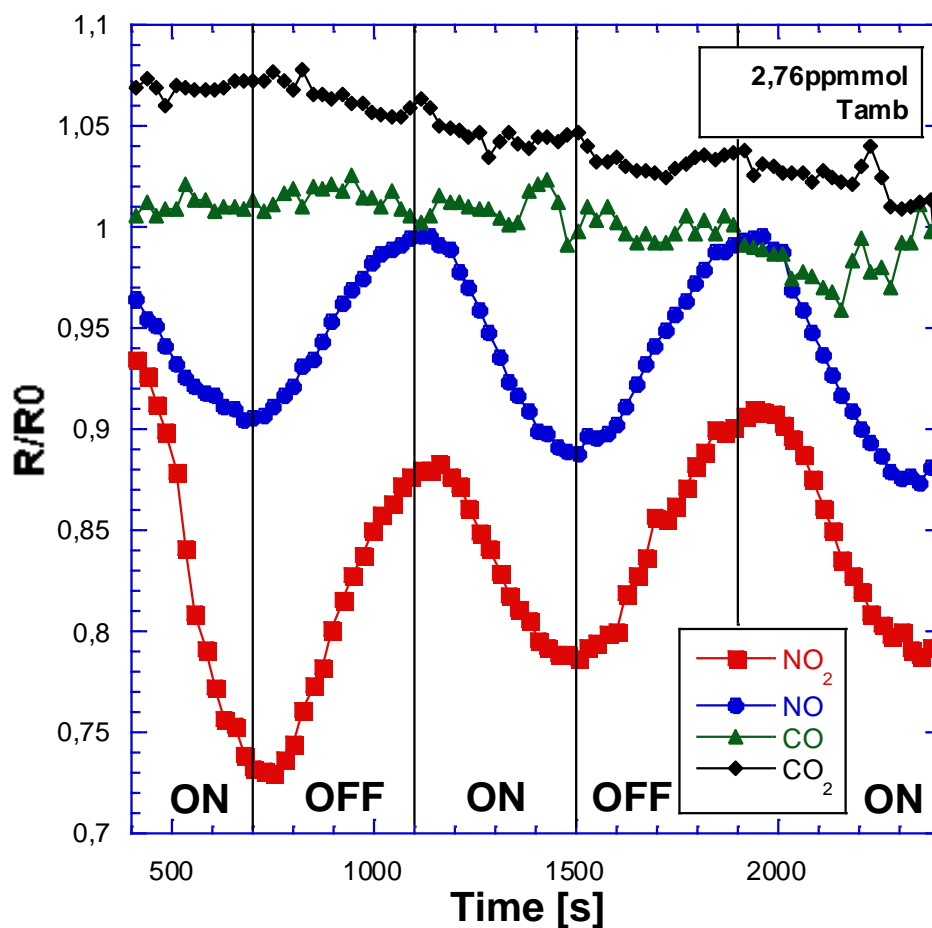


Fig. 2.22: La risposta dinamica del sensore di gas con due cicli di iniezione (ON) e rilascio (OFF) dei gas in esame. La concentrazione è stata mantenuta costante a 2.76 ppmmol [52].

Fig. 2.21 mostra la variazione percentuale di resistenza del sensore a diverse concentrazioni di: NO₂, NO, CO e CO₂ a temperatura ambiente. La risposta

dell'NO₂ è lineare tra 2 e 50 ppmol, dopo 50 ppmol il sensore di gas inizia a saturare [52]. Inoltre, possiamo osservare una variazione del 25% della resistenza iniziale con una concentrazione a 2.76 ppm, suggerendo la possibilità di rilevare concentrazioni ancora più basse di NO₂ [52]. Considerazioni simili possono essere fatte anche con l'NO. In questo caso il sensore risponde linearmente tra 2 e 80 ppmol e a 2.76 ppmol possiamo osservare una variazione percentuale della resistenza iniziale del 10%. CO e CO₂ non vengono rilevati a temperatura ambiente ma possiamo prevedere che sia possibile rilevarli cambiando la selettività del sensore con l'innalzamento della sua temperatura di lavoro [52]. La risposta dinamica in Fig. 2.22 è stata realizzata immettendo e pulendo diverse volte il gas in esame all'interno della camera stagna a temperatura ambiente. Fig. 2.22 mostra la risposta dinamica del sensore di gas con una concentrazione di gas a 2.76 ppmol. L'immagine mostra un buon andamento alla presenza e assenza dell'NO₂ e NO e un buon recupero del sensore [52].

Il limite di rilevazione teorico con un rapporto segnale rumore (SNR) pari a 3 è calcolato in accordo all'Eq. 2.04 [52]. Questa formula è basata sul segnale di rumore del sensore calcolato usando la varianza quadratica media (RMSD) della variazione della risposta del sensore senza il gas di prova [52]. Il numero di punti usati è 500 e la deviazione standard (S) di questi punti è 0.04. Il valore del rumore del sensore è stato calcolato in accordo con l'Eq. 2.03 [52]. I risultati mostrano un limite di rilevamento pari a 4.9 ppb per l'NO₂ e 15.9 ppb per l'NO [52].

$$RMS_{noise} = \sqrt{\frac{S^2}{n}} \quad (2.03)$$

$$DL = SNR \frac{RMS_{noise}}{Slope} \quad (2.04)$$

Nella Tab. 2.01 è riportato un riassunto delle prestazioni del sensore di gas in CQD di PbS comparati con quelli di altri sensori di gas per l'NO₂ riportati in letteratura. Tutte le performance dei dispositivi riguardano la rilevazione di NO₂ a temperatura ambiente.

Grazie al trattamento per la rimozione dei leganti, la superficie dei nanocristalli in PbS è ulteriormente esposta alle molecole dei gas. Con l'NO₂ e NO, le molecole si legano alla molecola Pb₂₊ tramite O, introducendo un maggiore trasferimento di cariche [52]. Questo fenomeno chimico induce un aumento della concentrazione di atomi accettori che diminuisce la resistenza del sensore [52]. La risposta del sensore al gas è dovuta probabilmente alla larghezza e porosità della superficie del film di CQD [52].

Tab. 2.01: Performance dei sensori di gas per l'NO₂ a temperatura ambiente [35].

Materiali	Metodo	Substrato	Gas Conc. [ppm]	Risposta (ΔR)	DL [ppb]	Ref.
PbS CQDs	Drop Casting	SiO ₂	2.76	25	4.9	[52]
Si nanowires	Transfer printing	Plastic	20	~30	-	[53]
Graphene	Micromechanical cleavage	Si	1	~1.04	--	[54]
Graphene	Scooping-up	Mica	50	24.7	3600	[55]
Organic heterojunction	Thermal Evaporation	Si/SiO ₂	30	7.7	-	[56]
Carbon nanotubes	Inkjet printing	PET	30	~2.5	- 0.064	[57]

In conclusione, il vantaggio di questi sensori comparati con sensori chemo-resistivi commerciali è relativo ad una più facile fabbricazione, una temperatura di lavoro e di fabbricazione più bassa e un elevato controllo delle dimensioni delle nanoparticelle che possono essere cambiate per variare la sensibilità del dispositivo. Inoltre, è stato dimostrato come il sensore riesca facilmente a discriminare gas specifici come l'NO₂ e l'NO a temperatura ambiente [52]. Alcuni gas come il CO e il CO₂ non possono essere rilevati a temperatura ambiente ma si può ipotizzare che a diverse temperature sia possibile rilevare una selettività diversa per i questi gas [52].

Capitolo 3: Sviluppo e Test Circuitali

3.1 Schemi e Simulazioni della Piattaforma

La lettura dei fotorivelatori e dei sensori di gas basati su CQD in PbS è stata eseguita tramite una piattaforma multisensore miniaturizzata. Essa è adibita all'acquisizione, l'elaborazione e l'immagazzinamento dei dati ottenuti da questi sensori. Di seguito vengono riportati nel dettaglio i blocchi principali di funzionamento della piattaforma multisensore.

3.1.1 Acquisizione

Il processo di acquisizione dei dati ambientali avviene tramite i sensori di gas e i fotorivelatori in CQD di PbS. Essi sono posizionati a ponte di Wheatstone (Fig. 3.01), con un potenziometro (P in Fig. 3.01) utilizzato per equilibrare la tensione d'uscita del ponte.

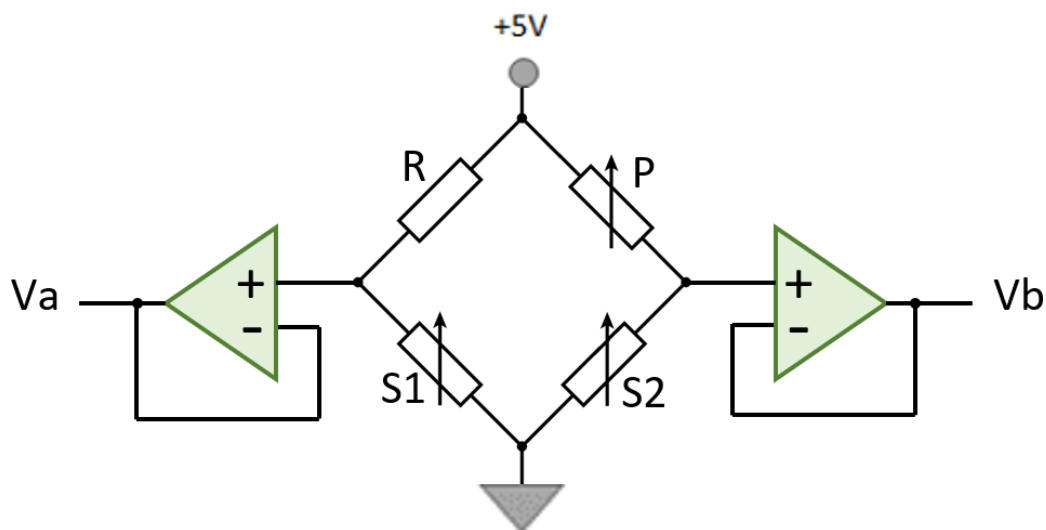


Fig. 3.01: Configurazione a ponte di Wheatstone. S1 rappresenta il sensore coperto utilizzato per eliminare l'andamento di deriva dei sensori (drift). P è il potenziometro utilizzato per equilibrare il ponte. S2 è il sensore usato per le misure. Le uscite del ponte sono state bufferizzate.

Il sensore S1 viene schermato ed è usato per eliminare eventuali andamenti di deriva dei dispositivi. Di seguito è riportata l'equazione della tensione d'uscita del ponte:

$$V_a - V_b = V_s \left(\frac{S1}{S1+R} - \frac{S2}{S2+P} \right) \quad (3.01)$$

Sono stati utilizzati due buffer, uno per V_a e uno per V_b in modo da ottenere un ingresso ad alta impedenza per gli stadi successivi.

3.1.1.a Schema Elettrico

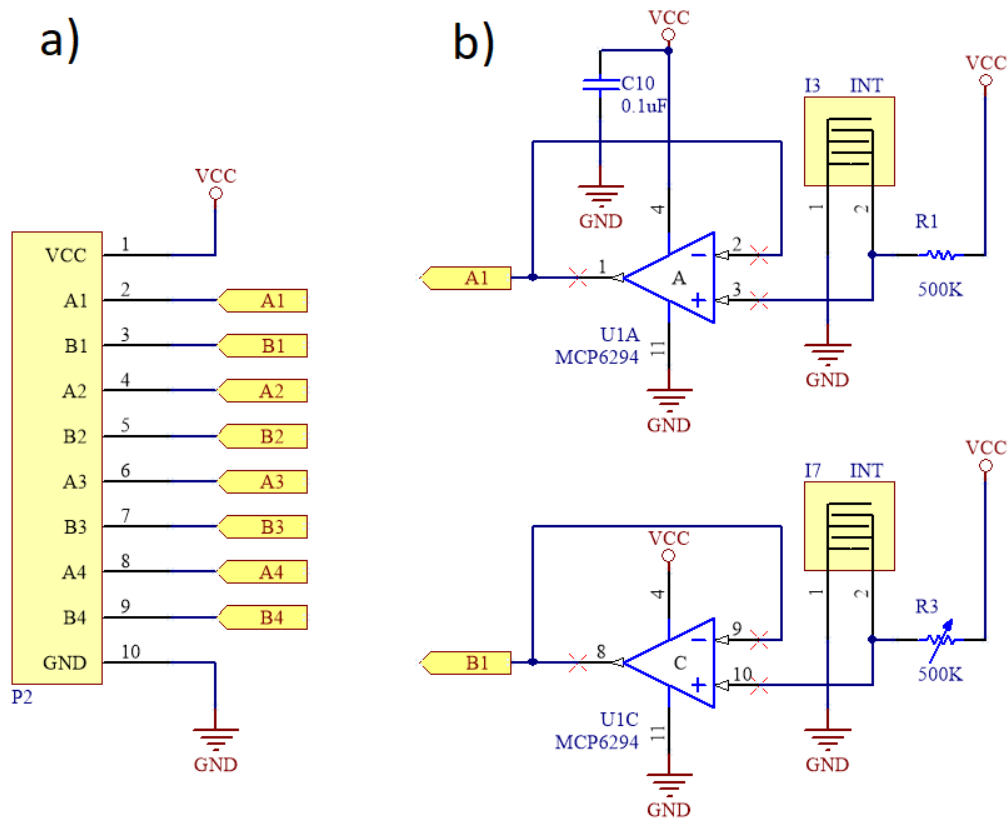


Fig. 3.02: a) Connettore della scheda con gli interdigitati, fornisce l'alimentazione e collega le uscite all'interfaccia. b) Ponte di Wheatstone.

La Fig. 3.02 mostra lo schematico della scheda contenente gli interdigitati. In particolare, in Fig. 3.02b viene riportato lo schematico del ponte di Wheatstone, con I3 e I7 che rappresentano rispettivamente i sensori S1 e S2 in Fig. 3.01,

mentre R1 e R3 sono la resistenza R e il Potenziometro P mostrati sempre in Fig. 3.01. Le uscite dei due partitori sono connesse a due buffer. Il dispositivo utilizzato è l'MCP6294, un operazionale con uscite/ingressi rail-to-rail, ad alte prestazioni e con offset ridotto ($\pm 3\text{mV}$). All'accensione, questi opamp sono autocalibrati e possono essere settati per lavorare a bassa potenza (0.2mW), riducendo ulteriormente il consumo della scheda elettronica. Questi amplificatori sono ottimizzati per l'alta velocità, il basso rumore/distorsione e il funzionamento a singola alimentazione. Dalle specifiche riportate, questo operazionale risulta particolarmente adatto come amplificatore e buffer per l'interfaccia, dato che è stata utilizzata una singola alimentazione ed è richiesto un basso rumore di funzionamento degli amplificatori. La Fig. 3.02a mostra il connettore P2, utilizzato per collegare le uscite dei ponti di Wheatstone all'interfaccia. Inoltre, il connettore P2 collega l'alimentazione VCC (5V) alla scheda con i sensori. Nella Fig. 3.02 è stato mostrato solo il primo ponte di Wheatstone, con le sue uscite (A1 e B1) connesse al connettore P2. Gli altri 3 ponti connessi rispettivamente agli ingressi A2-B2, A3-B3 e A4-B4 di P2, sono presenti nello schematico finale.

3.1.2 Elaborazione

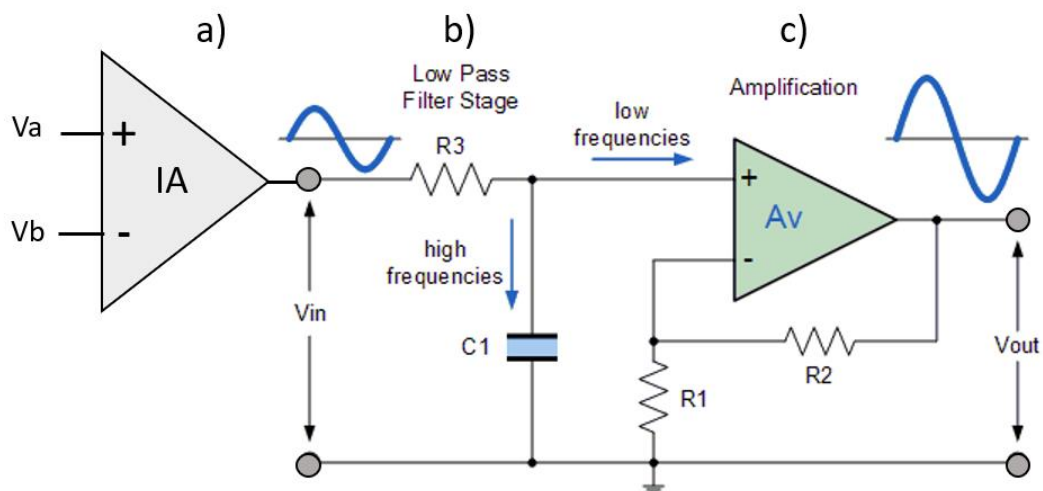


Fig. 3.03: Schema circuitale dell'interfaccia atta ad elaborare il segnale analogico ottenuto dai sensori. a) Amplificatore da strumentazione. b) Filtro passa basso. c) Amplificatore non invertente.

Lo schema circuitale della parte dell'interfaccia atta all'elaborazione del segnale è mostrato in Fig. 3.03. Fig. 3.04 mostra un'immagine dell'Arduino NANO con evidenziati gli ingressi dell'ADC utilizzati.

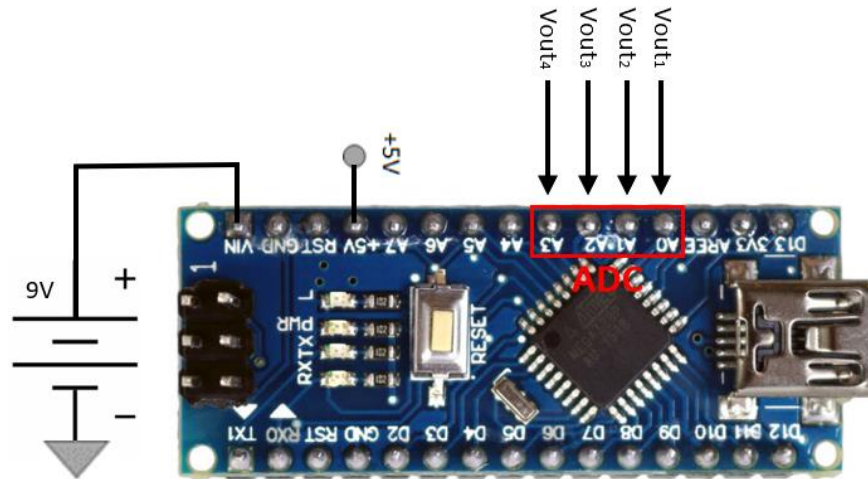


Fig. 3.04: Arduino NANO Atmega328p. I segnali all'uscita dell'amplificatore non invertente vengono mandati agli ingressi analogici dell'Arduino. Il microcontrollore Atmega328p esegue la conversione da analogico a digitale. L'Arduino NANO è alimentato con una batteria da 9V ricaricabile.

L'uscita del ponte di Wheatstone è direttamente collegata all'amplificatore da strumentazione, che esegue un'amplificazione differenziale tra il sensore coperto (S1) e il sensore attivo (S2). Eq. 3.02 mostra la relazione finale tra ingresso e uscita dell'amplificatore da strumentazione:

$$V_{in} = G(V_b - V_a) \quad (3.02)$$

Dove G è il guadagno dato dall'amplificatore da strumentazione. Il segnale in seguito viene filtrato da un filtro passa-basso con una frequenza di taglio (Eq. 3.03) pari a 1kHz.

$$f_t = \frac{1}{2\pi R_3 C_1} = 1kHz \quad (3.03)$$

La frequenza di 1kHz è stata settata inizialmente per tagliare il rumore e i segnali alle alte frequenze. Infatti, i test sono stati eseguiti con lente variazioni di segnale

(periodi di 6 minuti) per vedere la risposta del sensore e la sua degradazione temporale. Nel prossimo futuro, questo filtro potrà essere cambiato in modo da poter effettuare misure anche con veloci variazioni di segnale.

Il segnale filtrato, passa direttamente ad un amplificatore non invertente, dove viene ulteriormente amplificato (Eq. 3.04).

$$V_{out} = \left(1 + \frac{R_2}{R_1}\right)V_{in} \quad (3.04)$$

Il segnale così amplificato e filtrato viene inviato al convertitore analogico digitale a 10bit del microcontrollore Arduino NANO Atmega328p (vedi Fig. 3.04).

L'Arduino NANO può essere alimentato da una batteria 9V (come mostrato in Fig. 3.04) o tramite la porta USB.

3.1.2.a Schema Elettrico

La Fig. 3.06 mostra lo schematico del circuito atto all'elaborazione del segnale proveniente dai sensori. Il connettore P1 (mostrato in Fig. 3.06a) è usato per connettere le uscite/ingressi della scheda con i sensori all'ingresso dell'amplificatore da strumentazione INA2332 (Fig. 3.06b) tramite le uscite A1 e B1.

