



Università
Ca' Foscari
Venezia
Facoltà
di Scienze
Matematiche
Fisiche e Naturali

Corso di laurea magistrale
(ordinamento ex D.M. 270/2004)

in

Scienze chimiche per la conservazione e il restauro

Tesi di Laurea

**Metodi di marcatura ottica per i beni culturali
basati su nanofosfori d'ittria drogata con terre rare**

Relatore: *Ch. Prof. Alvisè Benedetti*

Correlatore: *Dott. Francesco Enrichi*

Laureanda: *Alice Beggio*

Matricola num. 818947

Anno accademico 2011/2012

Indice

<u>Abstract</u>	5
<u>1. Introduzione</u>	7
1.1. <u>Scopo della tesi</u>	7
1.2. <u>Il progetto PANNA</u>	8
1.3. <u>La tracciabilità delle opere d'arte</u>	9
1.4. <u>Descrizione degli strumenti utilizzati</u>	11
<u>2. Le terre rare come marcatori ottici</u>	15
2.1. <u>La fotoluminescenza</u>	15
2.2. <u>Il tempo di vita</u>	17
2.3. <u>Proprietà ottiche delle terre rare</u>	18
2.3.1. <u>Europio</u>	20
2.3.2. <u>Terbio</u>	21
<u>3. Sintesi e caratterizzazione di nanoparticelle luminescenti</u>	24
3.1. <u>La sintesi Pechini</u>	25
3.1.1. <u>Fotoluminescenza in emissione (PL), in eccitazione (PLE) e risolta nel tempo</u>	27
3.1.2. <u>Osservazioni al microscopio elettronico</u>	34
3.1.3. <u>Spettroscopia Raman</u>	36
3.1.4. <u>Spettroscopia infrarossa in Trasmittanza Totale Attenuata (ATR)</u>	36
3.2. <u>Produzione e impregnazione di silice mesoporosa</u>	38
3.2.1. <u>Fotoluminescenza in emissione (PL), in eccitazione (PLE) e risolta nel tempo</u>	40

3.2.2.	Osservazioni al microscopio elettronico	47
3.2.3.	Spettroscopia Raman	48
3.2.4.	Spettroscopia infrarossa in Trasmittanza Totale Attenuata (ATR)	49
3.3.	Confronto fra le diverse metodologie	50
4.	<u>Il plasma atmosferico</u>	53
4.1.	Applicazione del plasma atmosferico per il fissaggio di film dip-coated con proprietà luminescenti	55
4.1.1.	Osservazioni al microscopio elettronico	56
4.1.2.	Fotoluminescenza in emissione (PL) e in eccitazione (PLE)	57
4.1.3.	Trattamenti di rimozione	59
4.2.	Deposizione contemporanea di film con proprietà luminescenti e della silice	61
4.2.1.	Fotoluminescenza in emissione (PL) e in eccitazione (PLE)	62
4.2.2.	Trattamenti di rimozione	65
5.	<u>Conclusioni</u>	69
	<u>Bibliografia</u>	71

Abstract

Questa tesi si propone di sviluppare un metodo di tracciabilità per i beni culturali, nell'ambito dell'arte antica, moderna e contemporanea, che si basi sulla marcatura delle opere con un codice ottico ottenuto disperdendo nanoparticelle luminescenti (nanofosfori) in matrici trasparenti, che svolgono la funzione di supporto. L'attività si è sviluppata nell'ambito del Progetto Europeo PANNA (Plasma And Nano for New Age soft conservation), con l'obiettivo di realizzare un film con proprietà luminescenti depositato sulla superficie dell'opera mediante la tecnica del plasma atmosferico. Grazie alle loro caratteristiche ottiche, nanofosfori a base di terre rare sono particolarmente adatti a questa applicazione poiché tali elementi presentano picchi di emissione stretti e caratteristici, che ne consentono una facile identificazione.

Nella prima parte di questo studio è stata ottimizzata la sintesi dei nanofosfori caratterizzandone le proprietà morfologiche, strutturali e ottiche. Le terre rare impiegate sono state Europio e Terbio, che presentano emissioni intense nel visibile, utilizzandole come droganti sia di matrici di Ittria Y_2O_3 , mediante il sistema Pechini, sia in matrici di silice mesoporosa impregnate con ossido di Ittrio. Le caratteristiche dei materiali sono state studiate mediante analisi della fotoluminescenza in eccitazione, emissione e risolta nel tempo, osservazioni SEM e TEM, indagini ATR e spettroscopia Raman.

Nella seconda parte, ottimizzata la metodologia preparativa, si è studiata la procedura di deposizione mediante plasma-jet a pressione atmosferica. In particolare sono stati seguiti due approcci per il fissaggio dei nanofosfori: da un lato attraverso la deposizione di un film di silice sopra le nanoparticelle predepositate da fase liquida, dall'altro mediante la deposizione contemporanea delle due componenti. Le proprietà dei film ottenuti sono state studiate attraverso misure di fotoluminescenza, osservazioni SEM e misure ellissometriche.

Sulla base delle analisi presentate e dei risultati ottenuti si è concluso che i nanofosfori di $Y_2O_3:Eu,Tb$ non subiscono danneggiamenti dal trattamento con il plasma atmosferico e possono essere fissati sulla superficie desiderata, ottenendo la marcatura ottica delle zone trattate. Allo stesso modo, impiegando altre terre rare e combinandole tra loro, sarà possibile creare codici sempre più complessi per la marcatura e la tracciabilità dei beni culturali.

1. Introduzione

1.1. Scopo della tesi

L'Italia è un paese ricco di preziosi e significativi beni culturali, ma è anche uno dei paesi in cui da tempo opere d'arte e reperti archeologici vengono, in notevole quantità, trafugati, falsificati e illecitamente commercializzati ed esportati all'estero. L'abilità artigiana e talvolta artistica di taluni falsari, congiunta ad un sapiente utilizzo di espedienti produttivi e il ricorso a nuove tecnologie, anche complesse, ha condotto, spesso, alla realizzazione di falsi di buona fattura, non sempre di facile identificazione¹.

Questa tesi si propone di sviluppare un metodo di tracciabilità per i beni culturali, nell'ambito dell'arte antica, moderna e contemporanea, che si basi sulla marcatura delle opere con un codice ottico ottenuto disperdendo nanoparticelle luminescenti (nanofosfori) in matrici trasparenti, che svolgono la funzione di supporto. L'attività è stata in parte sviluppata nell'ambito del Progetto Europeo PANNA (Plasma And Nano for New Age soft conservation), con l'obiettivo di realizzare un film con proprietà luminescenti depositato sulla superficie dell'opera mediante la tecnica del plasma atmosferico. Grazie alle loro caratteristiche ottiche, i nanofosfori a base di terre rare sono particolarmente adatti a quest'applicazione poiché presentano picchi di emissione stretti e caratteristici, che ne consentono una facile identificazione. Inoltre la radiazione emessa ha tempi di vita dell'ordine dei millisecondi, il che consente di ottenere un elevato rapporto segnale-rumore grazie alla possibilità di svolgere analisi a tempo ritardato, particolarmente efficaci quando si ha a che fare con substrati organici che spesso esibiscono contributi di autofluorescenza relativamente intensi.

Dal punto di vista sperimentale questo lavoro di tesi è stato sviluppato in due fasi. Nella prima parte è stata ottimizzata la sintesi dei nanofosfori caratterizzandone le proprietà morfologiche, strutturali e ottiche. Le terre rare impiegate sono state europio e terbio, che presentano emissioni intense nel visibile. Esse sono state utilizzate come droganti in matrici di ittria Y_2O_3 , sia preparando i nanocristalli secondo il metodo Pechini, sia facendoli crescere all'interno di matrici di silice mesoporosa secondo una tecnica di impregnazione. Nella seconda parte, ottimizzata la metodologia preparativa, è stata studiata la procedura di deposizione mediante plasma-jet a pressione atmosferica. In particolare sono stati seguiti due approcci per il fissaggio dei nanofosfori: da un lato attraverso la deposizione di un film di silice sopra le nanoparticelle predepositate da fase liquida, dall'altro mediante la deposizione contemporanea delle due componenti.

La suddivisione del lavoro pratico si rispecchierà anche nell'organizzazione di questo elaborato che sarà

¹ Nel 2011 le opere contraffatte sequestrate sono state 5206 (di cui 3987 nel settore contemporaneo), per un valore totale di € 54329000 (dati del CNAC, Consiglio Nazionale Anticontraffazione).

articolato nel seguente modo:

- Nel primo capitolo verrà introdotta la strumentazione per le indagini dei materiali sintetizzati.
- Nel secondo capitolo verranno descritte le caratteristiche delle particelle sfruttate e i vari principi teorici seguiti per definire e analizzare i materiali di studio.
- Nel terzo capitolo verranno elencati i metodi utilizzati nella preparativa delle polveri e i risultati ottenuti dalle analisi della fotoluminescenza in eccitazione, emissione e risolta nel tempo, dalle osservazioni SEM e TEM, dalla spettroscopia Raman e infrarossa.
- Il quarto capitolo sarà dedicato al trattamento con il plasma atmosferico nelle sue diverse fasi: il principio teorico, la preparativa dei film luminescenti, e i risultati ottenuti dalle diverse prove.
- Infine l'ultimo capitolo sarà dedicato alle conclusioni e alle prospettive future.

Va osservato che durante tutto il lavoro di tesi l'attenzione è stata focalizzata sull'impiego di materiali e tecniche nel settore dei beni culturali, opere spesso molto delicate e non modificabili. E' importante ricordare in particolare che tutte le applicazioni fatte su un'opera d'arte devono essere stabili e durature, ma non devono interagire e modificare i materiali originali dell'opera e devono essere facilmente removibili. In questo contesto il plasma atmosferico sembra particolarmente adatto allo scopo.

1.2. Il Progetto PANNA

PANNA (Plasma And Nano for New Age soft conservation) è un Progetto Europeo focalizzato sulle nuove tecnologie per la pulitura e la protezione dei beni del patrimonio culturale. Lo scopo di questo progetto è stabilire un protocollo che regoli l'intero trattamento di conservazione: pulitura della superficie, deposizione di rivestimenti protettivi, e loro completa rimozione. Per questi trattamenti è stato scelto di utilizzare una torcia al plasma atmosferico. Valori aggiunti al progetto sono dati dalla possibilità di impartire proprietà auto-diagnostiche ai rivestimenti, e di applicazione di etichette invisibili per scopi identificativi o di anticontraffazione.

Nel work package 7 del Progetto PANNA vengono definiti i seguenti obiettivi:

- fornire un precursore adatto a scopi identificativi;
- fornire un processo di deposizione ottimizzato al fine di ottenere un rivestimento inorganico trasparente contenente il precursore con identificatori specifici;
- validare un marcatore identificativo anche come etichetta di autenticità.

Le proprietà identificative del rivestimento protettivo sono fornite dal comportamento spettroscopico di molecole selezionate o nanoparticelle inserite nel rivestimento stesso. Inizialmente saranno studiati i

diversi identificatori in funzione della loro dimensione e natura; dovranno essere trasparenti e adeguatamente dispersi nel precursore protettivo. Il procedimento di deposizione sarà ottimizzato adattando i parametri del plasma atmosferico e il comportamento fluido-dinamico del precursore modificato. Alla fine il rivestimento sarà caratterizzato sia in termini di proprietà protettive che dal punto di vista delle proprietà ottiche specifiche per l'identificazione. Quando saranno validati i test di laboratorio, il rivestimento potrà essere applicato su reali substrati d'interesse per i beni culturali. *(PANNAproject)*

Questo lavoro di tesi si colloca all'interno di questa sezione del Progetto Europeo.

1.3. La tracciabilità delle opere d'arte

Per lo specifico caso dei beni culturali sarebbe necessario un metodo di anticontraffazione che rispondesse alle esigenze di tracciabilità, rispettando parametri quali la compatibilità chimica e cromatica dell'opera. Inoltre il sistema dovrebbe essere di facile applicazione e di rapida decodifica, garantendo al tempo stesso buoni livelli di sicurezza.

Nel contesto generale degli oggetti di scambio, esistono oggi numerosi metodi di anticontraffazione che differiscono per il principio di funzionamento, per i metodi di rilevazione, per il campo d'utilizzo, e realizzati anche in base al livello di sicurezza richiesto. Viene riportata qui di seguito una panoramica dei metodi più utilizzati. Questi possono innanzitutto essere classificati in metodi visibili e in metodi invisibili. I metodi visibili sono gli strumenti o i mezzi che fanno parte del bene stesso e che non necessitano di un rilevatore per essere letti e identificati. I sistemi invisibili, invece, non sono rintracciabili senza l'ausilio di una strumentazione specifica; solitamente questi sistemi garantiscono un livello di sicurezza superiore.

In base al principio di funzionamento/rilevazione possiamo distinguere vari sistemi di anticontraffazione. *(INDICAM)*

- *Ologrammi*, sistemi di immagini ottiche diffrattive variabili (DOVIDs) ovvero immagini contenenti colori che variano a seconda dell'angolo visuale. I vantaggi di questo sistema sono la facilità di applicazione e la semplicità di verifica e autenticazione, oltre alla grande difficoltà di riproduzione o imitazione che implicherebbe costi molto elevati.
- *Polimeri fluorescenti*.
- *Inchiostri ultravioletti e infrarossi*, che includono microparticelle con specifiche proprietà di assorbimento o di luminescenza.

- *Inchiostri OVI*, otticamente variabili, realizzati con pigmenti che variano da un colore ad un altro a seconda dell'angolo visuale.
- *Microtesti*, sistema che prevede la riproduzione di un documento in una scala ridotta, leggibile solamente con un'adeguata strumentazione.
- *Codici a barre*, sistemi di elementi grafici a contrasto elevato disposti in modo da poter essere letti da un sensore a scansione.
- *Codici ottici di scrittura*; si tratta di un codice di scrittura bidimensionale che rappresenta tutti i caratteri della tastiera di un computer. La densità di dati di un codice ottico è dalle 10 alle 30 volte superiore a quella di un codice a barre. La struttura elementare di forma quadrata ne permette la diretta collocazione sugli oggetti da identificare.
- *Codici chimici*, per mezzo di microcristalli o microparticelle con memoria o con effetti codificati. La decodifica si ottiene attraverso l'uso di campioni di più cristalli paragonati con un campione di riferimento. Le microparticelle possono essere incorporate all'interno di qualsiasi superficie.
- *Colle*; le configurazioni, costituite da migliaia di piccole bolle distribuite casualmente, che si creano quando la colla indurisce sono uniche come un'impronta digitale. La probabilità di produrre due colle identiche è pari a una su più miliardi. La decodificazione avviene attraverso la lettura dei codici sia bidimensionalmente sia tridimensionalmente, e il confronto con quelli registrati nel database.
- *RFID*, identificazione tramite radiofrequenza; un segnale viene trasmesso da un apparecchio radio rice-trasmittente e ricevuto da un trasponder che può essere integrato con il prodotto. Questo contiene una zona di scrittura in cui vengono annotate le fasi di vita del prodotto. Esistono etichette attive, alimentate da una batteria, ed etichette passive, alimentate dall'energia delle onde radio o da corrente indotta. Il vantaggio di questo sistema è dato dall'unicità delle etichette e la conseguente impossibilità di duplicazione.
- *Incisione laser*, sistema realizzato incidendo qualsiasi tipo di supporto o di forma mediante il laser.

1.4. Descrizione degli strumenti utilizzati

Spettrofluorimetro

La spettrofluorimetria è una tecnica che sfrutta la disattivazione radiativa di una molecola elettronicamente eccitata. Lo spettrofluorimetro utilizzato per eseguire le misure di fotoluminescenza e dei tempi di vita è il *Fluorolog[®]-3* della *Join Yvon* (Fig. 1), in grado di eseguire misure in emissione e in eccitazione sia su solidi (e su polveri) che su liquidi. L'eccitazione del campione avviene attraverso una lampada allo Xe da 450 W, che presenta uno spettro di emissione compreso tra i 250 nm e gli 850 nm, oppure attraverso laser esterni o sorgenti LED a specifiche frequenze. Nel caso della lampada, l'eccitazione può essere selezionata attraverso un monocromatore a doppio reticolo. Analogamente l'emissione ottica del campione viene analizzata tramite un monocromatore a singolo reticolo accoppiato ad un opportuno rivelatore: un fotomoltiplicatore *R928 Hamamatsu* in grado di operare tra i 185 e i 900 nm.

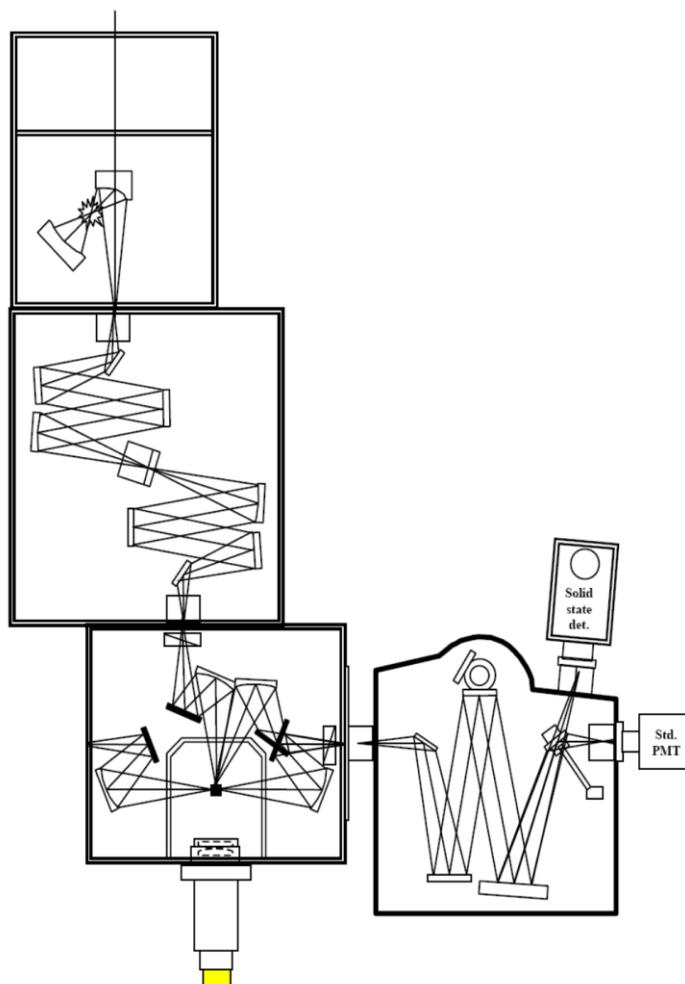


Figura 1. Schema del sistema ottico dello spettrofluorimetro *Fluorolog[®]-3*

Per le analisi dei tempi di vita la sorgente luminosa, che permette l'eccitazione della terra rara, è un laser pulsato Nd:Yag a 1064 nm inserito in un sistema completo che incorpora un cristallo non lineare per la

generazione di fotoni a diverse energie. Lo strumento utilizzato è un *NT 342/3/UVE/AW* della *Ekspla*, con emissione selezionabile da 210 nm a 2300 nm. La durata dell'impulso è circa 6 ns con frequenza di ripetizione di 10 Hz. L'energia dell'impulso è di circa 3 mJ nell'UV, 30 mJ nel visibile e 10 mJ nel vicino IR. In alternativa al laser pulsato è stato anche utilizzato un diodo laser a 377 nm *SpectraLED-370* in cui è possibile selezionare a piacere la durata dell'eccitazione.

Ellissometro e profilometro

L'ellissometria spettroscopica è una tecnica ottica non-distruttiva che permette la caratterizzazione di film sottili o multistrati consentendo la stima di parametri relativi al campione, quali ad esempio gli spessori dei vari strati, le costanti ottiche n e k , la rugosità superficiale ed interfacciale, la composizione e cristallinità, l'anisotropia ottica ed ogni altro fenomeno fisico che induce variazioni nelle proprietà ottiche dei materiali. Quando una luce polarizzata linearmente viene riflessa da una superficie la sua polarizzazione diventa ellittica ed il grado di ellitticità indotta dipende dalle proprietà degli strati superficiali (indici di rifrazione, spessori degli strati, rugosità delle interfacce, etc...). Nell'ellissometria vengono misurati gli angoli Ψ e Δ : la tangente dell'angolo Ψ è legata al rapporto delle ampiezze dei coefficienti di riflessione e quindi al rapporto delle intensità del campo incidente con quello riflesso; Δ è la differenza fra gli sfasamenti dell'onda riflessa e dell'onda incidente. I due parametri non hanno un significato fisico immediato, ma permettono di determinare le proprietà ottiche del substrato, quali l'indice di rifrazione, o le proprietà geometriche, come lo spessore di un film trasparente depositato su un substrato noto. L'ellissometro è uno strumento detto auto-referenziale in quanto le misurazioni non richiedono alcun campione di riferimento e sono insensibili alle variazioni del fascio e all'ambiente circostante, rendendo questa tecnica altamente accurata e riproducibile. (*Azzam and Bashara 1987; Tompkins and Irene 2005*) D'altra parte l'interpretazione dei dati si basa su un processo di simulazione e confronto con le misure sperimentali e la bontà dei risultati dipende dalla fedeltà del modello adottato.

Lo strumento in dotazione è un *ellissometro spettroscopico GES-5* della *Sopra*, dotato di una lampada Xe da 75 W. Esso permette di fare misure nell'intervallo spettrale tra i 250 nm e i 2100 nm lavorando ad angoli compresi tra 7° e 90°, selezionabili tramite un goniometro ad alta precisione.

La tecnica ha permesso di valutare l'effettivo spessore dello strato di silice depositato con il plasma atmosferico.

Un altro strumento utilizzato per l'osservazione degli spessori è un profilometro a stilo *Alpha-Stepper IQ* della *KLA Tencor* con ripetibilità dell'altezza del gradino di 7.5 Å (1σ) o 0.1% e risoluzione sub-angstrom, punta con raggio 2 μm e angolo conico a 40°.

Microscopio elettronico a scansione

Per le osservazioni della morfologia dei cristalli è stato utilizzato un *VEGA TS 5130 LM* della ditta *Tescan*, microscopio a scansione elettronica completo di sistema di microanalisi EDS, con possibilità di lavorare a pressione variabile e che permette l'analisi di campioni in condizioni di basso vuoto, e un *SEM-EDS SIGMA* della ditta *Zeiss*, strumento dotato di alto vuoto e che consente la cattura di immagini ad alta definizione di campioni conduttori e non-conduttori.

Microscopio elettronico a trasmissione

Il microscopio elettronico a trasmissione usato per le osservazioni morfologiche delle nanoparticelle è un *Jem 3010* della *Jeol* con filamento LaB6, pezzi polari per alta risoluzione e sistema EDS *Oxford Instruments ISIS*.

Spettroscopia Raman

L'effetto Raman è basato sull'interazione tra fotoni e fononi. Quando un campione viene irraggiato con radiazioni di una determinata lunghezza d'onda questa subisce principalmente uno scattering elastico (diffusione di fotoni alla stessa lunghezza d'onda), ma in piccola parte può cedere o acquistare energia corrispondente all'energia vibrazionale specifica del campione, generando fotoni di lunghezza d'onda minore o maggiore rispetto a quella dei fotoni incidenti. Per questo motivo la spettroscopia Raman viene utilizzata per analisi qualitative dei legami molecolari e per la determinazione strutturale.

Il segnale Raman è molto più debole sia della luce incidente e diffusa, che va quindi opportunamente filtrata, sia di eventuali emissioni di luminescenza. Per questo la scelta della lunghezza d'onda di eccitazione è importante per evitare fenomeni indesiderati di autofluorescenza o di fotoluminescenza del campione.

Per la spettroscopia Raman è stato utilizzato un laser *He/Ne* a 632,8 nm da 75 mW della *CVI Melles Griot* accoppiato tramite fibra ottica ad un sistema di microscopia confocale.

Plasma atmosferico

Il plasma-jet a pressione atmosferica è una sorgente al plasma utilizzabile in condizioni di non-vuoto. L'impianto utilizzato in questo studio è un *Plasmatreater AS 400* prodotto da *Plasmatreat GmbH*. I componenti principali di questo sistema sono: un elettrodo centrale al quale è applicata una tensione

alternata, un sistema di iniezione del gas ionizzante e un ugello che dirige l'uscita del gas contenente i prodotti del plasma. Quando la tensione applicata innesca la scarica elettrica, il gas viene ionizzato e si ha la generazione del plasma all'interno del jet, nella zona in cui l'ugello confina il flusso in uscita.

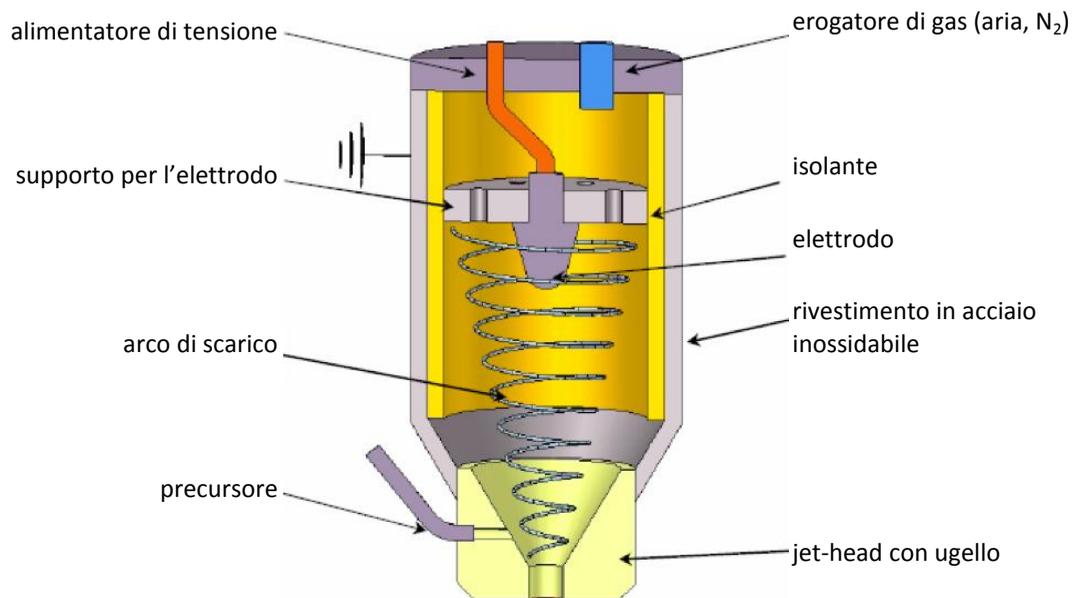


Figura 2. Schema dell'impianto Plasmatreater AS400

I parametri che l'impianto permette di variare possono essere classificati in:

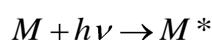
- *parametri di plasma*: tensione applicata agli elettrodi (V_{pp}), frequenza del generatore (f), duty cycle dell'impulso (t_c);
- *parametri geometrici*: velocità dell'ugello (v), passo tra le tracce (p), altezza ugello-substrato (h), numero di trattamenti;
- *parametri di flusso*: quantità del precursore, temperatura dell'evaporatore, quantità del gas vettore e ionizzante.

