

**Università degli Studi di Napoli  
“Federico II”**



**Dottorato in Ingegneria dei Materiali e delle  
Strutture**

**Materiali polimerici per applicazioni fotovoltaiche:  
sviluppo di nuove tecnologie a basso costo**

**XXIII° Ciclo**

Tutor: Ch.mo Prof. D. Acierno  
Tutor ENEA: Dr. M.L. Addonizio

Dottorando:  
Luigi Fusco

L'attività di ricerca del Dottorato è stata supportata dall'ENEA (Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie, l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile) e svolta presso il Centro Ricerche di Portici – Loc. Granatello, Portici (NA)

## *Ringraziamenti*

Il primo ringraziamento è alla dott.ssa Maria Luisa Addonizio, che in qualità di Tutor ENEA, mi ha costantemente seguito nel percorso di ricerca con professionalità e competenza .

Un particolare ringraziamento va al dott. Pierluigi Mazzei , che grazie alla disponibilità del Prof. Alessandro Piccolo, direttore del CERMANN di Portici, ha sacrificato parecchio del suo tempo per introdurremi nel meraviglioso mondo dell'analisi NMR.

Un ringraziamento alla dott.ssa Rossella Giorgi del Centro Enea della Casaccia per la cortese disponibilità ad effettuare misure XPS.

Un ringraziamento all'ing. Giovanna Buonocore e ad Ilaria del CNR-IMCB di Portici per le misure di permeabilità e al Dr. Eugenio Amendola per le misure al nanoindenter . Un grazie ai tecnici Mario e Maria Rosaria per la cortesia e la disponibilità sempre dimostrata e un grazie ai colleghi e amici del CNR-IMCB, vecchi compagni di viaggio, in particolare a Lucia e a Mena, per tutti i consigli, professionali e non, per proseguire con serenità questo lavoro. Ovviamente un grazie anche alla Dott.ssa Anna Borriello per sopportarmi ancora anche se “da lontano”.

Un ringraziamento al Dott. Girolamo “Gigi” Di Francia dell'ENEA di Portici, all'ing. Carla Minarini e a tutti i colleghi dei loro gruppi, Vera, Gabriella, Mara per la disponibilità di attrezzature e di consigli.

Un ringraziamento speciale ad Anna De Girolamo Del Mauro, una bella persona, per l'ottimismo che la contraddistingue e una professionalità che svolge con fantasia e passione.

Un ringraziamento a Pasquale Morvillo che spesso ha sopportato i miei sfoghi e condiviso pensieri non solo professionali.

Un ringraziamento a tutti i colleghi dell'Enea di Portici, alla compagna di stanza Claudia e di “merende” Ettore, Nello, Antonio, Massimo ,Carmine ,Marco ,Valerio per i bei momenti di pausa e di riflessione.

# ***INDICE***

	PAG.
OBIETTIVI DEL LAVORO DI TESI	1
<i>Capitolo I</i>	5
EFFETTO FOTOVOLTAICO	
I. LA CELLA FOTOVOLTAICA: PRINCIPI FISICI	5
I.1. L'effetto fotovoltaico nelle celle solari	
I.2 Meccanismi di generazione dei portatori nei semiconduttori	6
<i>Capitolo II</i>	9
II.1 La tecnologia tradizionale del silicio cristallino e il film sottile	
II.2 Celle a giunzione P-I-N	9
II.3 Struttura di un dispositivo a film sottile in configurazione P-I-N e N-I-P	11
II.4 I materiali utilizzati per lo strato attivo a film sottile	12
<i>Capitolo III</i>	15
III.1 La plastic-electronics e le sue applicazioni	
III.2 Stato dell'arte- celle inorganiche su polimero	18
<i>Capitolo IV</i>	21
IV.1 Proprietà dei substrati polimerici	
IV.2 Attività sperimentale - Selezione dei substrati polimerici	22
IV.3 Caratterizzazione strutturale e morfologica dei substrati polimerici	24
IV.4 Caratterizzazione termica DSC	28
IV.5 Caratterizzazione dinamico-meccanica DMA	30
<i>Capitolo V</i>	35
V.1 Metodi di Modifica dei substrati polimerici	
V.2 Trattamenti fisici e chimici	35
V.3 Deposizione di layer ceramici mediante tecnica SOL-GEL	37
V.4 Descrizione della tecnica SOL-GEL	37