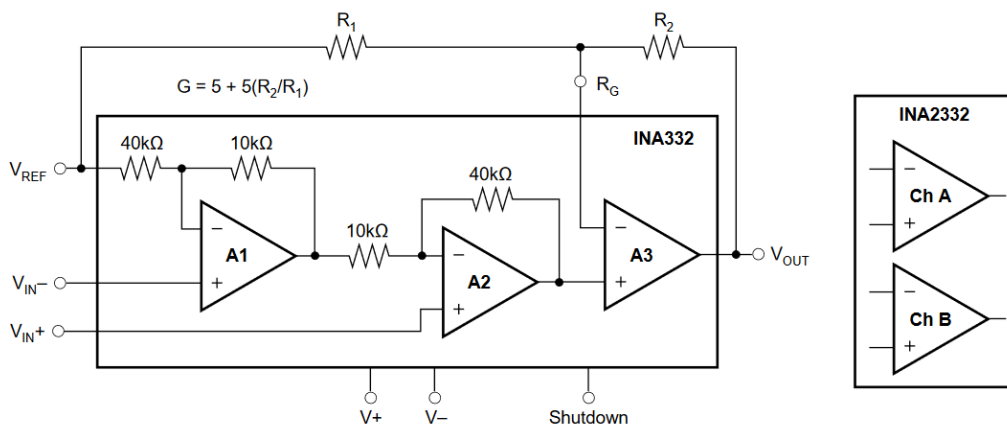


Fig. 3.05: Schema dell'amplificatore da strumentazione INA332. In dettaglio, le resistenze R1 e R2 sono utilizzate per settare il guadagno. Vref è utilizzato per impostare l'offset iniziale [62].

Questi dispositivi hanno l'uscita rail-to-rail, basso consumo di potenza e alimentazione singola o bipolare. L'INA332 provvede una soluzione a basso costo che garantisce un'amplificazione a basso rumore dei segnali differenziali. Configurato internamente con un guadagno di 5V/V, l'INA332 offre la possibilità di settare diversi tipi di guadagni tramite scelta di resistori interni (R1 e R2 in Fig. 3.05). L'amplificatore da strumentazione utilizzato rigetta il rumore di linea e le sue armoniche perché l'errore di modo comune rimane basso anche ad alte frequenze. Inoltre, l'elevata larghezza di banda e velocità di risposta rendono l'INA332 ideale per il pilotaggio di ADC e per generiche applicazioni. Oltre a queste caratteristiche, il dispositivo può lavorare tra i -55°C e i $+125^{\circ}\text{C}$ permettendo il loro utilizzo anche in ambienti difficili.

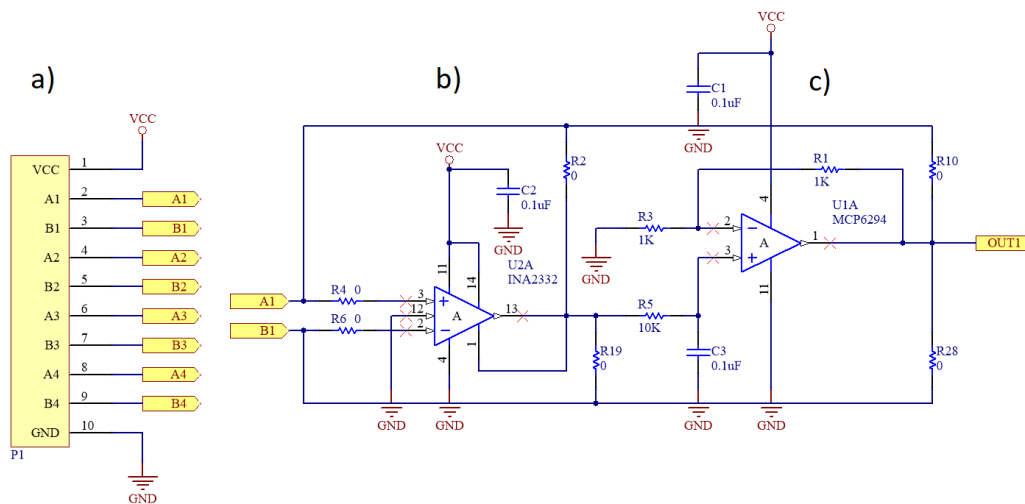


Fig. 3.06: a) Connettore che collega gli ingressi/uscite tra la scheda con i sensori e l'interfaccia. b) Amplificatore da strumentazione. c) Filtro passa-basso e amplificatore non-invertente.

Dalla Fig. 3.06b non sono state utilizzate le resistenze esterne per settare il guadagno dell'amplificatore da strumentazione. Infatti, come prima prova è stato lasciato il guadagno interno, cioè 5V/V. Il piedino per l'offset V_{ref} (pin 12) è stato collegato direttamente a massa per ottenere un offset pari a 0.

I segnali provenienti dai ponti di Wheatstone (A1-B1, A2-B2, ecc.) vengono ricevuti a due a due dall'amplificatore da strumentazione (Fig. 3.06b) che li amplifica e li differenzia. In seguito, il segnale viene filtrato dal rumore ad alta frequenza da un filtro passa-basso e successivamente amplificato nuovamente

da un amplificatore non invertente (Fig.3.06c). Il guadagno di questo stadio è stato settato ponendo $R1 = R3$, in questo modo, dall'Eq. 3.04, otteniamo un guadagno pari a $2V/V$. Infine, il segnale all'uscita dell'amplificatore non invertente viene inviato all'ingresso dell'ADC a 10bit dell'Arduino NANO (uscita OUT1 in Fig. 3.06c).

Essendo il circuito per l'elaborazione del segnale un prototipo, sono state poste diverse resistenze di valore 0Ω per poter separare i vari stadi del circuito nel caso si fossero presentati errori di progettazione durante le prove. In particolare:

- $R4$ e $R6$ cortocircuitati e $R2$, $R10$, $R19$ e $R28$ aperti: per connettere l'INA332 alle uscite del ponte.
- $R2$ cortocircuitato e $R4$, $R6$, $R10$, $R19$ e $R28$ aperti: per connettere il ramo del ponte con il sensore attivo direttamente al filtro. Il buffer U1A è stato usato per separare il partitore con il filtro RC quando vengono direttamente connessi come in questo caso.
- $R19$ cortocircuitato e $R4$, $R6$, $R10$, $R2$ e $R28$ aperti: per connettere il ramo del ponte con il sensore schermato direttamente al filtro. Il buffer U1C è stato usato per separare il partitore con il filtro RC quando vengono direttamente connessi come in questo caso.
- $R10$ cortocircuitato e $R4$, $R6$, $R2$, $R19$ e $R28$ aperti: per connettere il ramo del ponte con il sensore attivo direttamente all'ADC.
- $R28$ cortocircuitato e $R4$, $R6$, $R2$, $R19$ e $R10$ aperti: per connettere il ramo del ponte con il sensore schermato direttamente all'ADC.

Nell'immagine è stato rappresentato solo lo stadio amplificante e filtrante del primo ponte con le uscite A1 e B1, nello schematico finale sono presenti gli altri tre stadi per gli ulteriori tre ponti di Wheatstone.

3.1.3 Immagazzinamento

I dati convertiti dal microcontrollore dell'Arduino NANO (Fig.3.07a) vengono inviati ad un modulo (Fig. 3.07b) adibito alla scrittura e lettura della MicroSD.

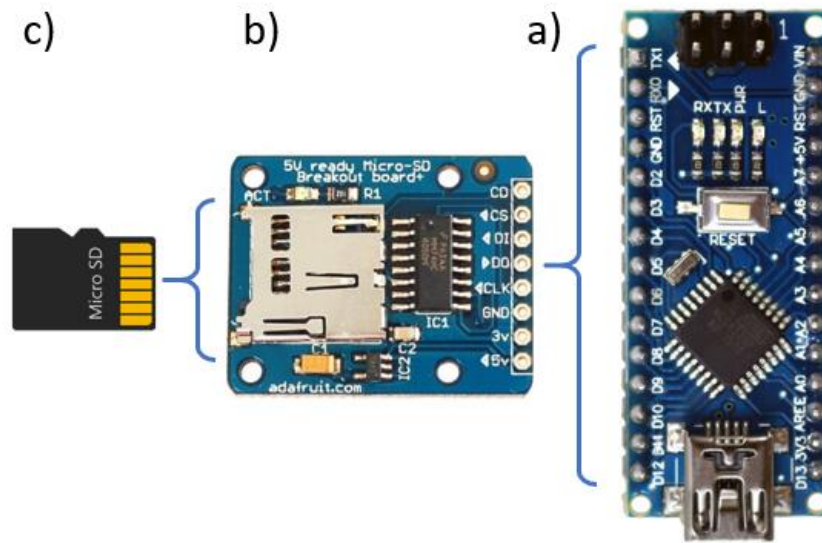


Fig. 3.07: Da destra verso sinistra: a) Arduino NANO, b) modulo per la lettura e scrittura dei dati su scheda di memoria, c) MicroSD per l'immagazzinamento dei dati.

3.1.3.a Schema Elettrico

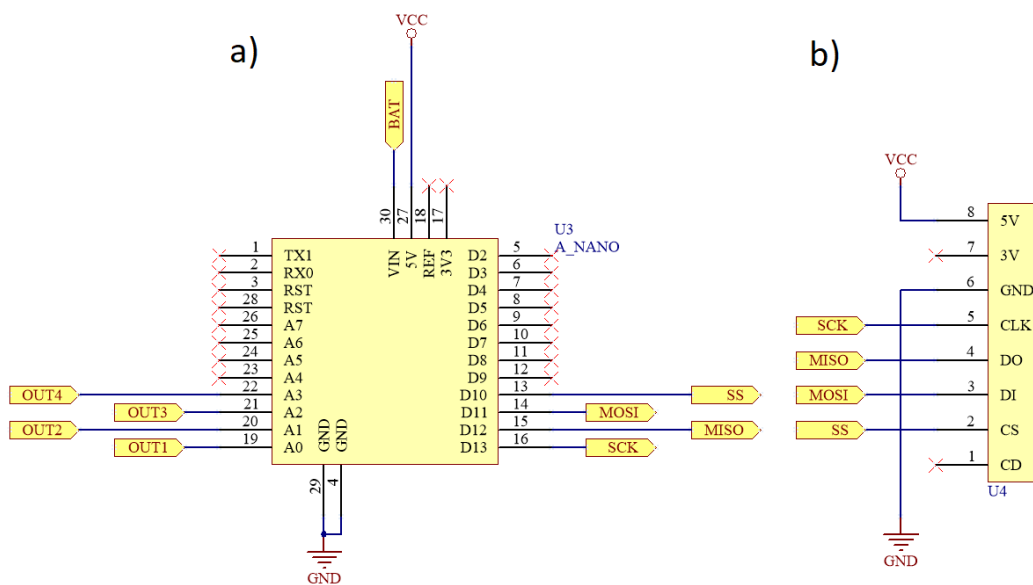


Fig. 3.08: a) Microcontrollore Arduino NANO Atmega328. b) Connettore per il modulo Arduino di lettura e scrittura MicroSD.

La Fig. 3.08 mostra le connessioni del microcontrollore con le uscite della parte di elaborazione e con il lettore di schede Micro SD. Le 4 uscite degli amplificatori

non invertenti in Fig. 3.06c sono state connesse ai 4 ingressi dei convertitori analogici/digitali a 10bit dell'Arduino NANO (Fig. 3.04). Inoltre, il microcontrollore gestisce il modulo per la lettura e scrittura della MicroSD (Fig. 3.07b).

3.1.4 Alimentazione

L'alimentazione della scheda prototipale è basata su una batteria da 9V. Quest'ultima può essere cambiata con una batteria a litio da 3.7V e con l'aggiunta di un booster da 5V, è possibile utilizzare un circuito di ricarica della batteria integrato sulla scheda.

3.1.4.a Schema Elettrico

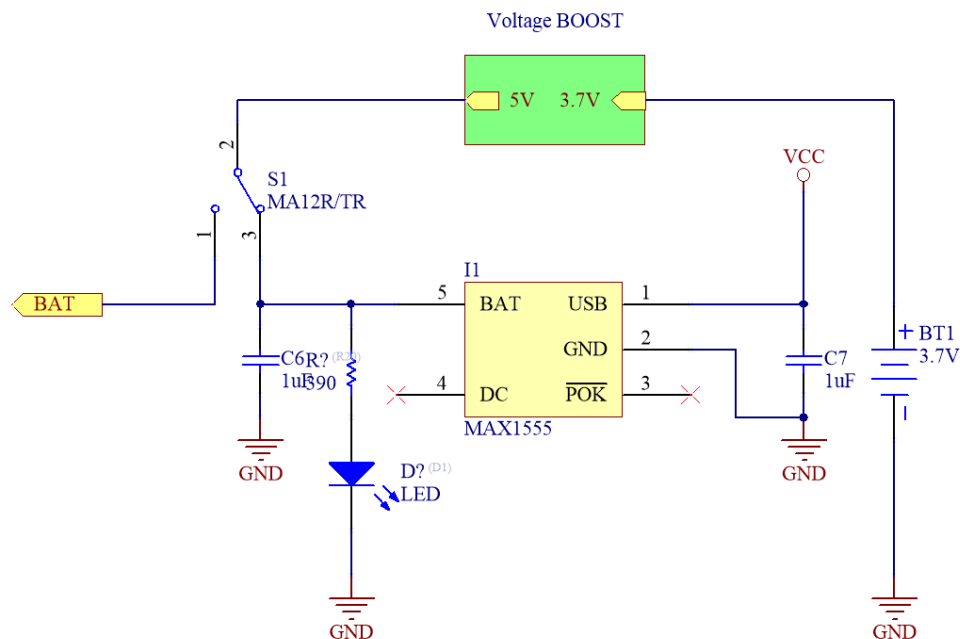


Fig. 3.09: Circuito per la ricarica di una batteria al litio a 3.7V. Per il corretto funzionamento del microcontrollore, è richiesto un boost di tensione a 5V.

La Fig. 3.09 mostra il circuito di ricarica della batteria al litio a 3.7V. In questo schema è stato utilizzato l'integrato MAX1555. Esso infatti è adibito alla ricarica

via USB o tramite AC, di batterie agli ioni di litio (Li+) a singola cella. Dato che, L'Arduino UNO per funzionare correttamente richiede minimo 5V in ingresso, per l'utilizzo della batteria a litio è richiesto l'uso di un booster per innalzare la tensione da 3.7V a 5V.

Per la scheda prototipale, è stata utilizzata una batteria 9V ricaricabile. Il circuito di ricarica sarà implementato nella seconda versione della scheda.

3.1.5 Simulazioni

Le simulazioni della parte di elaborazione del segnale sono state eseguite realizzando il circuito di prova mostrato in Fig. 3.10 tramite l'utilizzo del software *Altium 16 Mixed Signal Simulation*.

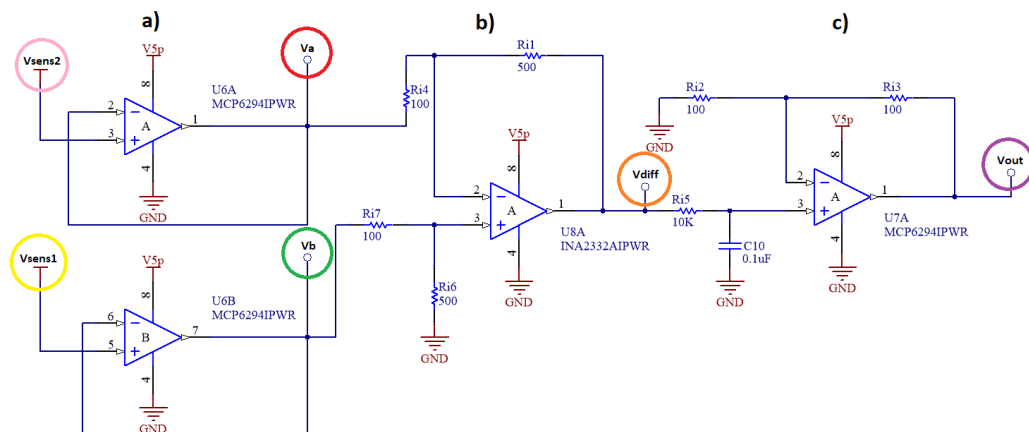


Fig. 3.10: Circuito per la simulazione della parte di elaborazione del segnale.
 a) Vsens1 e Vsens2 rappresentano i segnali dei sensori del ponte di Wheatstone. Va e Vb sono i segnali in uscita dei buffer. b) Stadio differenziale che esegue la differenza tra Va e Vb. c) Stadio con filtro passa-basso e amplificatore non invertente.

Questo simulatore può essere utilizzato per analizzare circuiti che includono sia dispositivi analogici che digitali. Il simulatore utilizza una versione avanzata di XSpice che a sua volta si basa sul codice SPICE3. Risulta compatibile con SPICE3f5, oltre a fornire una vasta gamma di modelli di dispositivi PSpice. Inoltre, il simulatore supporta i modelli descritti utilizzando la sintassi gerarchica,

nonché i modelli di dispositivi digitali creati utilizzando il linguaggio proprietario Digital SimCode.

Il circuito in Fig. 3.10 simula l'andamento delle tensioni nel circuito sviluppato. I modelli degli operazionali utilizzati per la simulazione risultano simili a quelli considerati nel circuito finale. Infatti, gli operazionali utilizzati sono gli LT1366CN8 con uscita rail-to-rail, alimentazione singola e basso rumore in ingresso. Lo stadio dell'amplificatore da strumentazione è stato realizzato usando un amplificatore operazionale in configurazione differenziale.

Per simulare il massimo segnale amplificabile prima della saturazione degli operazionali, lo stadio di amplificazione differenziale e di amplificazione non invertente, sono stati settati con il guadagno minimo corrispettivamente a 5 e a 2. Il segnale Vsens2 (cerchio giallo in Fig. 3.10) è il segnale in uscita di un generatore di tensione che varia da 5V a 2.5V, atto a simulare la variazione del sensore attivo. Il segnale Vsens1 (cerchio rosa in Fig. 3.10) è il segnale del sensore coperto utilizzato per rimuovere il drift e l'offset, settato a 2.5V. Va (cerchio rosso in Fig. 3.10) e Vb (cerchio verde in Fig. 3.10) rappresentano i segnali all'uscita dei buffer collegati al ponte di Wheatstone.

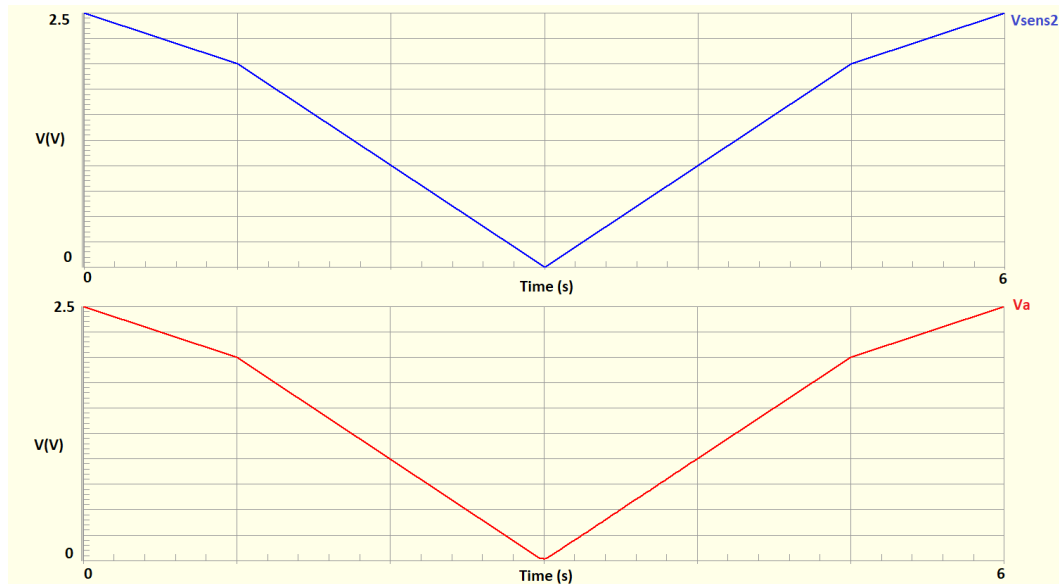


Fig. 3.11: Simulazione dell'ingresso (Vsens2) e uscita (Va) dello stadio buffer U6A in Fig.3.05a.

La Fig. 3.11 mostra la tensione in ingresso e all'uscita del buffer U6A in Fig.3.10. Essendo lo stadio buffer costituito da un amplificatore rail-to-rail, la tensione in ingresso (V_{sens2}) è pari a quella in uscita (V_a). In questo caso è stata simulato il comportamento del sensore, eseguendo una variazione di tensione tra 2.5V e 0V di V_{sens2} .