2. Le terre rare come marcatori ottici

Il termine *terre rare* è usato per definire un gruppo di elementi chimicamente molto simili; furono detti *terre* in quanto i loro ossidi assomigliano a quelli delle terre alcaline e la designazione *rare* fu originariamente applicata per la loro scarsa presenza nella superficie terrestre. Oggigiorno è noto che molti di questi elementi esistono in considerevole quantità, ma il termine *rare* continua ad essere usato per i rapporti unici del gruppo.

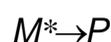
2.1. La fotoluminescenza

L'assorbimento di un fotone di una certa lunghezza d'onda da parte di una specie chimica M causa la formazione di uno stato eccitato:



Lo stato eccitato è, però, una specie instabile che si disattiva in un tempo più o meno breve. Esistono tre modi in cui una generica specie M^* si può disattivare:

- *disattivazione fotochimica*, in cui la specie viene trasformata in un generico prodotto P mediante una reazione chimica:



- *disattivazione non radiativa*, in cui l'eccesso di energia dello stato eccitato viene ceduto come energia vibrazionale alle molecole circostanti sotto forma di calore:



- *disattivazione radiativa*, in cui l'eccesso di energia dello stato eccitato viene rilasciato emettendo un fotone di energia $h\nu'$:



Nel processo di disattivazione radiativa si ha fotoluminescenza, un fenomeno fisico causato dall'assorbimento di fotoni ottici caratterizzato dall'emissione spontanea di radiazione elettromagnetica da atomi o molecole eccitate elettronicamente nel momento in cui queste decadono agli strati elettronici inferiori. Quando la perturbazione che causa il decadimento viene a mancare, la luminescenza permane per tempi finiti misurabili. Sia composti organici che composti inorganici possono essere luminescenti; nei composti lantanidi la luminescenza è formata da bande di emissione strette originate da transizioni *f-f*. (Baraldi 2007)

Il diagramma di Jablonski (Fig. 3) evidenzia le transizioni radiative e non fra i livelli energetici di una molecola. Nel diagramma le linee orizzontali rappresentano i livelli energetici e vibrazionali, le frecce verticali rappresentano le transizioni radiative, mentre le transizioni non radiative sono rappresentate da frecce ondulate.

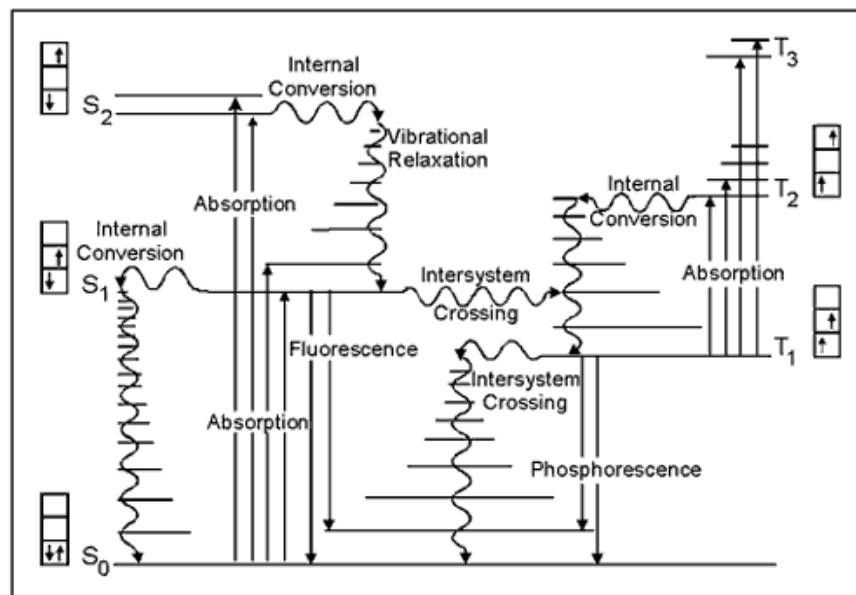


Figura 3. Diagramma di Jablonski

Le misure di fotoluminescenza possono essere eseguite mediante uno spettrofluorimetro, dal quale si possono ottenere spettri di emissione e di eccitazione.

Gli spettri di emissione forniscono informazioni sulla natura e sull'energia dello stato eccitato emettente e consentono indagini qualitative, in quanto lo spettro è caratteristico del luminifero, e indagini quantitative, grazie alla correlazione fra intensità e concentrazione. Per ottenere uno spettro in emissione il campione viene eccitato ad una lunghezza d'onda fissa, alla quale assorbe, e viene registrata la variazione dell'intensità di luminescenza al variare della lunghezza d'onda di emissione.

Gli spettri di eccitazione si ottengono fissando il monocromatore di emissione ad una certa lunghezza d'onda, in corrispondenza della banda di emissione del campione, e variando la lunghezza d'onda di eccitazione nell'intervallo spettrale in cui il campione assorbe. Il segnale ottenuto in uno spettro di eccitazione è proporzionale alla probabilità che, inviando un fotone di un'opportuna lunghezza d'onda, venga popolato lo stato eccitato responsabile dell'emissione osservata. (Moggi, Juris et al. 2006)

2.2. Il tempo di vita

La luminescenza, prodotto di un processo di disattivazione radiativa, si può caratterizzare con due diversi tipi di misure; un tipo, attraverso la misura dell'intensità di emissione in funzione della lunghezza d'onda, consente di definirne le caratteristiche energetiche, come è stato precedentemente illustrato, l'altro permette di definirne le caratteristiche temporali attraverso la misura in funzione del tempo. Il tempo di vita τ consiste nel tempo medio in cui un fluoroforo permane nello stato eccitato in seguito ad un'eccitazione. Matematicamente il tempo di vita è definito come:

$$\tau = \frac{1}{\sum k}, \text{ dove } k \text{ sono le costanti di velocità monomolecolare } (k_p, k_{nr}, k_r)$$

Eccitando un campione contenente i fluorofori, si ottiene un'iniziale popolazione di fluorofori nello stato eccitato (n_0) che decadrà secondo la legge:

$$\frac{dn(t)}{dt} = -(k_p + k_{nr} + k_r)n(t), \text{ dove } n(t) \text{ è il numero di molecole eccitate al tempo } t$$

L'emissione è un fenomeno casuale, e ogni fluoroforo eccitato ha la stessa probabilità di emettere in un dato periodo di tempo. Questo causa un decadimento esponenziale della popolazione allo stato eccitato:

$$n(t) = n_0 e^{(-t/\tau)}$$

In un'analisi della fluorescenza non si osserva però la concentrazione dello stato eccitato, ma piuttosto l'intensità dell'emissione $I(t)$, che è proporzionale a $n(t)$. La classica espressione per un decadimento mono-esponenziale risulta quindi:

$$I(t) = I_0 e^{(-t/\tau)}, \text{ dove } I_0 \text{ è l'intensità al tempo } 0$$

Esistono casi più complicati nei quali si possono osservare decadimenti non-esponenziali o multiesponenziali; il caso più comune prevede di modellare il decadimento dell'intensità totale di emissione come somma di due singoli esponenziali:

$$I(t) = A_1 e^{(-t/\tau_1)} + A_2 e^{(-t/\tau_2)}, \text{ dove } \tau_1 \text{ e } \tau_2 \text{ sono i tempi di vita, e } A_1 \text{ e } A_2 \text{ sono le loro intensità di emissione al tempo } 0 \text{ (fattori pre-esponenziali)}$$

Il tempo di vita della fluorescenza può essere determinato facendo un fitting dei dati nel modello di decadimento assunto.

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} t I(t) dt}{\int_0^{\infty} I(t) dt} = \frac{\int_0^{\infty} t e^{(-t/\tau)} dt}{\int_0^{\infty} e^{(-t/\tau)} dt} = \frac{\sum (A_n t_n^2)}{\sum (A_n t_n)}$$

Il tempo di vita è comunque una media statistica, e i fluorofori emettono in modo casuale durante il decadimento. In presenza di un gran numero di fluorofori alcuni emetteranno velocemente a seguito dell'eccitazione, altri emetteranno in un tempo più lungo rispetto al tempo di vita. Questa distribuzione del tempo dei fotoni emessi è l'intensità del decadimento. (Lakowicz 2006)

2.3. Proprietà ottiche delle terre rare

La configurazione elettronica degli ioni trivalenti delle terre rare, 15 lantanidi a cui si aggiungono scandio e ittrio, è mostrata nella tabella sottostante. I lantanidi dal Ce^{3+} al Lu^{3+} hanno da uno a quattordici elettroni all'interno degli orbitali $4f$; gli ioni senza elettroni $4f$, quali Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , non riescono a indurre processi di eccitazione e di luminescenza nella regione del visibile. Per contro, gli ioni dal Ce^{3+} al Yb^{3+} , che hanno gli orbitali $4f$ parzialmente riempiti, hanno livelli energetici caratteristici per ogni ione e mostrano una varietà di proprietà di luminescenza attorno alla regione del visibile. Molti di questi ioni possono essere sfruttati come ioni luminescenti nei fosfori.

Atomic number	Ions	Corresponding element	4f electrons							
21	Sc^{3+}	Ar								
39	Y^{3+}	Kr								
57	La^{3+}									
58	Ce^{3+}	Xe	↑							
59	Pr^{3+}	Xe	↑	↑						
60	Nd^{3+}	Xe	↑	↑	↑					
61	Pm^{3+}	Xe	↑	↑	↑	↑				
62	Sm^{3+}	Xe	↑	↑	↑	↑	↑			
63	Eu^{3+}	Xe	↑	↑	↑	↑	↑	↑		
64	Gd^{3+}	Xe	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	
65	Tb^{3+}	Xe	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
66	Dy^{3+}	Xe	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑
67	Ho^{3+}	Xe	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑
68	Er^{3+}	Xe	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑
69	Tm^{3+}	Xe	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑
70	Yb^{3+}	Xe	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
71	Lu^{3+}	Xe	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Figura 4. Configurazione elettronica degli ioni trivalenti delle terre rare

I livelli energetici dei lantanidi non sono molto influenzati dall'ambiente circostante in quanto gli elettroni $4f$ non concorrono alla formazione dei legami chimici e sono protetti dai più esterni orbitali $5s^2$ e $5p^6$. Questo isolamento permette di ottenere transizioni elettroniche caratteristiche della terra rara, che non dipendono significativamente dalla matrice in cui sono posti o dal controione a cui il metallo è chimicamente legato. Le caratteristiche dei livelli energetici degli elettroni $4f$ dei lantanidi trivalenti sono state approfonditamente studiate da Dieke; i risultati sono mostrati nella figura seguente, nota come 'diagramma di Dieke'. (Yen, Shionoya et al. 2007)

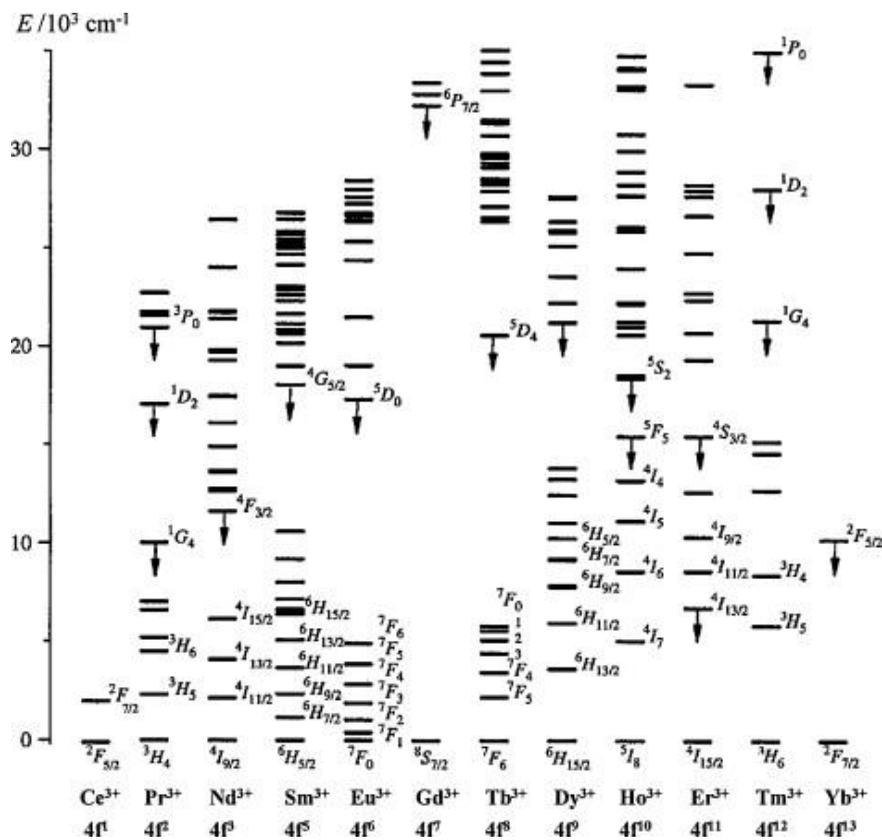


Figura 5. Diagramma di Dieke

I livelli sono stati determinati sperimentalmente considerando gli spettri ottici di ogni singolo ione incorporato in cristalli di LaCl_3 ; questo diagramma è applicabile agli ioni con qualsiasi intorno chimico, in quanto la massima variazione dei livelli energetici è dell'ordine di qualche centinaia di cm^{-1} . Dal diagramma si può inoltre notare un'ottima definizione energetica dei livelli elettronici, la quale comporta per questi elementi spettri di assorbimento e di emissione che presentano picchi molto ben definiti e stretti. (Gshneidner Jr and Eyring 2000)

Energy transfer

L'energia presente in uno ione in seguito ad un processo di eccitazione può migrare in un altro ione della stessa specie, che si trovi allo stato fondamentale, come risultato di un trasferimento di energia di risonanza, quando si trovano vicini l'un l'altro (la separazione fra gli ioni è dell'ordine di alcuni Angstroms). I processi di trasferimento di energia accrescono la probabilità che l'eccitazione ottica nella sua migrazione all'interno del materiale possa incontrare difetti o impurezze in grado di dar luogo ad una diseccitazione non radiativa, riducendo l'intensità della luce emessa. Questi fenomeni sono tanto più probabili quanto maggiore è la concentrazione di ioni presenti nel materiale (*concentration quenching*). D'altra parte è naturale che un abbassamento della concentrazione dell'attivatore diminuisca l'intensità di fotoluminescenza perché si riduce il numero di ioni in grado di assorbire ed emettere fotoni. Di

conseguenza vi è una concentrazione ottimale dell'attivatore, tipicamente tra 1 e 5% molare per gli ioni trivalenti delle terre rare, risultante dal trade-off dei due fattori precedentemente descritti.

Il trasferimento di energia può anche avvenire tra ioni di specie diverse quando questi presentano livelli energetici simili. L'energia trasferita risulta sia in un aumento dell'emissione che nel quenching. (Yen, Shionoya et al. 2007)

Vengono ora trattati nello specifico i lantanidi coinvolti in questo studio.

2.3.1. Europio

L'europio è un metallo duttile con una durezza simile a quella del piombo, cristallizza in reticoli cubici a corpo centrato, ha il secondo più basso punto di fusione e la più bassa densità di tutti i Lantanidi. (Holleman and Wiberg 2001)

E' il più reattivo delle terre rare: ossida rapidamente in aria e la sua reattività con l'acqua è simile a quella del calcio. Infiamma spontaneamente in aria ad una temperatura compresa fra i 150°C e i 180°C.

L'europio non si trova libero in natura; è contenuto in diversi materiali, tra cui la bastnasite e la monazite.

L'europio fu osservato nel 1890 da Paul Émile Lecoq de Boisbaudran che notò linee spettrali insolite non attribuibili né al samario né al gadolinio in campioni in cui questi due elementi erano molto concentrati; la scoperta effettiva tuttavia viene attribuita a Eugène-Antole Demarçay che ipotizzò, nel 1896, che i campioni di samario fossero contaminati da un elemento ancora sconosciuto, che riuscì a isolare nel 1901. La sintesi di europio metallico puro è avvenuta solo in tempi relativamente recenti.

La scelta dell'europio come fluoroforo è stata effettuata per le caratteristiche che questo lantanide presenta: oltre alle caratteristiche spettroscopiche derivanti dalle transizioni che coinvolgono gli orbitali f , l'europio possiede uno spettro dalla forma semplice e facilmente riconoscibile: l'emissione e il conseguente picco a 611 nm, dovuto alla transizione $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ del dipolo elettrico, ne permette l'immediata individuazione. (Holsa, Leskela et al. 1985; Yen, Shionoya et al. 2007)

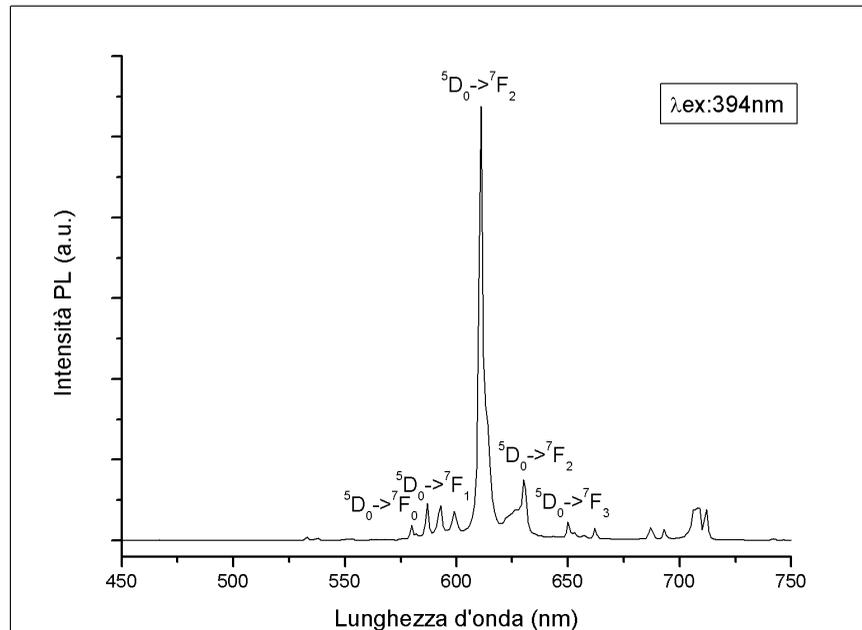


Figura 6. Spettro di luminescenza in emissione dell'Eu³⁺ eccitato a 394 nm

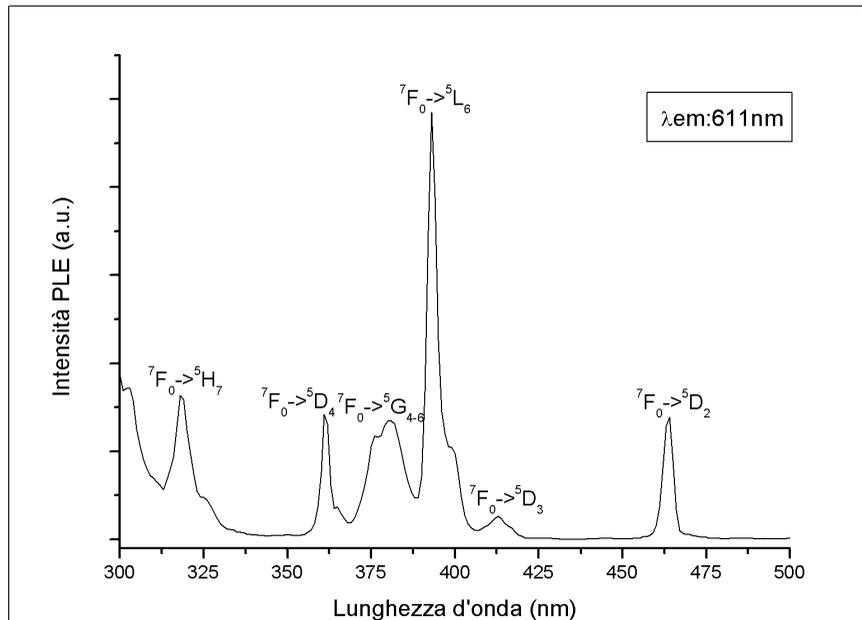


Figura 7. Spettro di luminescenza in eccitazione dell'Eu³⁺ con lunghezza d'onda d'emissione a 611nm

2.3.2. Terbio

Il terbio è un metallo grigio-argenteo malleabile, duttile e abbastanza tenero da poter essere tagliato con un coltello. Questo elemento non si trova in natura come elemento libero, ma è contenuto in diversi minerali tra i quali la cerite, la gadolinite, la monazite (che può contenere fino allo 0,03% di terbio) e l'euxenite (che può contenere l'1% o più di terbio). Paragonato agli altri lantanidi è relativamente stabile in aria. (Hammond 2000)

Il terbio fu scoperto nel 1843 dal chimico svedese Carl Gustaf Mosander, che lo notò come un'impurità nell'ossido di ittrio. Fu isolato nella sua forma pura solamente in tempi recenti, dopo l'avvento delle tecnologie a scambio ionico.

L'emissione più intensa del terbio si ha a 543 nm, ed è dovuta alla transizione $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. (Flores-Gonzalez, Ledoux et al. 2005; Yen, Shionoya et al. 2007)

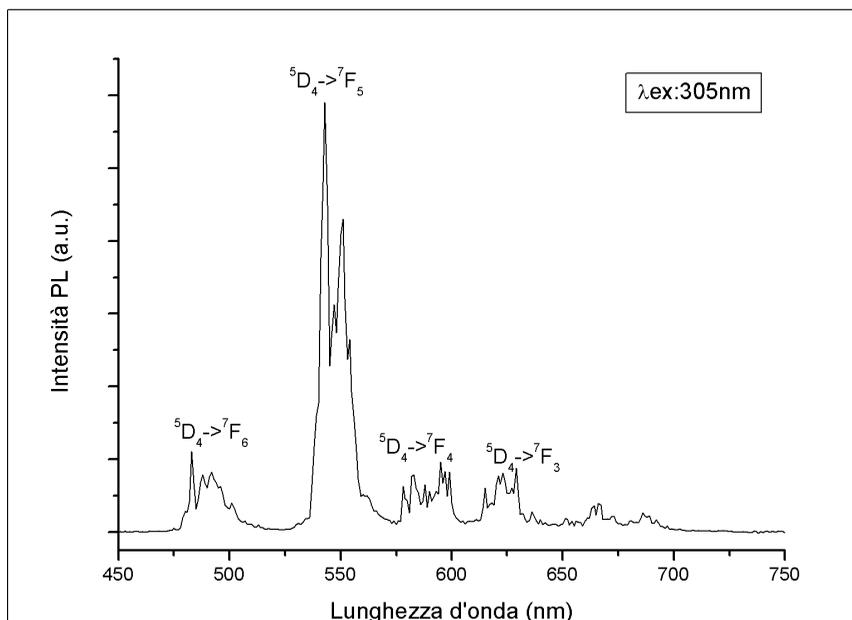


Figura 8. Spettro di luminescenza in emissione del Tb^{3+} eccitato a 305 nm

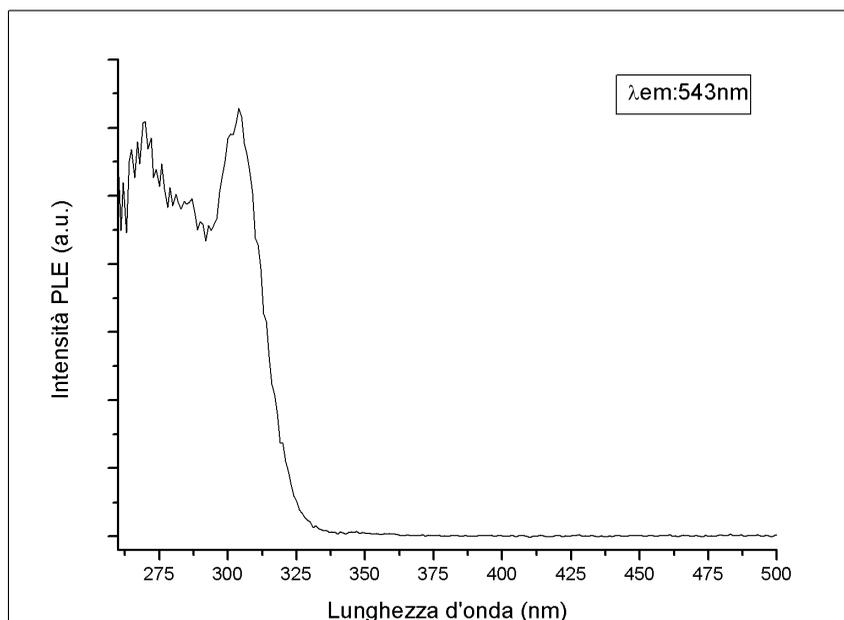


Figura 9. Spettro di luminescenza in eccitazione del Tb^{3+} con lunghezza d'onda di emissione a 543 nm

Nel presente studio il terbio viene utilizzato anche come codrogante assieme all'eurobio in quanto si ha un forte trasferimento energetico dal Tb^{3+} all' Eu^{3+} , il che ci consente di poter realizzare un sistema in cui si possa utilizzare la stessa lunghezza d'onda di eccitazione per entrambi questi elementi. Di conseguenza, a seconda della strategia di codifica, sarà possibile tenere separate le due eccitazioni (utilizzando drogaggi singoli) oppure vedere entrambe le emissioni ad un'unica eccitazione (utilizzando il codrogaggio). (*Kim Anh, Ngoc et al. 1988; Sotiriou, Schneider et al. 2010*)

3. Sintesi e caratterizzazione di nanoparticelle luminescenti

La scelta di utilizzare nanoparticelle è stata dettata da una motivazione principale: minimizzare i fenomeni di diffusione della luce per poter realizzare un rivestimento perfettamente trasparente, che possa essere applicato ad un bene culturale senza modificarne l'aspetto estetico. E' noto infatti che l'uso di particelle di dimensioni superiori a qualche centinaio di nanometri o addirittura di qualche micron, anche se inserite in una matrice trasparente, risulta in un effetto-latte indesiderabile in questo contesto.