V.4.1 Precursori della silice	38
V.4.2 Meccanismi di idrolisi e condensazione	39
V.4.3 Fattori che influenzano le reazioni di policondensazione	41
V.4.3.1 Natura del catalizzatore	41
V.4.3.2 PH della soluzione	42
V.4.3.3 Acqua	43
V.4.3.4 Solventi	43
V.4.3.5 Tipologia degli alcossidi	44
V.4.3.6 Aggregazione e crescita dei polialcossisilani	45
V.4.3.7 Gelificazione	46
V.4.3.8 Invecchiamento ed essiccazione dei gel	47
V.5 Precursori specifici per il miglioramento dell'adesione su substrati polimerici	49
V.5.1 Precursori della silice con funzionalità amminiche	50
V.6 Attività sperimentale	56
V.7 Trattamenti di modifica dei substrati polimerici	57
V.7.1 Modifica per etching chimico	
V.7.2 Modifica delle superfici per deposizione di layer di silica-like	58
Precursore della silice con funzionalità amminica - reazione con il substrato mediante estrazione con solvente	
V.7.3 Precursore della silice con funzionalità amminica – reazione con acetone	61
V.7.3.1 Studio di spettroscopia NMR della soluzione APTMS-acetone	
V.7.3.2 Caratterizzazioni FTIR del precursore APTMS e delle soluzioni con acetone	74
V.7.3.3. Deposizione della soluzione APTMS-acetone	77
V.8 Caratterizzazione dei film di silica-like	78
V.8.1 Morfologia dei silica-like	
V.8.2 Angolo di contatto	81
V.8.3 Misure XPS	82
V.8.4 Misure in spettroscopia totale attenuata	87
V.8.5 Verifica del chemiassorbimento del silica-like	89
V.8.6 Test di adesione	89
V.8.7 Effetto barriera	91
V.8.8 Caratterizzazioni meccaniche del substrato polimerico e del coating mediante nano indentazione	92

<i>Capitolo VI</i>	95
VI.1 Assorbimento della luce nel dispositivo fotovoltaico	
VI.2 Attività sperimentale – Nanoparticelle di silice	99
VI.3 Caratterizzazione termica delle nanoparticelle	101
VI.4 Caratterizzazione FTIR delle nanoparticelle	102
VI.5 Caratterizzazione mediante DLS	103
VI.6 Studio della morfologia mediante AFM	103
VI.7 Trattamenti di aggregazione	104
VI.8 Morfologia delle nanoparticelle	107
VI.9 Morfologia dell'argento	109
VI.10 Caratterizzazione ottica	110
<i>Capitolo VII</i>	115
VII.1 ELETTRODO FRONTALE : OSSIDI TRASPARENTI E CONDUTTIVI (Transparent Conductive Oxide(TCO))	
VII.2 Proprietà elettriche e ottiche del TCO	115
VII.3 Attività sperimentale – Deposizione e caratterizzazione dello strato TCO	117
Realizzazione celle a-Si:H in configurazione nip	122
<i>Conclusioni</i>	123
<i>Bibliografia</i>	126

## OBIETTIVI DEL LAVORO DI TESI

L'obiettivo di questo lavoro di ricerca è lo studio e lo sviluppo di processi e materiali a basso costo per la realizzazione di dispositivi fotovoltaici depositati sotto forma di film sottile anziché basati sull'uso di wafer di silicio. La ricerca rientra in quello che viene definito fotovoltaico di *seconda generazione*.

Infatti nonostante i continui miglioramenti, le celle a wafer di silicio hanno uno svantaggio intrinseco dovuto ai costi elevati del silicio monocristallino, la cui sintesi chimica richiede notevoli quantità di energia e grandi impianti costosi. Inoltre poiché il silicio non presenta capacità di assorbimento della luce significative, le celle devono essere di spessore elevato (200-300 $\mu$ m) e la fragilità intrinseca dei wafer complica la loro manipolazione e il loro semplice trasporto.

