Borsa di studio attivata ai sensi di quanto disposto dal D.M. n. 1061 del 10/08/2021

Titolo del progetto: Sensore di radiazione UV basato su nanostrutture di carbonio per rivelazione di ozono

La borsa sarà attivata sul seguente corso di dottorato accreditato per il XXXVII ciclo:
FISICA

Responsabile scientifico: Gianluca Cavoto
Area per la quale si presenta la richiesta: GREEN
Numero di mensilità da svolgere in azienda: 6
Numero di mensilità da svolgere all'estero: 3 presso Université de Mons (Belgio)
Azienda: IONVAC PROCESS srl, Viale ANCHISE, 24 - Loc. Colli di ENEA. Pratica di Mare 00071 Pomezia
Il Dipartimento è disponibile a cofinanziare per un importo pari a euro: 10000
Dipartimento finanziatore: DIPARTIMENTO DI FISICA con delibera del 20/9/2021

Progetto di ricerca:
Nel corso degli ultimi anni l'Agenzia Europea per l'ambiente (EEA) ha identificato l'inquinamento dell'aria come una delle più importanti minacce ambientali alla salute dei cittadini europei, in particolare quelli che abitano in aree urbane. Il rapporto più recente [ea] mostra che il livello di inquinanti è ancora troppo alto, specialmente per i tre inquinanti che sono considerati più pericolosi: il particolato con diametro inferiore ai 2.5 µm (PM2.5), il biossido di azoto (NO2) e l'ozono a livello del mare (O3).

Secondo l'EEA, "l'esposizione all'ozono a livello del mare ha causato circa 20000 morti premature nel 2018 in Europa". L'ozono è pericoloso per l'apparato respiratorio e l'apparato cardiovascolare e per il sistema nervoso centrale anche in minime quantità: le linee guida per la qualità dell'aria in Europa raccomandano che non si superi una concentrazione di 120 µg/m3. Pertanto, la concentrazione di ozono a livello del mare deve essere continuamente ed accuratamente monitorata, specialmente nella aree urbane.

La metodologia standard per valutare la concentrazione di ozono nell'aria richiede la misura dell'intensità della linea spettrale del mercurio (Hg) di 254 nm: l'ozono infatti è estremamente efficiente nell'assorbire la luce ultravioletta (UV), e pertanto anche una piccola quantità di ozono si manifesta in una chiara decrescita dell'intensità della linea a 254 nm.

Con questa metodologia l'aria ambientale è fatta fluire in un analizzatore e divisa in due percorsi: in un percorso l'aria rimane inalterata, e costituisce il campione che sarà usato per misurare la concentrazione di ozono; nell'altro l'aria è fatta passare attraverso un filtro che rimuove l'ozono e in questo percorso l'aria depurata è usata per la misura di fondo. Entrambi i campioni di aria sono poi illuminati con una lampada a mercurio e l'intensità della linea a 254 nm viene misurata in ciascun campione dal rivelatore di luce UV. La concentrazione di ozono nel campione di aria ambientale è poi ottenuta applicando la legge di Beer-Lambert [bl] alla differenza delle due misure, accumulate durante un certo periodo di tempo (tipicamente una media su un minuto).

In questo progetto proponiamo di usare un'idea innovativa di rivelatore di luce UV per monitorare l'assorbimento di luce UV nell'aria in presenza di ozono. Tale rivelatore grazie alla sua maggiore sensibilità sarà più compatto e pertanto facilmente trasportabile [p1].

In generale i rivelatori di luce UV sono composti di due parti: a) un fotocatodo nel quale la luce UV in ingresso è assorbita e che, grazie all'effetto fotoelettrico, emette elettroni (detti fotoelettroni); b) una regione di amplificazione nella quale i fotoelettroni sono convertiti in una corrente elettrica misurabile. I rivelatori di luce UV disponibili sul mercato ad oggi hanno probabilità di rivelare il singolo quanto di luce (QE) del 20-25%. I modelli più costosi ed ad alta efficienza possono raggiungere QE ~ 35%. La principale causa di tale QE così bassa è il riassorbimento dei fotoelettroni nel fotocatodo: i fotoelettroni prodotti da luce UV hanno bassissima energia e pertanto una penetrazione estremamente piccola nella materia.

Proponiamo di realizzare tale rivelatore innovativo nell'ambito del nostro gruppo Ptolemy/NanoUV.
La luce UV in ingresso entra nel rivelatore tramite una finestra trasparente alla luce UV ed è assorbita immediatamente su un fotocatodo realizzato di nanotubi di carbonio allineati verticalmente (CNT). I CNT emettono elettroni grazie all'effetto fotoelettrico. Gli elettroni emessi sono accelerati da un campo elettrico e rivelati su un anodo dove è posizionato un rivelatore convenzionale di elettroni in silicio.