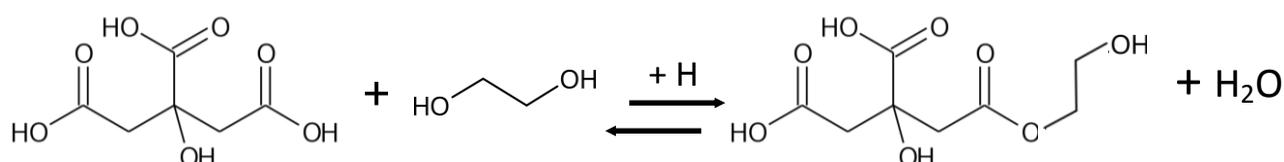
L'ossido di ittrio come matrice ospite è stato scelto per le sue caratteristiche chimico-fisiche, la sua stabilità nel tempo e la sua semplicità di sintesi, che lo rendono uno dei materiali più utilizzati nella produzione di fosfori.

L'impiego di alcuni ioni lantanidi quali europio e terbio come droganti otticamente attivi è invece giustificato per le caratteristiche ottiche precedentemente illustrate, riassumibili nel fatto di avere spettri caratteristici facilmente identificabili pressoché indipendenti dall'ambiente in cui vengono posti, eccitazioni ed emissioni nel range UV-visibile facilmente rilevabili con strumentazioni standard, lunghi tempi di vita dell'emissione ottica che possono favorire l'ottimizzazione del rapporto segnale-rumore. *(Sivestrini, Riello et al. 2010)*

Per l'applicazione di interesse è stato scelto di seguire due possibili strategie di sintesi per le nanoparticelle luminescenti: da un lato seguendo la metodologia Pechini, dall'altro incorporando i nanofosfori all'interno di una matrice di silice mesoporosa attraverso impregnazione. Le due strategie e i risultati ottenuti sono riportati nei paragrafi che seguono.

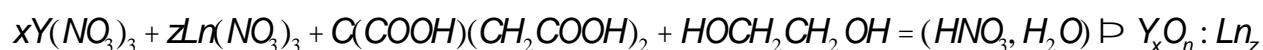
3.1. La sintesi Pechini

Il metodo Pechini è stato scelto tra i vari proposti in letteratura, in quanto permette un'uniforme distribuzione del drogante all'interno del reticolo cristallino che lo ospita e consente di ottenere materiali dalle dimensioni nanometriche e con una precisa composizione. Il Dott. Maggio P. Pechini brevettò la sintesi nel 1967, sviluppando questo processo per titanati e niobati di terre alcaline. Negli anni il procedimento venne adattato efficacemente alla produzione di diversi tipi di materiali tra i quali i cristalli di ittria drogata. Nel processo studiato da Pechini un acido idrossicarbossilico, l'acido citrico, viene chelato con vari precursori cationici, i sali dei metalli solubilizzati in acido nitrico e acqua, per formare un acido polibasico. In presenza di un alcol polioidrossilico (PEG, glicole etilenico), i composti chelati reagiscono formando un estere organico e acqua come sottoprodotto. Quando la soluzione viene scaldata avviene la poliesterificazione e si ha la formazione di un sol omogeneo, nel quale gli ioni metallici sono uniformemente distribuiti nella matrice organica.



Quando il sol viene scaldato ulteriormente per rimuovere l'eccesso di solvente, si forma una resina intermedia: un fitto intreccio di catene che intrappolano i cationi metallici. La resina solida viene scaldata a temperature elevate per rimuovere i residui organici e, durante la pirolisi, si forma una polvere di nanocristalli. (Pechini 1967)

In laboratorio è stata seguita la seguente procedura generale per la sintesi di fosfori del tipo $Y_2O_3:Ln$ (Ln=ione lantanide):



In base alla stechiometria dell'ossido da sintetizzare e alla concentrazione del lantanide si definiscono le proporzioni molar fra i sali ($x : z$). Nel caso specifico in cui si vuole produrre ittria drogata con europio e terbio, le proporzioni molar tra i sali, l'acido e il glicole sono 1 : 3 : 4,5. La soluzione di acido nitrico, composta da HNO_3 al 60% e H_2O in proporzione 1 : 1, viene aggiunta in misura di 20 mL ogni 10 mmol di sali.

In un becker i metalli sotto forma di nitrati vengono solubilizzati nella soluzione di acido nitrico, che ha il compito di favorire il processo; si aggiungono quindi l'acido citrico e l'etilenglicole e si pone la soluzione a $110^\circ C$ sotto agitazione fino al raggiungimento dello stato di gel, con evoluzione di NO_x . Il prodotto

ottenuto viene trasferito in un crogiolo e posto in muffola a 800°C per almeno 2 ore, permettendo il processo di pirolisi con formazione di una polvere caratteristica. (Laberty-Robert, Ansart et al. 2001)

Per la sintesi di 0,5 g di $Y_{2-x}O_3:Ln_x$ sono stati preparati i campioni contenenti diverse concentrazioni di terre rare, dopo aver calcolato le quantità teoriche di reagenti riportate nella seguente tabella:

		Y(NO ₃) ₃ [g]	Eu(NO ₃) ₃ [g]	Tb(NO ₃) ₃ [g]	Acido citrico [g]	(CH ₂ OH) ₂ [mL]	HNO ₃ [mL]	H ₂ O [mL]
YE1	$Y_{1,98}O_3:Eu_{0,02}$	1,6698	0,0188	-	2,7762	1,1042	8,8074	8,8074
YE2	$Y_{1,96}O_3:Eu_{0,04}$	1,6438	0,0375	-	2,7609	1,0981	8,7588	8,7588
YE4	$Y_{1,92}O_3:Eu_{0,08}$	1,5927	0,0742	-	2,7307	1,0861	8,6631	8,6631
YT0,5	$Y_{1,99}O_3:Tb_{0,01}$	1,6824	-	0,0097	2,7830	1,1069	8,8292	8,8292
YT1	$Y_{1,98}O_3:Tb_{0,02}$	1,6688	-	0,0194	2,7744	1,1035	8,8020	8,8020
YT2	$Y_{1,96}O_3:Tb_{0,04}$	1,6418	-	0,0386	2,7575	1,0967	8,7481	8,7481
YT4	$Y_{1,92}O_3:Tb_{0,08}$	1,5888	-	0,0762	2,7241	1,0834	8,6422	8,6422
YE0,5T1	$Y_{1,97}O_3:Eu_{0,01}Tb_{0,02}$	1,6558	0,0094	0,0194	2,7668	1,1004	8,7777	8,7777
YE1T1	$Y_{1,94}O_3:Eu_{0,02}Tb_{0,02}$	1,6428	0,0188	0,0193	2,7592	1,0974	8,7534	8,7534
YE2T1	$Y_{1,96}O_3:Eu_{0,04}Tb_{0,02}$	1,6171	0,0373	0,0192	2,7440	1,0914	8,7054	8,7054

Tabella 1. Quantità teoriche di reagenti per la produzione di 0,5 g di ittria drogata

3.1.1. Fotoluminescenza in emissione (PL), eccitazione (PLE) e risolta nel tempo

Dopo aver eseguito il trattamento termico, come descritto precedentemente, si è proceduto con la caratterizzazione ottica dei materiali ottenuti ed in particolare l'analisi dell'emissione di fotoluminescenza in eccitazione, emissione e risolta in tempo. Tutte le diverse tipologie di nanofosfori prodotte non hanno subito alcun ulteriore trattamento per la misura della fotoluminescenza, che è stata realizzata direttamente sulle polveri.

La fotoluminescenza in emissione è stata eseguita eccitando i campioni ad una specifica lunghezza d'onda a seconda dell'emettitore in esame: i campioni d'ittria drogata con europio sono stati eccitati a 393 nm, corrispondente alla transizione ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$. Per ottenere lo spettro in eccitazione si è invece fissata la lunghezza d'onda di emissione a 611 nm corrispondente alla transizione più intensa ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. In figura 10 sono riportati gli spettri ottenuti per il campione YE4 che sono rappresentativi dei risultati ottenuti anche per gli altri campioni, non essendo stata evidenziata alcuna variazione di forma per le diverse concentrazioni di europio all'interno del range esplorato.

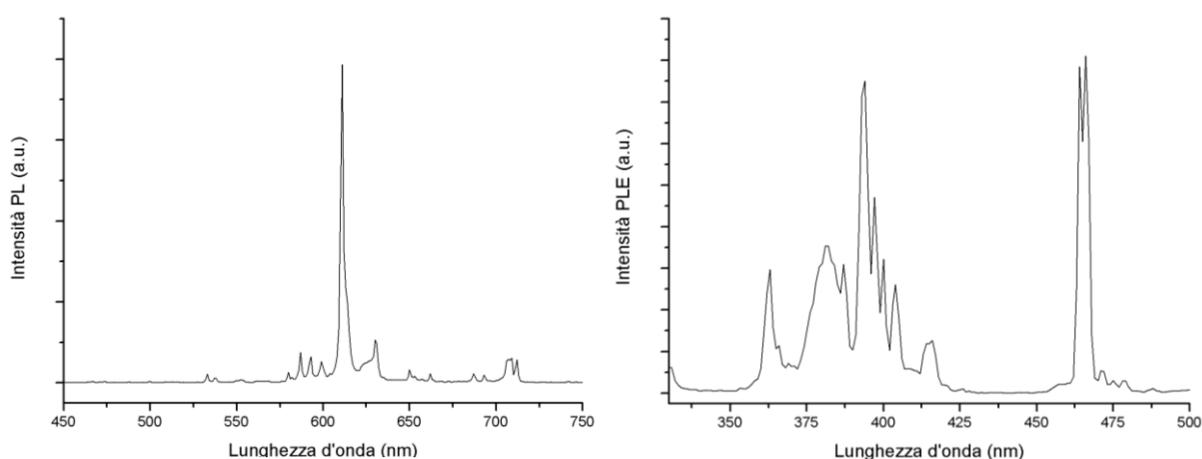


Figura 10. Spettri in emissione e in eccitazione di un campione di $Y_{2-x}O_3:Eu_x$. Lo spettro PL è stato ottenuto eccitando a 393 nm; lo spettro PLE è stato ottenuto fissando la lunghezza d'onda a 611 nm

Lo studio della variazione di intensità al crescere della concentrazione di europio è stato fatto integrando i picchi di luminescenza centrati a 611 nm per calcolarne l'area sottesa e diminuire l'apporto dell'errore statistico alla misura effettuata. I risultati ottenuti sono riportati di seguito. Dal grafico (Fig. 11) è possibile osservare, come previsto, una crescita dell'intensità emessa. Ogni misura di luminescenza è affetta da un errore sistematico dell'ordine del 10%.

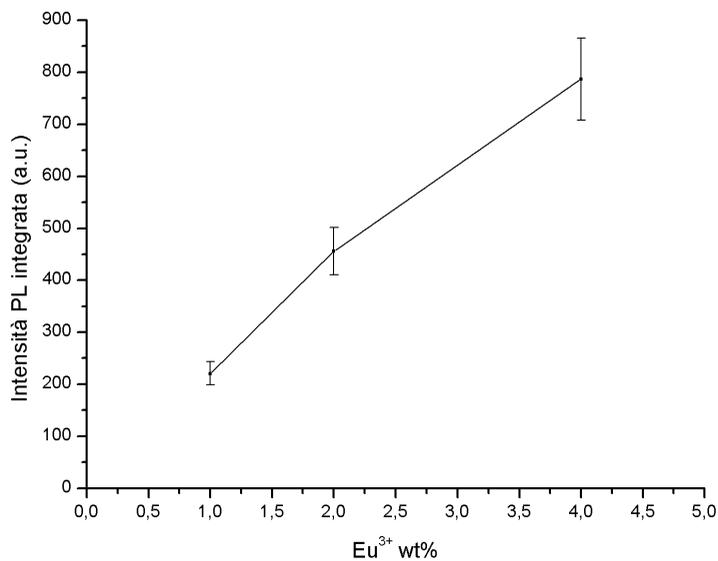


Figura 11. Intensità PL integrata (λ_{ex} : 393 nm, λ_{em} : 611 nm) in funzione della quantità di drogante Eu^{3+} aggiunto

Per definire le caratteristiche temporali della luminescenza prodotta dai campioni ottenuti mediante la sintesi Pechini, sono state eseguite le misure dei tempi di vita. La luminescenza risolta nel tempo dei vari campioni di ittria drogata è stata misurata eccitando i nanofosfori ad una lunghezza d'onda caratteristica con radiazioni prodotte da un laser, e osservando la curva di decadimento. I campioni drogati con l'eurobio sono stati eccitati a 393 nm ed è stato osservato il decadimento a 611 nm.

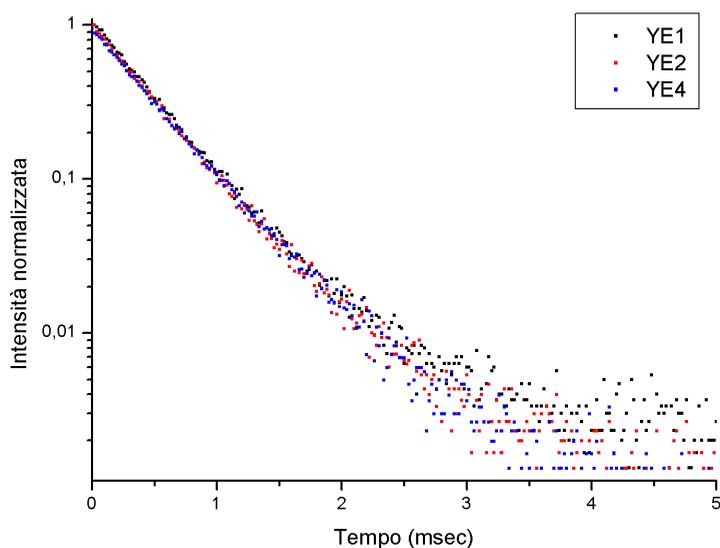


Figura 12. Curve di decadimento dei campioni di $\text{Y}_{2-x}\text{O}_3:\text{Eu}_x$ a 611 nm ottenute con un'eccitazione a 393 nm

Le curve sopra riportate sono state interpolate con un'adeguata funzione esponenziale così da poter ottenere i tempi di vita riportati nel grafico sottostante, che mostrano una lieve tendenza a diminuire da $1,45 \pm 0,07$ msec per il campione contenente l'1% in peso di Eu^{3+} (YE1) ad $1,28 \pm 0,06$ msec per il campione contenente il 4% in peso di Eu^{3+} (YE4). In ogni caso, dalla figura 13 è possibile osservare come le variazioni dei tempi di vita siano poco significative in relazione all'aumento della

quantità di europio presente nei nanofosfori indagati. Le variazioni rientrano tutte nel range di errore del 5%.

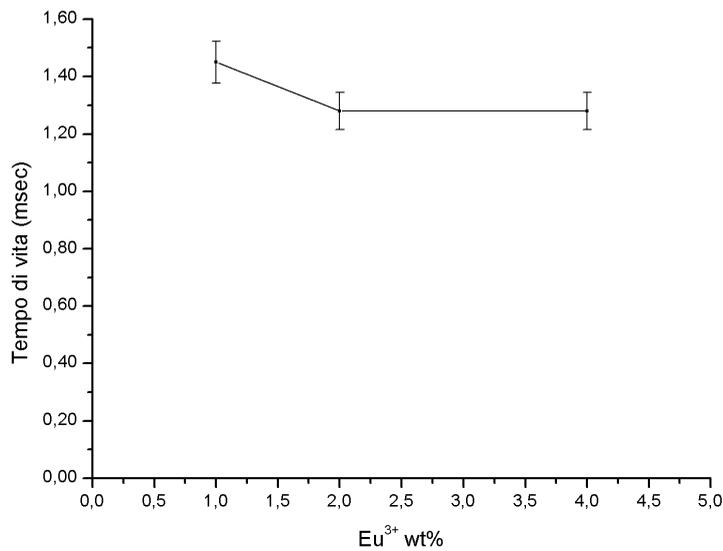


Figura 13. Tempi di vita in funzione della quantità di drogante Eu³⁺ aggiunto

I campioni d'ittria drogata con terbio in diverse percentuali sono stati eccitati a 305 nm e, osservata la forma dello spettro, si è confrontata l'intensità dell'emissione a 543 nm. Le bande osservate nello spettro in eccitazione (Fig. 14) si presentano sovrapposte e centrate alle lunghezze d'onda di 271 nm e 304 nm. Come riportato in letteratura l'origine di queste bande può essere attribuita al fenomeno di *charge transfer* dagli orbitali *2p* dell'O²⁻ agli orbitali *4f* del Tb³⁺, o a trasferimenti interni *4f-5d* del Tb³⁺. (Jacobsohn, Bennett et al. 2007; Back, Massari et al. 2012)

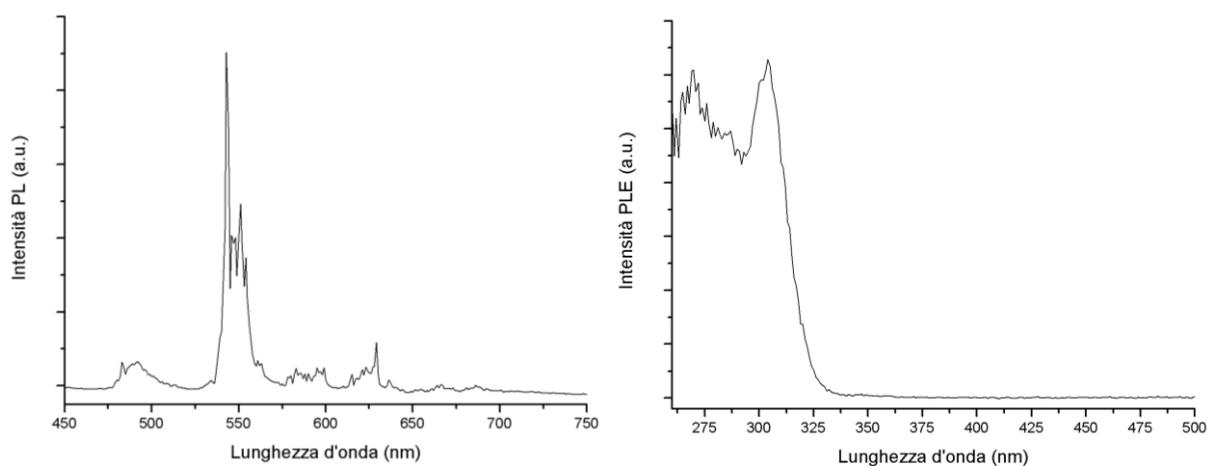


Figura 14. Spettri in emissione e in eccitazione di un campione di Y_{2-x}O₃:Tb_x. Lo spettro PL è stato ottenuto eccitando a 305 nm; lo spettro PLE è stato ottenuto fissando la lunghezza d'onda a 543 nm

Le aree sottese dai picchi a 543 nm negli spettri di luminescenza in emissione, dei campioni con varie concentrazioni di terbio rispetto all'ittrio, sono riportate nel grafico sottostante (Fig. 15).

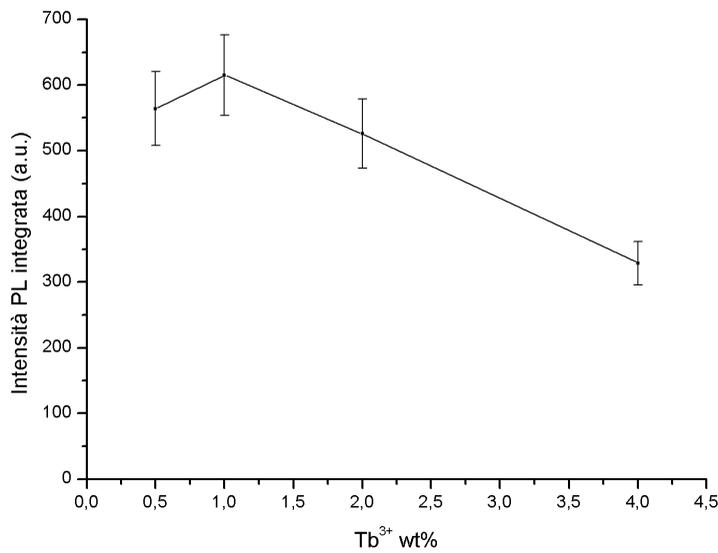


Figura 15. Intensità PL integrata (λ_{ex} : 305 nm, λ_{em} : 543 nm) in funzione della quantità di drogante Tb^{3+} aggiunto

Osservando il grafico riportato in figura 15, appare evidente che aumentando la concentrazione di terbio come drogante dell'ittria, il segnale registrato dallo spettrofluorimetro diminuisce una volta superata la soglia dell'1%; questo è dovuto al fenomeno di *concentration quenching* descritto nel capitolo precedente, particolarmente significativo per questa terra rara come riportato anche in letteratura (Sotiriou, Schneider et al. 2010; Back, Massari et al. 2012).

Sono stati confrontati anche i tempi di vita degli stessi campioni, interpolando le curve di decadimento ottenute a 543 nm eccitando le nanoparticelle con un laser pulsato ad una lunghezza d'onda di 325 nm. La scelta di spostarsi a 325 nm è dovuta alla disponibilità di una maggiore energia di impulso rispetto a 305 nm.

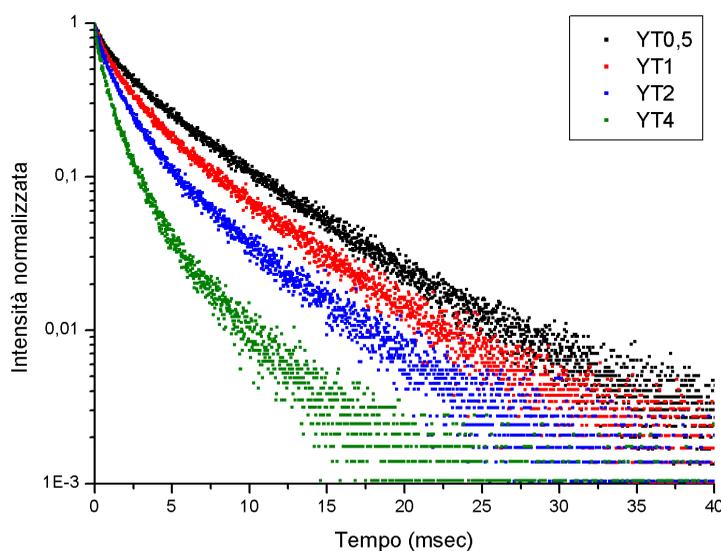


Figura 16. Curve di decadimento dei campioni di $\text{Y}_{2-x}\text{O}_3:\text{Tb}_x$ a 543 nm ottenute con un'eccitazione a 325 nm

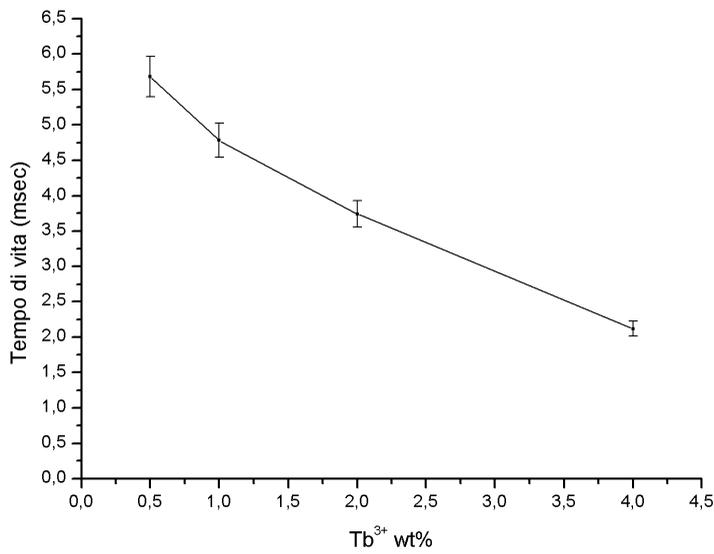


Figura 17. Tempi di vita in funzione della quantità di drogante Tb³⁺ aggiunto

La figura 17 mostra una diminuzione lineare del tempo di vita in funzione dell'aumento della concentrazione di drogante aggiunto alla matrice di ittria.

Nei campioni d'ittria codrogata è stata mantenuta costante la percentuale di terbio rispetto all'ittrio (1%), mentre si è variata la quantità di europio. Questi campioni sono stati osservati eccitandoli alle lunghezze d'onda caratteristiche di entrambi gli elementi: a 393 nm si osserva il segnale di emissione a 611 nm, mentre eccitando a 305 nm si può osservare sia il picco a 543 nm sia quello a 611 nm, chiara dimostrazione dell'occorrenza del fenomeno di *energy transfer* descritto precedentemente.