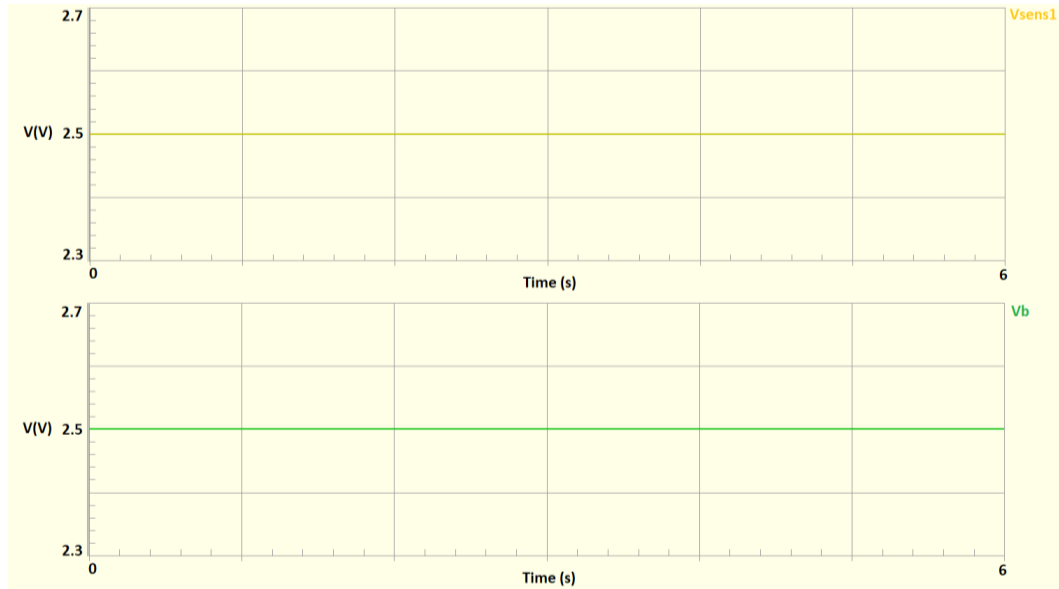


Fig. 3.12: Simulazione dell'ingresso (V_{sens1}) e uscita (V_a) dello stadio buffer U6B in Fig.3.05a.

La Fig. 3.12 mostra la simulazione della seconda uscita del ponte di Wheatstone. In questo caso il segnale V_{sens1} (mostrato in Fig. 3.12) è stato impostato come una tensione costante a 2.5V, atta a simulare il sensore coperto che andrà a eliminare il drift e l'offset. Anche qui, lo stadio buffer U6B dà in uscita (V_b) la stessa tensione d'ingresso (V_{sens1}) come mostrato in Fig. 3.12.

In seguito, le tensioni V_a e V_b arrivano all'ingresso dell'amplificatore differenziale (Fig. 3.10b) dove vengono differenziate e amplificate. La Fig. 3.13 mostra la simulazione di questo stadio. V_{diff} rappresenta l'uscita ed è pari a:

$$V_{diff} = G(V_b - V_a) \quad (3.05)$$

Essendo il guadagno settato sul minimo ($G = 5V/V$), l'uscita V_{diff} dell'operazionale satura quando la differenza delle tensioni V_b e V_a risulta maggiore di 1, cioè quando V_a è pari a 1.5V, come mostrato in Fig. 3.13.

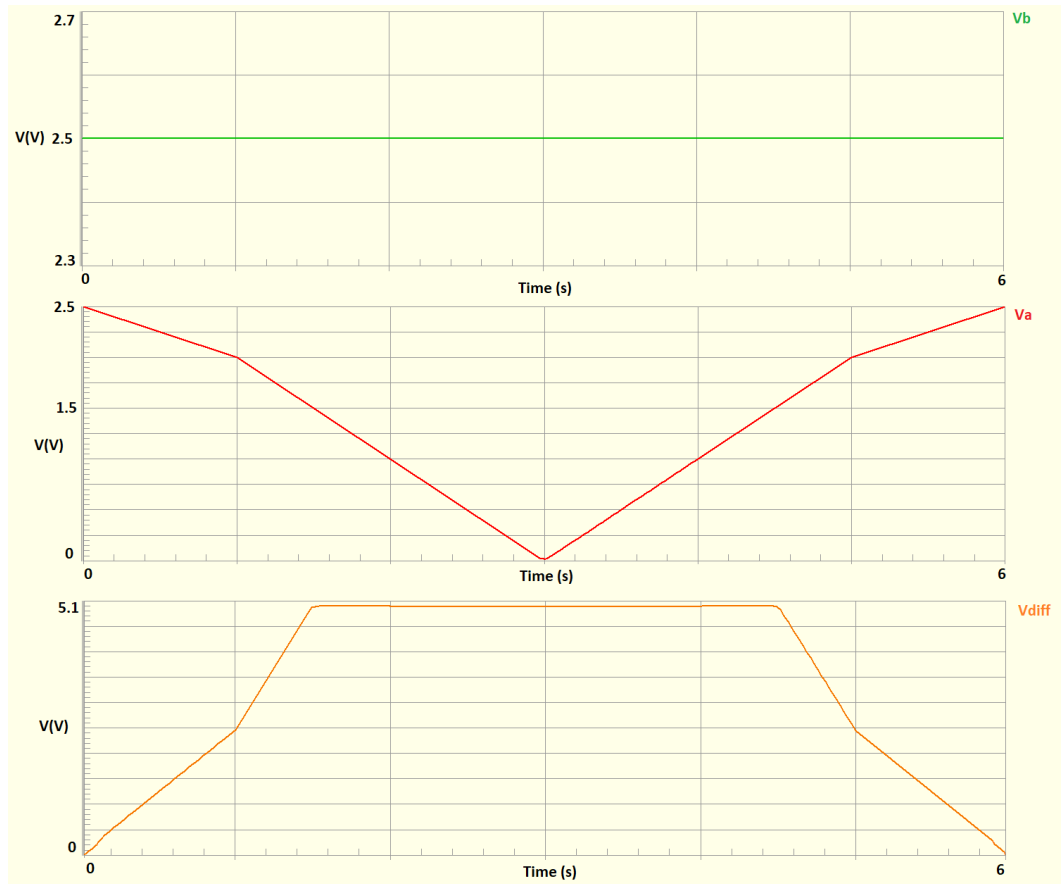


Fig. 3.13: Simulazione dello stadio di amplificazione differenziale. V_a e V_b sono le tensioni in ingresso all'amplificatore differenziale. V_{diff} rappresenta l'uscita dell'amplificatore.

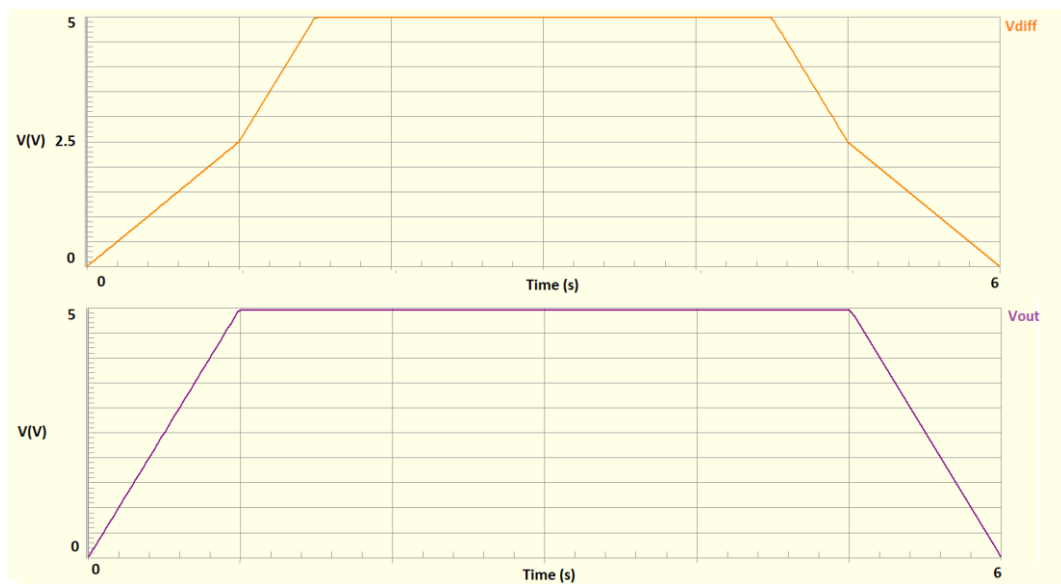


Fig. 3.14: Simulazione dello stadio dell'amplificatore non-invertente. V_{diff} è il segnale all'uscita dell'amplificatore differenziale che va all'ingresso

dell'amplificatore non invertente. V_{out} rappresenta l'uscita dell'amplificatore non invertente che andrà inseguito all'ADC dell'Arduino NANO.

Infine, il segnale differenziato e amplificato dallo stadio differenziale (Fig.3.10b) viene filtrato dal filtro RC e mandato all'ingresso dello stadio con l'amplificatore non invertente (Fig. 3.10c). In Fig. 3.14 possiamo vedere l'uscita V_{out} e l'ingresso V_{diff} dell'amplificatore non invertente. Essendo il guadagno dell'operazionale settato a $2V/V$, il segnale satura quando V_{diff} è maggiore o uguale a $2.5V$ (come mostrato dalla simulazione in Fig. 3.14).

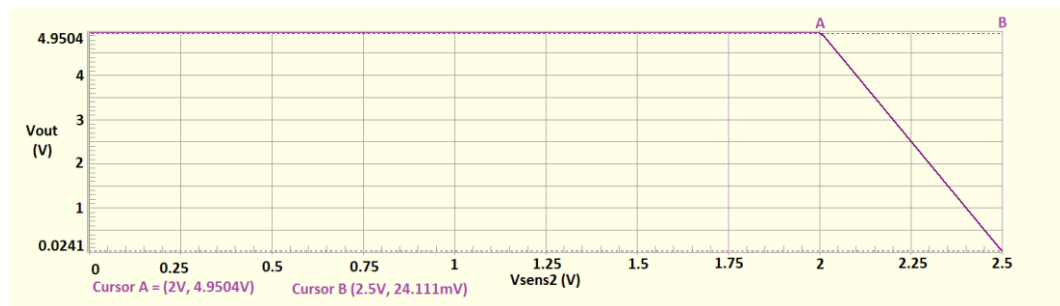


Fig. 3.15: Caratteristica ingresso/uscita dell'interfaccia. V_{sens2} è la tensione in ingresso mostrata in Fig. 3.10a. V_{out} è la tensione d'uscita in Fig. 3.10c. I punti A e B sono i cursori usati per eseguire le misure sul segnale.

La Fig. 3.15 mostra la caratteristica d'ingresso/uscita dell'interfaccia tra il segnale V_{sens2} (Fig.3.10a) e il segnale V_{out} (Fig. 3.10c). Il segnale in ingresso è stato fatto variare da 0 a $2.5V$. Il segnale in uscita satura fino a quando il segnale V_{sens2} risulta minore o uguale a $2V$. Infatti, essendo il guadagno la somma del guadagno dell'amplificatore differenziale ($5V/V$) e dell'amplificatore non invertente ($2V/V$), il segnale in uscita satura fin quando $V_{sens2} - V_{sens1}$ risulta maggiore di $0.5V$. Quando V_{sens2} è maggiore di $2V$, il segnale ha un andamento lineare. I cursori A e B mostrano i valori di massimo e minimo di tensione del segnale in uscita. Quando il segnale è saturo abbiamo in uscita $4.95V$ (cursore A in Fig. 3.15) mentre quando è al minimo, abbiamo un offset di $24.11mV$ (cursore B in Fig. 3.15).

Nel circuito per l'elaborazione del segnale è stato inserito un filtro passa basso con frequenza di taglio di $1kHz$ per eliminare il rumore alle alte frequenze.

Questo filtro è stato posto a questa frequenza perché i segnali in esame per questa prova sono ad una frequenza molto bassa (0.005Hz). La Fig. 3.16 mostra la risposta in frequenza del circuito. Si può notare che il segnale cala di -3dB alla frequenza di taglio del filtro.

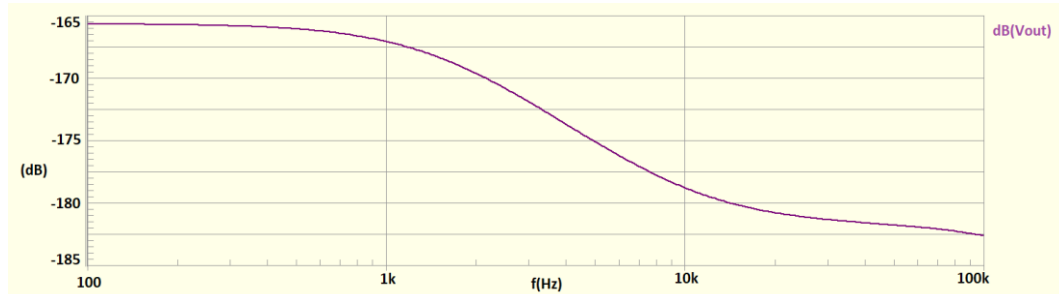


Fig. 3.16: Risposta in frequenza del circuito per l'elaborazione del segnale. La frequenza di taglio settata è pari a 1kHz.

3.2 Sviluppo delle Schede Elettroniche

Il progetto di prototipazione della piattaforma multisensore è costituito da tre PCB:

1. Scheda per gli interdigitati su SiO₂.
2. Scheda con gli interdigitati stampati.
3. Interfaccia per l'elaborazione e l'immagazzinamento dei dati dai rilevatori.

Di seguito vengono riportati i circuiti stampati realizzati tramite *Altium 16*

3.2.1 PCB Interdigitati su SiO₂

Il PCB in 3D con gli alloggiamenti per i sensori su supporto in SiO₂ è mostrato in Fig. 3.17. Esso è un PCB a due layers, la Fig.3.17a mostra il layer superiore costituito dalle seguenti parti:

- I3, I4, I8, I7: Slot per l'inserimento dei sensori su SiO₂, bondati sulle piazzole di rame adiacenti.

- R1, R2, R3, R4: Potenzimetri per il bilanciamento del ponte di Wheatstone.
- U1: Integrato contenente i buffer per i rami del ponte.

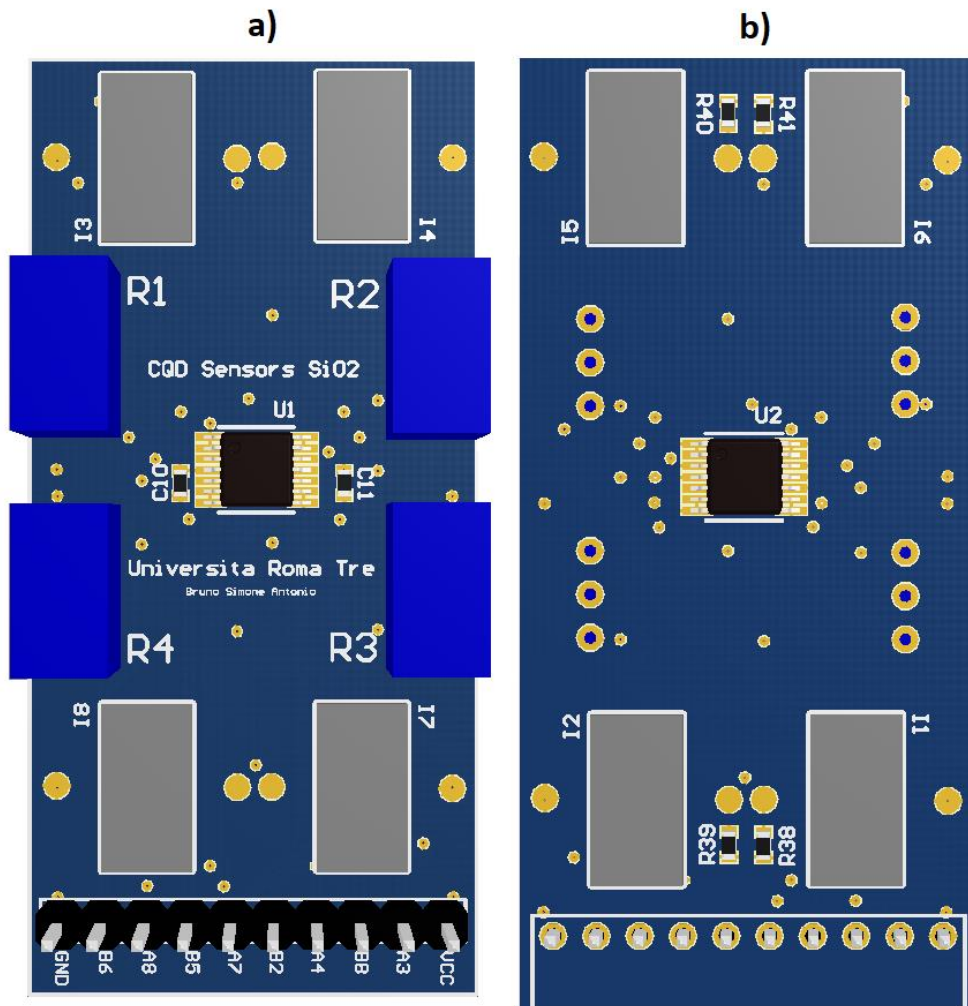


Fig. 3.17: A sinistra, Top Level della PCB per gli interdigitati su SiO₂. A destra il Bottom Level della scheda elettronica.

La Fig.3.17b mostra il layer inferiore costituito dalle seguenti parti:

- I5, I6, I2, I1: Slot per l'inserimento dei sensori su SiO₂, bondati sulle piazzole di rame adiacenti.
- R40, R41, R39, R38: Resistori per il bilanciamento del ponte di Wheatstone.

- U2: Integrato contenente i buffer per i rami del ponte.

3.2.2 PCB Interdigitati su Scheda Elettrica

Il PCB in 3D con gli interdigitati per la realizzazione di sensori in PbS tramite la deposizione della soluzione di CQD, è mostrato in Fig. 3.17.

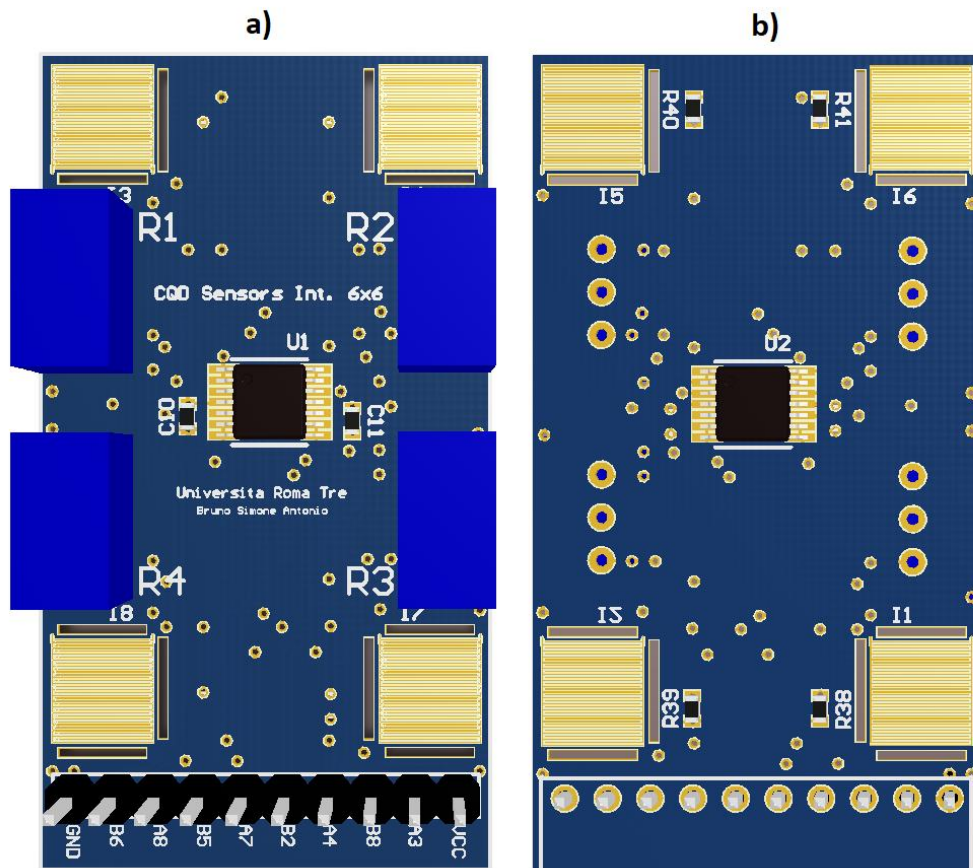


Fig. 3.18: A sinistra, Top Level della PCB con gli interdigitati stampati sopra. A destra il Bottom Level della scheda elettronica.

Esso è un PCB a due layers, La Fig.3.18a mostra il layer superiore costituito dalle seguenti parti:

- I3, I4, I8, I7: Interdigitati per la deposizione della soluzione di CQD in PbS.
- R1, R2, R3, R4: Potenziometri per il bilanciamento del ponte di Wheatstone.

- U1: Integrato contenente i buffer per i rami del ponte.

la Fig.3.18b mostra il layer inferiore costituito dalle seguenti parti:

- I5, I6, I2, I1: Interdigitati per la deposizione della soluzione di CQD in PbS.
- R40, R41, R39, R38: Resistori per il bilanciamento del ponte di Wheatstone.
- U2: Integrato contenente i buffer per i rami del ponte.

3.2.3 PCB Interfaccia

Il PCB in Fig. 3.19 è l'interfaccia elettronica di lettura, elaborazione e immagazzinamento dei segnali provenienti dai sensori (amplificazione del segnale, attenuazione del rumore, compensazione del drift, conversione analogico/digitale, storage dei dati e alimentazione).