Le tecnologie fotovoltaiche a film sottile presentano essenzialmente due vantaggi rispetto alla tradizionale tecnologia *wafer-based*. Il primo è la possibilità di realizzare dispositivi con spessori estremamente sottili di materiale attivo, tipicamente un paio di micron di materiale assorbitore in quanto le proprietà di assorbimento della radiazione solare sono migliori e modulabili in modo opportuno. Ciò permette di risparmiare notevolmente sulla quantità di materiale impiegato e quindi potenzialmente di ridurre il costo finale del dispositivo.

L'altro grosso vantaggio è rappresentato dal fatto che tale tecnologia consente di ridurre le fasi di lavorazione, realizzando ed integrando tra loro più celle durante un unico processo su di un unico substrato. Ciò permette di evitare i costosi processi di assemblaggio meccanico ed elettrico delle celle in un modulo, tipici della tecnologia basata sui *wafer*.

Nell'ottica di una produzione su scala industriale, tale tecnologia si presta quindi ad un elevato grado di automazione con conseguente risparmio sull'intero processo di produzione.

Se tali dispositivi vengono realizzati su substrati a basso costo (vetro, ma anche fogli di plastica e metallo) mostrano un più rapido tempo di restituzione dell'energia

utilizzata per la loro produzione (*energy pay-back time*) rispetto al Silicio *wafer-based*.

I dispositivi realizzati su substrato polimerico, in particolare, grazie alla flessibilità strutturale ed applicativa, offrono il vantaggio di un più ampio utilizzo sia nell'integrazione architettonica del fotovoltaico, che nell'abbigliamento o nell'alimentazione elettrica di dispositivi portatili, dove la leggerezza è tra i principali requisiti richiesti.

Inoltre, riguardo ai costi, solo l'uso di film polimerici permetterebbe di combinare la tecnologia di produzione *roll-to-roll* (come per la stampa dei giornali) con la possibilità di realizzare direttamente connessioni elettriche continue.

L'utilizzo di substrati polimerici in luogo di substrati vetrosi o metallici, come supporto per celle solari, fa emergere una serie di problemi. In particolare per i polimeri, anche quelli con le migliori caratteristiche termomeccaniche, i problemi principali sono legati alla stabilità dimensionale (elevato coefficiente di dilatazione termica (CTE)) al variare della temperatura, all'adesione, alla resistenza chimica ad acidi o basi ed alla igroscopicità.

La cella solare si compone di vari strati depositati sul polimero, primo fra tutti un metallo che svolge la funzione di collettore di cariche elettriche. La superficie del polimero è tipicamente idrofobica e mostra scarse proprietà di adesione con lo strato metallico. Saranno pertanto studiati metodi di condizionamento della superficie dei polimeri per migliorare le proprietà di adesione mediante tecnologie alternative ai trattamenti di plasma etching che comportano da un lato alti costi di apparecchiature e dall'altro non sempre risultati uniformi sulla superficie trattata. Una valida modalità per ottenere un accoppiamento meccanico tra il polimero e gli altri strati della cella solare è rappresentata dall'interposizione di uno strato intermedio, di adattamento, che possa svolgere, allo stesso tempo, più funzioni: i) matching meccanico tra polimero e metallo, ii) strato migliorativo per l'adesione e iii) funzione barriera alle impurezze presenti nel polimero per limitarne la diffusione negli altri strati della cella.