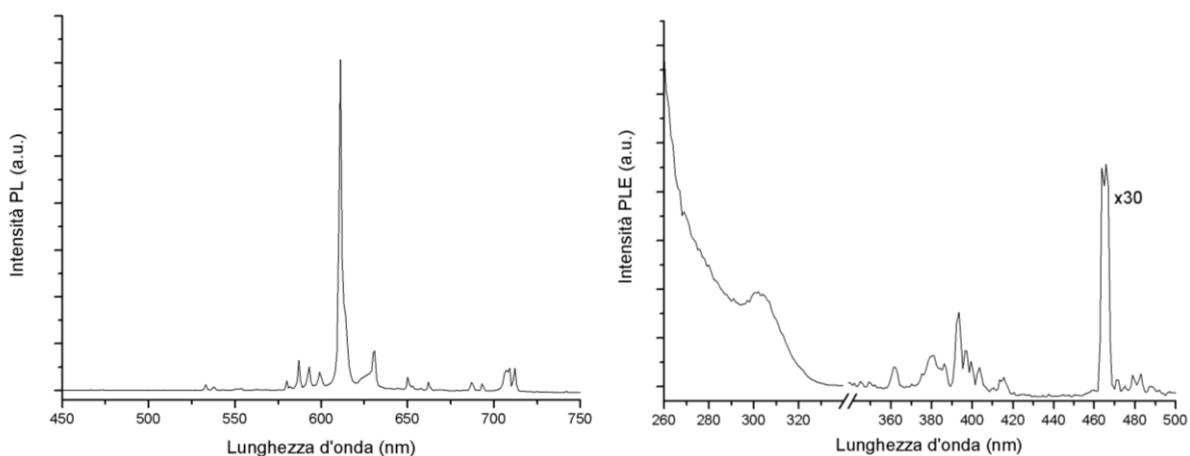


Figura 18. Spettri in emissione e in eccitazione di un campione di $Y_{2-(x+y)}O_3:Eu_xTb_y$. Lo spettro PL è stato ottenuto eccitando a 393 nm; lo spettro PLE è stato ottenuto fissando la lunghezza d'onda a 611 nm

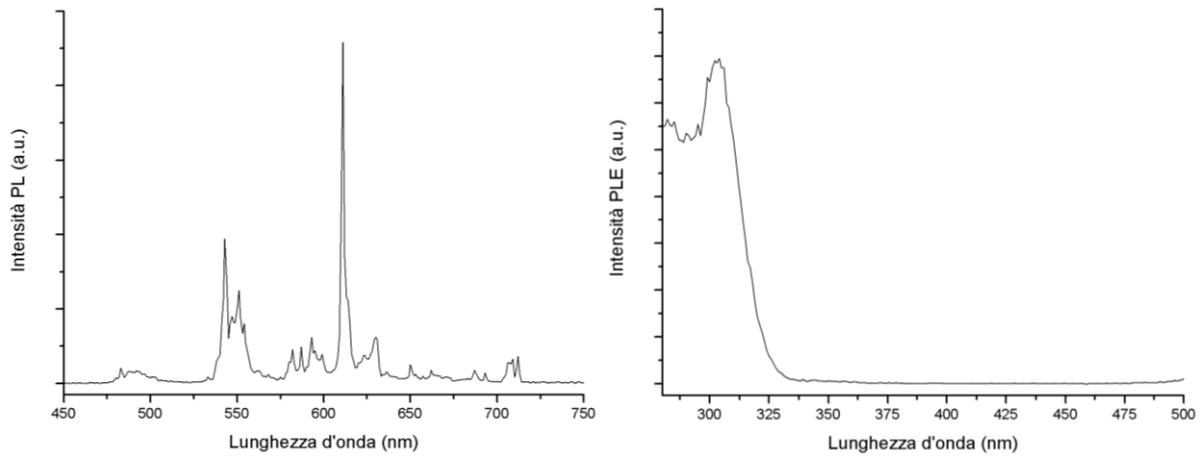


Figura 19. Spettri in emissione e in eccitazione di un campione di $Y_{2-(x+y)}O_3:Eu_xTb_y$. Lo spettro PL è stato ottenuto eccitando a 305 nm; lo spettro PLE è stato ottenuto fissando la lunghezza d'onda a 543 nm

Lo spettro del campione codrogato, ottenuto eccitando ad una lunghezza d'onda funzionale per entrambi i fluorofori, 305nm, presenta i picchi caratteristici del Tb^{3+} e dell' Eu^{3+} . Per il confronto della luminescenza dei diversi campioni è stata misurata l'area totale sottesa dai picchi a 611 nm e a 543 nm.

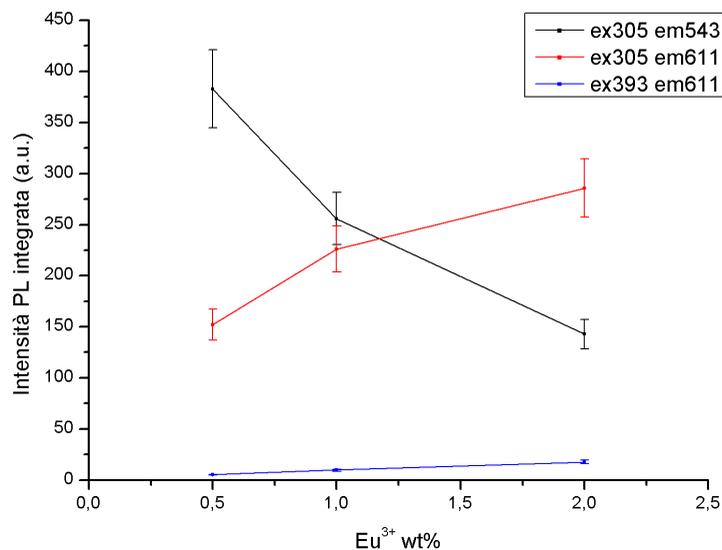


Figura 20. Intensità PL integrata, a diverse lunghezza d'onda di eccitazione ed emissione, in funzione della quantità di drogante Eu^{3+} aggiunto

In questo caso l'aumento della concentrazione dell'europio, per effetto del fenomeno di *energy transfer*, comporta una diminuzione del segnale del Tb^{3+} ed una crescita di quello dell' Eu^{3+} stesso (Fig. 20). Una scelta opportuna delle due concentrazioni permette di controllare le intensità reciproche secondo le necessità applicative. Un codrogaggio bilanciato è quello in cui sono presenti entrambe le terre rare nella stessa percentuale in peso; questo campione è il più rappresentativo in quanto il segnale di entrambe le terre rare ha valori significativi.

Il tempo di vita dei due emettitori è stato misurato osservando il decadimento della luminescenza dei campioni eccitati a 325 nm con un laser pulsato ed analizzando l'emissione a 543 nm e a 611 nm. E' interessante osservare che il tempo di vita del terbio diminuisce, come ci si aspetta, al crescere della quantità di europio. La salita del segnale a 543 nm è istantanea con l'impulso di eccitazione e la sua discesa è particolarmente ripida nella prima parte della curva. Di contro la salita del segnale dell'europio a 611 nm non è istantanea ma mostra un andamento compatibile con il fenomeno del trasferimento di energia dal terbio, a cui segue una discesa via via più rapida all'aumentare della quantità di europio, per fenomeni probabilmente dovuti a quenching da concentrazione.

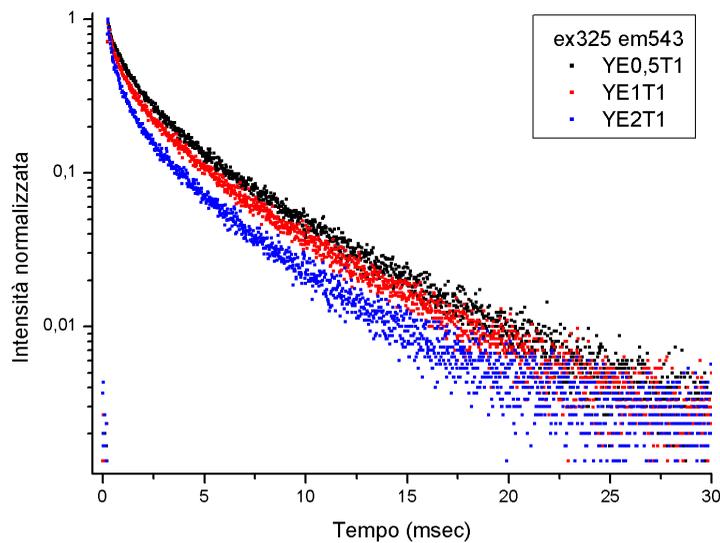


Figura 21. Curve di decadimento dei campioni di $Y_{2-(x+y)}O_3:Eu_xTb_y$ a 543 nm ottenute con un'eccitazione a 325 nm

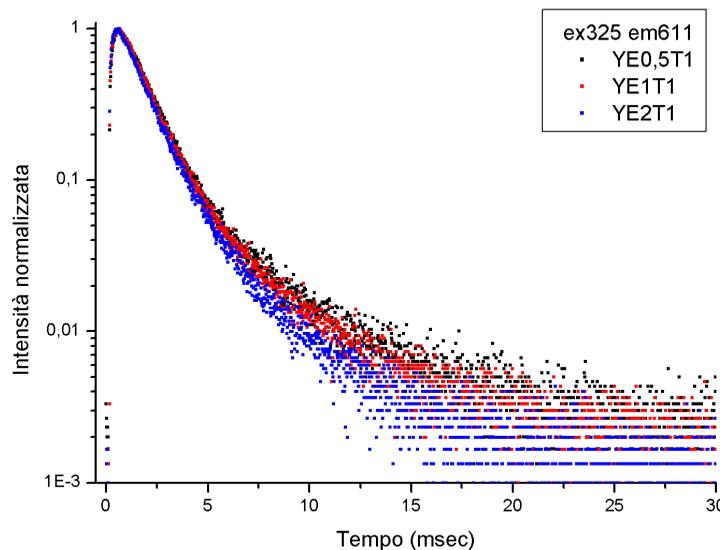


Figura 22. Curve di decadimento dei campioni di $Y_{2-(x+y)}O_3:Eu_xTb_y$ a 611 nm ottenute con un'eccitazione a 325 nm

Le curve di decadimento riportate sono state interpolate con funzioni esponenziali e i tempi di vita ottenuti per le diverse condizioni di eccitazione ed emissione sono riportati in figura 23. Eccitando a 325 nm il campione di ittria codrogata con europio e terbio entrambi all'1% in peso, si osserva un

tempo di vita equivalente di $4,08 \pm 0,20$ msec, per l'emissione a 543 nm, e di $2,07 \pm 0,10$ msec, per l'emissione a 611 nm.

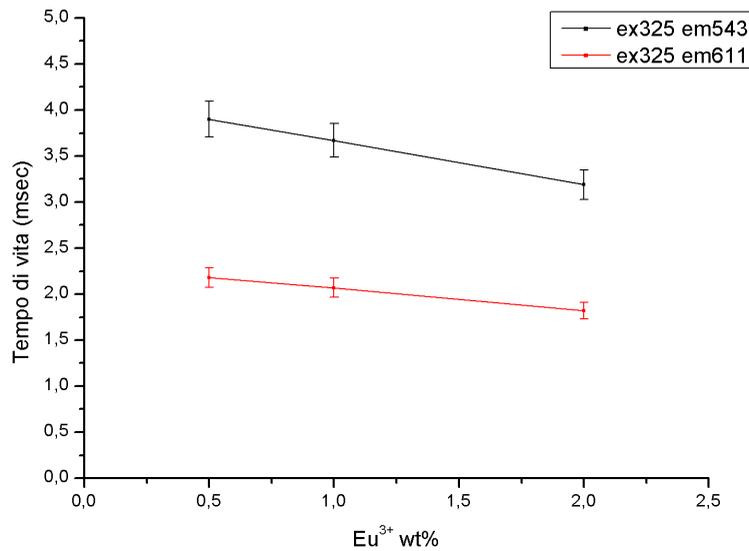


Figura 23. Tempi di vita in funzione della quantità di drogante Eu^{3+} aggiunto

3.1.2. Osservazioni al microscopio elettronico

La scelta di produrre nanoparticelle mediante la sintesi Pechini è stata dettata dalla possibilità, data da questa metodologia, di ottenere materiali dalle dimensioni nanometriche e con una distribuzione uniforme di droganti all'interno del reticolo cristallino. Per indagare la morfologia di questi nanofosfori sono state eseguite delle osservazioni al microscopio elettronico a scansione, prestando attenzione anche al modo in cui si presentavano i cristalli, se isolati o fortemente aggregati fra loro.

I campioni da sottoporre all'analisi SEM sono stati preparati disperdendo 100 mg di nanopolveri in 10 mL di etanolo e sottoposti ad un bagno ad ultrasuoni per cercare di separare eventuali aggregati formati. Le nanoparticelle sono state depositate per *dip coating* su wafer di silicio accuratamente puliti. Infine è stata realizzata una doratura conduttiva sulla superficie.

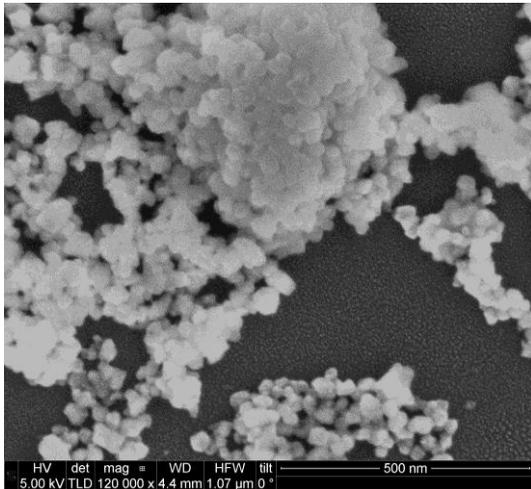


Figura 24. Immagine SEM di nanoparticelle di $Y_{1,96}O_3:Eu_{0,02}Tb_{0,02}$

L'analisi SEM (Fig. 24) evidenzia la presenza di particelle dalle dimensioni di decine di nanometri e una tendenza di queste ad aggregarsi.

Gli stessi campioni sono stati sottoposti ad analisi al microscopio elettronico a trasmissione.

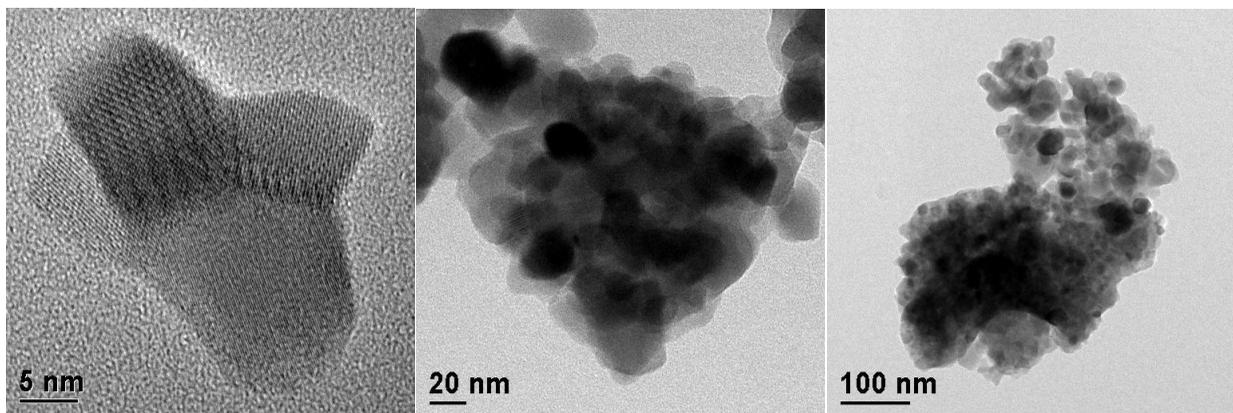


Figura 25. Immagine TEM a diversi ingrandimenti di $Y_{1,96}O_3:Eu_{0,02}Tb_{0,02}$

I cristalli del campione riportato sono composti da cristalliti con forma regolare, molto simile alla struttura esagonale tipica dell'ittria; sono inoltre evidenti i piani cristallografici. Anche dalle osservazioni TEM è possibile riscontrare gli agglomerati cristallini di grande formato con dimensioni dell'ordine del micrometro.

3.1.3. Spettroscopia Raman

Un'indagine Raman dei campioni ottenuti attraverso la sintesi Pechini e drogati con diverse terre rare è riportata in figura 26. A 379 cm^{-1} è presente il picco rappresentativo dello stretching del legame Y-O. (Beck, Ehses et al. 2001) Il confronto tra le diverse terre rare non ha evidenziato uno shift significativo del picco relativo all' Y_2O_3 , probabilmente perché il drogaggio, pari all'1% in peso non è sufficiente per modificare l'energia di vibrazione del sistema. Alcuni autori infatti riportano shift dell'ordine di qualche cm^{-1} quando il drogaggio è del 10%. (Tan, Liu et al. 2011) Da notare per gli spettri relativi al drogaggio con Eu^{3+} e con Tb^{3+} anche la presenza di alcuni picchi di luminescenza. (Allieri, Depero et al. 2000)

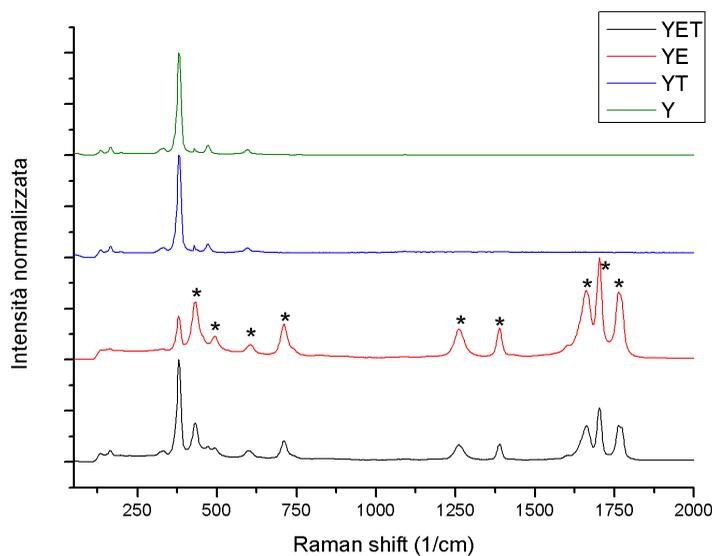


Figura 26. Spettri Raman ottenuti eccitando campioni di ittria drogata con europio e terbio ad una lunghezza d'onda di 632,8 nm. Le etichette * indicano i contributi della luminescenza dell' Eu^{3+} .

3.1.4. Spettroscopia infrarossa in Riflettanza Totale Attenuata (ATR)

I campioni prodotti seguendo la sintesi Pechini sono stati caratterizzati anche con misurazioni della spettroscopia infrarossa, mediante la tecnica della Riflettanza Totale Attenuata. Questa analisi ha permesso di individuare i legami chimici presenti nei nanofosfori studiati.

Le misure ATR sono state realizzate direttamente sulle polveri: le nanoparticelle precedentemente sintetizzate non hanno subito alcun ulteriore trattamento. In figura 27 vengono riportati gli spettri dei campioni di ittria, ottenuti mediante la sintesi Pechini, drogata con europio, con terbio e codrogata. Risulta evidente come l'unica banda presente negli spettri ATR, registrati per i vari nanofosfori, sia sempre alla stessa lunghezza d'onda nonostante le diverse terre rare coinvolte nel drogaggio. Il segnale della banda a 560 cm^{-1} è indice della presenza del legame Y-O e quindi della

completa cristallizzazione del composto Y_2O_3 . Sono assenti tutte le bande caratteristiche del legame C-H; non sono, quindi, presenti composti carboniosi incombusti durante le fasi della sintesi.

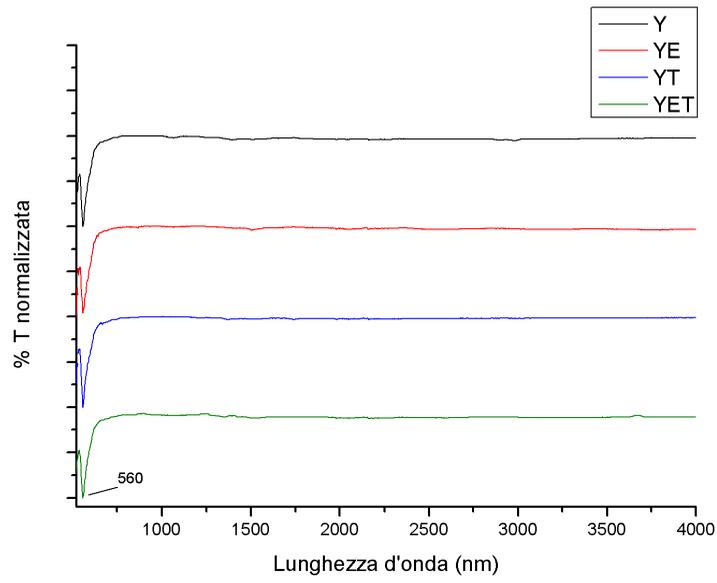


Figura 27. Spettri ATR di campioni di ittria drogata con europio e terbio

3.2. Produzione e impregnazione di silice mesoporosa

La sintesi Pechini, come dimostrato dalle differenti analisi fin qui descritte, non ha permesso di realizzare una struttura ben organizzata composta da particelle di ittria ordinate e isolate. Per questo motivo si è deciso di studiare il comportamento delle particelle di ossido di ittrio, drogato con le terre rare, all'interno di una matrice di silice mesoporosa. Questo procedimento dovrebbe garantire una maggiore regolarità nella distribuzione delle nanoparticelle di ittria.

Tra le diverse metodologie di sintesi presenti in letteratura per la produzione di nanoparticelle di silice, è stato scelto il metodo Stöber, il quale permette la crescita controllata di particelle sferiche di silice di dimensione uniforme attraverso un sistema di reazioni chimiche. Nel 1968 il Dott. Werner Stöber attraverso l'idrolisi di alcali silicati e la conseguente condensazione di acido silicico in soluzioni alcoliche, utilizzando l'ammoniaca come catalizzatore, riuscì a produrre particelle con dimensioni comprese fra 0,05 μm e 2 μm di diametro. (*Stober, Fink et al. 1968*)

La silice mesoporosa è stata preparata con il metodo Stöber in cui il TEOS viene aggiunto ad una soluzione acquosa contenente CTAB, un tensioattivo, etanolo e una certa quantità di un additivo quali un sale inorganico, ammoniaca o una dietanolamina. Il seguente è un tipico esempio di sintesi e corrisponde alla procedura seguita in laboratorio.

Il cetiltrimetilammonio cloruro viene mescolato con acqua, etanolo e ammoniaca (NH_3 al 28%) e la soluzione viene scaldata a 60°C sotto agitazione fino alla completa dissoluzione del tensioattivo. Successivamente viene fatto gocciolare il TEOS e la soluzione viene nuovamente scaldata a 60°C per 2 ore sotto agitazione: la soluzione passa da limpida a lattiginosa. Il materiale solido estratto viene lavato con etanolo; successivamente viene trattato in muffola a 150°C per 1 ora, poi circa 20 ore a 550°C. Si ottiene così una polvere bianca altamente elettrostatica. (*Kambara, Shimura et al. 2007; Qiao, Zhang et al. 2009*)

Questa silice mesoporosa, così prodotta, è stata poi impregnata con sali di ittrio e sali di lantanidi. Si sono seguiti due diversi procedimenti e si è valutata la metodologia più efficiente.

Alla silice mesoporosa vengono aggiunte le soluzioni di metalli sotto forma di nitrati (di ittrio e dei lantanidi); dopo aver reso la dispersione omogenea attraverso un trattamento agli ultrasuoni, il materiale solido viene estratto in seguito alla separazione mediante centrifugazione. Questo viene quindi seccato in muffola e successivamente trattato a 800°C per 5 ore. La seconda metodologia si differenzia sul metodo di estrazione del materiale solido: la dispersione data dalla silice mesoporosa e dai nitrati di

Y^{3+} e Ln^{3+} in H_2O viene trattata a $120^\circ C$. Alla completa evaporazione dell' H_2O il materiale solido viene fatto calcinare in muffola a $800^\circ C$ per 5 ore.

Per poter affrontare lo studio dei diversi nanofosfori è stato inizialmente necessario definire quale fosse la tecnica più efficiente per l'impregnazione della silice mesoporosa precedentemente prodotta. La differenza fra le tecniche stava, come enunciato precedentemente, nella modalità di estrazione del materiale solido dalla dispersione. Si è proceduto creando due uguali dispersioni di silice mesoporosa impregnata con nitrato di ittrio ed europio in H_2O : nella prima si è estratto il materiale solido attraverso una separazione delle fasi mediante centrifugazione, nella seconda attraverso l'evaporazione della fase liquida. Si è osservata quindi la luminescenza dei prodotti eccitando il campione a 393 nm, lunghezza d'onda ideale per osservare l'emissione dell'europio a 611 nm, corrispondente alla transizione $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Da un confronto delle proprietà ottiche dei due materiali è risultato evidente che facendo evaporare il solvente si ottengono nanofosfori più efficienti. Si è deciso, quindi, di procedere con la metodologia "per evaporazione" in tutti i campioni studiati.

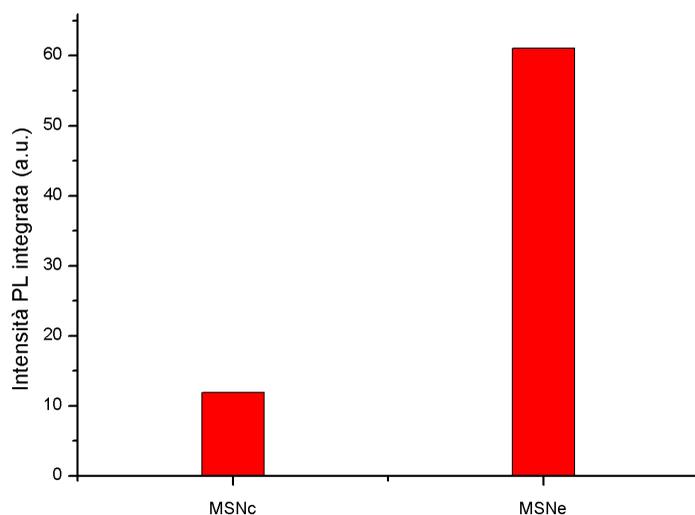


Figura 28. Confronto fra metodologie di estrazione. Il campione MSNc rappresenta la silice mesoporosa impregnata con sali di ittrio e europio, ottenuta per separazione delle fasi mediante centrifugazione; il campione MSNe rappresenta invece la stessa silice mesoporosa impregnata, ottenuta per evaporazione della fase liquida

Le quantità teoriche dei reagenti, necessarie per la sintesi di circa 7g di silice, sono riportate nella seguente tabella:

CTAB [g]	HN_3 [mL]	H_2O ultrapura [mL]	EtOH [mL]	TEOS [mL]
11,46	2,5	256	45,6	29,2

Tabella 2. Quantità teoriche di reagenti per la produzione di silice mesoporosa

La silice è stata, quindi, impregnata con percentuali diverse di sali; le quantità teoriche aggiunte sono riportate nella tabella sottostante (Tabella 3). Si è deciso di mantenere costante il rapporto fra europio e ittrio e fra terbio e ittrio, variando invece la percentuale in peso totale di sali impregnanti rispetto alla silice mesoporosa. Il sale d'europio e il sale di terbio sono stati aggiunti in una quantità pari, rispettivamente, al 2% e all'1% in peso rispetto al sale d'ittrio. Nei campioni codrogati la percentuale in peso aggiunta del sale d'europio è l'1%, mentre del nitrato di terbio è dello 0,5% rispetto al nitrato di ittrio.