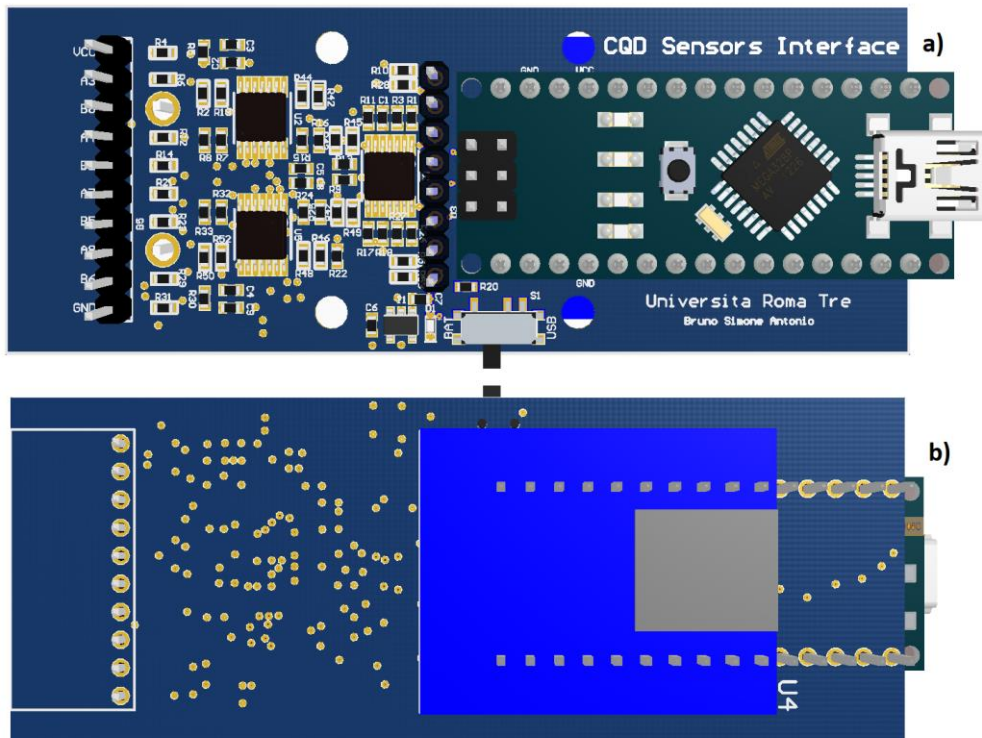


Fig. 3.19: Sopra, Top Level della scheda PCB dell'interfaccia. In basso, il Bottom Level della scheda elettronica.

Questa scheda è un PCB a due layers, dove la Fig. 3.19a mostra il layer superiore costituito dalle seguenti parti:

- U2, U5: Interdigitati contenenti gli amplificatori da strumentazione.
- U1: Interdigitato contenente gli amplificatori operazionali.
- U3: Arduino NANO.
- S1: Switch per cambiare tra l'alimentazione USB e l'alimentazione a batteria.

La Fig. 3.19b mostra il layer superiore costituito dalle seguenti parti:

- U4: Modulo per la lettura e scrittura della scheda MicroSD.

3.2.4 Saldature

La saldatura dei componenti SMD sulle PCB è stata eseguita manualmente. Sono state prodotte 4 schede con gli slot per i sensori su SiO₂, 4 con gli interdigitati e 2 interfacce.

3.3 Software

Il software della piattaforma è costituito da due parti. La prima parte riguarda l'acquisizione dei dati dell'Arduino tramite l'ADC a 10bit. Il secondo riguarda il corretto salvataggio dei dati in un file .txt su scheda SD.

3.3.1 Acquisizione dei Dati

Il programma realizzato cattura i segnali dai quattro ingressi analogici del microcontrollore (A0, A1, A2 e A3) e li converte in segnali digitali.

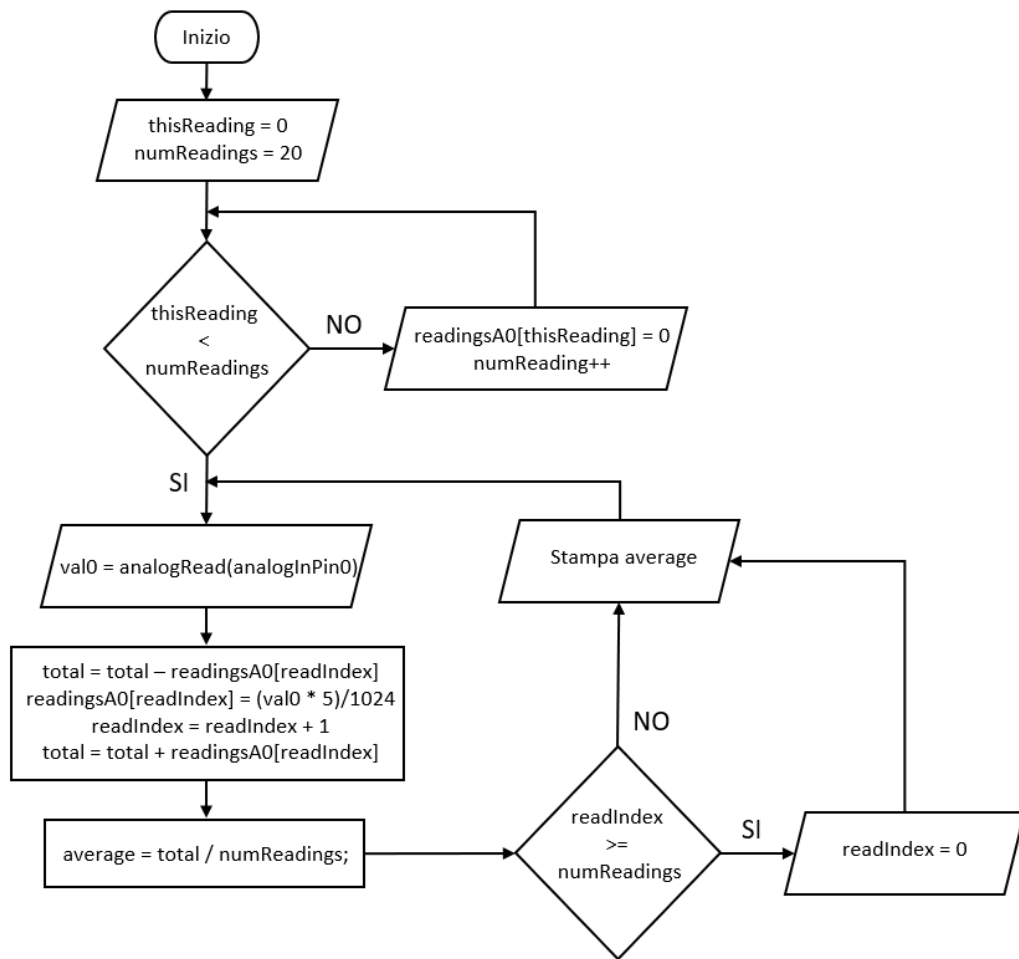


Fig. 3.20: Diagramma di flusso del codice per l'acquisizione e elaborazione del segnale tramite l'ingresso A0 dell'ADC dell'Arduino NANO.

Essendo l'ADC a 10bit, i segnali in ingresso sono stati divisi per 1024 livelli. Inoltre, è stata eseguita una media mobile per ridurre il rumore acquisito dagli operazionali. Il numero di campioni presi per la media è stato scelto in modo tale da non rallentare eccessivamente l'acquisizione della scheda (20 campioni ogni millisecondo). Di seguito è riportato il diagramma di flusso per l'acquisizione e conversione dei segnali.

Il diagramma di flusso in Fig. 3.20 mostra l'acquisizione del segnale mediato tramite media mobile, attraverso l'ingresso A0 dell'ADC dell'Arduino NANO. All'inizio del diagramma, è stato settato il numero di medie (20). Successivamente il vettore delle medie è stato inizializzato a 0 la prima volta. Dopo, è stato acquisito il segnale dall'ingresso analogico, il livello di questo

segnale è stato convertito nel corrispettivo valore di tensione e sommato al totale. Inseguito, è stata calcolata la media e incrementata la posizione del vettore dei valori da mediare. Infine, è stato eseguito un controllo dell'indice del vettore per resettarlo se arrivato alla fine e la media è stata stampata tramite porta seriale. Il codice completo può essere esaminato in appendice (App. A).

3.3.2 Storage

Il software per l'immagazzinamento dei dati esegue una creazione di un file sulla MicroSD e lo riempie con i dati raccolti dall'Arduino NANO. Dal diagramma di flusso in Fig. 3.20, i dati vengono scritti su file anziché stampati tramite porta seriale. Il codice completo può essere esaminato in appendice (App. A).

Capitolo 4: Validazione e Conclusioni

4.1 Test Elettronici sulla PCB

Dopo la saldatura dei componenti sulle PCB, sono stati eseguiti i test elettrici per verificare il corretto funzionamento delle schede stampate. In Fig. 4.01 è mostrato il setup utilizzato per eseguire i vari test sull'hardware.

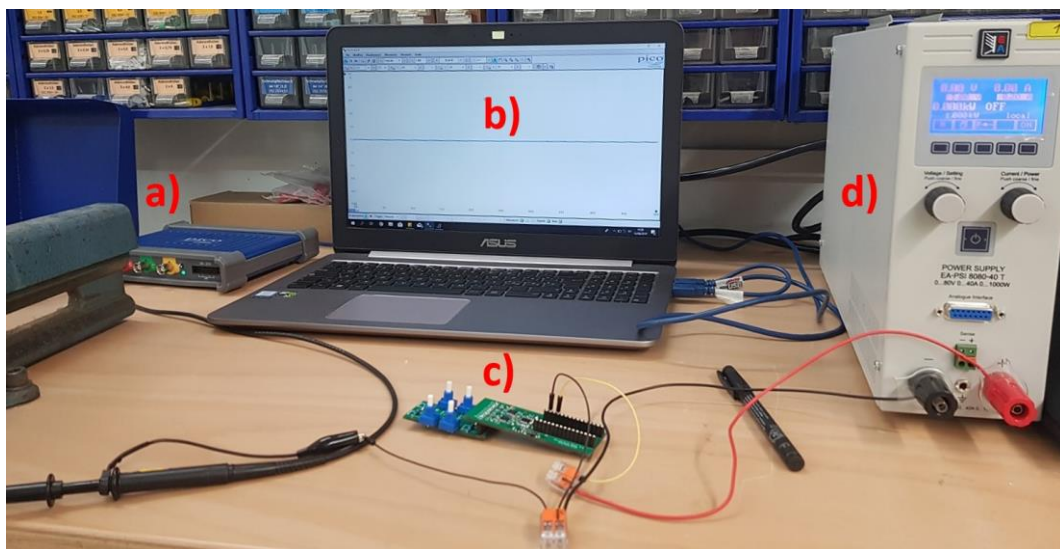


Fig. 4.01: Setup per le misure elettroniche. a) Oscilloscopio PicoScope Serie 3000. b) Software PicoScope 6. c) Dispositivo sotto test. d) Alimentatore da banco da 80V, 40A.

In particolare, i dispositivi sono stati esaminati tramite l'utilizzo di un oscilloscopio (PicoScope Serie 3000) e un alimentatore da banco. Di seguito vengono riportati nel dettaglio le prove eseguite sulle tre PCB realizzate.

4.1.1 Test PCB Interdigitati su SiO₂

Il primo test è stato eseguito sulla PCB contenente gli slot per l'inserimento degli interdigitati su SiO₂. In particolare, le resistenze sul ponte di Wheatstone sono state cambiate come mostrato in Fig. 4.02, in modo da ottenere delle variazioni di

tensione V_b da 2.5V a 5V con un'alimentazione di 5V. I sensori sono stati inizialmente simulati con delle resistenze da $1M\Omega$. In questo modo, si ottengono valori di tensione pari a: 2.5V su V_a e $2.5V \div 5V$ su V_b (a seconda del valore del potenziometro).

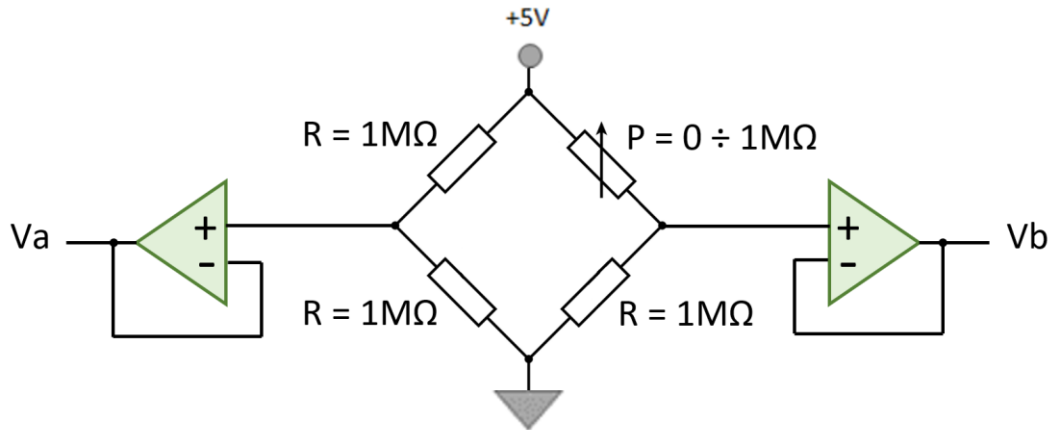


Fig. 4.02: Ponte di Wheatstone con le resistenze settate a $1M\Omega$. La tensione V_b può variare tra 2.5V a 5V.

Il dispositivo preparato per il test, mostrato in Fig. 4.03a, è stato connesso all'alimentatore da banco con un'uscita settata su 5V.

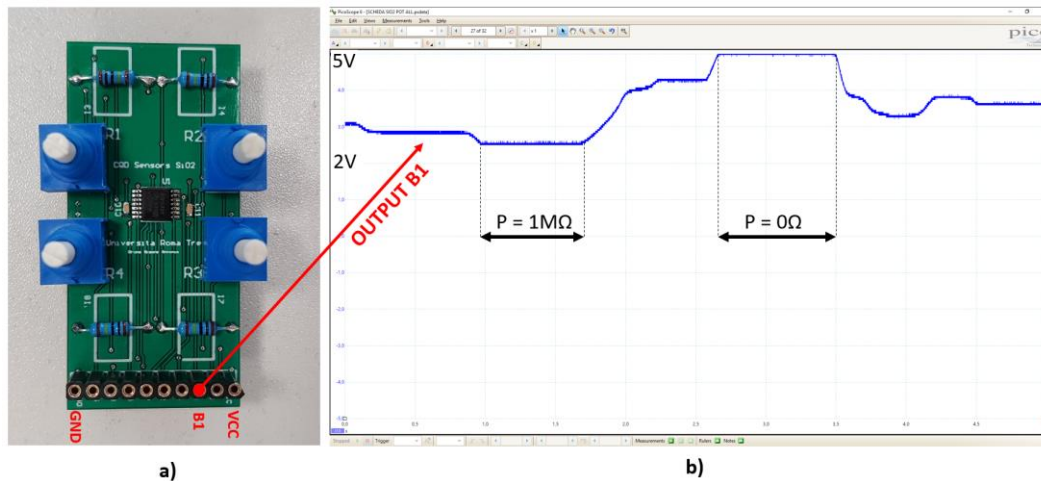


Fig. 4.03: a) Dispositivo sotto esame con in dettaglio, le resistenze del ponte di Wheatstone. b) Variazione di tensione all'uscita B1 della scheda elettronica, correlate con la variazione di resistenza del potenziometro.

Fig. 4.03b mostra le variazioni di tensione all'uscita B1 del buffer connesso al ramo b del primo ponte di Wheatstone.

Il potenziometro è stato fatto variare da 0Ω a $1M\Omega$. L'andamento della tensione in uscita a B1 segue l'equazione del partitore di tensione:

$$Vb = V_{cc} \frac{R}{R+P} \quad (4.01)$$

Dall'immagine possiamo vedere come la tensione varia da $2.5V$ a $5V$ a seconda del valore settato sul potenziometro, rispettando l'Eq. 4.01.

Questo test è stato eseguito su tutte le uscite presenti sulla scheda in esame, fornendo esiti positivi. In particolare, alle uscite: B1, B2, B6 e B5 è stato misurato una variazione di tensione tra $2.5V$ e $5V$, mentre alle uscite: A3, A4, A7 e A8 si è osservato una tensione fissa a $2.5V$.

4.1.2 Test PCB Interdigitati su Scheda Elettrica

La seconda prova è stata eseguita sulla PCB contenente gli interdigitati direttamente stampati su di essa con passo $75\mu m$ (Fig. 4.05a).

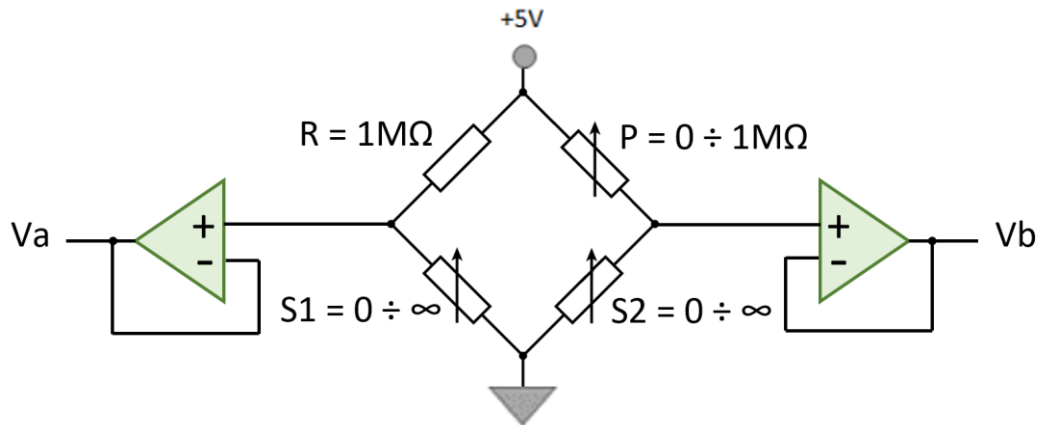


Fig. 4.04: Ponte di Wheatstone con la resistenza R settata a $1M\Omega$, il potenziometro P e i due interdigitati S1 e S2. La tensione Vb e Va possono variare a seconda del valore del potenziometro e degli interdigitati. Quest'ultimi possono avere una resistenza infinita (aperto) o 0 (cortocircuito)

La disposizione delle resistenze per il ponte di Wheatstone risulta analogo alla Fig. 4.02 con eccezione dei due sensori che possono variare da un valore infinito di resistenza a 0Ω essendo appunto degli interdigitati (Fig. 3.08).

La disposizione delle resistenze per il ponte di Wheatstone risulta analogo alla Fig. 4.02 con eccezione dei due sensori che possono variare da un valore infinito di resistenza a 0Ω essendo appunto degli interdigitati (Fig. 3.08).

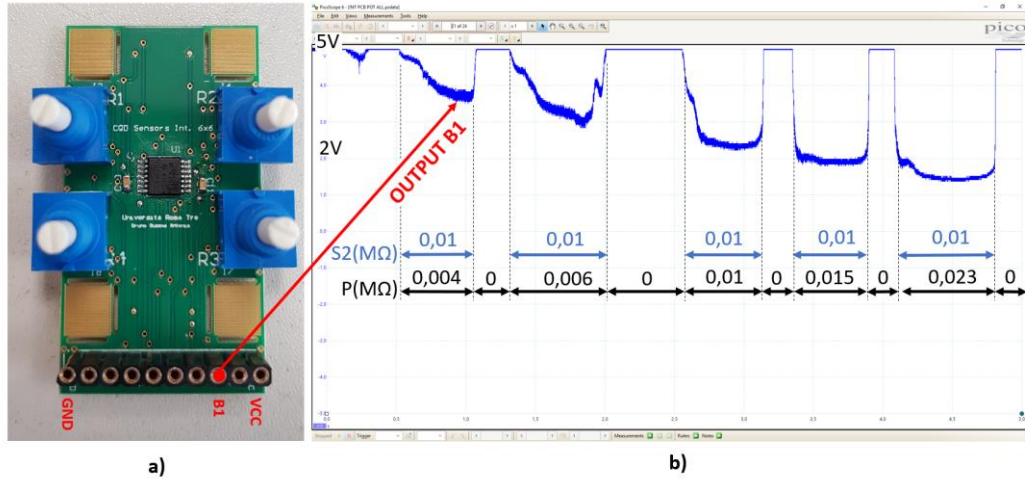


Fig. 4.05: a) Dispositivo sotto esame con in dettaglio le resistenze del ponte di Wheatstone. b) Variazione di tensione all'uscita B1 della scheda elettronica. L'interdigitato è stato settato a $10k\Omega$ durante la prova, P è stato fatto variare.

Fig. 4.05b mostra le variazioni di tensione all'uscita B1 del buffer connesso al ramo b del primo ponte di Wheatstone. L'interdigitato S2 è stato settato a un valore di $10k\Omega$, mentre il potenziometro P è stato fatto variare. L'andamento della tensione segue la seguente equazione:

$$Vb = Vcc \frac{S2}{S2+P} \quad (4.02)$$

Dall'immagine si può osservare come la tensione varia a seconda del valore del potenziometro P e dell'interdigitato S2.