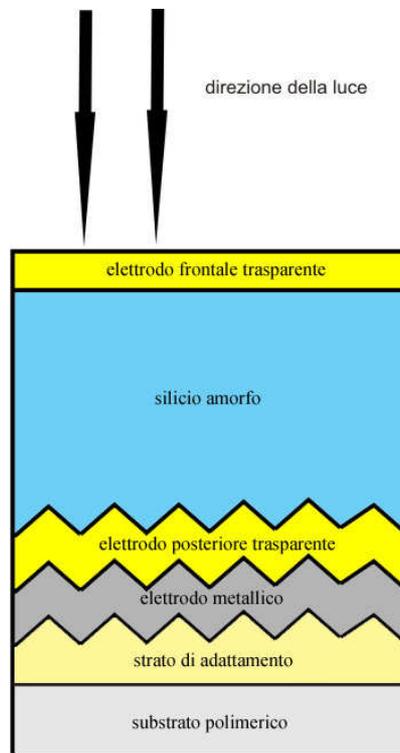
Un altro aspetto da considerare nella tecnologia del film sottile è che la riduzione degli spessori del silicio se da un lato abbatte il costo del dispositivo dall'altro ne riduce la capacità di assorbimento della luce e ciò si traduce nel fatto che una parte di questa lo attraversa senza esserne assorbita. Per limitare questo problema si può effettuare una testurizzazione o degli elettrodi o del substrato o in generale di più strati del dispositivo. Questo conferisce agli strati depositati una struttura ondulata e irregolare che permette al raggio ottico di subire nel bulk della cella una serie di multiriflessioni con angolazioni ogni volta diverse (effetto di light-trapping o confinamento ottico) con conseguente aumento dell'assorbimento ottico della luce. Per conferire proprietà di confinamento ottico saranno prese in considerazione tecniche di basso costo e facile realizzazione.

Infine sarà studiato l'elettrodo trasparente ,frontale e posteriore, della cella mediante l'ottimizzazione delle condizioni di deposizione e/o trattamento.

In sintesi, le vari fasi della ricerca possono così riassumersi:

- selezione di polimeri a basso costo, compatibili con le temperature di processo utilizzate nella tecnologia di deposizione del silicio amorfo, utilizzabili come substrati flessibili di moduli fotovoltaici;
- analisi e sviluppo di processi di condizionamento della superficie del polimero anche mediante la deposizione di strati di adattamento
- studio di processi di testurizzazione del substrato, al fine di aumentare il light-trapping della radiazione solare
- studio e caratterizzazione dell'elettrodo frontale e posteriore trasparente

Nella fig. 1 è illustrata una rappresentazione schematica della struttura del dispositivo fotovoltaico realizzabile su substrato polimerico dopo ottimizzazione dei singoli strati.



**Figura 1.** Schema del dispositivo da ottimizzare sul substrato polimerico

# *Capitolo I*

## **EFFETTO FOTOVOLTAICO**

“L'effetto fotovoltaico” è noto fin dal 1839, e trova il suo fondamento nella esperienza del fisico francese **Alexandre Edmond Becquerel** (1820-1891) che presentò alla Accademia delle Scienze di Parigi la sua "*Memoria sugli effetti elettrici prodotti sotto l'influenza dei raggi solari*". La scoperta di tale fenomeno avvenne casualmente, mentre Becquerel effettuava alcuni esperimenti in laboratorio su di una cella elettrolitica, in cui erano immersi due elettrodi di platino. Egli notò che due elettrodi simili, immersi nella soluzione debolmente conduttrice di nitrato di piombo, acquistavano una differenza di potenziale elettrico se la regione attorno a uno di essi veniva illuminata.

Negli anni '40 vennero realizzati i primi prototipi sperimentali di cella fotovoltaica e, finalmente, nel 1954 fu ufficialmente prodotta la prima cella fotovoltaica moderna in Silicio monocristallino, all'interno dei *Laboratori Bell* degli Stati Uniti d'America dall'equipe di D.L.Chapin [1].

## **I. LA CELLA FOTOVOLTAICA: PRINCIPI FISICI**

### **I.1. L'effetto fotovoltaico nelle celle solari**

Leon B. Linford [2], dell'Università di Princeton, nel suo "*Recent developments in the study of the external Photoelectric Effect*" (1933) fu tra i primi a dare una definizione corretta del **fenomeno fotovoltaico** che può essere tradotto nel fenomeno di *spostamento e confinamento di cariche elettriche elementari in regioni distinte di un materiale, quando questo viene irradiato da onde elettromagnetiche nella banda visibile* (“**foto-voltaico**”) in modo da generare una differenza di potenziale (“**foto-voltaico**”) disponibile all'esterno.