L'elemento innovativo di tale rivelatore risiede nell'uso dei CNT. I CNT possono essere pensati come fogli di grafene arrotolati in forma di cannucce, con un diametro interno di pochi nanometri e lunghezze fino a parecchie centinaia di micrometri. E' stato dimostrato che i CNT allineati verticalmente hanno un densità quasi nulla nella direzione dell'asse dei nanotubi. Questa caratteristica cruciale permette di minimizzare il riassorbimento dei fotoelettroni nel fotocatodo, che è la principale causa di inefficienza degli attuali rivelatori di luce UV. Inoltre, materiali a base carbonio non sono sensibili al rumore termico, evitando così costosi e ingombranti sistemi di raffreddamento per metterli in funzione. Inoltre non sono sensibili alla luce visibile - un' altra sorgente di rumore.

Nel nostro laboratorio a Sapienza sintetizziamo quotidianamente CNT con un processo basato su deposizione chimica in fase vapore (CVD) e li caratterizziamo nei laboratori di Sapienza attrezzati con microscopi elettronici a scansione (SEM) e con tecniche di spettroscopia di fotoelettroni da raggi X (XPS).

Inoltre i nostri nanotubi sono stati attentamente caratterizzati con spettroscopia di fotoelettroni da luce UV (UPS) risolta in angolo, dimostrando innanzitutto che possono funzionare come fotocatodi per luce UV. Inoltre, una dettagliata analisi UPS è stata condotta inviando luce UV prodotta da una lampada ad elio e misurando il flusso di fotoelettroni emessi in funzione dell'angolo formato tra la direzione della luce UV e la direzione normale alla superficie del campione. Quando la luce UV colpisce il campione a un angolo radente il flusso di fotoelettroni prodotto dai CNT allineati verticalmente è circa 10 volte maggiore di quello prodotto da un campione di carbonio amorfo.
Questo costituisce la prova sperimentale della nostra idea di rivelatore (TRL 3).

Il progetto e la costruzione del prototipo di sensore verranno realizzati in collaborazione con il nostro partner industriale (IONVAC PROCESS srl). Lo/la studente/essa di dottorato sarà centrale in questo, dal momento che passerà sei mesi presso IONVAC PROCESS per imparare le tecniche di progettazione della camera a vuoto del prototipo. In seguito parteciperà alle fasi di costruzione del prototipo. Dal momento che il sito produttivo di IONVAC PROCESS è molto vicino a Roma la collaborazione sarà molto facilitata e permetterà un efficace trasferimento tecnologico in futuro.
In una fase iniziale, durante l'ottimizzazione del sensore, la camera a vuoto del rivelatore permetterà di variare l'angolo di incidenza fra la direzione della luce UV e la normale alla superficie del campione di CNT. L'efficienza di rivelazione della luce UV verrà misurata con un LED a luce UV e questo condurrà al TRL 4.

In parallelo lo/la studente/essa di dottorato prenderà parte alla sintesi dei CNT e alle fasi di caratterizzazione, imparando le tecniche di analisi XPS, UPS e SEM nel nostro dipartimento e presso i laboratori con luce di sincrotrone nazionali e internazionali (per esempio ELETTRA a Trieste).

Inoltre trascorrerà sei mesi presso l'Universidad Politécnica Madrid (Spain) e l'Université de Mons (Belgium) che appartengono alla nostra rete internazionale di collaborazione scientifica di Ptolemy/NanoUV. Presso queste istituzioni sono presenti strutture di laboratorio e competenze per la sintesi e la caratterizzazione di nanostrutture di carbonio. Lo/la studente/essa potrà pertanto imparare come migliorare il fotocatodo basato su CNT per l'applicazione del rivelatore di luce UV.

In parallelo verrà costruito un sistema di test (in collaborazione con IONVAC PROCESS) per la misura della concentrazione di ozono in una miscela di gas. Sarà costituito da due camere per gas identiche che possono essere illuminate da un lato con una lampada a mercurio e collegate sull'altro lato a due prototipi di rivelatore. La camera 1 verrà riempita con una miscela di azoto e ozono, mentre la camera 2 solo con azoto. Saranno misurate differenti concentrazioni di ozono, da 1000 µg/m3 to 100 µg/m3.
Questo dimostrerà il TRL 5 per il nostro rivelatore..

Bibliografia
[ea] https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2020-report
[p1] G Cavoto et al "Carbon nanotubes as anisotropic target for dark matter" 2020 J. Phys.: Conf. Ser. 1468 012232
[bl] https://www.edinst.com/blog/the-beer-lambert-law/

Titolo del progetto (inglese): Ultraviolet light sensor based on carbon nanostructure for ozone monitoring

Progetto di ricerca (inglese):
Over the past years, the European Environment Agency (EEA) has consistently identified air pollution as one of the leading environmental threats to the health of European citizens, particularly for those living in urban areas. The most recent report [ea] shows that the level of pollutants is still too high, especially for the three pollutants which are considered most harmful: particulate matter with a diameter below 2.5 µm (PM2.5), nitrogen dioxide (NO2) and ground-level ozone (O3).

According to the EEA "exposure to ground-level O3 is estimated to have caused 20600 premature deaths in 2018 in Europe". Ozone is harmful to the respiratory, cardiovascular and central nervous system even in very small quantities: European air quality guidelines recommend that it should not exceed a concentration of 120 µg/m3. Therefore ground-level ozone concentration needs to be continuously and accurately monitored, especially in urban areas.