4.1.3 Test PCB Interfaccia

Sono stati eseguiti due test sull'interfaccia, uno per verificare il corretto funzionamento dalla parte di elaborazione del segnale e dell'alimentazione a

batteria, l'altro per verificare il corretto collegamento dell'Arduino NANO con il modulo di lettura e scrittura su MicroSD.

4.1.3.a Test Elaborazione

Per la parte di test dell'elaborazione del segnale, sono state settate le resistenze e i condensatori in modo tale da ottenere i seguenti valori di guadagno e di frequenza di taglio (vedi Fig. 3.02 per maggiori dettagli sui vari stadi circuitali):

- a) Stadio amplificatore da strumentazione: $G = 5$.
- b) Filtro passa-basso con frequenza di taglio $f_t = 1\text{kHz}$.
- c) Stadio amplificatore non invertente: $G = 2$.

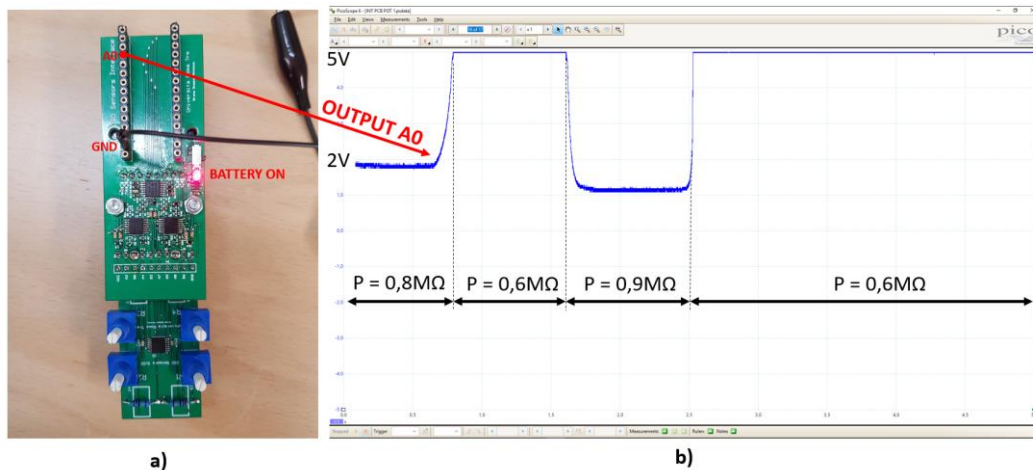


Fig. 4.06: a) PCB dell'interfaccia collegata con la scheda dei sensori su SiO₂. Alimentata a batteria. b) Grafico dell'andamento della tensione misurato sull'ingresso dal canale analogico A0 dell'Arduino NANO.

L'interfaccia è stata collegata insieme alla scheda con gli slot per gli interdigitati su SiO₂ (Fig. 4.06a) e alimentata a batteria. Il primo stadio esegue un'amplificazione differenziale sottraendo l'offset (in questo caso 2.5V) e amplificando il segnale di 5 volte. Il secondo stadio è costituito dal filtro che elimina il rumore alle alte frequenze. Infine, il terzo stadio amplifica ulteriormente il segnale di 2 volte. L'equazione della tensione all'ingresso dell'ADC è:

$$V_{out} = G(V_b - V_a) \quad (4.03)$$

Dove G è il guadagno totale dell'interfaccia ed è pari a 10, V_b è il ramo del ponte di Wheatstone con il potenziometro che può far variare la tensione V_b da 2.5V a 5V e V_a è la tensione di offset (2.5V) sottratta all'uscita dell'amplificatore da strumentazione.

In Fig. 4.06b possiamo vedere il segnale all'uscita analogica A0 dell'Arduino NANO. Modificando il potenziometro del primo ponte di Wheatstone possiamo notare una variazione di tensione che può andare da 0.5V fino al valore di saturazione degli operazionali (5V).

Anche questo test è stato eseguito su tutte le uscite analogiche presenti sulla scheda in esame, fornendo esiti positivi.

4.1.3.b Test Immagazzinamento

L'ultimo test è stato focalizzato nella prova di lettura di una memoria SD gestita dall'Arduino NANO. La scheda di controllo è stata inserita sull'interfaccia. L'alimentazione è stata fornita dalla porta USB, usata anche come comunicazione seriale tra l'Arduino e il computer (vedi Fig. 4.07e).

Il microcontrollore è stato programmato per eseguire una lettura della scheda inserita all'interno del modulo. In Fig. 4.07f è mostrato il risultato dell'esecuzione del codice. Nel dettaglio:

- Fig. 4.07d mostra la descrizione del programma utilizzato per il test della MicroSD. Il programma è un test di default presente nella libreria Arduino per il controllo del cablaggio del modulo e della lettura della scheda SD. Il codice completo può essere esaminato in appendice (App. B).
- Fig. 4.07a mostra il risultato sul controllo del cablaggio del modulo e della presenza di una scheda SD all'interno di esso.
- Fig. 4.07b mostra i dettagli tecnici della scheda SD compreso di memoria e spazio utilizzato.

- Fig. 4.07c mostra i file presenti nella scheda di memoria, indicando: nome, data e dimensioni.

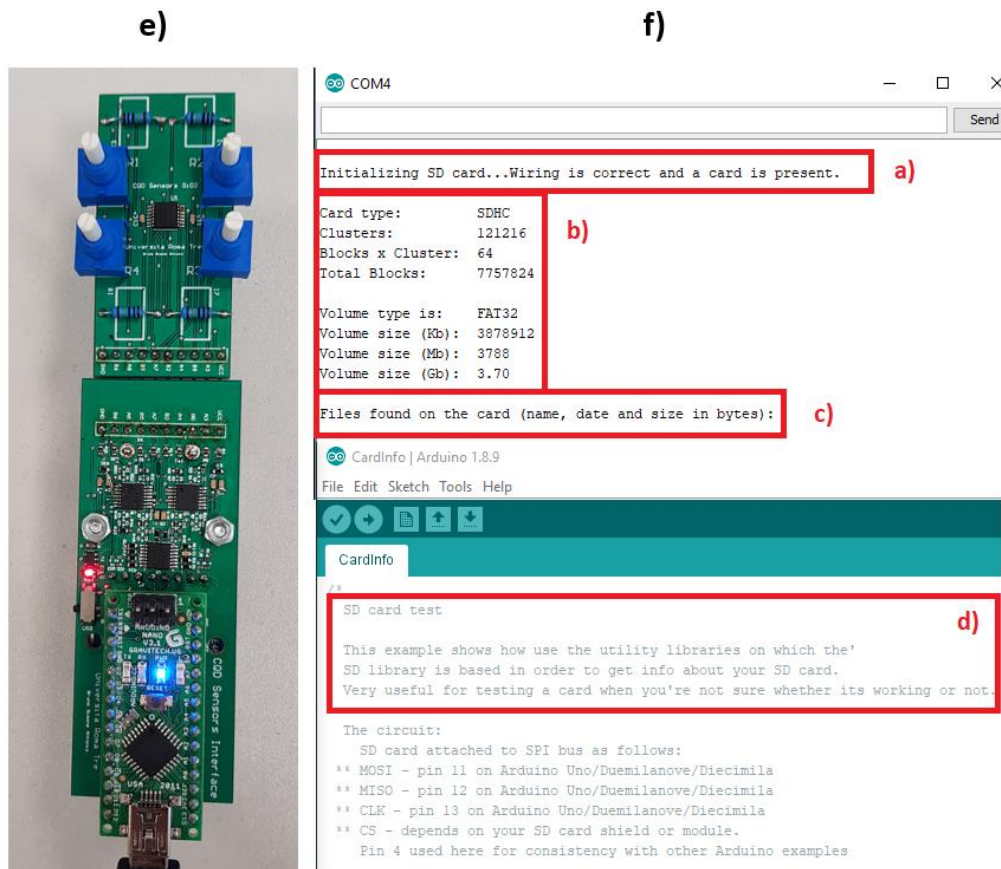


Fig. 4.07: e) Arduino NANO inserito nell'interfaccia e collegato al computer. f) Codice per la lettura della scheda Micro SD.

4.2 Risposta dei Fotorivelatori

Dopo aver validato il corretto funzionamento delle schede elettroniche, si è proceduto all'inserimento e al bonding dei dispositivi su SiO₂ sulla PCB (Fig. 4.08a) e alla deposizione dei CQD sugli interdigitati della seconda scheda (Fig. 4.08b).

Dopo aver connesso i sensori sulle schede, si è proceduto a caratterizzare il sistema completo eseguendo: una misura temporale del drift dei sensori, la risposta dei sensori a diverse potenze incidenti e la valutazione della potenza incidente rispetto alla tensione misurata dal ponte.

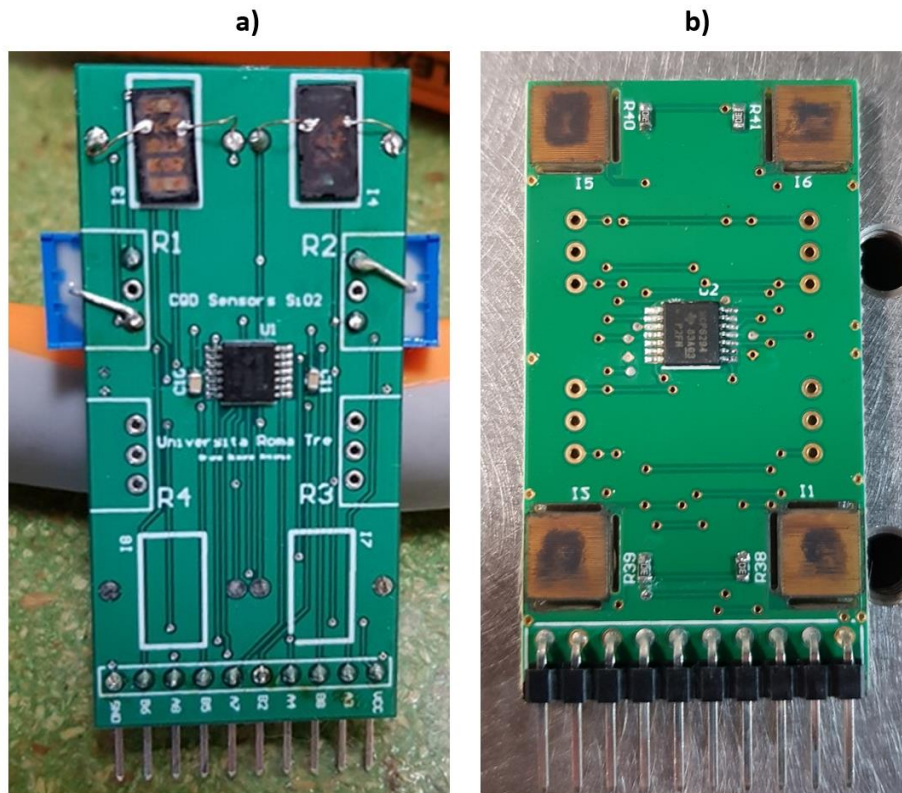


Fig. 4.08: Dettagli dei sensori sulle PCB. a) inserimento e bondaggio dei sensori I3 e I4 su SiO₂. b) Deposizione dei CQD sugli interdigitati su PCB.

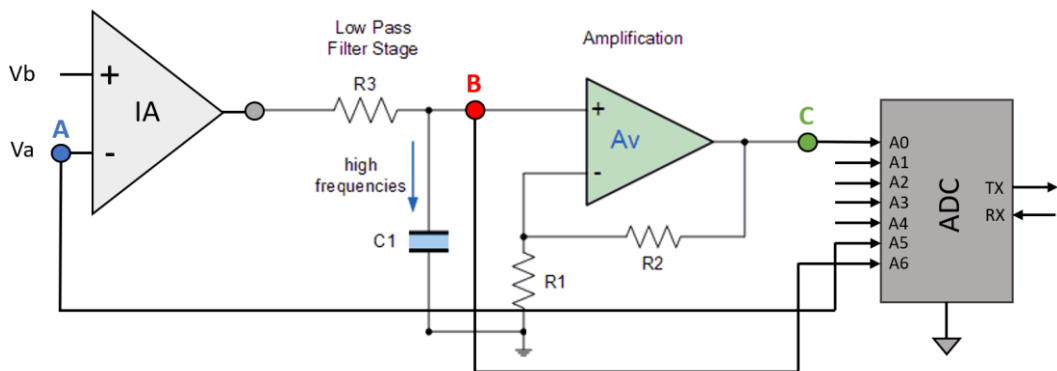


Fig. 4.09: Punti di misura sul circuito di elaborazione del segnale. Punto A: ramo del ponte di Wheatstone con il sensore attivo. Punto B: uscita dell'amplificatore da strumentazione e filtro. Punto C: uscita amplificatore non invertente.

Fig. 4.09 mostra i tre punti su cui sono stati prelevati i segnali e inviati agli ingressi dell'ADC dell'Arduino per le misure:

- A: Segnale situato sul ramo del ponte dove è presente il sensore attivo.
- B: Segnale all'uscita dell'amplificatore da strumentazione, dopo il filtro passa-basso RC.
- C: Segnale all'uscita dell'amplificatore non invertente.

4.2.1 Drift

La Fig. 4.10 mostra il drift nel tempo del sensore su SiO₂ non compensato al buio (andamento blu), paragonato al drift del sensore compensato dal ponte di Wheatstone e amplificato dall'amplificatore da strumentazione (andamento rosso) e dall'amplificatore non invertente (andamento verde).

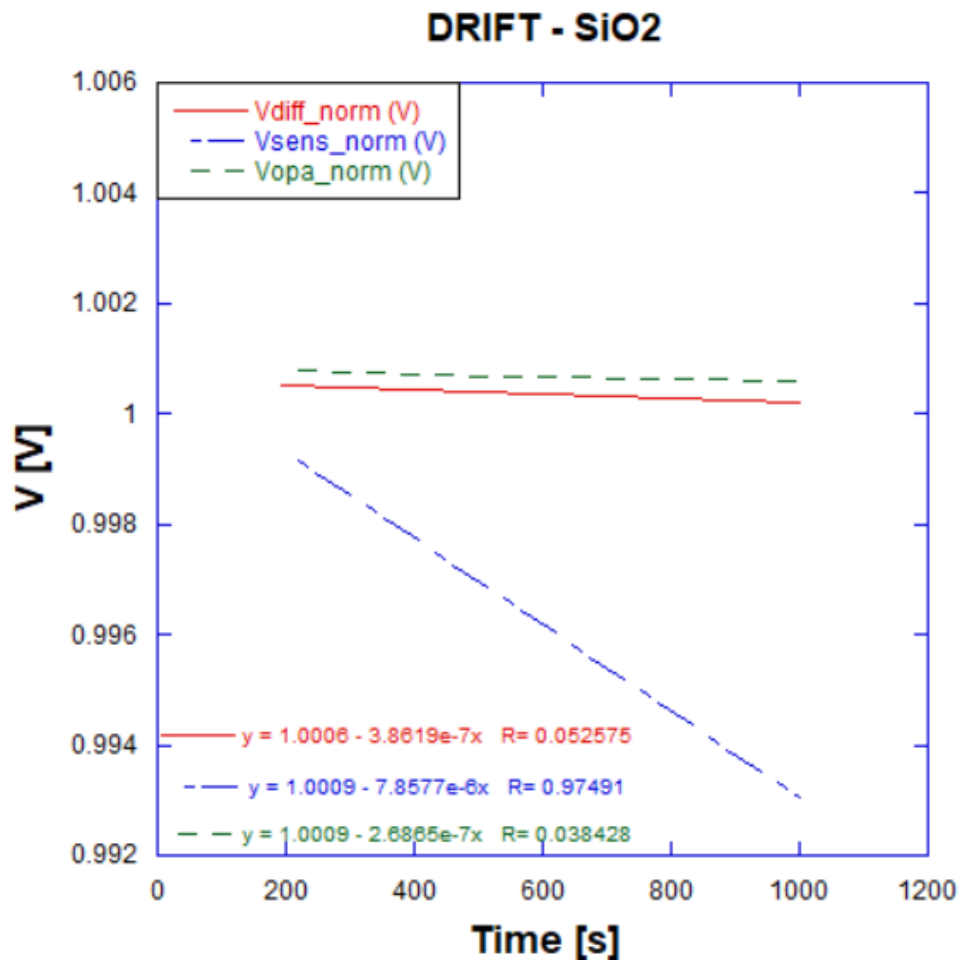


Fig. 4.10: Gli andamenti in figura mostrano: il drift del sensore non compensato (linee blu), paragonato con il drift del sensore compensato dal

ponte, all'uscita dell'amplificatore da strumentazione (linee rosse) e all'uscita dell'amplificatore non invertente (linee verdi). Gli andamenti sono stati normalizzati e linearizzati.

I segnali sono stati normalizzati in modo da poter osservare l'andamento del drift sullo stesso livello. Gli andamenti sono stati campionati dall'Arduino NANO che, a causa delle limitazioni sul numero di livelli dell'ADC (10 bit), La variazione minima degli andamenti è rappresentato dal singolo bit. Per questo motivo gli andamenti quantizzati sono stati linearizzati.

Dalla Fig. 4.10 si può osservare come il sensore non compensato tende ad avere una variazione di resistenza nel tempo, mentre il sensore compensato dal ponte, sembrerebbe mantenere un valore costante, essendo il segnale differenziato tramite l'amplificatore da strumentazione con il sensore coperto.

4.2.2 Risposta Temporale

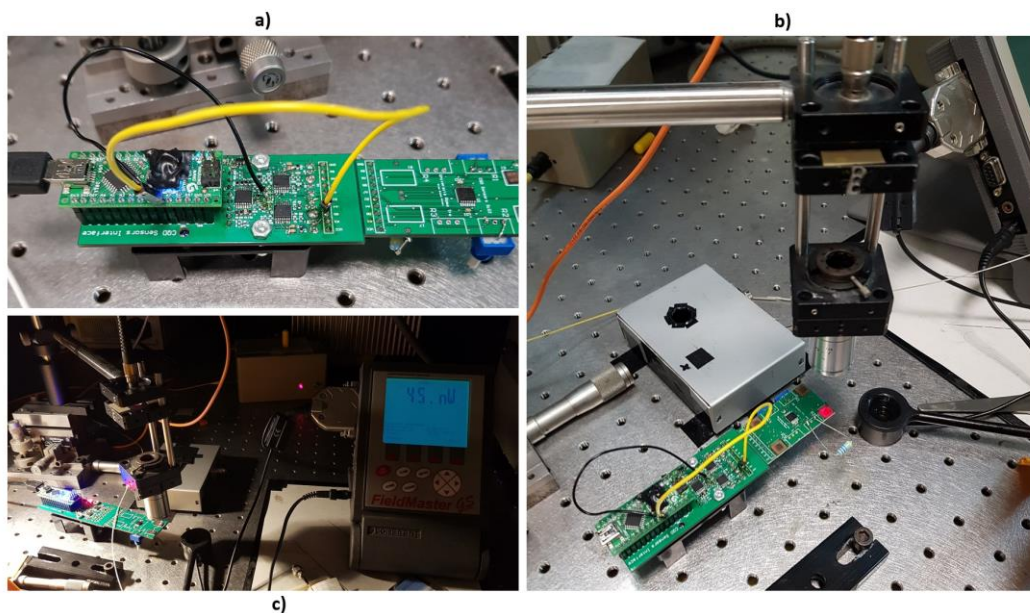


Fig. 4.11: a) Scheda con i sensori collegata all'interfaccia. b) Sensore illuminato da un laser rosso, utilizzato per il posizionamento ed il settaggio dell'area del fascio IR. c) Misura della potenza incidente del laser tramite apposito strumento.

Il test per la risposta dei sensori è stato eseguito utilizzando un laser IR a 1300nm.

Il laser è stato settato a diverse potenze tramite l'utilizzo di filtri. Le potenze utilizzate sono 110nW, 270nW e 550nW, misurate tramite misuratore di potenza ottico (Fig. 4.11c).