La cella solare non è altro che un dispositivo il cui compito è quello di sfruttare questo fenomeno per ottenere una efficiente e duratura generazione di corrente elettrica come conversione diretta dell'energia solare (visibile). In essa le cariche elettriche "fotogenerate" vengono separate in base al loro segno ed accumulate in due elettrodi distinti che risulteranno così a diverso potenziale. La cella fotovoltaica è dunque un generatore elettrico. Quindi l'effetto fotovoltaico è la generazione di una differenza di potenziale tra due punti causata dall'azione della luce solare visibile.

Le celle fotovoltaiche vengono oggi realizzate con l'impiego di svariati materiali e con diverse strutture, ma la prima cella fotovoltaica, realizzata attraverso una giunzione p-n a semiconduttore, è ancora tra quelle più efficienti e diffuse. Essa è sostanzialmente un diodo.

## **I.2 Meccanismi di generazione dei portatori nei semiconduttori**

Dal punto di vista elettrico è possibile classificare il comportamento dei materiali in tre gruppi diversi: isolante, semiconduttore e conduttore. I primi non hanno capacità di conduzione della energia elettrica, al contrario degli ultimi; i semiconduttori hanno invece caratteristiche intermedie. All'interno del reticolo cristallino, ogni elettrone possiede una propria energia (stato energetico dell'elettrone), in qualche modo riconducibile al tipo di legame con gli atomi di provenienza. Gli stati energetici possibili per gli elettroni in ciascun materiale possono essere riconducibili a due diverse condizioni: quella di valenza e quella di conduzione. Vi è una banda di possibili stati energetici di valenza ed un analogo banda di conduzione. Gli elettroni con energia appartenente alla banda di valenza sono legati all'atomo, quelli con energia tipica della banda di conduzione hanno invece rotto il legame con l'atomo di provenienza e sono mobili nel reticolo cristallino.

Nei semiconduttori in ogni istante esiste una determinata densità di elettroni di conduzione: mentre un certo numero di elettroni passano in banda di conduzione un equivalente numero ritorna in banda di valenza così da avere una situazione di

equilibrio dipendente dalla temperatura (equilibrio termodinamico). Quando sul semiconduttore agisce la luce solare, questa può essere causa esterna di generazione dei portatori che può alterare l'equilibrio preesistente. Se un fotone, di cui la luce solare è costituita, colpisce un elettrone vincolato ad un atomo del reticolo, questi finisce per acquisire un quanto di energia ed essere eccitato a liberarsi del vincolo con l'atomo. L'eccesso di energia non è però necessariamente pari alla dimensione del salto che l'elettrone deve compiere per trovarsi in un nuovo stato energetico possibile. Se l'energia è inferiore l'elettrone finirà per restituirla all'esterno, in forma per esempio di vibrazione reticolare (fonone) e ritornare nella propria sede. Se il quanto di energia trasportato dal fotone è pari o superiore alla dimensione della banda proibita, è possibile che l'elettrone passi dalla banda di valenza a quella di conduzione. In ogni intervallo di tempo la variazione degli elettroni prodotti è pari alla somma di quelli generati all'equilibrio termodinamico e di quelli generati dalla luce, diminuita dal numero di quelli che tornano in banda di valenza, cioè che si ricombinano. In altre parole mentre in condizioni di equilibrio termodinamico, la densità di coppie che si generano per effetto termico è dinamicamente bilanciata da quelle che si ricombinano, quando interviene una causa perturbante, come la generazione dovuta alla luce, il sistema reagisce cercando di contrastarla, accentuando la velocità di ricombinazione sino a bilanciare completamente la perturbazione. Si passa attraverso una fase transitoria, durante la quale la velocità con cui le coppie si ricombinano tende a variare alla stessa maniera con cui varia quella del numero di coppie che si generano. Al termine del transitorio si raggiunge un nuovo stato di equilibrio in cui una velocità di ricombinazione più alta bilancia esattamente entrambe le cause di generazione.

Pertanto per modificare e migliorare il comportamento elettrico di un semiconduttore si effettua il drogaggio. Esso consiste nell'introduzione all'interno del reticolo del semiconduttore di una certa quantità di atomi estranei (impurità droganti) con caratteristiche atomiche specifiche. Il drogaggio può essere effettuato contemporaneamente alla produzione dei campioni di semiconduttore, per esempio in

quei materiali che sono preparati con la cristallizzazione di una miscela fusa, inserendo il drogante all'interno di quest'ultima, oppure attraverso un successivo trattamento con tecniche quali la diffusione o l'impiantazione ionica.