	% _{wt} sali rispetto a 500mg di silice	Y(NO ₃) ₃ [mg]	Eu(NO ₃) ₃ [mg]	Tb(NO ₃) ₃ [mg]
SYE2	2	9,800	0,224	-
SYE4	4	19,60	0,447	-
SYE8	8	39,20	0,894	-
SYE16	16	78,40	1,788	-
SYE24	24	117,6	2,683	-
SYT2	2	9,900	-	0,114
SYT4	4	19,80	-	0,227
SYT8	8	39,60	-	0,454
SYT16	16	79,20	-	0,909
SYT24	24	118,8	-	1,363
SYET2	4	19,70	0,224	0,114
SYET8	8	39,40	0,447	0,227
SYET16	16	78,80	0,894	0,454
SYET32	32	157,6	1,788	0,909
SYET48	48	236,4	2,683	1,363

Tabella 3. Quantità teoriche per l'impregnazione della silice mesoporosa

3.2.1. Fotoluminescenza in emissione (PL), in eccitazione (PLE) e risolta nel tempo

Per osservare quanto le terre rare impiegate come droganti dell'ittria mantenessero le loro proprietà di luminescenza anche in seguito all'impregnazione in matrici di silice mesoporosa, sono state eseguite osservazioni della fotoluminescenza in emissione, in eccitazione e dei tempi di vita. Queste analisi sono state realizzate direttamente sulle polveri ottenute dal processo di impregnazione.

Nei campioni di silice impregnati con sali di ittrio ed europio si è osservata l'emissione a 611 nm, corrispondente alla transizione $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, eccitando il campione a 393 nm. Va osservato che lo spettro è molto diverso da quello dei nanofosfori di ittria sintetizzati precedentemente ed è

analogo a quello usualmente osservato in matrici non cristalline, il che pone dei dubbi e suggerisce di approfondire la formazione dell' Y_2O_3 in questi campioni.

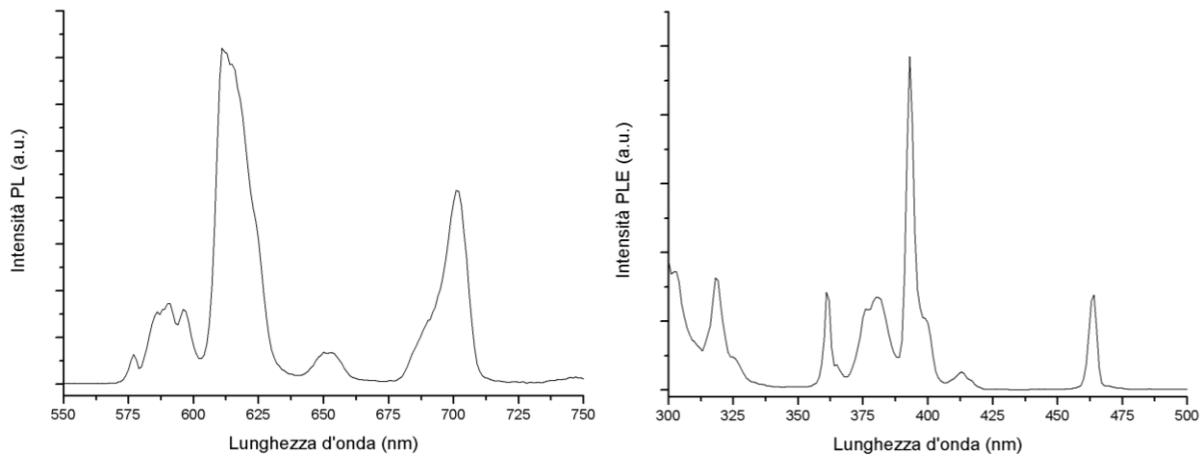


Figura 29. Spettri in emissione e in eccitazione di un campione di silice mesoporosa impregnata con sali di ittrio e sali d'europio. Lo spettro PL è stato ottenuto eccitando a 393 nm; lo spettro PLE è stato ottenuto fissando la lunghezza d'onda a 611 nm

Anche per questa serie di campioni sono state confrontate le aree sottese dal picco più significativo, per diminuire il contributo dato alla misura dall'errore statistico. I valori delle integrazioni dei picchi di emissione centrati a 611 nm sono riportati nel grafico sottostante.

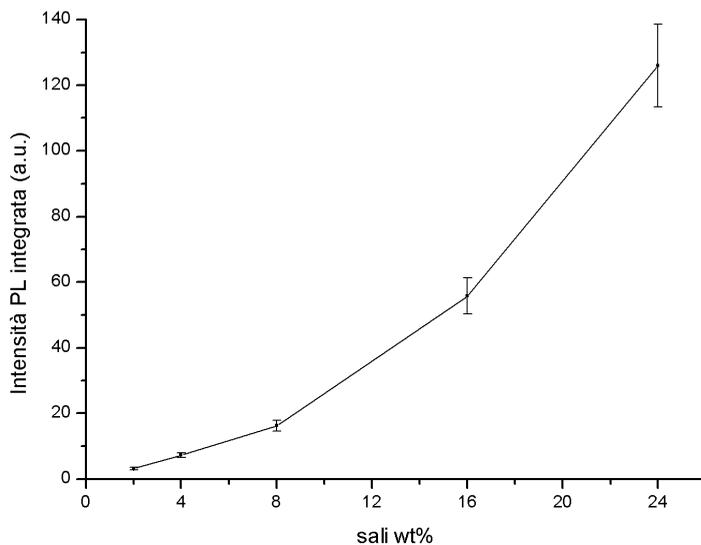


Figura 30. Intensità PL integrata (λ_{ex} : 393 nm, λ_{em} : 611 nm) in funzione della quantità di sali aggiunti alla silice mesoporosa

La figura 30 mostra un aumento della concentrazione dei sali presenti rispetto alla silice, a cui corrisponde una crescita dell'intensità del segnale di luminescenza registrato. Le misure di luminescenza sono affette da un errore sistematico dell'ordine del 10%.

Nelle misure della luminescenza di questi campioni di silice impregnata con sali di ittrio e europio non si riscontra il fenomeno del *concentration quenching*, in quanto la percentuale di terre rare rispetto alla matrice di ittrio viene mantenuta sempre costante.

Su tali campioni è stata misurata la fotoluminescenza risolta nel tempo ottenendo le curve di decadimento riportate in figura 31.

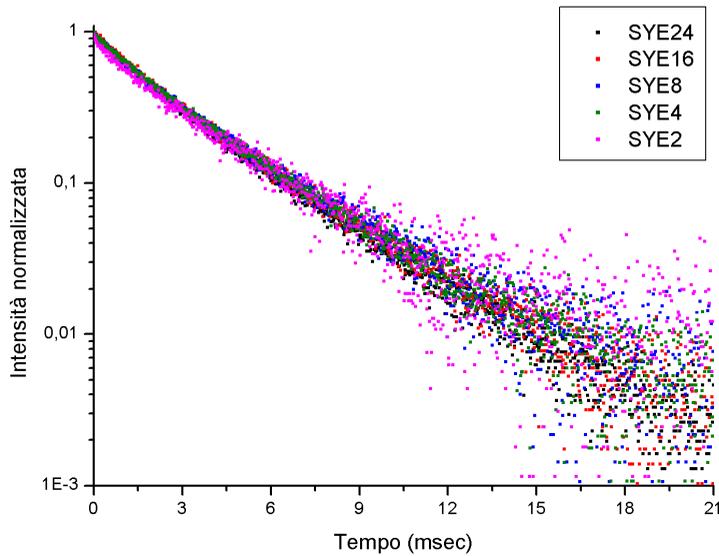


Figura 31. Curve di decadimento dei campioni di silice mesoporosa, impregnati con diverse quantità di sali, a 611 nm ottenute con un'eccitazione a 393 nm

L'interpolazione con funzioni esponenziali delle precedenti curve ha permesso di ottenere i valori dei tempi di vita riportati nel grafico seguente.

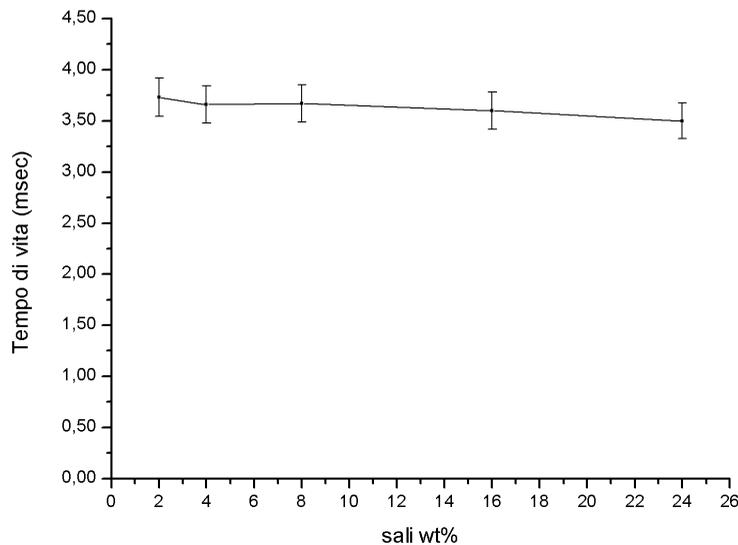


Figura 32. Tempi di vita in funzione della quantità di sali aggiunti alla silice mesoporosa

Nella figura 32 ritroviamo l'andamento osservato nei campioni simili ottenuti mediante la sintesi Pechini (Fig. 13): i tempi di vita dei campioni di silice impregnata con diverse quantità di sale di ittrio e sale d'europio non presentano variazioni significative. Il piccolo range di variazione è tra $3,73 \pm 0,19$ msec e $3,51 \pm 0,18$ msec.

La silice impregnata solamente con sali di ittrio e terbio è stata eccitata a 350 nm. Anche in questo caso lo spettro PL è diverso da quello osservato nei precedenti nanofosfori di ittria. Inoltre nello spettro PLE, ottenuto alla lunghezza d'onda di eccitazione di 543nm, non si ritrovano le bande fra 270 nm e 310 nm riscontrate nell'analisi dell'ittria drogata con terbio. Come precedentemente enunciato, queste bande sono dovute al trasferimento di carica fra l'O²⁻ e il Tb³⁺; la loro assenza porta alla formulazione dell'ipotesi della mancanza di una formazione cristallina all'interno (o all'esterno) della silice.

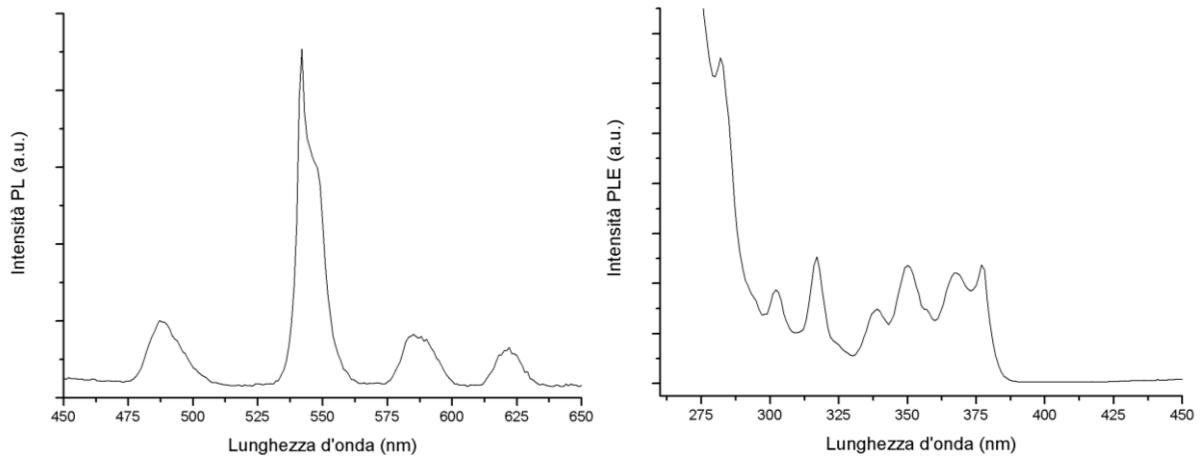


Figura 33. Spettri in emissione e in eccitazione di un campione di silice mesoporosa impregnata con sali di ittrio e terbio. Lo spettro PL è stato ottenuto eccitando a 350 nm; lo spettro PLE è stato ottenuto fissando la lunghezza d'onda a 542 nm

L'integrazione dei picchi centrati a 543 nm ha consentito di calcolare i valori di luminescenza riportati nel grafico seguente in funzione dell'aumento della concentrazione di sali rispetto alla silice. L'aumento della concentrazione dei sali corrisponde ad un aumento della luminescenza emessa.

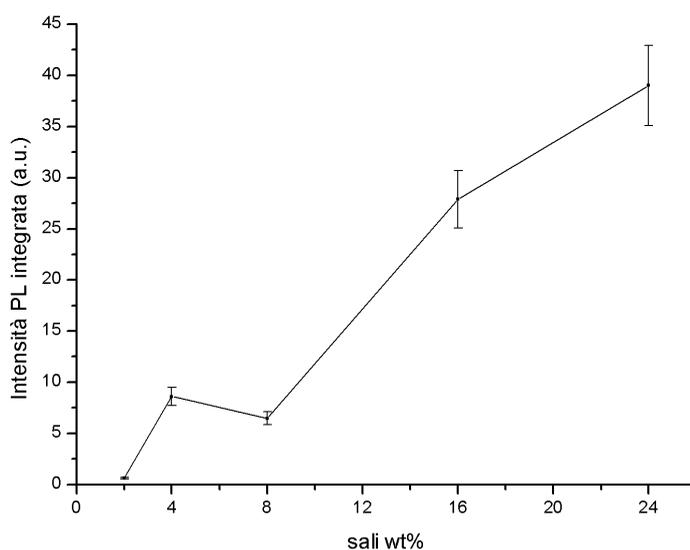


Figura 34. Intensità PL integrata (λ_{ex} : 350 nm, λ_{em} : 543 nm) in funzione della quantità di sali aggiunti alla silice mesoporosa

Dall'andamento riportato si può osservare, come previsto, l'assenza del fenomeno di *concentration quenching*; la quantità di sali di terbio aggiunti rispetto ai sali di ittrio, infatti, rimane sempre costante.

Le curve di decadimento ottenute per i campioni di silice impregnata con sali di ittrio e terbio sono riportate nel grafico sottostante e l'interpolazione di queste con opportune funzioni ha permesso di ottenere i valori dei tempi di vita. Questi sono riportati in funzione della concentrazione di sali presenti rispetto alla silice.

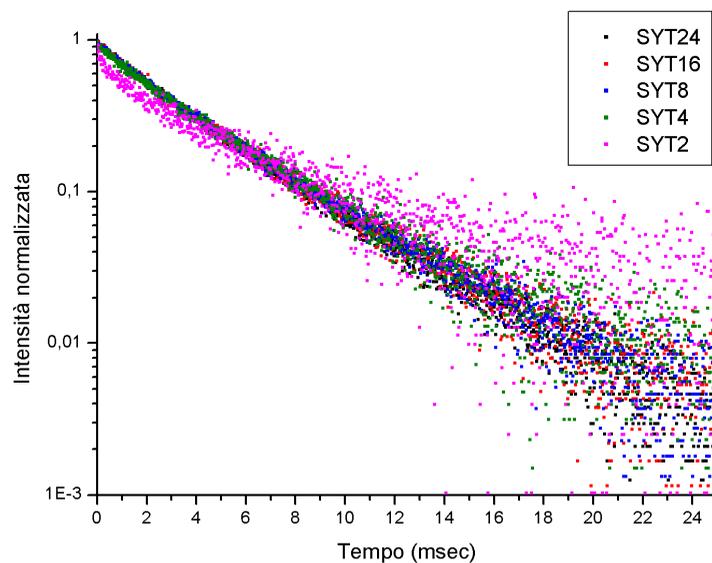


Figura 35. Curve di decadimento dei campioni di silice mesoporosa, impregnati con diverse quantità di sali, a 611 nm ottenute con un'eccitazione a 393 nm

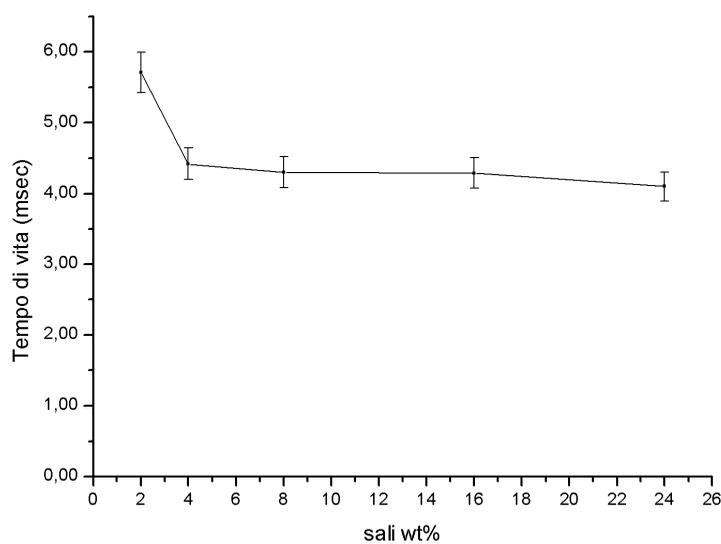


Figura 36. Tempi di vita in funzione della quantità di sali aggiunti alla silice mesoporosa

L'andamento osservato nei casi precedenti si ripresenta confrontando i vari campioni di silice impregnata con sali di ittrio e terbio. Il campione, in cui i sali sono presenti al 2% in peso rispetto alla silice, e la cui intensità di luminescenza presenta il valore più basso, mostra il più lungo tempo

di vita pari a $5,71 \pm 0,29$ msec. Il tempo di vita degli altri campioni considerati, in cui la concentrazione dei sali è maggiore, rientra in un range fra $4,42 \pm 0,44$ msec e $4,10 \pm 0,41$ msec: la variazione di questi tempi di vita non risulta significativa.

Infine i campioni di silice mesoporosa impregnata con sali di ittrio e sali delle terre rare considerate, sono stati eccitati sia a 393 nm sia a 350 nm per osservare l'emissione a 611 nm e a 543 nm. Nello spettro in emissione ottenuto eccitando a 393 nm si possono osservare i picchi caratteristici dell'europio; mentre nello spettro ottenuto con un'eccitazione a 350 nm si ritrovano i picchi caratteristici del terbio. Anche in questo caso, nel corrispondente spettro in eccitazione non sono presenti le bande caratteristiche del trasferimento di carica fra O^{2-} e Tb^{3+} . Inoltre l'eccitazione dell'europio non viene modificata in maniera evidente dall'introduzione del terbio, il che indica che l'interazione tra i due elementi è trascurabile.

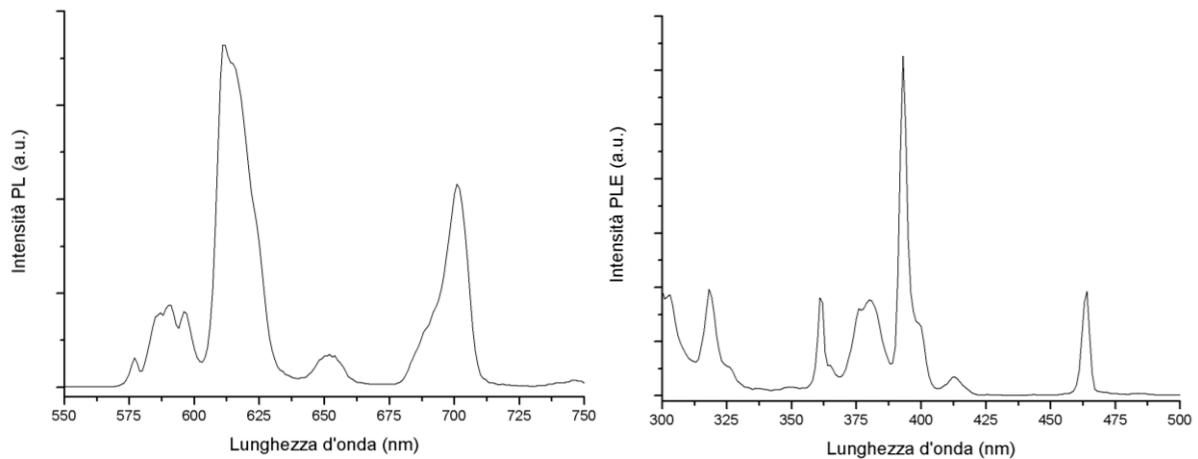


Figura 37. Spettri in emissione e in eccitazione di un campione di silice mesoporosa impregnata con sali di ittrio, europio e terbio. Lo spettro PL è stato ottenuto eccitando a 393 nm; lo spettro PLE è stato ottenuto fissando la lunghezza d'onda a 611 nm

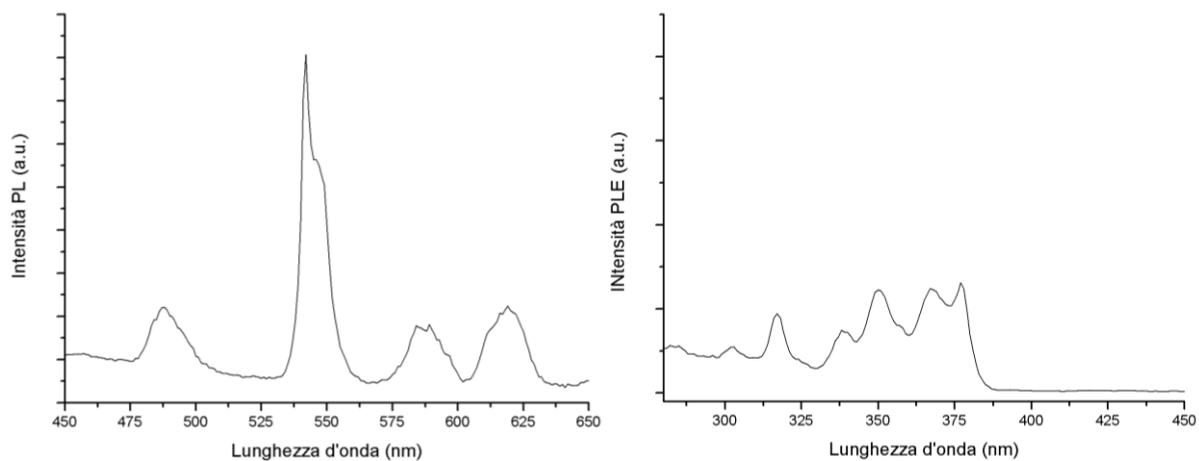


Figura 38. Spettri in emissione e in eccitazione di un campione di silice mesoporosa impregnata con sali di ittrio, europio e terbio. Lo spettro PL è stato ottenuto eccitando a 350 nm; lo spettro PLE è stato ottenuto fissando la lunghezza d'onda a 542 nm

I valori delle aree sottese dai picchi vengono riportati nel seguente grafico, in funzione della concentrazione in peso dei sali presenti rispetto alla silice, in due distinti andamenti.

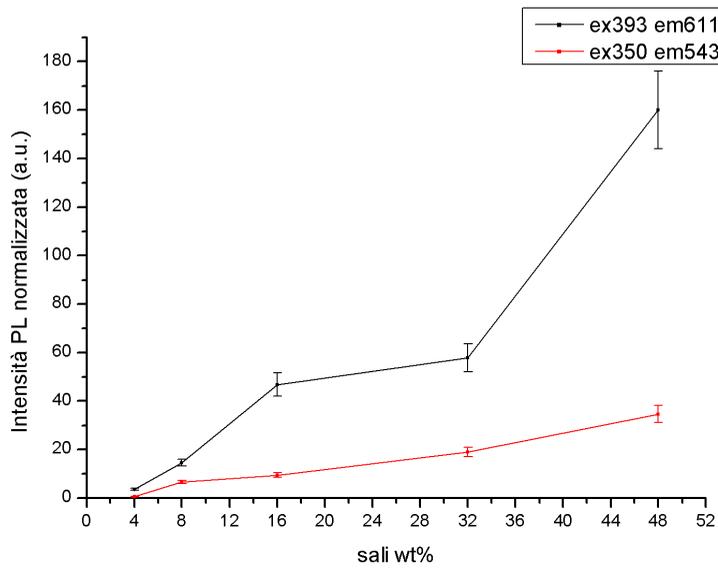


Figura 39. Intensità PL integrata, a diverse lunghezza d'onda di eccitazione ed emissione, in funzione della quantità di sali aggiunti rispetto alla silice mesoporosa

Anche in questi andamenti non si riscontrano abbassamenti di intensità dovuti al fenomeno di *concentration quenching* in quanto la percentuale di sali di europio e dei sali di terbio è stata mantenuta sempre costante, rispettivamente all'1% e allo 0,5%, rispetto ai sali di ittrio presenti.