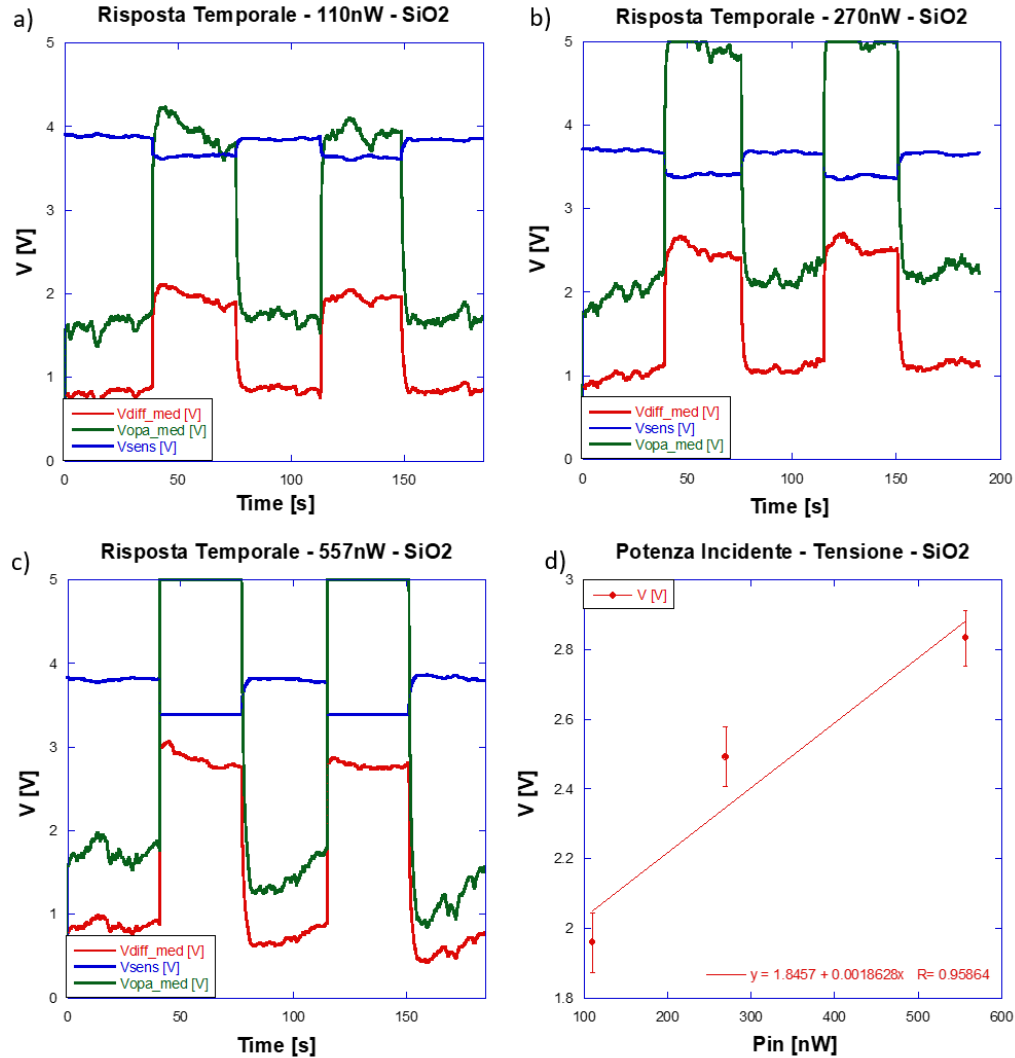


Fig. 4.12: Grafici della risposta temporale dei sensori su SiO₂ al variare della potenza incidente (110nW figura a, 270nW figura b e 557nW figura c). Il sensore è stato esposto per 3 minuti sotto il laser e poi lasciato al buio per altri 3 minuti, il tutto eseguito 2 volte. d) Grafico della tensione al variare della potenza incidente. I valori di tensione considerati sono stati quelli misurati all'uscita dell'amplificatore da strumentazione (punto B Fig. 4.09).

La Fig. 4.11a mostra l'interfaccia con la scheda contenente i sensori su SiO₂. I cavi giallo e nero sono stati utilizzati per mandare il segnale A e B (vedi Fig. 4.09) all'ADC dell'Arduino. Infine, la Fig. 4.11b mostra il setup per le misure finali,

con il sensore illuminato da un laser rosso, usato per settare il posizionamento e l'area del fascio laser IR.

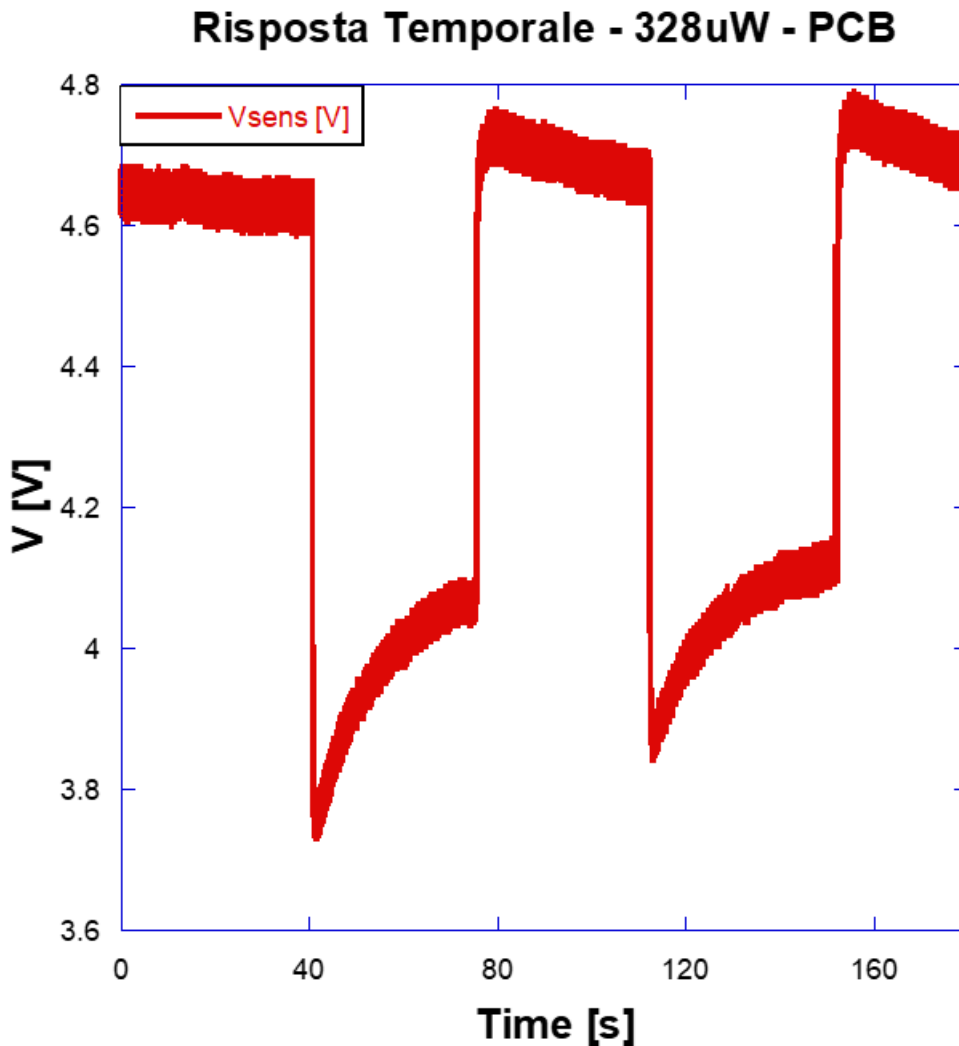


Fig. 4.13: Grafico della risposta temporale ON / OFF del sensore su PCB con potenza incidente pari a $328\mu\text{W}$ e picco a $1.3\mu\text{m}$.

La Fig. 4.12 mostra la risposta del sensore su SiO_2 non compensato (andamento blu), paragonato al sensore compensato dal ponte di Wheatstone e amplificato dall'amplificatore da strumentazione (andamento rosso) e dall'amplificatore non invertente (andamento verde). Questo andamento è stato ottenuto illuminando (ON) e oscurando (OFF) il sensore ogni 3 minuti. Dai risultati si può vedere come l'interfaccia risponde bene ai cambiamenti del sensore, amplificando correttamente il segnale. Inoltre, si può vedere come all'aumentare della potenza incidente, il segnale all'uscita dell'ultimo stadio, cresce fino a saturare

(andamento verde). Il rumore del segnale è dovuto alla presenza di varie fonti luminose presenti nel laboratorio e sull'Arduino che causano false letture dei sensori, amplificate.

La Fig. 4.12d mostra l'andamento della potenza incidente rispetto alla tensione misurata all'uscita dell'amplificatore da strumentazione (punto B in Fig. 4.09). L'immagine mostra un andamento lineare con il crescere della potenza incidente. Inoltre, da questa figura è possibile stimare la fotorisposta in V/W all'uscita dell'amplificatore da strumentazione, che risulta essere pari a $9 \cdot 10^6 \text{ V/W}$. Questo valore indica un'alta sensibilità dei nostri dispositivi, in linea con i dispositivi commerciali che possono avere valori di fotorisposta che variano tra 10^5 e 10^9 V/W [VIII].

Nel caso dei sensori su PCB, La misura eseguita in Fig. 4.13 mostra solo l'andamento del sensore non compensato. Questo è dovuto al fatto che il ponte richiede di essere bilanciato ed essendo la resistenza del sensore molto elevata (nell'intorno della decina di $\text{M}\Omega$) e sconosciuta a priori essendo la prima volta in cui è stato realizzato un sensore con passo a $75\mu\text{m}$, non è stato possibile eseguire immediatamente un cambio di componenti. Nonostante ciò, la Fig. 4.13 ci fornisce un ottimo risultato, mostrando come il sensore risponda alla luce fornita. In questo caso la potenza incidente sul sensore è stata settata a $328\mu\text{W}$ con picco a $1.3\mu\text{m}$. Anche in questo caso è possibile stimare la fotorisposta V/W di questi dispositivi, che risulta essere pari a 10^4 V/W . Esso risulta meno sensibile rispetto ai sensori su SiO_2 , questo è dovuto al fatto che il passo maggiore di questi dispositivi ($75\mu\text{m}$ anziché $10\mu\text{m}$), rende il sensore più resistivo e meno sensibile alla potenza ottica incidente su di esso.

4.2 Risposta dei Sensori di Gas

Gli ultimi test eseguiti riguardano le prove di rilevazione dei gas con i sensori in CQD sulle schede in esame. Il gas utilizzato per la prova è l'NO, già noto nelle precedenti prove eseguite da me durante il dottorato [52], di essere facilmente rilevabile dai sensori in PbS.

La Fig. 4.14 mostra il setup utilizzato per i test con i sensori di gas.

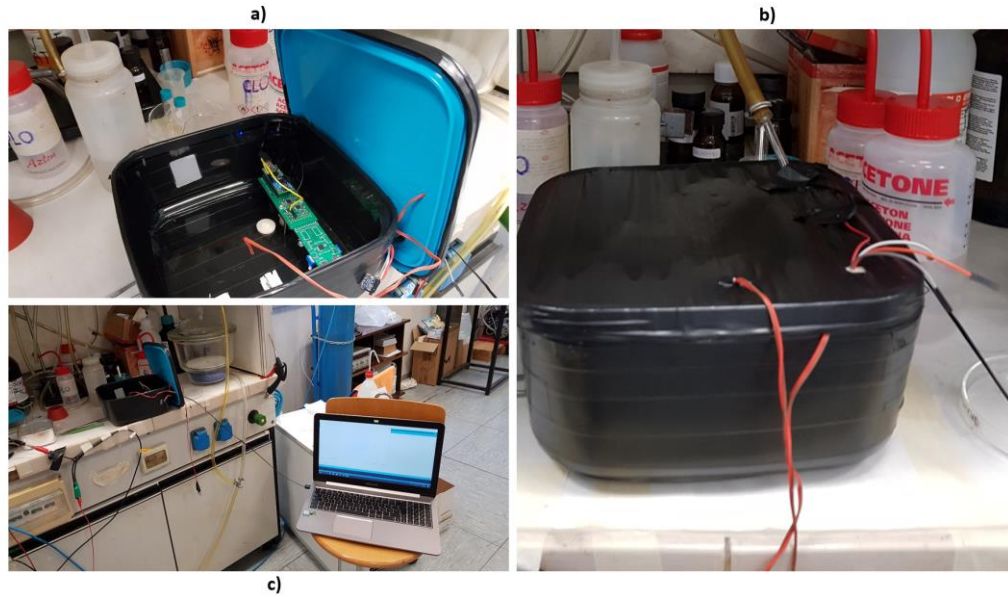
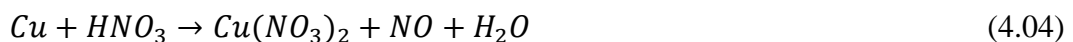


Fig. 4.14: Setup per il sistema di rilevazione dell'NO tramite la scheda elettronica. a) Camera oscurata con all'interno la scheda elettronica con i sensori in CQD di PbS. b) Camera chiusa con tubo per N₂ inserito all'interno. c) Collegamento della scheda al computer per l'esecuzione delle misure.

In particolare, Fig. 4.14a mostra la scheda con i sensori collocata all'interno di una camera oscurata. La Fig. 4.14b mostra invece la camera chiusa, un tubo per iniettare l'N₂ è posizionato tramite un foro all'interno della camera. Esso permette di ripulire l'area dall'NO e dall'ossigeno, favorendo la lettura e il recupero del sensore. La Fig. 4.14c infine mostra il collegamento dell'interfaccia con il computer, per la raccolta dei dati.

Essendo una prova di rilevazione e recupero del sensore, la quantità di NO utilizzata risulta molto elevata (maggiore di 1000 ppm). Per avere quantità simili di NO, è stata eseguita la seguente reazione all'interno di un'ampolla:



In seguito, durante la reazione, l'ampolla è stata inserita all'interno della cameretta dove ha continuato a produrre NO.

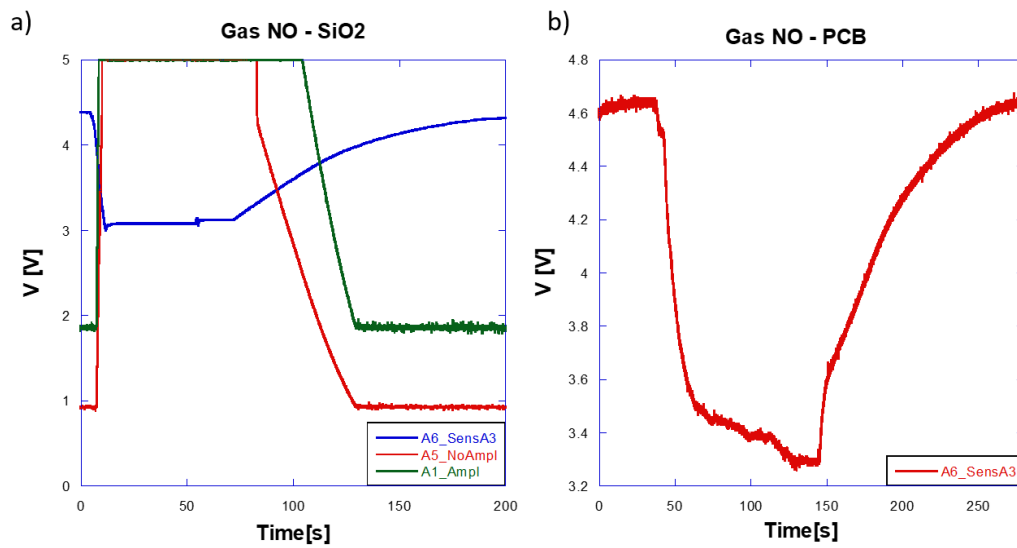


Fig. 4.15: Grafici della risposta temporale dei sensori su SiO_2 all'immissione e rimozione dell'NO all'interno della cameretta. a) la risposta del sensore su SiO_2 non compensato (andamento blu), paragonato al sensore compensato dal ponte di Wheatstone e amplificato dall'amplificatore da strumentazione (andamento rosso) e dall'amplificatore non invertente (andamento verde). b) Risposta del sensore su PCB non compensato.

Fig. 4.15a mostra la risposta del sensore su SiO_2 non compensato (andamento blu), paragonato al sensore compensato dal ponte di Wheatstone e amplificato dall'amplificatore da strumentazione (andamento rosso) e dall'amplificatore non invertente (andamento verde). La resistenza del sensore diminuisce (andamento blu) durante l'esposizione al gas. Questo comporta un aumento del segnale dai due amplificatori, fino alla saturazione. La resistenza del sensore diminuisce fino alla saturazione del dispositivo. Raggiunto questo punto, la boccetta contenente la soluzione è stata rimossa dalla cameretta e l' N_2 è stato iniettato per ripulire l'area dall'NO. Dal grafico possiamo notare il recupero del sensore durante questa fase.

La Fig. 4.15b mostra lo stesso test, eseguito con i sensori su PCB. Come nel caso precedente, non essendo il ponte bilanciato, il grafico mostra solo la lettura del sensore non compensato (punto A in Fig. 4.09).

4.3 Conclusioni

Durante il percorso di dottorato sono stati fatti diversi passi avanti nella realizzazione di sensori CQD che siano affidabili e stabili nel tempo. In particolare, è stata utilizzata la resina epossidica come materiale passivante, dimostrando di ridurre efficacemente il fenomeno di invecchiamento dei sensori rispetto all'utilizzo del PDMS, quest'ultimo dimostratosi inefficace data la sua permeabilità all'ossigeno ed a altri gas.

Oltre ai sensori di luce, i CQD in PbS sono stati utilizzati per la realizzazione di sensori di gas, mostrando una buona sensibilità per i gas NO₂ e NO a temperatura ambiente.

Inoltre, è stata dimostrata la possibilità di realizzare sensori con passi maggiori (75µm) stampati direttamente su PCB, ampliando ulteriormente la possibilità di integrazione dei CQD direttamente su schede elettroniche con costi contenuti.

Un ulteriore studio è stato la ricerca di nuove tecniche e strumenti per eseguire l'integrazione delle nanoparticelle su interdigitati stampati su PCB, in maniera rapida ed efficace. Gli sforzi iniziali hanno dato risultati poco positivi nell'utilizzo della tecnica del MCP, richiedendo maggiori studi nel suo sviluppo.

Infine, è stata progettata e realizzata una piattaforma multisensore che potesse elaborare il segnale dai sensori eliminando il drift residuo e amplificando correttamente il segnale. Essa si è dimostrata particolarmente adeguata, costituendo un ottimo punto di partenza per lo sviluppo di un'interfaccia ancora più efficace nel sensor fusion e nell'elaborazione dei segnali da questi sensori innovativi per l'analisi ambientale.

4.4 Lavori futuri

Dagli studi portati avanti durante il dottorato, si sono aperte diverse strade di ricerca, in particolare:

- Sviluppo di sensori in CQD nel medio infrarosso. In particolare, al momento i CQD più promettenti sembrano essere quelli basati su telloruro

di mercurio (HgTe) con dimostrazione di proprietà ottiche accordabili [60] e dispositivi fino a lunghezze d'onda di circa $5\mu\text{m}$ [61].

- Studio della selettività dei sensori in CQD ad altri gas a diverse temperature di funzionamento.
- Studio delle caratteristiche della giunzione metallo/CQD allo scopo di ottenere contatti ohmici su diversi metalli.
- Investigazione delle diverse problematiche di compatibilità tecnologica.
- Migliorare ulteriormente la passivazione dei dispositivi, utilizzando anche diversi leganti per la passivazione delle nanoparticelle.
- Approfondire lo studio sulle tecniche di deposizione dei CQD, in modo tale da poterle facilmente integrare in processi produttivi industriali.
- Sviluppo di modelli matematici per eseguire il sensor fusion, atto a migliorare la fruibilità dei dati analizzati.
- Avanzamento nello sviluppo della piattaforma multisensore, in particolare integrazione di una comunicazione wireless per l'invio di dati da dispositivo (IoT) e integrazione del sistema per la gestione della batteria litio a 3.7V.

Ringraziamenti

Ringrazio tutti quelli che mi hanno dato il loro supporto e la loro comprensione durante il periodo di questo dottorato. Inoltre, ringrazio questo dottorato per avermi fatto capire cosa sono davvero le cose importanti della vita e che non dovremmo mai darle per scontato.

A. Codice Lettura ADC

```
#include <SPI.h>
```

```
#include <SD.h>
```

```
File myFile; //Libreria per la lettura e scrittura della scheda SD
```

```
const float analogInPin0 = A0; // Analog input pin per la ricezione dei segnali analogici
```

```
const float analogInPin1 = A1;
```

```
const float analogInPin2 = A2;
```

```
const float analogInPin5 = A5;
```

```
const float analogInPin6 = A6;
```

```
const int numReadings = 20; // Numero di medie utilizzate
```

```
float readingsA1[numReadings]; // Vettore dei valori per le medie
```

```
float readingsA5[numReadings];
```

```
int readIndex = 0;
```

```
float total1 = 0;
```

```
float total2 = 0;
```

```
float average1 = 0;
```

```
float average2 = 0;
```

```
float first1 = 0;
```

```
float first2 = 0;
```

```
float sensorValue0 = 0; // Variabili
```

```
float sensorValue1 = 0;
```

```
float sensorValue2 = 0;
```

```
float sensorValue5 = 0;
```

```

float sensorValue6 = 0;
float val0 = 0;
float val1 = 0;
float val2 = 0;
float val5 = 0;
float val6 = 0;
float timer = 0.001;

void setup() {
  // Inizializzazione della comunicazione seriale 9600 bps:
  Serial.begin(9600);

  // Crea un file all'interno della SD
  myFile = SD.open("test.txt", FILE_WRITE);

  // Inizializzazione del vettore dei calori per le medie
  for (int thisReading = 0; thisReading < numReadings; thisReading++) {
    readingsA1[thisReading] = 0;
    readingsA5[thisReading] = 0;
  }

  // Stampa sul file
  myFile.println("Time[s]    A5_NoAmpl    A5_NoAmpl_Medie    A6_SensA3
A1_Ampl A1_Ampl_Medie");
  myFile.println("\n");
}

void loop() {
  // Leggi gli ingressi analogici
  val0 = analogRead(analogInPin0);
  val1 = analogRead(analogInPin1);
  val2 = analogRead(analogInPin2);

```

```

val5 = analogRead(analogInPin5);
val6 = analogRead(analogInPin6);

// sottrai l'ultimo valore letto
total1 = total1 - readingsA1[readIndex];
total2 = total2 - readingsA5[readIndex];
// converti il livello dell'ingresso analogico in tensione e metti il valore nel
vettore
readingsA1[readIndex] = (val0 * 5)/1024;
readingsA5[readIndex] = (val5 * 5)/1024;
// Aggiungi il valore letto al totale
total1 = total1 + readingsA1[readIndex];
total2 = total2 + readingsA5[readIndex];
// Avanza alla posizione successiva del vettore
readIndex = readIndex + 1;
// Esegui la media
average1 = total1 / numReadings;
average2 = total2 / numReadings;

// Se siamo alla fine del vettore ...
if (readIndex >= numReadings) {
  // ...riportati all'inizio
  readIndex = 0;
}

// Stampa sul file
myFile.println(timer, 3);
myFile.println(" ");
myFile.println(sensorValue5, 5);
myFile.println(" ");
myFile.println(average2, 5);

```

```
myFile.println(" ");
myFile.println(sensorValue6, 5);
myFile.println(" ");
myFile.println(sensorValue1, 5);
myFile.println(" ");
myFile.println(average1, 5);
myFile.println("\n");
// Incrementa il timer
timer = timer + 0.001;

// Aspetta 1 millisecondo prime del prossimo giro
delay(1);
}
```

B. Codice Analisi Scheda SD

```
/*
```

```
SD card test
```

This example shows how use the utility libraries on which the SD library is based in order to get info about your SD card.