The standard method to measure the ozone concentration in air is to measure the intensity of the 254 nm spectral line of mercury (Hg): ozone is extremely efficient in absorbing UV light, therefore even small amounts of it would result in a visible dip in the intensity of the 254 nm line.

In this method ambient air is drawn into the analyzer and split into two paths: one remains untouched, and is the sample which will be used to measure the ozone concentration; the other is passed through an ozone scrubber, which removes all ozone from it, and will be used for the measurement of the background. Both air samples are then illuminated with a Hg lamp and the intensity of the 254 nm line is measured in each sample by a UV light detector. The ozone concentration of the ambient air sample is then inferred by applying the Beer-Lambert law [bl] to the difference of the two measurements, integrated over a period of time (typically one-minute averages)

We propose to use a novel concept of UV light detector to monitor the absorption of UV light in air in presence of ozone that will be more compact and therefore portable thanks to a largely improved sensitivity [p1].

Generally speaking, UV light detectors are composed of two parts: a photocathode, in which the incoming UV light is absorbed and, through the photoelectric effect, emit electrons (named photoelectrons); a multiplication region, in which the photoelectrons are converted into a measurable current. The UV light detectors available on the market today have a typical probability to detect a single quantum of light (QE) of 20-25%, with 'high-efficiency' very expensive models reaching QE ~ 35%. The main culprit for such low QE is photoelectron re-absorption in the photocathode: the photoelectrons produced by UV light have low energy, and therefore an extremely short penetration in matter.

We propose a novel detector concept realized in the context of our Ptolemy/NanoUV group. The incoming UV light enters the detector through a UV-transparent window and is immediately absorbed on a photocathode made of vertically-aligned carbon nanotubes (CNT), where they emit electrons through the photoelectric effect. The photoelectrons are accelerated by an external electric field and detected at the anode, where a conventional electron counter made of silicon is placed.

The innovative element resides in the use of CNT. They can be thought of as graphene sheets wrapped in the form of straws, with internal diameter of a few nanometers and length up to hundreds of micrometres. Vertically-aligned CNT have been shown to have close to vanishing density in the direction of the tube axes. This key feature allows to minimize photoelectron reabsorption in the photocathode, which is the leading cause of inefficiency for today's UV light detectors. Moreover, carbon materials are insensitive to thermal noise - avoiding expensive and bulky cooling systems to operate them - and they are blind to visible light - another source of noise.

CNT can be routinely synthesized in our laboratory at Sapienza through a Chemical Vapor Deposition (CVD) process and characterized at Sapienza laboratories with Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques.

Moreover our nanotubes have been thoroughly characterized with angular Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS) demonstrating that they can work as UV light photocathode. Moreover, a detailed UPS analysis was performed by shooting UV light produced by a Helium lamp on a sample and measuring the emitted photoelectron flux as a function of the angle formed between the UV light direction and the normal to the CNT sample surface. When the UV light hits the sample at a grazing angle the photoelectron flux produced by vertically-aligned nanotubes is up to 10 times larger than that produced by amorphous carbon. This constitutes the experimental proof of concept for our detector concept (TRL 3).

The design and construction of the sensor prototype will be carried out in collaboration with our industrial partner (IONVAC PROCESS srl). The doctoral student will be pivotal in this, since he/she will spend 6 months at IONVAC PROCESS to learn how to design the prototype vacuum chamber and then attend the construction phase. Being IONVAC PROCESS production site close to Roma will be very convenient for this collaboration and for a future effective technology transfer process.

Initially the detector vacuum chamber will be capable of varying the incidence angle between the UV light direction and the normal to the CNT sample surface as part of the detector optimization. The UV light detection efficiency will be measured with a UV LED and this will lead to a TRL 4.

In parallel the doctoral student will also take part in all the CNT synthesis and characterization phases, learning the XPS, UPS and SEM analysis techniques in our department and at national and international synchrotron facility (i.e. ELETTRA in Trieste).
Moreover, he/she will spend six months at Universidad Politécnica Madrid (Spain) and Université de Mons (Belgium) that belong to the international network of scientific collaborations of Ptolemy/NanoUV. Expertise and facilities for

carbon nanostructure synthesis and characterization are available at those institutions and the student will therefore learn how to improve the CNT-based photocathode for the UV light detector application.

Meanwhile, a test bench will be constructed (in collaboration with the IONVAC PROCESS) for the measurement of the ozone concentration of a gas mixture. It will be made of two identical gas chambers which can be illuminated from one side by a Hg lamp, and interfaced on the other side to two prototype detectors Chamber 1 will be filled with a mixture of nitrogen (N2) and ozone (O3), chamber 2 with only N2. We will measure different ozone concentrations, from 1000 µg/m3 to 100 µg/m3.
This will constitute TRL 5 for our detector.

References

[ea] https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2020-report
[p1] G Cavoto et al., “Carbon nanotubes as anisotropic target for dark matter” (2020) J. Phys.: Conf. Ser. 1468 012232
[bl] https://www.edinst.com/blog/the-beer-lambert-law/