Le misure dei tempi di vita di questa serie di campioni sono state eseguite eccitando a 377 nm e osservando il decadimento a 611 nm. Le curve di decadimento ottenute sono state, quindi, interpolate con adeguate funzioni esponenziali.

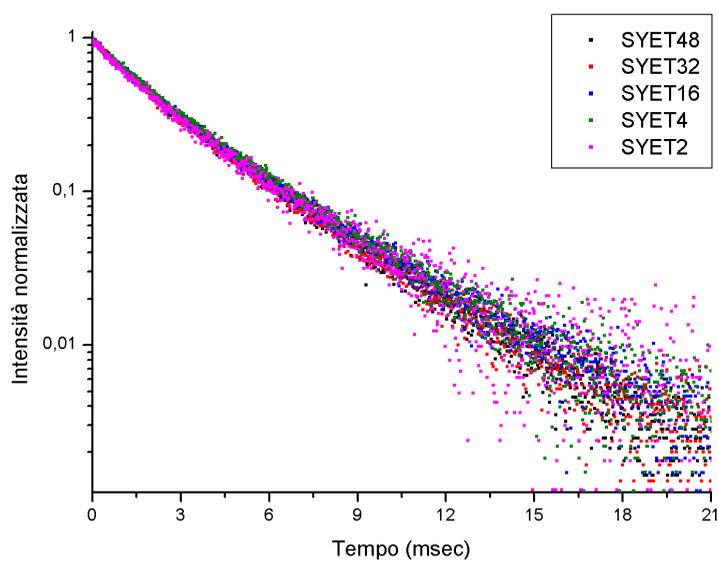


Figura 40. Curve di decadimento dei campioni di silice mesoporosa, impregnati con diverse quantità di sali, a 611 nm ottenute con un'eccitazione a 393 nm

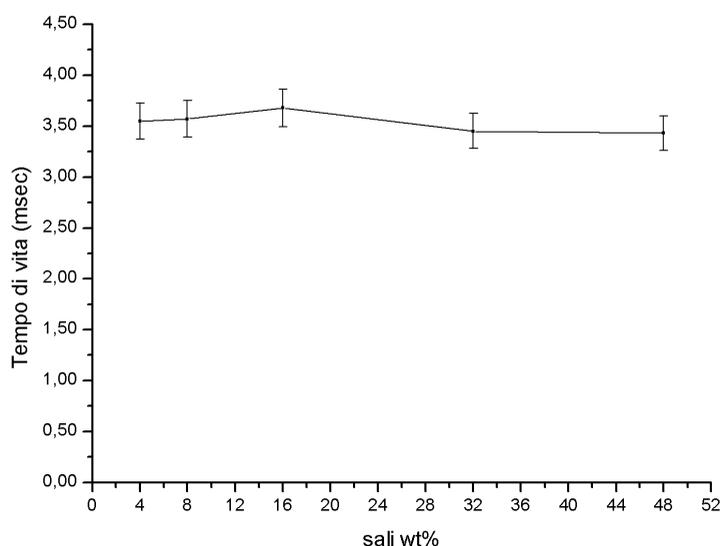


Figura 41. Tempi di vita in funzione della quantità di sali aggiunti alla silice mesoporosa

Le variazioni dei tempi di vita, osservate per i diversi campioni di silice impregnata con sali di ittrio, europio e terbio, rientrano in un intervallo compreso fra $3,68 \pm 0,18$ msec e $3,43 \pm 0,17$ msec.

3.2.2. Osservazioni al microscopio elettronico

L'impregnazione di silice mesoporosa avrebbe dovuto permettere una distribuzione ordinata dei nanofosfori inseriti, ma gli spettri di luminescenza ottenuti sono risultati diversi da quelli attesi. Per approfondire questo aspetto, i campioni sono stati osservati al microscopio elettronico a scansione cercando di analizzare la loro morfologia.

I campioni sottoposti ad osservazione al SEM sono stati preparati disperdendo 100 mg di nanoparticelle prodotte in 10 mL di etanolo; un trattamento in un bagno ad ultrasuoni ha facilitato la separazione degli agglomerati presenti. Le nanoparticelle da osservare sono state depositate su wafer di silicio, precedentemente puliti, mediante la tecnica per immersione.

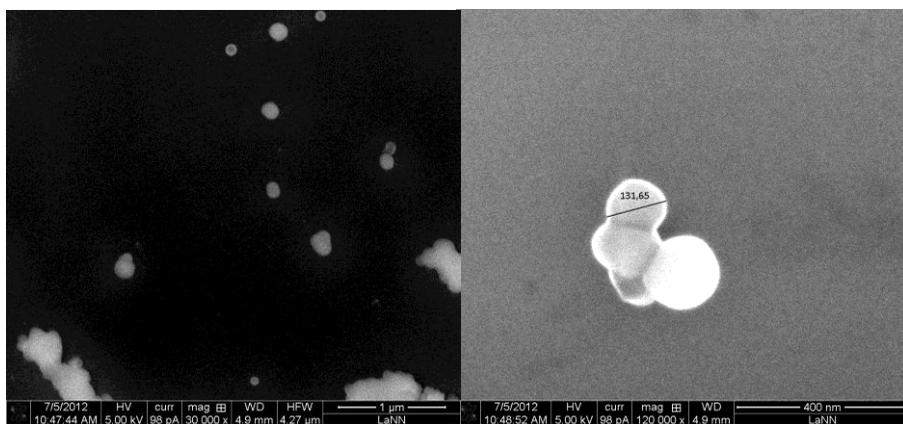


Figura 42. Immagini SEM di nanoparticelle di silice impregnata a diversi ingrandimenti

Dalle osservazioni al microscopio elettronico a scansione è possibile riconoscere la forma tondeggiante delle nanoparticelle di silice con dimensioni dell'ordine di 100 nm, ma non è possibile individuare le inclusioni droganti presenti.

Per poter approfondire l'indagine sulla morfologia delle nanoparticelle prodotte, si sono eseguite delle indagini al microscopio elettronico a trasmissione che permette osservazioni a ingrandimenti maggiori. Dalle immagini riportate in figura 43 è possibile osservare la presenza di ombre più scure con una forma non definita, indici dell'assenza di una conformazione cristallina, in accordo con le osservazioni fatte precedentemente.

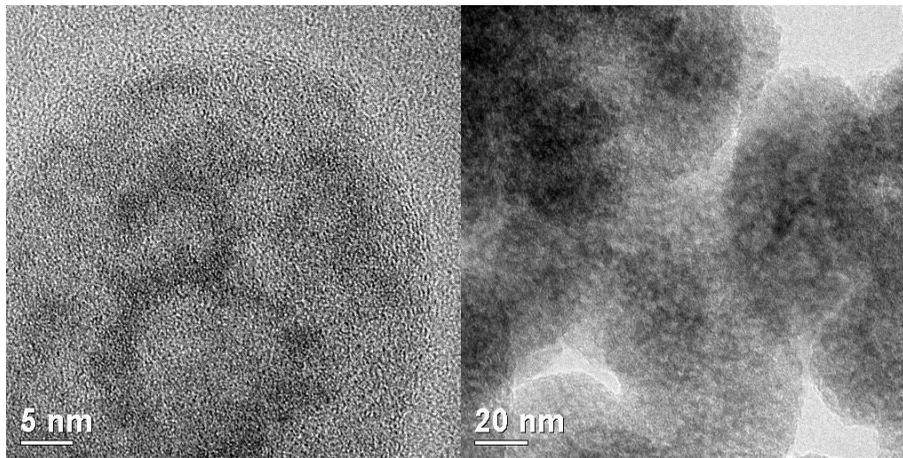


Figura 43. Immagini TEM di campioni di silice mesoporosa impregnata con sali di ittrio, europio e terbio.

3.2.3. Spettroscopia Raman

In figura 44 è riportata l'analisi Raman dei campioni di silice. I campioni non hanno subito preparazioni specifiche: la misura è stata, infatti, eseguita direttamente sulle polveri.

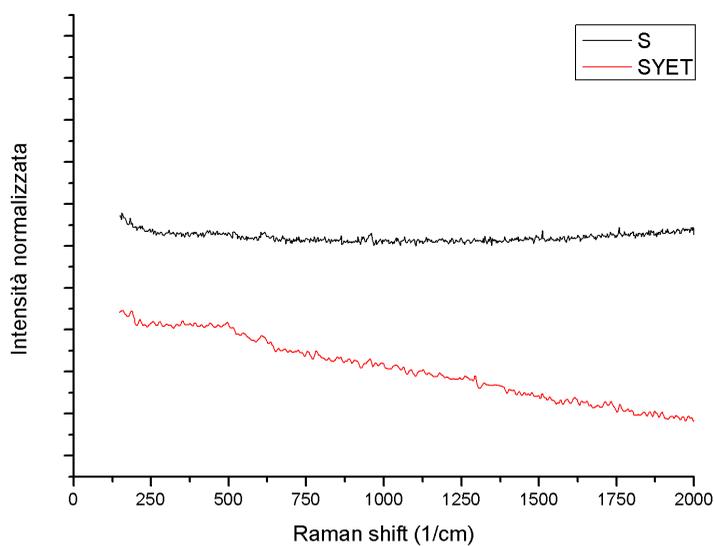


Figura 44. Spettri Raman ottenuti eccitando campioni di silice mesoporosa impregnata con sali di ittrio, europio e terbio ad una lunghezza d'onda di 632,8 nm.

L'analisi della spettroscopia Raman non evidenzia alcun picco particolare e non rivela differenze fra la silice non impregnata e la silice impregnata con sali di ittrio, europio e terbio a parte un fondo un po' più alto per i campioni impregnati. In particolare non si ritrovano in questo spettro, i picchi caratteristici dell'ittria evidenziati nella figura 26: questa evidenza supporta l'ipotesi dell'assenza di una struttura cristallina di ittria sia all'interno che all'esterno della matrice di silice.

3.2.4. Spettroscopia infrarossa in Riflettanza Totale Attenuata (ATR)

I risultati della spettroscopia Raman inducono a ricercare ulteriori conferme della struttura creatasi all'interno della matrice di silice. Attraverso la spettroscopia infrarossa in ATR è possibile individuare i principali legami chimici originatisi durante la sintesi. I campioni analizzati risultano del tutto analoghi.

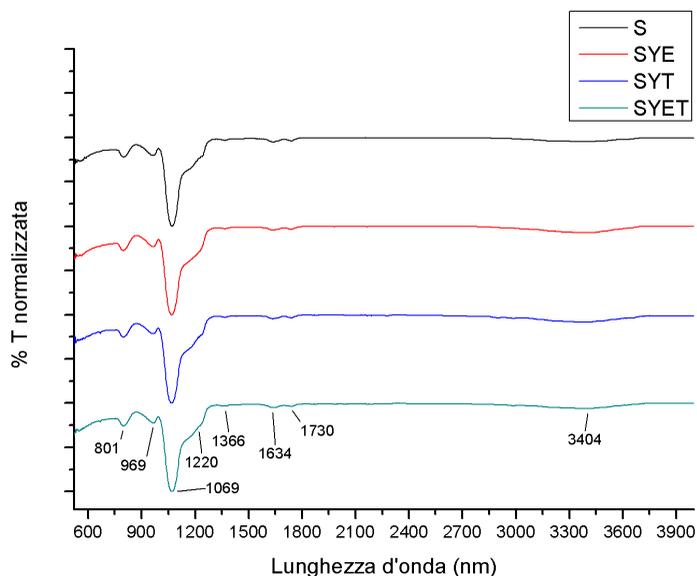


Figura 45. Spettri ATR di campioni di silice mesoporosa pura e impregnata con sali di ittrio, europio e terbio

La debole banda a 969 cm^{-1} è caratteristica del legame Si-OH, mentre la banda a 1069 cm^{-1} indica la presenza di una struttura cristallina Si-O-Si. (Ojima 2003) Le deboli bande a 801 cm^{-1} , a 1220 cm^{-1} e a 1366 cm^{-1} sono rappresentative della struttura $\text{Si}-(\text{CH}_3)_x$. La presenza del legame C=O è evidenziata dalla debolissima banda a 1730 cm^{-1} , mentre il segnale a 3404 cm^{-1} è caratteristico del legame O-H. Dagli spettri riportati emerge l'assenza della banda a 560 cm^{-1} caratteristica del legame Y-O.

3.3. Confronto fra le diverse metodologie

Il tentativo di inserire nanoparticelle di ittria drogata con terre rare, in particolare europio e terbio, in un sistema ordinato e regolare, quale può essere la silice mesoporosa, è stato sviluppato per cercare di risolvere il problema dell'aggregazione delle particelle, incontrollabile e inevitabile nel processo Pechini. Nel caso della silice impregnata, però, oltre ad avere basse intensità di luminescenza dovute alle minori quantità di terre rare impiegate, è stata anche rilevata una ridotta efficienza di trasferimento di energia tra terbio ed europio e una modifica degli spettri di emissione ed eccitazione. Per facilitare il confronto riportiamo qui di seguito (Fig. 46), a titolo di esempio, gli spettri di eccitazione e di emissione di un campione di silice impregnata con sali di ittrio e terbio e di un campione di ittria drogata con terbio. Nel primo caso l'assenza delle bande caratteristiche del trasferimento di carica dagli orbitali $2p$ dell' O^{2-} agli orbitali $4f$ del Tb^{3+} e la forma dello spettro di emissione concordano nel suggerire che non si sia formata la matrice di ittria cristallina. La stessa conclusione si ottiene per campioni contenenti europio o codrogati con europio e terbio.

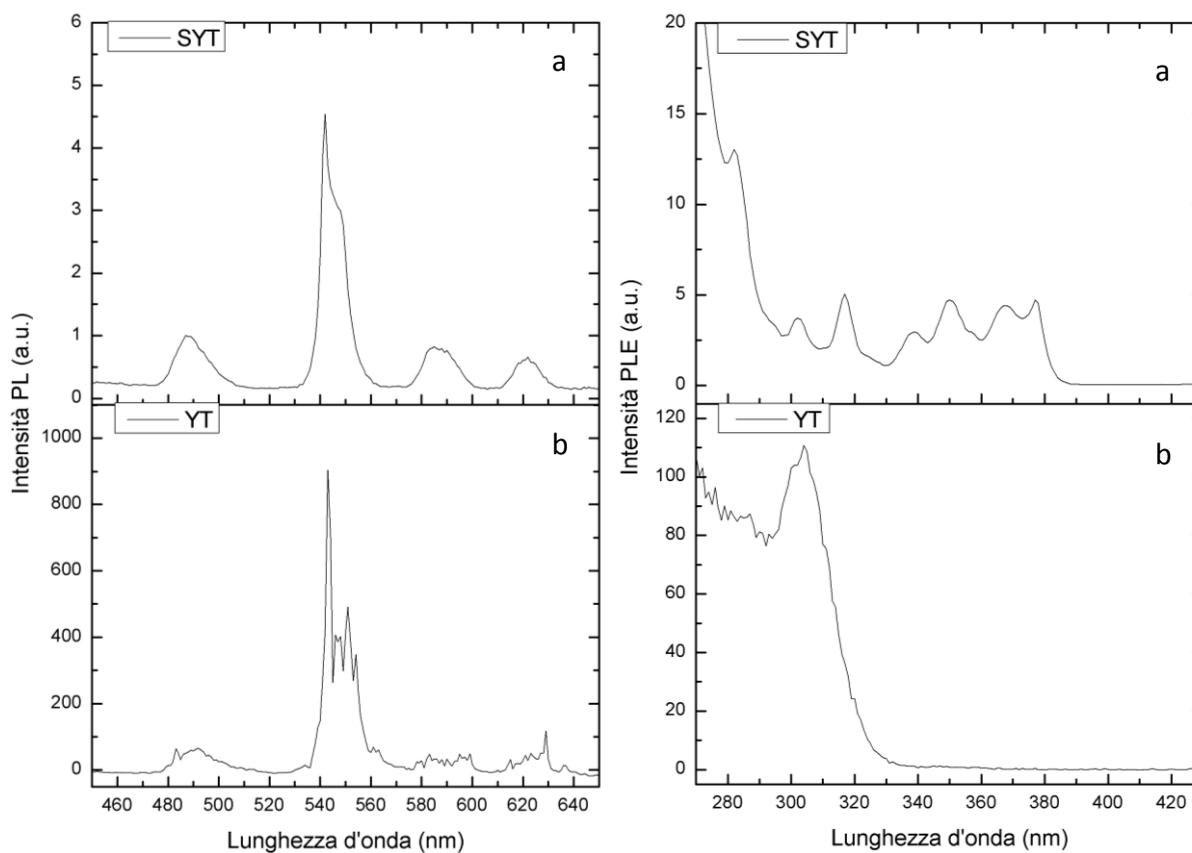


Figura 46. Spettri PL (a sinistra) e PLE (a destra) a confronto: (a) campione di silice impregnata con sali di ittrio e terbio, (b) campione di ittria drogata con terbio

L'ipotesi dell'assenza di una struttura cristallina, e conseguentemente la presenza di una formazione amorfa, è supportata anche dalle indagini della spettroscopia Raman. Vengono riportati, in figura 47, gli spettri Raman a confronto di un campione di silice impregnata con sali di ittrio, europio e terbio e un

campione di ittria codrogata. Il picco a 379 cm^{-1} , caratteristico dello stretching del legame Y-O, che è presente nello spettro del campione sintetizzato secondo il metodo Pechini, non appare invece nello spettro della silice.

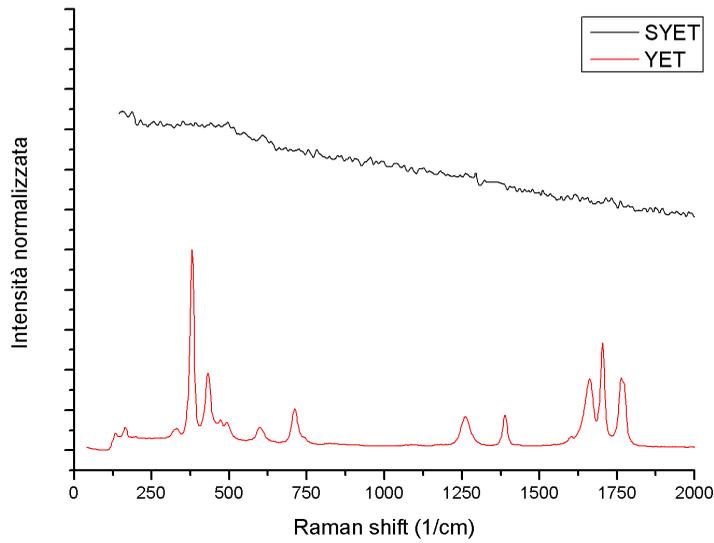


Figura 47. Confronto fra lo spettro Raman di un campione di ittria codrogata con europio e terbio e un campione in cui gli stessi sali usati per la sintesi dell'ittria sono inseriti in una matrice di silice mesoporosa

L'assenza del legame Y-O è confermata anche dagli spettri ottenuti dalla spettroscopia infrarossa: il suddetto legame è evidenziato da una banda centrata a 559 nm, che non si ritrova nello spettro di un campione di silice mesoporosa impregnata con sali di ittrio, europio e terbio.

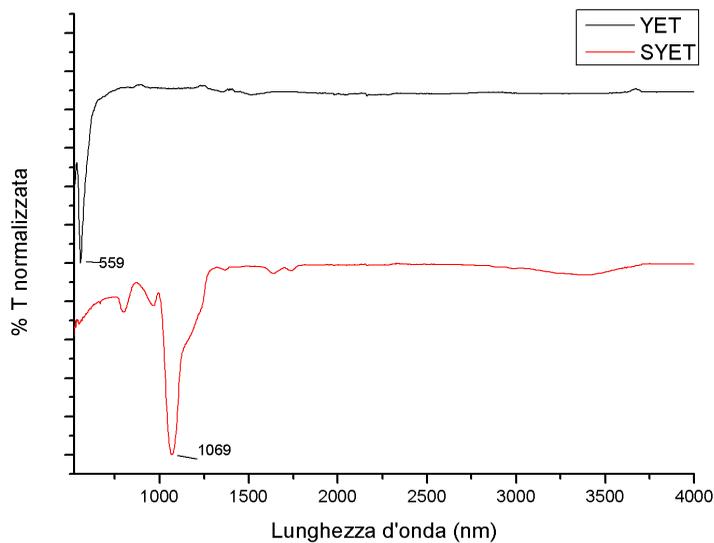


Figura 48. Spettri infrarossi in ATR a confronto di un campione di ittria drogata con europio e terbio, e un campione di silice impregnata con sali di ittrio, europio e terbio.

Infine l'evidenza maggiore è fornita dalle misure TEM, riportate in figura 49, da cui emerge la presenza del reticolo cristallino di Y_2O_3 solamente seguendo la sintesi Pechini ma non la procedura di impregnazione.

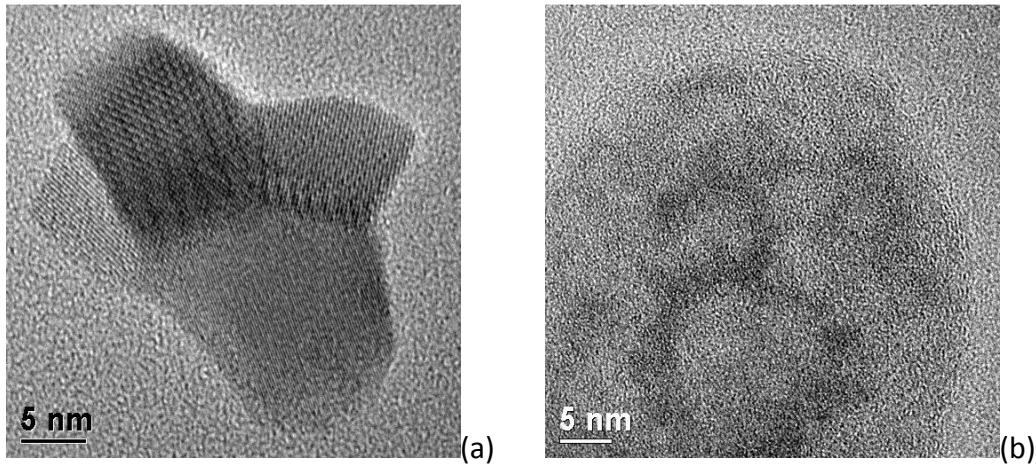


Figura 49. Immagini TEM a confronto: (a) nanoparticelle di ittria drogata con lantanidi; (b) nanoparticelle di silice impregnata con sali di ittrio e di lantanidi

In conclusione, dalle considerazioni sopra esposte riteniamo di escludere la silice mesoporosa come matrice per far crescere nanofosfori luminescenti. Si è deciso, quindi, di proseguire lo studio considerando solamente i materiali ottenuti attraverso la sintesi Pechini.

4. Il plasma atmosferico

Lo studio dei materiali descritto precedentemente aveva l'obiettivo di identificare il prodotto con le migliori proprietà ottiche per poterlo trattare con la tecnologia al plasma atmosferico. Lo scopo è quello di riuscire a fissare questo strato luminescente al supporto attraverso la deposizione di un film di silice sulle nanoparticelle depositate da fase liquida.

Il plasma è il quarto stato della materia e consiste in elettroni, ioni e atomi neutri che si trovano negli stati fondamentali ed eccitati. Dal punto di vista macroscopico il plasma è elettronicamente neutro; microscopicamente invece esso contiene cariche libere ed è quindi un conduttore di elettricità. Il plasma viene generato applicando energia ad un gas fino a ionizzare un certo numero di atomi o molecole liberando gli elettroni del livello più esterno. Si ottiene così un gas misto di elettroni liberi e ioni di carica elettrica positiva oltre ad un certo numero di altri ioni elettricamente neutri che possono essere sia in uno stato eccitato che nello stato fondamentale. L'energia fornita per la ionizzazione può essere termica, elettrica o derivante da radiazioni elettromagnetiche.

A seconda del tipo di energia fornita e la quantità di energia trasferita la plasma, le proprietà del plasma cambiano in termini di densità elettronica e di temperatura. Questi due parametri distinguono due diverse categorie di plasma. In questa classificazione una distinzione può essere fatta tra:

- LTE, local thermodynamic (o thermal) equilibrium plasma;
- non-LTE, non-local thermodynamic equilibrium plasma. (*Tendero, Tixier et al. 2006*)

I sistemi al plasma solitamente lavorano a pressioni di gas ridotte o basse: la presenza di gas rarefatto comporta una bassa frequenza di collisione fra le particelle. In queste condizioni è (Schutze, Jeong et al. 1998) possibile che gli elettroni raggiungano energie molto alte ma, al tempo stesso, che le particelle di gas rimangano ad una energia e una temperatura basse. Questi tipi di plasma sono chiamati freddi o non-LTE. Quando la pressione del gas è maggiore, aumenta anche il numero delle collisioni e l'energia delle diverse particelle diventa sempre più simile fino a quando l'energia di tutte le particelle risulta equivalente (approssimamente attorno ai 100 torr). Le collisioni anelastiche fra gli elettroni e le particelle pesanti creano specie reattive al plasma, mentre gli urti elastici scaldano le particelle pesanti e l'energia degli elettroni viene quindi consumata. Questo è il caso del plasma termico o LTE composto da particelle di gas ad alta temperatura. (*Schutze, Jeong et al. 1998; Barancova and Bardos 2010*)

Alcuni tipi di sorgenti al plasma, tra i quali il plasma generato da scariche a barriera dielettrica, con carattere filamentare, il plasma generato tramite scariche a radiofrequenza e il plasma-jet a pressione atmosferica, sono stati usati con successo per fabbricare rivestimenti a base di silicio. In particolare il APPJ è una sorgente al plasma utilizzabile in condizioni di non-vuoto, in cui un gas vettore (aria compressa o gas nobili) fluisce

nella zona di generazione del plasma in cui un precursore, il materiale di rivestimento, viene vaporizzato, e ne trascina i prodotti attraverso un ugello sulla zona da trattare. (*Kakiuchi, Higashida et al. 2012*)

I materiali trattati sono posti al di fuori della zona di generazione del plasma (*remote plasma*). Il trattamento con il plasma atmosferico è una tecnologia d'avanguardia con applicabilità nell'attivazione, nel fissaggio, nella rimozione, nella modificazione morfologica o nella deposizione su diversi tipi di substrato. Nella fase di deposizione, che avviene mediante l'introduzione all'interno del plasma di un precursore nebulizzato o vaporizzato, si può procedere per scansioni lineari successive che, se eseguite ad una opportuna distanza, permettono di ottenere un film continuo e omogeneo.