Very useful for testing a card when you're not sure whether its working or not.

The circuit:

SD card attached to SPI bus as follows:

** MOSI - pin 11 on Arduino Uno/Duemilanove/Diecimila

** MISO - pin 12 on Arduino Uno/Duemilanove/Diecimila

** CLK - pin 13 on Arduino Uno/Duemilanove/Diecimila

** CS - depends on your SD card shield or module.

Pin 4 used here for consistency with other Arduino examples


```
created 28 Mar 2011
by Limor Fried
modified 9 Apr 2012
by Tom Igoe
*/
// include the SD library:
#include <SPI.h>
#include <SD.h>

// set up variables using the SD utility library functions:
Sd2Card card;
SdVolume volume;
SdFile root;

// change this to match your SD shield or module;
// Arduino Ethernet shield: pin 4
// Adafruit SD shields and modules: pin 10
// Sparkfun SD shield: pin 8
// MKRZero SD: SDCARD_SS_PIN
const int chipSelect = 4;

void setup() {
  // Open serial communications and wait for port to open:
  Serial.begin(9600);
  while (!Serial) {
    ; // wait for serial port to connect. Needed for native USB port only
  }

  Serial.print("\nInitializing SD card...");

  // we'll use the initialization code from the utility libraries
```

```
// since we're just testing if the card is working!
if (!card.init(SPI_HALF_SPEED, chipSelect)) {
  Serial.println("initialization failed. Things to check:");
  Serial.println("* is a card inserted?");
  Serial.println("* is your wiring correct?");
  Serial.println("* did you change the chipSelect pin to match your shield or
module?");
  while (1);
} else {
  Serial.println("Wiring is correct and a card is present.");
}

// print the type of card
Serial.println();
Serial.print("Card type:   ");
switch (card.type()) {
  case SD_CARD_TYPE_SD1:
    Serial.println("SD1");
    break;
  case SD_CARD_TYPE_SD2:
    Serial.println("SD2");
    break;
  case SD_CARD_TYPE_SDHC:
    Serial.println("SDHC");
    break;
  default:
    Serial.println("Unknown");
}

// Now we will try to open the 'volume'/partition' - it should be FAT16 or FAT32
if (!volume.init(card)) {
```

```
Serial.println("Could not find FAT16/FAT32 partition.\nMake sure you've
formatted the card");
while (1);
}

Serial.print("Clusters:      ");
Serial.println(volume.clusterCount());
Serial.print("Blocks x Cluster: ");
Serial.println(volume.blocksPerCluster());

Serial.print("Total Blocks:  ");
Serial.println(volume.blocksPerCluster() * volume.clusterCount());
Serial.println();

// print the type and size of the first FAT-type volume
uint32_t volumesize;
Serial.print("Volume type is:  FAT");
Serial.println(volume.fatType(), DEC);

volumesize = volume.blocksPerCluster(); // clusters are collections of blocks
volumesize *= volume.clusterCount();   // we'll have a lot of clusters
volumesize /= 2;                        // SD card blocks are always 512 bytes (2
blocks are 1KB)
Serial.print("Volume size (Kb): ");
Serial.println(volumesize);
Serial.print("Volume size (Mb): ");
volumesize /= 1024;
Serial.println(volumesize);
Serial.print("Volume size (Gb): ");
Serial.println((float)volumesize / 1024.0);

Serial.println("\nFiles found on the card (name, date and size in bytes): ");
```

```
root.openRoot(volume);

// list all files in the card with date and size
root.ls(LS_R | LS_DATE | LS_SIZE);
}

void loop(void) {
}
```

Lista delle Figure

- 1.01 Esempio di piattaforma multisensore Bluetooth a basso consumo. La scheda dispone di oltre dieci sensori, inclusi sensori di luce, inerziali e ambientali [I]. p. 008
- 1.02 L'immagine mostra i 4 livelli principali di una piattaforma multisensore IoT costituiti da: sensori / attuatori, acquisizione, elaborazione e storage / analisi dei dati [II] p. 009
- 1.03 Sistema di acquisizione, caratterizzazione e elaborazione di un segnale audio. Il segnale audio passa attraverso il sensore (microfono) che trasforma le vibrazioni acustiche in una grandezza elettrica. Il segnale poi viene amplificato e filtrato e infine inviato al dispositivo d'uscita (altoparlante) [III]. p. 010
- 1.04 L'immagine mostra una serie di sensori utilizzati nelle piattaforme IoT per il monitoraggio ambientale [IV]. p. 011
- 1.05 Disegno schematico di un fotoconduttore, (a) costituito da una lastra di semiconduttore tra due contatti ohmici. (b) Layout alternativo che consiste in un interdigitato con passo micrometrico [4] p. 014
- 1.06 Processo intrinseco di fotoeccitazione da banda-a-banda e estrinseco tra livelli di impurità e banda [4] p. 014
- 1.07 Sorgenti di rumore in un fotorivelatore [5]. p. 017
- 1.08 Coefficienti di assorbimento di vari fotorivelatori con diversi materiali, nel range spettrale compreso tra $1 \div 14 \mu\text{m}$ [18] p. 021
- 1.09 Meccanismo di rilevazione del sensore di gas basato sul semiconduttore ZnO, per la rilevazione del CO: (a) esposizione in aria e (b) esposizione nel gas [14] p. 023

- 1.10 Risposta (a) e recupero (b) di un sensore di gas basato su CQD in PbS su diversi substrati (Al₂O₃, PET a carta) a 50 ppm di NO₂ a temperatura ambiente. (c) Risposta del sensore a diverse concentrazioni del gas in esame, dentro l'immagine è mostrata la risposta lineare del dispositivo. (d) Risposta del sensore a diversi tipi di gas [31]. p. 024
- 1.11 Chemo-resistori basati su diversi tipi di nanomateriali. (A) Monostrato di nanoparticelle ricoperte di metallo. (B) Nanotubi di carbonio a parete singola. (C) Polimeri conduttori. (D) Film di ossido di metallo [16] p. 024
- 1.12 Architettura di dispositivi basati su quantum dot colloidali. I CQD (figura centrale) possono essere ingegnerizzati nella dimensione, forma e superficie chimica e depositati in soluzione per essere integrati come film sottili in diversi dispositivi [27] p. 027
- 1.13 Lo schema mostra come diversi tipi di leganti influenzino il livello energetico della banda di valenza e di conduzione di un NC in PbS [30]. p. 027
- 1.14 (a) Evoluzione della struttura elettronica dei semiconduttori inorganici, dai bulk ai QD con diverse dimensioni. (b) Esempio di assorbimento ottico spettrale per nanocristalli in solfuro di piombo (PbS) con diverse dimensioni [28, 29] p. 028
- 1.15 Comparazione di: range spettrale, responsivity e detectivity, di fotorivelatori convenzionali (GaP, Si, InGaAs, Ge fotodiodi e PbS bulk e PbSe fotoconduttori) con fotorivelatori basati su nanocristalli di PbS [30]. In dettaglio è evidenziato il range di lunghezze d'onda che comprendono la regione spettrale del vicino infrarosso (NIR) [30] p. 029
- 1.16 Schematico di un sensore di gas costituito da un interdigitato di

	materiale conduttivo con sopra depositati i CQD, usati come parte attiva del sensore [35]	p. 031
1.17	Morfologie del film di CQD in PbSe non trattati (a, b) e trattati (c, d) con $Pb(NO_3)_2$ [36]	p. 032
1.18	Schema piattaforma multisensore. a) Sensori in CQD, uno di essi è usato come riferimento all'ingresso di un amplificatore da strumentazione per l'eliminazione del drift. b) Circuito di amplificazione del segnale, attenuazione del rumore e conversione da analogico / digitale. c) Circuito integrato per il salvataggio dei dati su Micro SD	p. 034
1.19	(a) Schema del circuito stampato con uno slot dedicato all'inserimento degli interdigitati realizzati su SiO_2 . (b) Schema di un interdigitato stampato su PCB	p. 035
1.20	Circuito di caratterizzazione del segnale dei sensori costituito da un amplificatore da strumentazione usato per amplificare ed eliminare il drift dai sensori. Un filtro RC con amplificazione del segnale. L'uscita è collegata ad un ADC da 10bit	p. 036
1.21	Fotorivoltori nel NIR usati per la rilevazione della concentrazione di CO_2 tramite assorbimento spettrale [VII]	p. 037
1.22	Esempio di uno spettroscopio per l'analisi delle acque reflue [47]	p. 038
1.23	Spettrografia eseguita su vari campioni, usata per la realizzazione del set di calibrazione dei seguenti materiali: plastica, nitrato d'ammonio, polvere da sparo, nitrocellulosa e dinamite [48].	p. 040
2.01	Wafer di silicio ossidata con sopra gli interdigitati per la deposizione dei CQD in PbS. b) Dettaglio dell'interdigitato sul silicio [50]. c) Immagine reale del wafer di silicio con 10	

	interdigitati, prima e dopo la deposizione dei CQD.	p. 044
2.02	a) Deposizione dei CQD sugli interdigitati stampati su PCB. b) Dettaglio sulle dimensioni degli interdigitati. c) Immagine reale della PCB con l'interdigitato a 75 μ m, prima e dopo la deposizione dei CQD	p. 046
2.03	Strumento per eseguire l'MCP. a) Macchinario per l'allineamento e la pressione del liquido nei micro-canali sul dispositivo target. b) Supporto dove viene posto il dispositivo. c) Chip contenete i micro-canali e i serbatoi per l'iniezione del liquido.	p. 047
2.04	Dettaglio del chip con interdigitati prima (a) e dopo (b) la deposizione tramite MCP. La goccia depositata ha diametro 200 μ m ed è stata correttamente depositata sull'interdigitato preso come target	p. 048
2.05	Immagine della siringa microlitrica usata per la deposizione dei CQD sulla scheda. Il range della siringa va da 10 μ l e 0.5 μ l	p. 049
2.06	Caratteristica IV in condizioni di buio e di luce, eseguita sugli interdigitati su SiO ₂ (a) e su PCB (b). L'andamento risulta ohmico	p. 051
2.07	Tipica risposta spettre dei fotorivelatori misurata con un monocromatore con un'intensità luminosa nel range di 50 μ W/cm ² e 1V di tensione applicata (curva rossa). L'andamento blu mostra a rispsta spettrale quando si applica un filtro di silicio [50]	p. 052
2.08	Responsivity R degli interdigitati su SiO ₂ (a) e su PCB (b), calcolata dalle correnti misurate in Fig. 2.06, in accordo all'Eq. 2.01. Eccitazione ottica a 1.3 μ e una potenza ottica di 328 μ W . .	p. 053
2.09	Tipica risposta dei dispositivi nel tempo. Entrambi i dispositivi	

	su SiO ₂ (a) e su PCB (b) possiedono tempi di salita e di discesa simili.	p. 053
2.10	a) Formazione di PbSO ₄ intorno alla nanoparticella di PbS, dovuto all'esposizione in aria [58]. b) Formazione di stati trappola che ritardano la ricombinazione di un portatore (elettroni) mentre permettono il passaggio degli altri portatori (lacune) [27]. c) Degradazione della fotocorrente dovuta all'esposizione prolungata del sensore all'aria che ossida la nanoparticella creando stati trappola non localizzati [58]	p. 054
2.11	Fasi di processo nella realizzazione dei dispositivi ottici. Realizzazione degli interdigitati, deposizione dei CQD e passivazione della superficie sensibile [58]	p. 055
2.12	a) Assorbimento ottico normalizzato del PDMS da 200nm a 3300nm con uno spessore del layer di 1mm [V]. b) Assorbimento spettrale della resina epossidica a differenti temperature di essiccazione e con uno spessore del layer di 0.7mm [59].	p. 055
2.13	a) Procedura di passivazione del dispositivo tramite deposizione di uno strato di PDMS con rapporto 10:2 con l'agente indurente e temperatura di essiccazione 70°C e 90°C [58]. b) Procedura di passivazione del dispositivo tramite deposizione di uno strato di resina epossidica con rapporto 1:1 con l'agente indurente e temperatura di essiccazione 70°C e 90°C [58]	p. 056
2.14	a) Dettagli delle connessioni dei sensori e del fotodiode all'interno della scatola in ABS [58]. b) Connessione del LED IR, dei sensori e della termocoppia all'interno della probe station [58]. c) Connessione degli strumenti di misura con la probe station [58].	p. 058

- 2.15 Caratteristica IV. a) Corrente di buio dei dispositivi non passivati (quadri rossi) e passivati (pallini blu) con il PDMS (a) e resina epossidica (b) dopo annealing a 90°C. Fotocorrente dei dispositivi non passivati (quadri rossi) e passivati (pallini blu) con il PDMS (b) e resina epossidica (d). p. 059
- 2.16 Corrente di buio (a) e fotocorrente (b) normalizzata dei sensori non passivati (quadrati rossi e pallini blu) rispetto ai sensori passivati con la resina epossidica (triangoli versi e rombi neri) a diverse temperature di annealing [58]. p. 060
- 2.17 Corrente di buio (a) e fotocorrente (b) normalizzata dei dispositivi non passivati (quadrati rossi e pallini blu) e passivati con il PDMS [58]. p. 061
- 2.18 Rapporto tra fotocorrente e corrente di buio dei sensori non passivati (quadri rossi e pallini blu) rispetto ai sensori passivati (triangoli verdi e rombi neri) con resina epossidica (a) e PDMS (b) a diverse temperature di annealing [58] p. 062
- 2.19 Andamento della caratteristica I/V della fotocorrente a seconda della potenza ottica fornita. Il sensore usato come esempio è quello passivato a 70°C. Il LED IR è stato alimentato con una corrente di 50mA, 70mA e 100mA [58]. p. 063
- 2.20 Setup per le misure dei sensori di gas in CQD su supporto SiO₂. a) Immagine dei tre regolatori di flusso di massa digitali. b) Camera stagna con all'interno i sensori di prova. c) Setup di acquisizione [52]. p. 065
- 2.21 Dipendenza della risposta dei sensori di gas alla concentrazione di: NO₂, NO, CO and CO₂ a temperatura ambiente. La risposta all' NO₂ è lineare tra 2 e 50 ppmmol, mentre l'NO è lineare tra 2 e 80 ppmmol. I sensori non rilevano il CO e il CO₂ [52]. p. 066
- 2.22 La risposta dinamica del sensore di gas con due cicli di

- iniezione (ON) e rilascio (OFF) dei gas in esame. La concentrazione è stata mantenuta costante a 2.76 ppmol [52]. p. 067
- 3.01 Configurazione a ponte di Wheatstone. S1 rappresenta il sensore coperto utilizzato per eliminare l'andamento di deriva dei sensori (drift). P è il potenziometro utilizzato per equilibrare il ponte. S2 è il sensore usato per le misure. Le uscite del ponte sono state bufferizzate p. 070
- 3.02 a) Connettore della scheda con gli interdigitati, fornisce l'alimentazione e collega le uscite all'interfaccia. b) Ponte di Wheatstone. p. 071
- 3.03 Schema a blocchi dell'interfaccia atta ad elaborare il segnale analogico ottenuto dai sensori. a) Amplificatore da strumentazione. b) Filtro passa basso. c) Amplificatore non invertente p. 072
- 3.04 Arduino NANO Atmega328p. I segnali all'uscita dell'amplificatore non invertente vengono mandati agli ingressi analogici dell'Arduino. Il microcontrollore Atmega328p esegue la conversione da analogico a digitale. L'Arduino NANO è alimentato con una batteria da 9V ricaricabile. p. 073
- 3.05 Schema dell'amplificatore da strumentazione INA332. In dettaglio, le resistenze R1 e R2 sono utilizzate per settare il guadagno. V_{ref} è utilizzato per impostare l'offset iniziale [62]. . p. 074
- 3.06 a) Connettore che collega gli ingressi/uscite tra la scheda con i sensori e l'interfaccia. b) Amplificatore da strumentazione. c) Filtro passa-basso e amplificatore non-invertente p. 075
- 3.07 Da destra verso sinistra: Arduino NANO, modulo per la lettura e scrittura dei dati su scheda di memoria, MicroSD per l'immagazzinamento dei dati p. 077

3.08	a) Microcontrollore Arduino NANO Atmega328. b) Connettore per il modulo Arduino di lettura e scrittura MicroSD	p. 077
3.09	Circuito per la ricarica di una batteria al litio a 3.7V. Per il corretto funzionamento del microcontrollore, è richiesto un boost di tensione a 5V	p. 078
3.10	Circuito per la simulazione della parte di elaborazione del segnale. a) Vsens1 e Vsens2 rappresentano i segnali dei sensori del ponte di Wheatstone. Va e Vb sono i segnali in uscita dei buffer. b) Stadio differenziale che esegue la differenza tra Va e Vb. c) Stadio con filtro passa-basso e amplificatore non invertente	p. 079
3.11	Simulazione dell'ingresso (Vsens2) e uscita (Va) dello stadio buffer U6A in Fig.3.05a.	p. 080
3.12	Simulazione dell'ingresso (Vsens1) e uscita (Va) dello stadio buffer U6B in Fig.3.05°	p. 081
3.13	Simulazione dello stadio di amplificazione differenziale. Va e Vb sono le tensioni in ingresso all'amplificatore differenziale. Vdiff rappresenta l'uscita dell'amplificatore	p. 082
3.14	Simulazione dello stadio dell'amplificatore non-invertente. Vdiff è il segnale all'uscita dell'amplificatore differenziale che va all'ingresso dell'amplificatore non invertente. Vout rappresenta l'uscita dell'amplificatore non invertente che andrà inseguito all'ADC dell'Arduino NANO.	p. 082
3.15	Caratteristica ingresso/uscita dell'interfaccia. Vsens2 è la tensione in ingresso mostrata in Fig. 3.10a. Vout è la tensione d'uscita in Fig. 3.10c. I punti A e B sono i cursori usati per eseguire le misure sul segnale	p. 083
3.16	Risposta in frequenza del circuito per l'elaborazione del	

	segnale. La frequenza di taglio settata è pari a 1kHz.	p. 084
3.17	A sinistra, Top Level della PCB per gli interdigitati su SiO ₂ . A destra il Bottom Level della scheda elettronica	p. 085
3.18	A sinistra, Top Level della PCB con gli interdigitati stampati sopra. A destra il Bottom Level della scheda elettronica.	p. 086
3.19	Sopra, Top Level della scheda PCB dell'interfaccia. In basso, il Bottom Level della scheda elettronica	p. 087
3.20	Diagramma di flusso del codice per l'acquisizione e elaborazione del segnale tramite l'ingresso A0 dell'ADC dell'Arduino NANO.	p. 089
4.01	Setup per le misure elettroniche. a) Oscilloscopio PicoScope Serie 3000. b) Software PicoScope 6. c) Dispositivo sotto test. d) Alimentatore da banco da 80V, 40A	p. 091
4.02	Ponte di Wheatstone con le resistenze settate a 1MΩ. La tensione V _b può variare tra 2.5V a 5V.	p. 092
4.03	a) Dispositivo sotto esame con in dettaglio, le resistenze del ponte di Wheatstone. b) Variazione di tensione all'uscita B1 della scheda elettronica, correlate con la variazione di resistenza del potenziometro	p. 092
4.04	Ponte di Wheatstone con la resistenza R settata a 1MΩ, il potenziometro P e i due interdigitati S1 e S2. La tensione V _b e V _a possono variare a seconda del valore del potenziometro e degli interdigitati. Quest'ultimi possono avere una resistenza infinita (circuito aperto) o 0 (cortocircuitate).	p. 093
4.05	a) dispositivo sotto esame con in dettaglio le resistenze del ponte di Wheatstone. b) Variazione di tensione all'uscita B1 della scheda elettronica. L'interdigitato è stato settato a 10kΩ	

	durante la prova, P è stato fatto variare	p. 094
4.06	a) PCB dell'interfaccia collegata con la scheda dei sensori su SiO ₂ . Alimentata a batteria. b) Grafico dell'andamento della tensione misurato sull'ingresso dal canale analogico A0 dell'Arduino NANO.	p. 095
4.07	e) Arduino NANO inserito nell'interfaccia e collegato al computer. f) Codice per la lettura della scheda Micro SD.	p. 097
4.08	Dettagli dei sensori sulle PCB. a) inserimento e bondaggio dei sensori su SiO ₂ . b) Deposizione dei CQD sugli interdigitati su PCB.	p. 098
4.09	Punti di misura sul circuito di elaborazione del segnale. Punto A: ramo del ponte di Wheatstone con il sensore attivo. Punto B: uscita dell'amplificatore da strumentazione e filtro. Punto C: uscita amplificatore non invertente.	p. 098
4.10	Gli andamenti in figura mostrano: il drift del sensore non compensato (linee blu), paragonato con il drift del sensore compensato dal ponte, all'uscita dell'amplificatore da strumentazione (linee rosse) e all'uscita dell'amplificatore non invertente (linee verdi). Gli andamenti sono stati normalizzati e linearizzati	p. 099
4.11	a) Scheda con i sensori collegata all'interfaccia. b) Sensore illuminato da un laser rosso, utilizzato per il posizionamento e l'area del fascio IR. c) Misura della potenza incidente del laser tramite apposito strumento.	p. 100
4.12	Grafici della risposta temporale dei sensori su SiO ₂ al variare della potenza incidente (110nW figura a, 270nW figura b e 557nW figura c). Il sensore è stato esposto per 3 minuti sotto il laser e poi lasciato al buio per altri 3 minuti, il tutto eseguito 2 volte. d) Grafico della tensione al variare della potenza	

	incidente. I valori di tensione considerati sono stati quelli misurati all'uscita dell'amplificatore da strumentazione (punto B Fig. 4.09).	p. 101
4.13	Grafico della risposta temporale ON / OFF del sensore su PCB con potenza incidente pari a $328\mu\text{W}$ e picco a $1.3\mu\text{m}$	p. 102
4.14	Setup per il sistema di rilevazione dell'NO tramite la scheda elettronica. a) Camera oscurata con all'interno la scheda elettronica con i sensori in CQD di PbS. b) Camera chiusa con tubo per N_2 inserito all'interno. c) Collegamento della scheda al calcolatore per l'esecuzione delle misure.	p. 104
4.15	Grafici della risposta temporale dei sensori su SiO_2 all'immissione e rimozione dell'NO all'interno della cameretta. a) la risposta del sensore su SiO_2 non compensato (andamento blu), paragonato al sensore compensato dal ponte di Wheatstone e amplificato dall'amplificatore da strumentazione (andamento rosso) e dall'amplificatore non invertente (andamento verde). b) Risposta del sensore su PCB non compensato.	p. 105

Lista delle Tabelle

1.01	Sensori per l'analisi ambientale [IV,9].	p. 012
1.02	Tipici valori di guadagno e risposta dei comuni fotorivelatori [4].	p. 016
1.03	Tipiche caratteristiche dei fotorivelatori [6]	p. 020
1.04	Progressi dei fotorivelatori basati su NC in PbS [30]	p. 030
1.05	Comparazione tra sensore in CQD in PbSe e sensori di gas NO ₂ basati su solfati di metallo e semiconduttori di selenide riportati in letteratura [36]	p. 033
1.06	Principali settori in cui viene utilizzato lo spettroscopio nel NIR [46]	p. 039
2.01	Performance dei sensori di gas per l'NO ₂ a temperatura ambiente [35].	p. 069

Lista delle Formule

1.01	Minima lunghezza d'onda di rilevazione [4]	p. 015
1.02	Equazione del flusso fotonico ad una generica distanza x nel semiconduttore [4.1].	p. 015
1.03	Efficienza quantica di un fotorivelatore [4]	p. 015
1.04	Formula della responsivity R [4]	p. 015
1.05	Formula della detectivity D [4]	p. 017
1.06	Sviluppo della formula della detectivity [43].	p. 017
1.07	Corrente di rumore totale [43]	p. 017
1.08	Densità spettrale di rumore shot [43].	p. 018
1.09	Densità spettrale di rumore johnson [43].	p. 018
1.10	Densità spettrale di rumore di sfarfallia (1/f) [43]	p. 018
1.11	Tasso di generazione dei portatori Ge [4]	p. 018
1.12	Concentrazione nello stato stazionario [4].	p. 018
1.13	Fotocorrente di un fotoconduttore intrinseco [4]	p. 019
1.14	Sostituzione [4].	p. 019
1.15	Fotocorrente primaria [4]	p. 019
1.16	Guadagno di fotocorrente G_a [4]	p. 019
1.17	Conduttanza di un semiconduttore [12]	p. 022
1.18	Modello matematico della risposta del sensore [15]	p. 022
1.19	Ossidazione in aria del sensore di gas [14].	p. 023

1.20	Ossido riduzione del sensore in contatto con il gas in esame [14]	p. 023
1.21	Equazione per determinare il diametro (d in mm) direttamente dalla posizione spettrale del primo picco di assorbimento dell'eccitone (che corrisponde al bandgap E_g in eV) e viceversa [30]	p. 029
2.01	Equazione responsivity, corrente su tensione.	p. 052
2.02	Equazione della concentrazione di gas all'interno della camera stagna [52]	p. 067
2.03	Root mean square del rumore.	p. 068
2.04	Il limite di rilevazione teorico [52].	p. 068
3.01	Equazione della tensione d'uscita del ponte di Wheatstone	p. 071
3.02	Equazione di uscita di un amplificatore da strumentazione.	p. 073
3.03	Equazione della frequenza di taglio per un filtro passa-basso ...	p. 073
3.04	Equazione dell'amplificatore non invertente	p. 074
3.05	Equazione di uscita di un amplificatore da strumentazione.	p. 081
4.01	Prima equazione del partitore di tensione.	p. 093
4.02	Seconda equazione del partitore di tensione.	p. 094
4.03	Equazione della tensione all'ingresso dell'ADC	p. 096
4.04	Reazione di ossidoriduzione di rame metallico (Cu) in acido nitrico (HNO_3).	p. 104

Bibliografia

- [1] Regaswamy Srinivasan and all, *Wireless Multi-Functional Sensor Platform, System Containing Same and Method for Its Use*, United States Patent (2004), pp 1-18.
- [2] H. Norton, *Transducer fundamentals*, Handbook of Transducer (1989), pp. 1-18.
- [3] Robert Bosch GmbH, *Automotive Sensors*, Bosh Professional Automotive Information (2014), no. 978-3-658-01784-2, pp. 208-211.
- [4] S. M. SZE, Kwok K. NG, *Physics of Semiconductor Devices*, Casa Editrice: Wiley-Interscience (2010), pp. 663-671.
- [5] Joar Martin Østby, *Sensors-Practical Examples* (2014), University of Oslo, pp. 1-18.
- [6] Wei-Chih Wang, *Optical Detectors*, University of Washington, slide 1-58.
- [7] Salil Gupta, Jyoti Kedia, *A Review on Silicon-Based Photodetectors*, IJRSET, ISSN (Online): 2319-8753, pp. 1245-1252.
- [8] Somayya Madakam, R. Ramaswamy, Siddharth Tripathi, *Internet of Things (IoT): A Literature Review*, Journal of Computer and Communications, 2015, 3, pp. 164-173.
- [9] Rebecca Schulz, *Multigas Detector for the Fire Service*, MSA The Safety Company, ID 08-0015-MC / September 2009, pp. 1-8.
- [10] Renato Del Rosso, *Review of Small Commercial Sensors for Indicative Monitoring of Ambient Gas*, AIDIC, Vol. 30, 2012, DOI: 10.3303/CET1230029, pp. 169-174.
- [11] G. Eranna , B. C. Joshi , D. P. Runthala & R. P. Gupta, *Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors—A Comprehensive Review*, Journal Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, Volume 29, 2004 - Issue 3-4.
- [12] Cesare Malagù, *Sensori per gas a base di semiconduttori nanostrutturati*, Sensor and Semiconductor Laboratory, Presentation 2019.

-
- [13] Sari Lakkis, Rafic Younes, Yasser Alayli, Mohamad Sawan, *Review of recent trends in gas sensing technologies and their miniaturization potential*, Articolo in Sensor Review, Gennaio 2014, pp. 1-13.
- [14] Manjeet Kumar, Bikramjeet Singh, Pankaj Yadav, Akshay Kumar, *Effect of structural defects, surface roughness on sensing properties of Al doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis technique*, November 2016, Ceramics International 43(4), DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.11.191, pp1-8.
- [15] Amel Sahki, Allal Larbi & Mohamed Cherif Boudiaf, *Conductivity modeling of gas sensors based on copper phthalocyanine thin films*, Rev. Sci. Technol., Synthèse34:18-27(2017), pp. 1-10
- [16] Thalakkotur Lazar Mathew, P. Prabhahari, A. Sukhana Nazerin, Biji Pullithadathil, *Technologies for Clinical Diagnosis Using Expired Human Breath Analysis*, DOI: 10.3390/diagnostics5010027. 2015, pp. 1-35.
- [17] Sadanand Pandey, *Highly sensitive and selective chemiresistor gas/vapor sensors based on polyaniline nanocomposite: A comprehensive review*, Journal of Science: *Advanced Materials and Devices*, Volume 1, Issue 4, December 2016, pp. 431-453.
- [18] Antoni Rogalski, *Quantum well photoconductors in infrared detector technology*, Aprile 2003, Journal of Applied Physics 93(8), DOI: 10.1063/1.1558224, pp. 4355-4391.
- [19] Colace, L., Assanto, G. *Germanium on silicon for near-infrared light sensing*. IEEE Photon. J. 1, 69 (2009).
- [20] Absil, P.P. et al. *Silicon photonics integrated circuits: a manufacturing platform for high density, low power optical I/O's*. Opt. Expr. 23, 9369 (2015).
- [21] Yueli Liua, Linlin Wang, Haoran Wang, Mengyun Xiong, Tingqiang Yang, Galina S. Zakharova. *Highly sensitive and selective ammonia gas sensors based on PbS quantum dots/TiO₂ nanotube arrays at room temperature*. Sensors and Actuators B: Chemical. Pp. 529-536 (2016).
- [22] M. Li, et al., *Resistive gas sensors based on colloidal quantum dot (CQD) solids for hydrogen sulfide detection*. Sens Actuators B: Chem. (2014).

-
- [23] Huan Liu, Min Li, Oleksandr Voznyy, Long Hu, Qiuyun Fu, Dongxiang Zhou, Zhe Xia, Edward H. Sargent, and Jiang Tang. *Physically Flexible, Rapid-Response Gas Sensor Based on Colloidal Quantum Dot Solids*. *Advanced Materials*. DOI: 10.1002/adma.201304366. pp. 1-7 (2014).
- [24] A. Pecora, E. Zampetti, S. Pantalei, A. Bearzotti, A. Macagnano, A. Valletta, L. Maiolo, M. Cuscunà, A. Minotti, G. Fortunato and L. Mariucci “*Interdigitated sensorial system on flexible substrate*”, *Proceedings of IEEE Sensors 2008*, Article number 4716373, (2008) Pages 21-24.
- [25] L. Maiolo, A. Pecora, F. Maita, A. Minotti, E. Zampetti, S. Pantalei, A. Macagnano, A. Bearzotti, D. Ricci, G. Fortunato, “*Flexible sensing systems based on polysilicon thin film transistors technology*”, *Sensors and Actuators B* 179 (2013) 114–124.
- [26] Shirasaki, Y., Supran, G.J., Bawendi, M.G., Bulović, V. *Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies*. *Nat. Phot.* 7, 13 (2013).
- [27] Cherie R. Kagan, Efrat Lifshitz, Edward H. Sargent, Dmitri V. Talapin, *Building devices from colloidal quantum dots*, Talapin (Agosto 25, 2016), *Science* 353 (6302), pp. 1-11.
- [28] Kim, J.Y., Voznyy, O., Zhitomirsky, D., Sargent, E.H. *25th Anniversary Article: Colloidal Quantum Dot Materials and Devices: A quarter-century of Advances*. *Adv. Mater.* 25, 4986 (2013).
- [29] Joanna Mckittrick, Lauren E. Shea-Rohwer, *Review: Down Conversion Materials for Solid-State Lighting*, April 2014, *Journal of the American Ceramic Society* 97(5), pp. 1-27.
- [30] Rinku Saran and Richard J. Curry, *Lead sulphide nanocrystal photodetector technologies*, *Nature Photonics* (2016), pp. 81-92
- [31] Shirasaki, Y., Supran, G.J., Bawendi, M.G., Bulović, V. *Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies*. *Nat. Phot.* 7, 13 (2013).
- [32] Chen, Y.J. et al. *Colloidal quantum dot random laser*. *Opt. Expr.* 19, 2996 (2011).
- [33] Emin, S., Singh, S.P., Han, L.Y., Satoh, N., Islam, A. *Colloidal quantum dot solar cells*. *Solar Energy*. 85, 1264 (2011).

-
- [34] Konstantatos, G., Sargent, E.H. *Solution-Processed Quantum Dot Photodetectors*. Proc. of the IEEE. 97, 1666 (2009).
- [35] Huan Liu, Min Li, Oleksandr Voznyy, Long Hu, Qiuyun Fu, Dongxiang Zhou, Zhe Xia, Edward H. Sargent, and Jiang Tang. *Physically Flexible, Rapid-Response Gas Sensor Based on Colloidal Quantum Dot Solids*, Adv. Mater (2014), pp. 1-7.
- [36] Min Li, Jingting Luo, Chen Fu, Hao Kan, Zhen Huang, WangmanHuang, Shuqin Yang, Jianbing Zhang, Jiang Tang, Yongqing Fu, Honglang Li, Huan Liu, *PbSe quantum dots-based chemiresistors for room-temperature NO₂ detection*, SNB 23351 Report, North Umbria, pp. 1-17.
- [37] S.T.Navale, D.K.Bandgar, M.A.Chougule and V.B.Patil, Facile method of preparation of PbS films for NO₂ detection, RSC Adv.5, 2015, 6518–6527.
- [38] S.T.Navale, A.T.Mane, M.A.Chougule, N.M.Shinde, J.H.Kimb and V.B.Patil, Highly selective and sensitive CdS thin film sensors for detection of NO₂ gas, RSC Adv.4, 2014, 44547–44554.
- [39] J.Wang, G.Lian, Z.H.Xu, C.Fu, Z.J.Lin, L.Y.Li, Q.L.Wang, D.L.Cui and C.P.Wong, Growth of large-size SnS thin crystals driven by oriented attachment and applications to gas sensors and photodetectors, ACS Appl.Mater. Interfaces8, 2016, 9545–9551
- [40] J.Z.Ou, W.Y.Ge, B.Carey, T.Daeneke, A.Rotbart, W.Shan, Y.C.Wang, Z.Q.Fu, A.F.Chrimmes, W.Wlodarski, S.P.Russo, Y.X.Li and K.Kalantar-zadeh, Physisorption-based charge transfer in two-dimensional SnS₂ for selective and reversible NO₂ gas sensing, ACS Nano9, 2015, 10313–10323.
- [41] S.Park, S.Kim, W.I.Lee, K.K.Kim and C.Lee, Room temperature, ppb-level NO₂ gas sensing of multiple-networked ZnSe nanowire sensors under UV illumination, Beilstein J. Nanotechnol.5, 2014, 1836–1841.
- [42] S.Park, S.An, H.Ko, S.Lee and C.Lee, Synthesis, structure, and UV-enhanced gas sensing properties of Au-functionalized ZnS nanowires, Sens. Actuators B-Chem.188, 2013, 1270–1276.

-
- [43] A. De Iacovo, C. Venettacci and L. Colace, L. Scopa and S. Foglia, *Noise Characterization of Near Infrared PbS Colloidal Quantum Dot Photodetectors* (2016), presentation slide 1-17.
- [44] Vincent Tabard - Cossa, *Engineered Nanopores for Bioanalytical Applications, Micro and Nano Technologies* 2013, Pages 59-93.
- [45] Giovanni Neri. First Fifty Years of Chemoresistive Gas Sensors, *Chemosensors* 2015, 3(1), 1-20.
- [46] M. Blanco, I. Villarroya NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool, *trends in analytical chemistry*, vol. 21, no. 4, 2002, pp. 240-247.
- [47] Junjie Ma, Fansheng Meng, Yuexi Zhou, Yeyao Wang, and Ping Shi. *Distributed Water Pollution Source Localization with Mobile UV-Visible Spectrometer Probes in Wireless Sensor Networks*, *Sensors* 2018, 18(2), 606.
- [48] M ngeles Fernandez de la Ossa, Jose' Manuel Amigo, Carmen Garcia-Ruiz. Detection of residues from explosive manipulation by near infrared hyperspectral imaging: A promising forensic tool, *Forensic Science International* 242 (2014) 228–235
- [49] S. Bruno, C. Venettacci, A. De Iacovo, L. Colace, *Reducing the drift of Colloidal Quantum Dots Photodetectors*, *Fotonica* (2018), pp. 1-4.
- [50] Andrea De Iacovo, Carlo Venettacci, Lorenzo Colace, Leonardo Scopa & Sabrina Foglia, *PbS Colloidal Quantum Dot Photodetectors operating in the near infrared*, *Scientific Reports* (2016), pp. 1-9.
- [51] Wang, X. et al. *Recent advances in solution-processed inorganic nanofilm photodetectors*. *Chem. Soc. Rev.* 43, 1400 (2014).
- [52] L. Maiolo, S. A. Bruno, I. Lucarini, L. Colace, and all, *Chemo-resistive Gas Sensors based on PbS Colloidal Quantum Dots*, 2018 IEEE SENSORS, pp. 1-3.
- [53] M. C. McAlpine , H. Ahmad , D. Wang , J. R. Heath , *Nat. Mater.* 2007 ,6 , 379.
- [54] F. Schedin , A. K. Geim , S. V. Morozov , E. W. Hill , P. Blake , M. I. Katsnelson , K. S. Novoselov , *Nat. Mater.* 2007 , 6 , 652.

-
- [55] W. Yuan , A. Liu , L. Huang , C. Li , G. Shi , Adv. Mater. 2013 , 25 , 766.
- [56] S. L. Ji , H. B. Wang , T. Wang , D. H. Yan , Adv. Mater. 2013 , 25 , 1755.
- [57] S. Ammu , V. Dua , S. R. Agnihotra , S. P. Surwade , A. Phulgirkar , S. Patel , S. K. Manohar , J. Am. Chem. Soc. 2012 , 134 , 4553.
- [58] S. Bruno, C. Venettacci, A. De Iacovo, L. Colace, Reducing the drift of Colloidal Quantum Dots Photodetectors, Fotonica 2018, pp. 1-3
- [59] Bo Jiang, Y.D. Huang. *Quality inspection of laid fabric epoxy resins prepreg by near infrared spectroscopy*. Composites: Part A 39 (2008) pp. 712-717.
- [60] S. Keuleyan, E. Lhuillier, V. Brajuskovic and P. Guyot-Sionnest, Mid-infrared HgTe colloidal quantum dot photodetectors, Nat. Photon. 5, 489, 2011.
- [61] S. Keuleyan, E. Lhuillier, P. Guyot-Sionnest, Synthesis of Colloidal HgTe Quantum Dots for Narrow Mid-IR Emission and Detection, J. Am. Chem. Soc. 133, 16422, 2011.
- [62] Burr-Brown Products from Texas Instrumentation, Low-Power, Single-Supply, CMOS INSTRUMENTATION AMPLIFIERS, Datasheet, September 2001, pp. 1-22.

- [I] Pavan Mulabagal, *Low Power Sensor Technology for the Inteenet of Things (IoT)*, <https://m.onsemi.com/post?id=Low-Power-Sensor-Technology-for-the-Internet-of-Things&blog=Recent%20Posts> (2019), [Consultato in data 31-05-2019].
- [II] Bharani, *What is IoT (Internet of Things)? IoT Architecture Explained*, <https://www.edureka.co/blog/what-is-iot/> (2019), [Consultato in data 01-06-2019].
- [III] Electronics Tutorial, *Sensors and Trasducers*, https://www.electronicstutorials.ws/io/io_1.html, [Consultato in data 01-06-2019].
- [IV] Rita Sharma *Top 15 Sensor Types Used in IoT*, <https://www.finoit.com/blog/top-15-sensor-types-used-iot/>, [Cosultato in data 05/06/2019].
- [V] M. Velderrain. *Silicone Encapsulants: Advantages for CPV applications*. http://www.solarnovus.com/silicone-encapsulantsadvantages-for-cpv-applications_N1461.html. (2010), [Consultato in data 01-06-2019].
- [VI] Università del Salento, Capitolo 11 – I Fotorivelatori, <https://www.google.com/search?client=firefox-b-d&channel=trow&q=generazione+portatori+con+coefficiente+di+assorbimento&spell=1&sa=X&ved=0ahUKEwixwtXh0rHkAhWCZ1AKHcsTA5YQBQgsKAA&biw=1920&bih=1036>, [Consultato in data 02-09-2019].
- [VII] The Gas Detection Encyclopedia, <https://www.edaphic.com.au/gas-detection-encyclopedia/>, [Consultato in data 04-09-2019].
- [VIII] Si Avalanche Photodetectors, https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=6686, [Consultato in data 06-10-2019].