L'esametildisilossano (HMDSO) è spesso preferito per la polimerizzazione al plasma per il suo alto carattere organico e per la sua alta pressione di vapore. A temperatura ambiente si presenta come un liquido incolore dall'odore caratteristico ed è un composto molto infiammabile. La deposizione al plasma mediante HMDSO mescolato con diversi carrier gassosi è stata approfonditamente studiata per l'utilizzo di plasma freddo a bassa pressione. (*Deilmann, Grabowski et al. 2008; Morent, De Geyter et al. 2009*)

4.1. Applicazione del plasma atmosferico per il fissaggio di film dip-coated con proprietà luminescenti

Come precedentemente osservato il trattamento al plasma atmosferico ha lo scopo di fissare le nanoparticelle luminescenti precedentemente disperse in un liquido sulla superficie dell'oggetto da trattare, realizzando un film trasparente dalle specifiche caratteristiche di fotoluminescenza.

La fase iniziale è stata quella di creare una dispersione dei nanofosfori fin qui studiati. Lo studio è stato limitato ai nanofosfori di ittria drogata con europio e terbio. Si è scelto di indagare solamente il campione in cui i droganti sono aggiunti entrambi nella percentuale dell'1% in peso, in quanto risulta essere il più rappresentativo delle proprietà sia dell'europio che del terbio. Si è deciso di sperimentare il comportamento di queste nanoparticelle disperse in varie fasi liquide: si è proceduto quindi con dispersioni in acqua, in etanolo, in acqua con l'aggiunta di sodiododecilsolfato e in etanolo con l'aggiunta di Triton X-100. L'aggiunta di tensioattivi è stata dettata dalla necessità di ottenere dispersioni omogenee e stabili nel tempo. La formazione di aggregati risulta infatti deleteria per la trasparenza del rivestimento finale.

Il sodiododecilsolfato, anche noto come SDS, è un tensioattivo anionico efficace sia in soluzioni acide che in soluzioni basiche. Lo SDS ha un'ampia varietà di applicazioni, ma è spesso usato come un agente solubilizzante di proteine e lipidi. Questo prodotto può essere sciolto in acqua, e produce una soluzione limpida e trasparente. L'etilfenolo etossilato, o Triton X-100, è un tensioattivo non-ionico spesso utilizzato in biochimica per solubilizzare le proteine. Il numero "100" si riferisce indirettamente al numero di unità di ossidi di etilene presenti nella struttura del tensioattivo: X-100 ha una media di 9,5 unità di $-(OCH_2CH_2)-$ per molecola.

Ottenute le dispersioni, dopo un trattamento agli ultrasuoni per separare gli eventuali aggregati formati, sono stati realizzati dei film su wafer di silicio mediante la tecnica del rivestimento per immersione. Questi sono stati, infine, trattati termicamente e con l'APPJ. Il trattamento termico consiste nel riscaldamento a 150°C per 2 ore, per far evaporare la fase liquida; il trattamento con il plasma atmosferico avviene con la deposizione di HMDSO in azoto. I parametri mantenuti costanti durante questa serie di deposizioni sono:

Parametri di flusso				Parametri del plasma			Parametri geometrici			Numero di trattamenti
Precursore (g/h)	Gas vettore (L/h)		Gas ionizzante (L/h)	V (%)	f (kHz)	dc (%)	v (m/min)	p (mm)	h (mm)	
15	N ₂	300	N ₂ 2000	70	21	40	10	3	10	3

Tabella 4. Parametri impostati per le deposizioni

Attraverso l'ellissometro ottico è stato indagato lo strato di silice che viene depositato dal sistema al plasma atmosferico per stimarne lo spessore. La misura consiste nella valutazione dei valori di $\cos\Delta$ e $\tan\Psi$ in funzione della lunghezza d'onda. Adottando come modello un singolo strato di silice su substrato di silicio e attraverso una procedura iterativa di simulazione e confronto con il risultato sperimentale, fino a minimizzare la differenza tra le due curve, è stato possibile estrarre i valori di spessore del film analizzato.

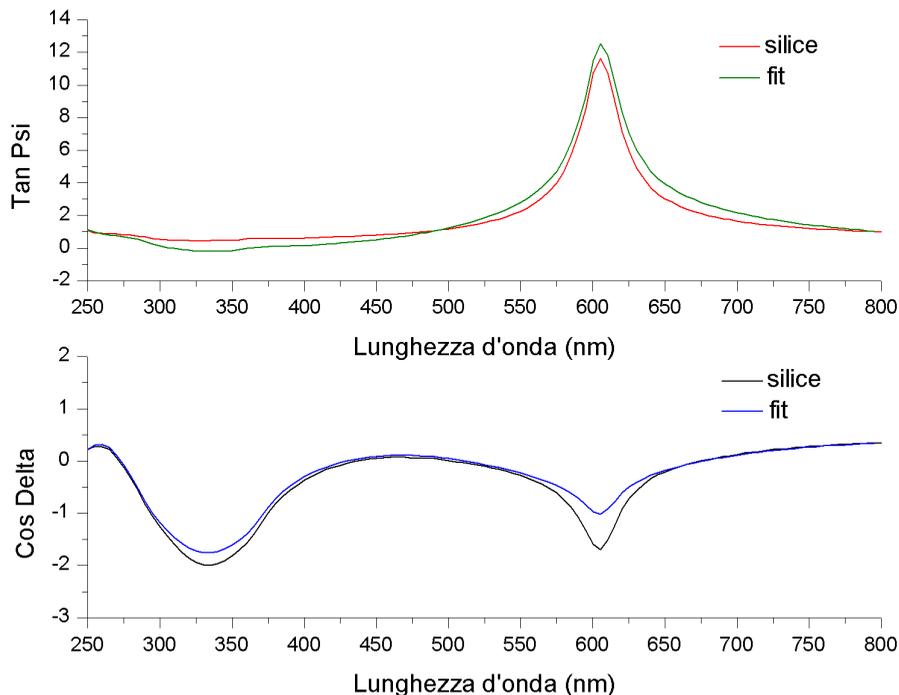


Figura 50. Segnale registrato dell'ellissometro ottico di un campione di silice depositata mediante il sistema al plasma atmosferico

Dai risultati ottenuti dalle misurazioni con l'ellissometro ottico, si può evincere che per ottenere uno strato di silice dallo spessore di circa 150 nm è necessario ripetere per tre volte il passaggio del fascio generato dal plasma atmosferico.

Infine l'efficacia del trattamento è stata verificata con ripetuti test di rimozione.

4.1.1. Osservazioni al microscopio elettronico

I wafer di silicio, su cui erano state precedentemente depositate le nanoparticelle, sono stati osservati al microscopio elettronico a scansione per studiare la disposizione delle particelle di silice sui nanofosfori. Viene riportato un solo esempio, in quanto da questo tipo di osservazione risulta impossibile distinguere le nanoparticelle; le immagini SEM ottenute quindi dai campioni di ittria drogata con diverse terre rare risultano tutte analoghe tra loro.

Nella figura 51a viene riportata l'immagine SEM ottenuta prima della deposizione dello strato di silice; nella figura 51b, invece, si può osservare il campione dopo il trattamento al plasma: le nanoparticelle di silice risultano distribuite in tutta la superficie del campione. In questa immagine SEM appaiono poco evidenti le differenze tra i nanofosfori predepositati e la silice depositata dal trattamento al plasma.

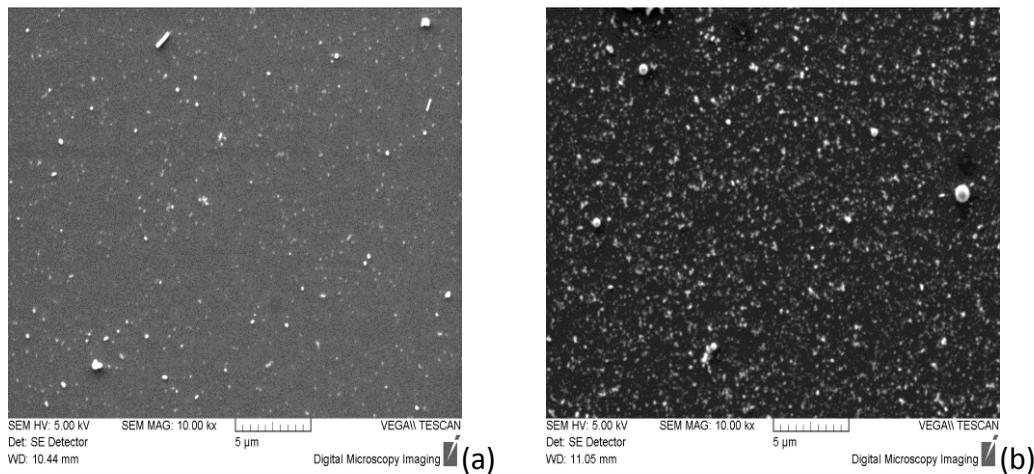


Figura 51. Immagini SEM: (a) deposizione di nanoparticelle di ittria codrogata; (b) deposizione di nanoparticelle di ittria codrogata con rivestimento di silice

4.1.2. Fotoluminescenza in emissione (PL) e in eccitazione (PLE)

Per comprendere se la dispersione in diverse fasi liquide e se i trattamenti subiti influiscono nelle caratteristiche dei fosfori delle terre rare presenti nei campioni considerati, sono state eseguite misure di luminescenza in emissione ed eccitazione. Dagli spettri in emissione ottenuti è stato integrato il segnale dei picchi caratteristici (a 543nm corrispondente alla transizione $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ del Tb^{3+} e a 611 nm corrispondente alla transizione $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ dell' Eu^{3+}) e si sono ricavati i valori di luminescenza emessa. Gli spettri dei campioni depositati da diverse dispersioni (Fig. 52) presentano picchi leggermente modificati.

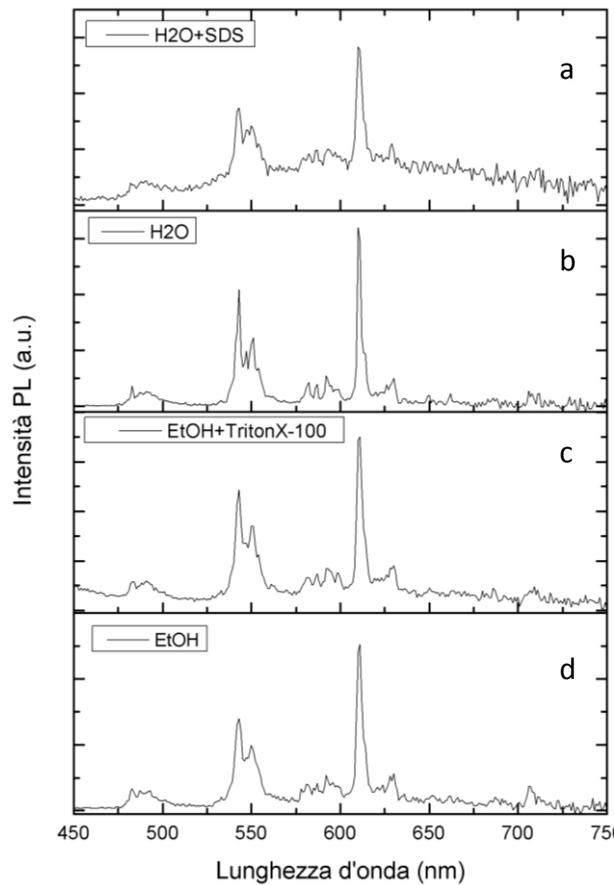


Figura 52. Spettri di luminescenza in emissione di campioni ottenuti dalla deposizione di nanoparticelle di ittria drogate con europio e terbio disperse in acqua in presenza di SDS (a), in acqua (b), in etanolo in presenza di Triton X-100 (c), in etanolo (d).

Nella tabella sottostante vengono riportate le variazioni del segnale di luminescenza dopo i diversi trattamenti precedentemente descritti, rispetto al valore iniziale, per le quattro tipologie di film depositato. Fin da subito la preparativa dei campioni ha evidenziato che le deposizioni ottenute per *dip-coating* comportavano quantità diverse di materiale sulla superficie del supporto.

trattamento	$Y_{1,96}O_3:Eu_{0,02}Tb_{0,02}$ in H_2O	$Y_{1,96}O_3:Eu_{0,02}Tb_{0,02}$ in H_2O+SDS	$Y_{1,96}O_3:Eu_{0,02}Tb_{0,02}$ in EtOH	$Y_{1,96}O_3:Eu_{0,02}Tb_{0,02}$ in EtOH+Triton X-100
riscaldato	-26%	+10%	+12%	+92%
plasmato	-4%	+130%	+10%	+2%
riscaldato e plasmato	-11%	+85%	+110%	+269%

Tabella 5. Percentuali di variazione della luminescenza PL integrata di campioni depositati da diverse dispersioni in seguito a tre tipi di trattamenti: solo riscaldamento, solo trattamento al plasma, ed entrambi

Dalla tabella 5 emerge l'assenza di un andamento comune ed è possibile osservare come i vari trattamenti possono avere effetti diversi. Per le particelle depositate a partire da una dispersione in acqua tutti i trattamenti portano ad una diminuzione del segnale; negli altri casi invece essi risultano positivi nel dar luogo ad un aumento del segnale, indice del fatto che questo tipo di

trattamento non danneggia a priori lo strato depositato. Purtroppo la disomogeneità dei depositi non ha permesso nessuna analisi quantitativa ma solamente un'osservazione qualitativa.

4.1.3. Trattamenti di rimozione

Sono state eseguite prove di rimozione sistematiche trascinando con una forza costante un feltro di area nota sui wafer di silicio rivestiti. Sono stati eseguiti più passaggi, osservando che dal terzo passaggio in poi il segnale si manteneva costante: il materiale non più rimosso corrisponde a quello fissato dal trattamento.

Nella tabella sottostante (Tabella 6) sono riportati i valori dell'area dei picchi considerati (centrati a 543 nm e a 611 nm) ottenuti eccitando a 305 nm i vari film dopo i diversi trattamenti per rimuovere lo strato non fissato.

	$Y_{1,96O_3:Eu_{0,02}Tb_{0,02}}$ in H ₂ O	$Y_{1,96O_3:Eu_{0,02}Tb_{0,02}}$ in H ₂ O+SDS	$Y_{1,96O_3:Eu_{0,02}Tb_{0,02}}$ in EtOH	$Y_{1,96O_3:Eu_{0,02}Tb_{0,02}}$ in EtOH+Triton X-100
	Dopo rimozione	Dopo rimozione	Dopo rimozione	Dopo rimozione
nessun trattamento	12	6	11	16
riscaldato	11	11	6	12
plasmato	30	33	107	43
riscaldato e plasmato	185	37	99	84

Tabella 6. Intensità di luminescenza PL integrata (a.u.) in seguito a trattamenti di rimozione su campioni depositati da diverse dispersioni in seguito a tre tipi di trattamenti: solo riscaldamento, solo trattamento al plasma, ed entrambi

I valori di luminescenza riportati nella tabella 6, affetti già da un'iniziale disomogeneità, ottenuti dopo i diversi passaggi che rimuovono la parte non fissata, non seguono un andamento evidente. Possiamo tuttavia concludere che indipendentemente dalla strada seguita una piccola parte del deposito rimane sulla superficie anche dopo diversi trattamenti di rimozione e che tale quantità è maggiore per i campioni plasmati rispetto a quelli non plasmati.

Importante caratteristica di tutti questi trattamenti è quella di non modificare e/o danneggiare la struttura del materiale; questo può essere osservato confrontando gli spettri di fotoluminescenza in emissione realizzati nel corso delle varie prove eccitando a 305 nm. Dalla figura 53 emerge come la forma dello spettro rimanga costante; negli ultimi due spettri si può notare come il rapporto

segnale/rumore diminuisce molto a causa di un significativo calo del primo e un aumento del secondo.

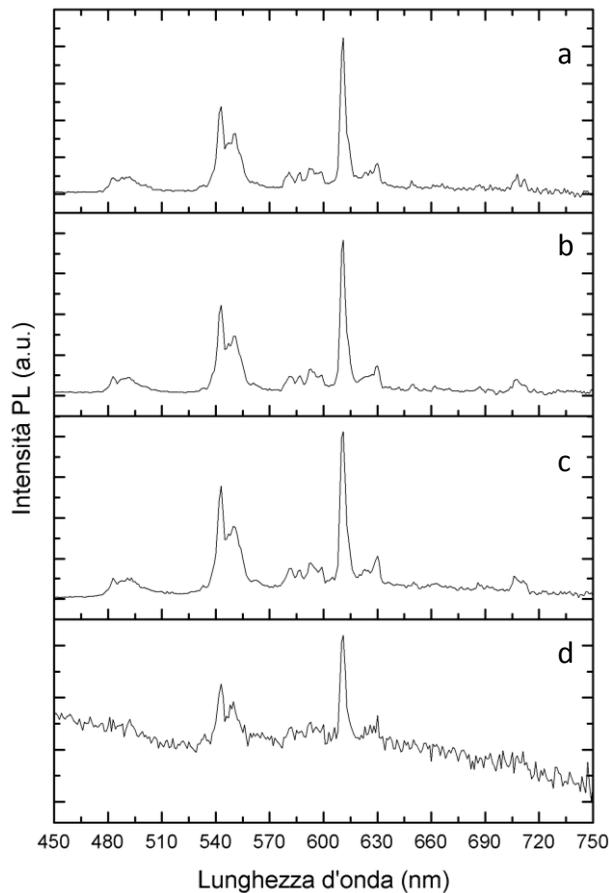


Figura 53. Spettri di fotoluminescenza in emissione di ittria codrogata con europio e terbio depositata da una dispersione in etanolo in seguito a diversi trattamenti: (dall'alto verso il basso) (a) campione tal quale, (b) campione riscaldato, (c) campione riscaldato e plasmato, (d) campione dopo i trattamenti di rimozione

I nanofosfori presentano, come è stato possibile osservare dalle immagini SEM, dimensioni dell'ordine di 100 nm; lo strato di silice depositato dal plasma atmosferico ha dimensioni dell'ordine di 150 nm, come verificato sia con l'ellissometro ottico che con il profilometro a stilo. La silice dovrebbe quindi riuscire a fissare completamente lo strato di nanofosfori depositato in precedenza attraverso la tecnica del *dip-coating*; con ripetuti trattamenti di rimozione è stato verificato che in realtà questo non avviene. Si ritiene, quindi, che i nanofosfori non si dispongano in modo isolato e uniforme sulla superficie del wafer di silicio, ma che formino aggregati di dimensioni superiori che lo strato di silice non riesce a fissare al substrato.

Certamente uno studio più sistematico potrà essere ottenuto solamente dopo aver ottimizzato il processo di deposizione.

4.2. Deposizione contemporanea di film con proprietà luminescenti e della silice

In alternativa alla procedura sopra esposta si è deciso di seguire una diversa strategia che permettesse di controllare maggiormente la deposizione delle nanoparticelle sui wafer di silicio. In particolare è stata sfruttata la possibilità del plasma-jet a pressione atmosferica di depositare contemporaneamente due aerosol differenti.

Le nanoparticelle di ittria codrogata con europio e terbio, entrambi all'1% in peso, sono state quindi disperse in etanolo. La dispersione all'1%, inserita all'interno dell'impianto *Plasmatreater AS400*, e mantenuta ad una pressione di 4 bar, viene spinta da un flusso di aria compressa all'evaporatore che è impostato ad una temperatura costante per garantire il completo passaggio di fase. All'ingresso dell'evaporatore il gas vettore e la dispersione si miscelano nelle proporzioni impostate. L'aerosol formato incontra l'aerosol del precursore spinto da un flusso di azoto nell'ugello. Il wafer di silicio, precedentemente pulito, è stato quindi rivestito contemporaneamente dai nanofosfori e dalle nanoparticelle di silice.

Il problema riscontrato nella fase di studio precedente era dovuto alla difficoltà di avere una dispersione di nanoparticelle che fosse omogenea e stabile in un certo intervallo di tempo. Il sistema del plasma atmosferico permette di superare questa difficoltà in quanto la dispersione è mantenuta costantemente in movimento dal flusso di gas che la trasporta all'evaporatore, e non si ha quindi la precipitazione delle nanoparticelle disperse.

La quantità di dispersione di nanoparticelle di ittria codrogata con europio e terbio depositata dal sistema del plasma atmosferico è di 6 g/h. Gli altri parametri mantenuti costanti nel corso delle diverse prove sono:

Parametri di flusso (precursore)				Parametri del plasma			Parametri geometrici	
Gas vettore (L/h)		Gas ionizzante (L/h)		V (%)	f (kHz)	dc (%)	p (mm)	h (mm)
N ₂	300	N ₂	2000	70	21	40	3	10

Tabella 7. Parametri impostati per le deposizioni

Per individuare le condizioni ottimali di codeposizione, si sono eseguiti diversi trattamenti modificando i seguenti parametri:

Campione	Parametri di flusso	Parametri geometrici	Numero di trattamenti
	<i>Precursore (g/h)</i>	<i>v (m/min)</i>	
YET10/10/3	10	10	3
YET10/10/6	10	10	6
YET10/5/3	10	5	3
YET5/5/3	5	5	3
YET5/5/6	5	5	6
YET5/5/9	5	5	9

Tabella 8. Parametri impostati per le deposizioni

Inoltre dopo la codeposizione il campione YET10/5/3 è stato trattato nuovamente con il plasma atmosferico; è stata eseguita l'esclusiva deposizione di silice impostando i seguenti parametri:

Parametri di flusso			Parametri del plasma			Parametri geometrici			Numero di trattamenti		
<i>Precursore (g/h)</i>	<i>Gas vettore (L/h)</i>		<i>Gas ionizzante (L/h)</i>		<i>v (%)</i>	<i>f (kHz)</i>	<i>dc (%)</i>	<i>v (m/min)</i>		<i>p (mm)</i>	<i>h (mm)</i>
5	N ₂	300	N ₂	2000	70	21	40	5	3	10	1

Tabella 9. Parametri impostati per le deposizioni

4.2.1. Fotoluminescenza in emissione (PL) e in eccitazione (PLE)

In seguito alla deposizione contemporanea dei nanofosfori e della silice, è stata misurata la luminescenza delle terre rare inserite come droganti nella matrice di ittria. I campioni sono stati eccitati ad una lunghezza d'onda di 305 nm e, nello spettro risultante riportato in figura 54, si possono individuare i picchi caratteristici e del terbio e dell'eurobio. In particolare maggiormente intensi sono i picchi a 543 nm, corrispondente alla transizione $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ del Tb^{3+} , e a 611 nm, corrispondente alla transizione $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ dell' Eu^{3+} .

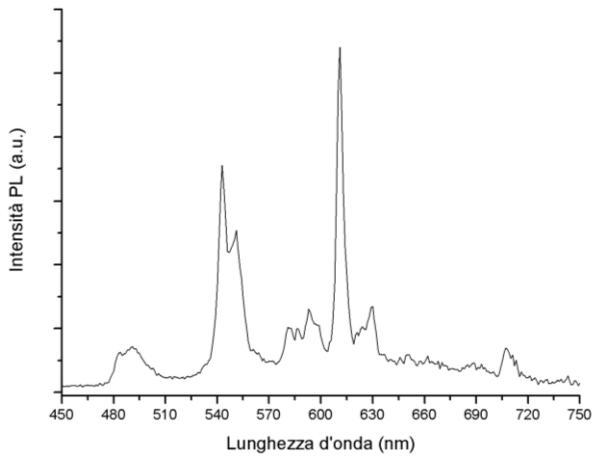


Figura 54. Spettro in emissione di un campione di ittria codrogata con europio e terbio ottenuto eccitando a 305 nm

Negli spettri PLE, ottenuti fissando la lunghezza d'onda d'emissione a 543 nm e a 611 nm, ritroviamo le bande caratteristiche del terbio nell'intervallo fra 270 nm e 310 nm, e il basso segnale della transizione ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ dell' Eu^{3+} a 393 nm.

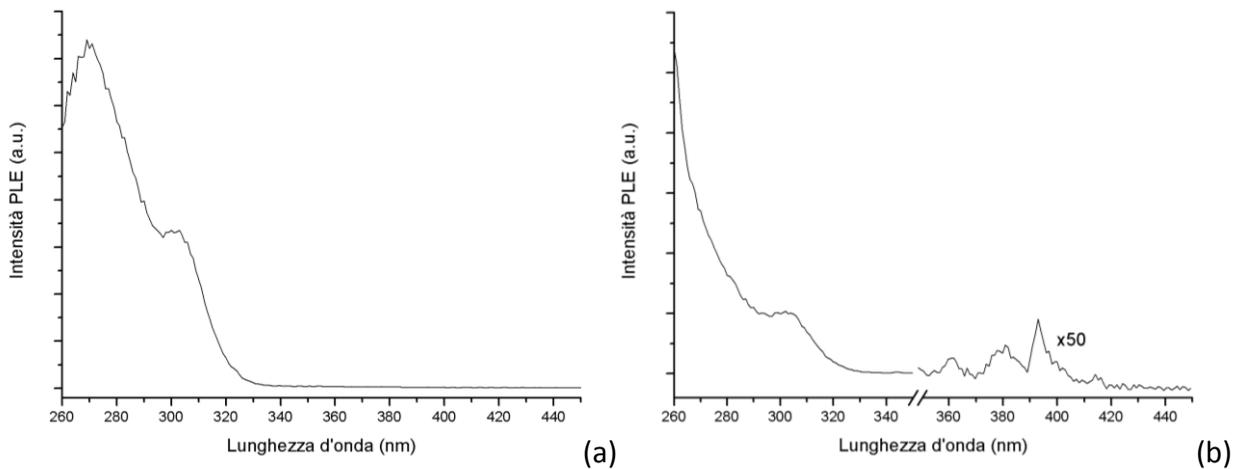


Figura 55. Spettri in eccitazione di un campione di ittria codrogata con europio e terbio ottenuto fissando la lunghezza d'onda d'emissione (a) a 543 nm e (b) a 611 nm

Le misure di fotoluminescenza sono state sfruttate anche per comprendere quanto materiale luminescente venisse depositato sul wafer di silicio in funzione del numero di trattamenti impostati. Per ottenere uno strato di silice in grado di fissare i nanofosfori, è stato necessario ripetere più volte il trattamento al plasma. Come detto, la deposizione dell'aerosol di nanofosfori in etanolo avveniva contemporaneamente alla deposizione della silice. In questo modo sono stati depositati più strati sovrapposti di nanofosfori e silice; di conseguenza il segnale di luminescenza, che dipende anche dalla quantità di fluorofori presenti, avrebbe dovuto aumentare in funzione del numero di trattamenti eseguiti.

Per verificare quale fosse la relazione fra il numero di trattamenti e l'intensità della luminescenza, sono state eseguite deposizioni in cui si mantenevano costanti tutti i parametri del plasma, ad

esclusione del numero di trattamenti. Nella figura 56 vengono riportati i valori di luminescenza integrata ottenuti. Si può notare come al triplicare del numero di passaggi corrisponda un aumento significativo dell'intensità.

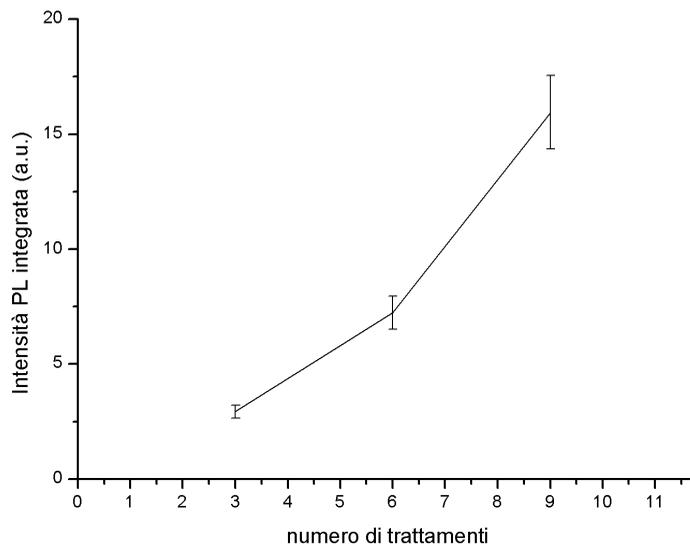


Figura 56. Intensità PL integrata in funzione del numero di trattamenti

Lo spessore di questi campioni è stato misurato attraverso l'ellissometro ottico (Fig. 50), ottenendo lo spessore del deposito in funzione del numero di trattamenti eseguiti.

	YET5/5/3	YET5/5/6	YET5/5/9
spessore	114,2±0,2 nm	194,5±0,7 nm	216,7±1,4 nm

Tabella 10. Spessori misurati dall'ellissometro ottico in campioni con numeri diversi di trattamenti

L'aumentare del numero di trattamenti, in cui vengono depositati contemporaneamente i nanofosfori e la silice, porta ad una crescita dello spessore del deposito con un aumento non costante. E' ragionevole pensare che, in trattamenti ripetuti, possano esserci fenomeni di densificazione del film oppure rimozione parziale di materiale non sufficientemente fissato.

Va detto che, osservando i valori di luminescenza emessa ottenuti da campioni diversi depositati dal plasma atmosferico nelle stesse condizioni e mantenendo fissi tutti i parametri del sistema, è possibile ottenere depositi simili tra loro. Questo ha permesso di superare la difficoltà riscontrata con la tecnica del dip-coating ad avere una deposizione di partenza omogenea e riproducibile.

4.2.2. Trattamenti di rimozione

Sui materiali precedentemente descritti ottenuti dalla codeposizione di silice e ittria drogata con terre rare sono stati eseguiti test di rimozione per capire la stabilità all'usura ed il grado di fissaggio ottenibile con questa tecnica. Un esempio di spettri ottenuti dopo la rimozione sono riportati nelle figure 57 e 58.

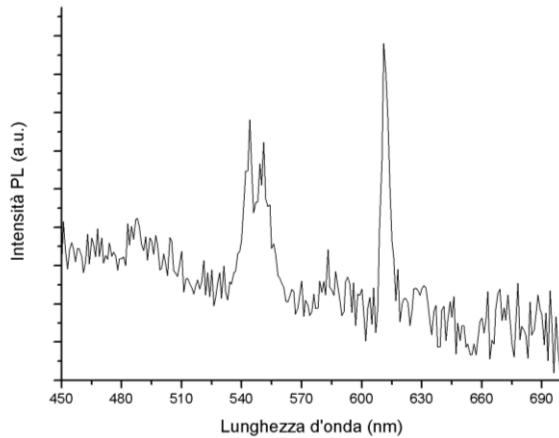


Figura 57. Spettro in emissione a 305 nm di un campione di ittria codrogata con europio e terbio fissato con plasma atmosferico dopo il trattamento di rimozione

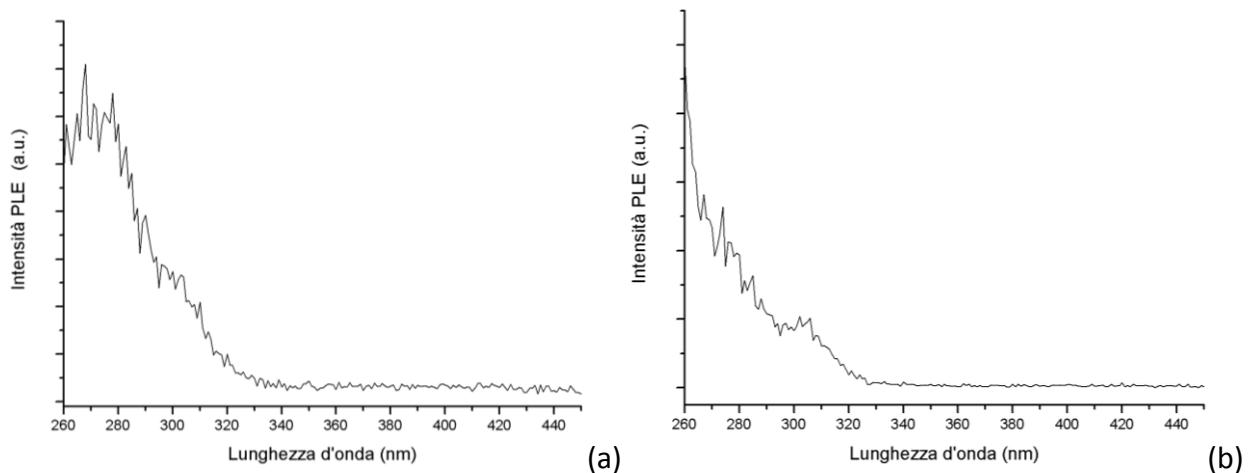


Figura 58. Spettri in eccitazione di un campione di ittria codrogata con europio e terbio fissato con plasma atmosferico dopo il trattamento di rimozione: (a) spettro ottenuto fissando la lunghezza d'onda a 543 nm; (b) spettro ottenuto fissando la lunghezza d'onda a 611 nm

Negli spettri di luminescenza si osserva, anche se debole, il segnale tipico degli ioni Eu^{3+} e Tb^{3+} a testimonianza del fatto che anche in questo caso la tecnica impiegata è riuscita a fissare sulla superficie parte del materiale luminescente. Tuttavia il confronto dell'intensità di luminescenza emessa dai campioni prima e dopo il trattamento di rimozione, riportato in figura 59, evidenzia una significativa riduzione del segnale.

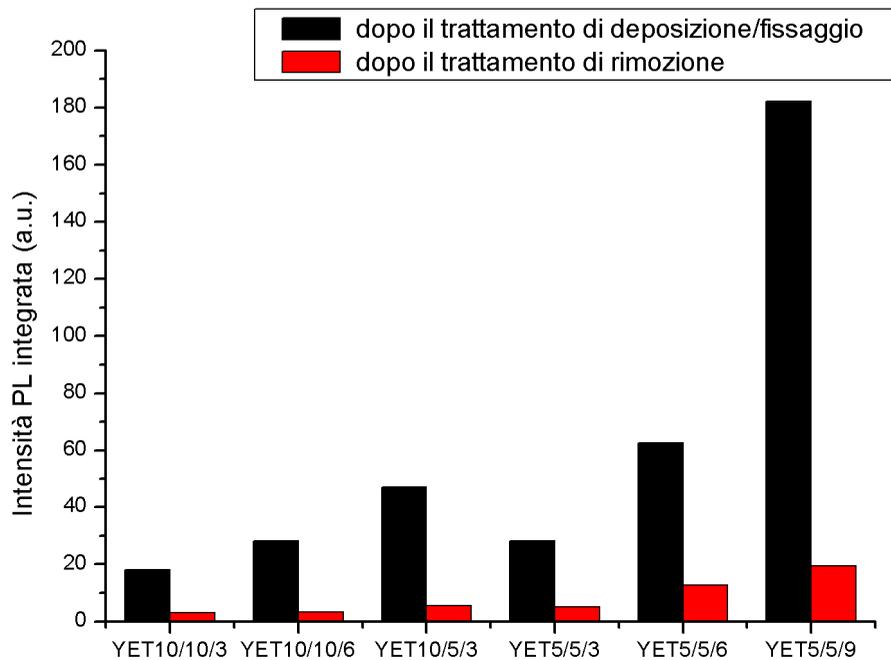


Figura 59. Confronto dell'intensità del segnale di luminescenza emessa in relazione ai trattamenti subiti

Analizzando i risultati ottenuti appare evidente che i parametri del plasma che permettono di ottenere film di nanofosfori più efficienti sono quelli impostati per il campione YET5/5/9. In questo caso si ottengono ottime intensità di luminescenza, ma il segnale ottenuto dopo il trattamento di rimozione viene ridotto del 89,3%. E' possibile osservare che nel campione YET5/5/6, nonostante si registri un'intensità di luminescenza più bassa rispetto al campione precedentemente descritto, la perdita del segnale è stata ridotta al 79,7%. Il fissaggio sembra, quindi, essere stato più efficace in questo secondo caso.

E' stato possibile osservare come, nonostante si raggiungano spessori dell'ordine dei 200 nm, i film depositati e fissati mantengono le proprietà di trasparenza. Viene riportata in figura 60 una fotografia di due campioni di ittria codrogata con europio e terbio depositati per mezzo dell'APPJ assieme alla silice.



Figura 60. Fotografia di YET5/5/9 e YET10/10/3

Si può notare, solamente da un punto di vista qualitativo, come vi siano lievi differenze fra i due campioni riportati, dovuti alla silice depositata; in entrambi i casi, però, gli strati mantengono la loro trasparenza e non si presentano con un aspetto lattiginoso, tipico dei rivestimenti con particelle di dimensioni superiori alle centinaia di nanometri.

Per cercare di fissare maggiormente i nanofosfori sulla superficie si è deciso di depositare su un campione YET10/5/3, dopo il trattamento di codeposizione, un ulteriore strato di silice. I risultati ottenuti su questo campione sono riportati in figura 60. Possiamo osservare che anche in questo caso il rivestimento protettivo di silice non è in grado di migliorare il fissaggio dei nanofosfori e risulta addirittura deleterio perché riduce il segnale stesso di luminescenza del deposito. Questo comportamento può essere spiegato ipotizzando che durante il processo finale l'alta energia del plasma causi una rimozione del materiale depositato in precedenza.

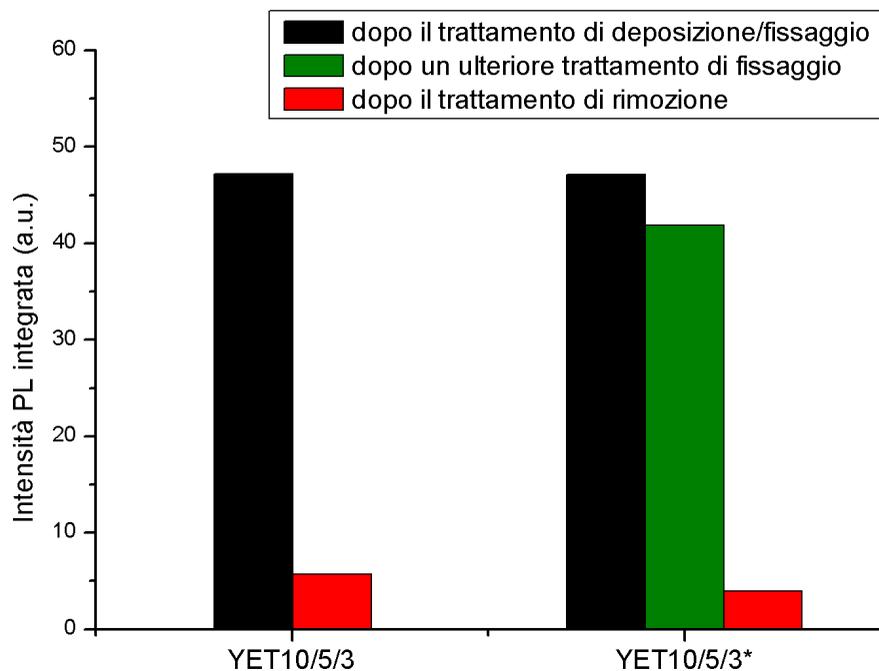


Figura 61. Confronto fra le intensità di luminescenza di un campione di ittria drogata con europio e terbio depositato contemporaneamente alla silice mediante la tecnologia al plasma (YET10/5/3) e lo stesso campione dopo un ulteriore trattamento di fissaggio (YET10/5/3*)

Per verificare tale ipotesi sono state eseguite misure ellissometriche prima e dopo la deposizione del coating di silice. Gli spessori ottenuti adottando il modello precedentemente descritto (Fig. 50) sono stati rispettivamente di $242,2 \pm 5,4$ nm e $223,7 \pm 3,3$ nm, confermando che in questo caso non è utile un trattamento post-deposizione in plasma atmosferico.

Per il prossimo futuro l'obiettivo dovrà essere di raggiungere una maggiore efficacia nel fissaggio del materiale al substrato. Certamente la tecnica della deposizione in contemporanea delle nanoparticelle di ittria drogata e della silice attraverso il plasma atmosferico permette di ottenere campioni riproducibili e più omogenei rispetto a quelli depositati sulla superficie attraverso la tecnica del *dip-coating*. Positiva è inoltre l'evidenza che nonostante siano più spessi, i rivestimenti realizzati rimangono comunque trasparenti.

5. Conclusioni

Questo lavoro di tesi ha avuto come obiettivo lo sviluppo di un metodo ottico per la tracciabilità dei beni culturali, ottenuto fissando un film con proprietà luminescenti basate sull'impiego di terre rare mediante la tecnica del plasma atmosferico. Le terre rare coinvolte nello studio sono state europio e terbio, in quanto presentano intense emissioni nel visibile e la loro combinazione permette di sfruttare fenomeni di *energy transfer* in grado di aumentarne l'intensità di luminescenza. Per la realizzazione di un film trasparente è stata preparata una dispersione di nanofosfori le cui dimensioni devono essere dell'ordine di poche decine di nanometri e naturalmente non devono aggregarsi per evitare significativi contributi di scattering.

Nella prima parte di questo lavoro è stata studiata la metodologia di dispersione delle terre rare in matrici diverse. Dalle procedure presenti in letteratura sono state scelte la sintesi Pechini, che ha permesso di drogare una matrice di ossido di ittrio con le terre rare, e l'impregnazione, con sali di ittrio e dei lantanidi, di silice mesoporosa, sintetizzata seguendo una procedura Stöber opportunamente modificata.

Le indagini eseguite hanno messo in evidenza i vantaggi e gli svantaggi delle due diverse tecniche. L'ittria drogata con europio e terbio, sintetizzata con il metodo Pechini, presenta ottimi segnali di luminescenza emessa, ma le nanoparticelle hanno una significativa tendenza ad aggregarsi tra loro. L'impregnazione di silice mesoporosa con nitrati di ittrio, europio e terbio consente di ridurre l'aggregazione dei nanofosfori, ma ha evidenziato a sua volta alcuni problemi. Infatti l'ittria drogata con le terre rare avrebbe dovuto inserirsi nella struttura ordinata della silice, ma dalle analisi eseguite si è osservato che, invece, con questa procedura i sali di ittrio non presentano una conformazione cristallina, ma formano assieme alla silice una struttura amorfa, anch'essa luminescente. Per il futuro appare certamente sensato approfondire questo aspetto da un lato per cercare di far crescere i nanocristalli di ittria dentro i pori della silice dall'altro per cercare di capire quali prodotti si formino realmente come conseguenza di questa procedura di sintesi.

Alla luce dei risultati ottenuti, è stato deciso di proseguire lo sviluppo di un film con proprietà luminescenti utilizzando solamente i nanofosfori prodotti seguendo la sintesi Pechini.

Per poter continuare lo studio è stato necessario individuare una metodologia che permettesse di creare una deposizione di nanofosfori controllabile, omogenea e ripetibile nel tempo. La strada iniziale seguita è stata la deposizione su un wafer di silicio dei nanofosfori dispersi in fasi liquide differenti per *dip-coating*. I campioni analizzati hanno però evidenziato un'elevata disomogeneità anche su campioni successivi ottenuti tenendo costanti i parametri di deposizione. Inoltre il rivestimento di silice realizzato tramite plasma atmosferico dalla ionizzazione di HMDSO si è rivelato in grado di fissare al substrato solo una parte dei nanofosfori depositati. La disomogeneità dei film di partenza non ha permesso di fare un ragionamento dettagliato e quantificare i risultati ottenuti dal trattamento di fissaggio, ma è stato comunque possibile dimostrare che lo strato di silice riesce a fissare una parte delle nanoparticelle depositate e che quindi

sarebbe possibile ottenere un segnale di luminescenza da sfruttare come codice ottico.

Va detto che dall'analisi degli spettri di luminescenza in emissione e in eccitazione è emerso un dato molto significativo: i trattamenti realizzati con il plasma atmosferico non hanno causato danneggiamenti alla struttura dei nanofosfori né perdite del loro segnale ottico. E' possibile quindi affermare che, da questo punto di vista, il sistema di fissaggio tramite plasma atmosferico risulta essere un valida tecnologia per il fissaggio di nanofosfori.

Per superare i problemi di omogeneità e riproducibilità del deposito si è cercato di migliorare la deposizione delle nanoparticelle di ittria drogata con le terre rare eseguendo il rivestimento in un unico step di processo. Il sistema al plasma atmosferico permette infatti la deposizione contemporanea sia della matrice di silice che dei nanofosfori dispersi in un aerosol di etanolo. In questo modo è stato possibile creare una deposizione di nanoparticelle molto più ripetibile e omogenea. Variando i parametri geometrici e del flusso nell'impianto al plasma atmosferico, si sono ottenute dispersioni con spessori e caratteristiche di luminescenza differenti. Nonostante il film si presentasse migliore rispetto a quelli ottenuti con la precedente procedura, anche in questo caso i trattamenti di rimozione hanno causato un'asportazione di materiale luminescente e, di conseguenza, una significativa diminuzione del segnale emesso.

Dall'analisi dei risultati ottenuti è emerso che i nanofosfori a base di terre rare sintetizzati tramite il metodo Pechini e codepositati per mezzo di plasma atmosferico possono essere sfruttati per scopi di tracciabilità e di anticontraffazione per le loro particolari proprietà ottiche. Per sviluppare questa metodologia si potranno sintetizzare sistemi più complessi con miscele di lantanidi, così da poter creare codici ottici più articolati che consentano livelli di sicurezza maggiore. Alla luce di quanto esposto in questo lavoro di tesi, si evidenzia però la necessità di miglioramento della capacità di fissaggio dei nanofosfori su un qualsiasi substrato. Questo aspetto dovrà essere necessariamente migliorato per rendere questa tecnologia appetibile per questa ed altre applicazioni.

Bibliografia

- Allieri, B., L. E. Depero, et al. (2000). "Growth and microstructural analysis of nanosized Y₂O₃ doped with rare-earths." Materials Chemistry and Physics **66**(2–3): 164-171.
- Azzam, R. M. A. and N. M. Bashara (1987). Ellipsometry and polarized light. Amsterdam; New York, North-Holland : Sole distributors for the USA and Canada, Elsevier Science Pub. Co.
- Back, M., A. Massari, et al. (2012). "Optical investigation of Tb³⁺-doped Y₂O₃ nanocrystals prepared by Pechini-type sol–gel process." Journal of Nanoparticle Research **14**(4): 1-10.
- Baraldi, I. (2007). La luminescenza. Elementi di fotofisica molecolare, Bononia University Press.
- Barancova, H. and L. Bardos (2010). "Atmospheric Pressure Plasma Sources and Processing."
- Beck, C., K. H. Ehses, et al. (2001). "Gradients in structure and dynamics of Y₂O₃ nanoparticles as revealed by X-ray and Raman scattering." Scripta Materialia **44**(8–9): 2127-2131.
- Deilmann, M., M. Grabowski, et al. (2008). "Permeation mechanisms of pulsed microwave plasma deposited silicon oxide films for food packaging applications." Journal of Physics D: Applied Physics **41**(13): 135-207.
- Flores-Gonzalez, M. A., G. Ledoux, et al. (2005). "Preparing nanometer scaled Tb-doped Y₂O₃ luminescent powders by the polyol method." Journal of Solid State Chemistry **178**(4): 989-997.
- Gshneidner Jr, K. A. and L. Eyring (2000). Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Volume 28, Elsevier Science B.V.
- Hammond, C. R. (2000). The elements. Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press.
- Holleman, A. F. and E. Wiberg (2001). Inorganic Chemistry, Academic Press: San Diego.
- Holsa, J., T. Leskela, et al. (1985). "Luminescence properties of europium(3+)-doped rare-earth oxyhydroxides." Inorganic Chemistry **24**(10): 1539-1542.
- INDICAM. "Istituto di centromarca per la lotta alla contraffazione." from <http://www.indicam.it>.
- Jacobsohn, L. G., B. L. Bennett, et al. (2007). "Luminescent properties of nanophosphors." Radiation Measurements **42**(4–5): 675-678.
- Kakiuchi, H., K. Higashida, et al. (2012). "High-rate HMDSO-based coatings in open air using atmospheric-pressure plasma jet." Journal of Non-Crystalline Solids **358**(17): 2462-2465.

- Kambara, K., N. Shimura, et al. (2007). "Larger Scale Syntheses of Surfactant-Templated Nanoporous Silica Spherical Particles by the Stöber Method." Journal of the Ceramic Society of Japan **115**: 315-318.
- Kim Anh, T., T. Ngoc, et al. (1988). "Energy transfer between Tb³⁺ and Eu³⁺ in Y₂O₃ crystals." Journal of Luminescence **39**(4): 215-221.
- Laberty-Robert, C., F. Ansart, et al. (2001). "Powder synthesis of nanocrystalline ZrO₂-8%Y₂O₃ via a polymerization route." Materials Research Bulletin **36**(12): 2083-2101.
- Lakowicz, J. R. (2006). Principles of Fluorescence Spectroscopy, Springer.
- Moggi, L., A. Juris, et al. (2006). Manuale del fotochimico. Tecniche e metodologie, Bononia University Press.
- Morent, R., N. De Geyter, et al. (2009). "Organic-inorganic behaviour of HMDSO films plasma-polymerized at atmospheric pressure." Surface and Coatings Technology **203**(10-11): 1366-1372.
- Ojima, J. (2003). "Determining of crystalline silica in respirable dust samples by infrared spectrophotometry in the presence of interferences." Journal of Occupational Health.
- PANNAproject. from <http://www.panna-project.eu/>.
- Pechini, M. P. (1967). Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. US Patent.
- Qiao, Z.-A., L. Zhang, et al. (2009). "Synthesis of Mesoporous Silica Nanoparticles via Controlled Hydrolysis and Condensation of Silicon Alkoxide." Chemistry of Materials **21**(16): 3823-3829.
- Schutze, A., J. Y. Jeong, et al. (1998). "The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources." Plasma Science, IEEE Transactions on **26**(6): 1685-1694.
- Sivestrini, S., P. Riello, et al. (2010). "Structural and luminescence properties of europium(III)-doped zirconium carbonates and silica-supported Eu³⁺-doped zirconium carbonate nanoparticles." Journal of Nanoparticle Research **12**(3): 993-1002.
- Sotiriou, G. A., M. Schneider, et al. (2010). "Color-Tunable Nanophosphors by Codoping Flame-Made Y₂O₃ with Tb and Eu⁺." The Journal of Physical Chemistry C **115**(4): 1084-1089.
- Stober, W., A. Fink, et al. (1968). "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range." Journal of colloid and interface science **26**: 62-69.
- Tan, C., Y. Liu, et al. (2011). "Uniform lanthanide-doped Y₂O₃ hollow microspheres: Controlled synthesis and luminescence properties." Materials Science and Engineering: B **176**(16): 1251-1256.

Tendero, C., C. Tixier, et al. (2006). "Atmospheric pressure plasmas: A review." Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy **61**(1): 2-30.

Tompkins, H. G. and E. A. Irene (2005). Handbook of ellipsometry, Springer.

Yen, W. M., S. Shionoya, et al. (2007). Phosphor Handbook, Taylor & Francis Group.

*Ringrazio il Prof. Alvisè Benedetti
che mi ha dato la possibilità di realizzare questo lavoro di tesi.*

*Ringrazio il Dott. Francesco Enrichi che, in questi mesi,
con pazienza e disponibilità mi ha guidato nello svolgimento di questo studio
e nella stesura di questa tesi.*

*Ringrazio tutti i ricercatori di CIVEN e Nanofab,
in particolare
Marina per il supporto nell'applicazione del plasma atmosferico
ed
Enrico per la compagnia e la disponibilità in laboratorio.*

Ringrazio gli amici dell'università con cui ho condiviso le gioie e le difficoltà di questi anni di studio.

*Infine ringrazio la mia famiglia e gli amici
che mi hanno sempre sostenuto e ancor' oggi continuano a farlo.*