Il compito primario della cella solare è quello di raccogliere quanti più portatori possibile e separarli accumulandoli in regioni distinte che così risulteranno ad opposto potenziale. Così facendo questo dispositivo lavora come un generatore elettrico.

Per conseguire questo risultato le celle oggi progettate utilizzano diversi espedienti, taluni non basati nemmeno su materiali come i semiconduttori, ma le celle convenzionali, cioè quelle per prima progettate ed oggi più diffuse e con tecniche di produzione ormai mature, sono quelle basate sul diodo P-N (1954) e sul diodo P-I-N (1977).

## *Capitolo II*

### **II.1 La tecnologia tradizionale del silicio cristallino e il film sottile**

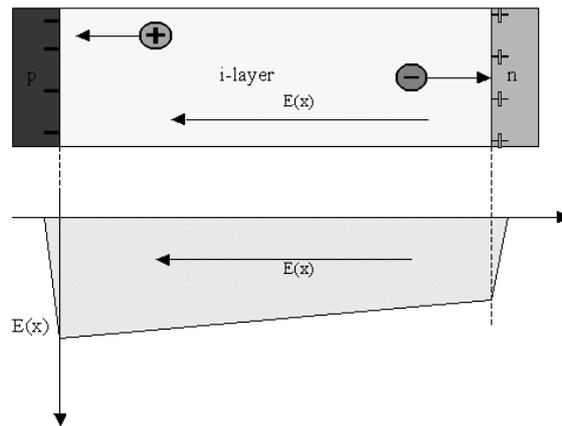
Il mondo del fotovoltaico è stato fino ad oggi dominato dal silicio. La ragione principale, oltre alla sua abbondanza nella crosta terrestre e alla sua non tossicità, fattore che ne facilita la lavorazione, è che la tecnologia del silicio è già stata interamente sviluppata dall'industria microelettronica.

Un wafer di silicio (mono o policristallino) costituisce infatti il cuore di oltre il 90% dei moduli fotovoltaici venduti oggi.

Una grossa potenzialità di riduzione dei costi, risiede in quella che viene definita la *seconda generazione* del fotovoltaico cioè le tecnologie a *film sottile* che presentano il vantaggio di realizzare dispositivi con spessori estremamente sottili di materiale attivo, tipicamente un paio di  $\mu\text{m}$  di materiale assorbitore, rispetto agli spessori di 200-300 $\mu\text{m}$  di un wafer di silicio. Ciò permette di risparmiare notevolmente sulla quantità di materiale impiegato e quindi potenzialmente di ridurre il costo finale del dispositivo.

### **II.2 Celle a giunzione P-I-N**

La struttura di una cella solare di tipo P-I-N è caratterizzata da un nucleo attivo composto dalla sequenza di tre strati di semiconduttore con diverso drogaggio così disposti in successione: uno strato P, uno intrinseco I debolmente o per niente drogato ed uno di tipo N. Solitamente il dispositivo è realizzato in modo che lo strato P sia il primo a ricevere la luce.



**Figura 2.** La caduta di potenziale sul diodo P-I-N

La regione di svuotamento della cella P-I-N ricopre tutto lo strato intrinseco, dall'interfaccia con P sino a quella con N, quindi il campo elettrico si estende da N verso P e le lacune vengono trascinate (moto su tutto il diodo). Quando la luce raggiunge il diodo, si formano in esso le coppie di elettroni e lacune. La distanza da esse coperta dipende da diversi fattori (tipo di materiale, temperatura, omogeneità della struttura fisica, tipo di legami reticolari ecc.) ed è nota come lunghezza di diffusione; il tempo medio che passa prima che la coppia si ricombini si definisce invece lifetime. A differenza della giunzione P-N, qui la generazione si ha all'interno dello strato intrinseco, di spessore relativamente elevato, che è la vera zona attiva del dispositivo. Un'altra differenza fondamentale con la cella P-N è che qui il meccanismo con cui si forma la corrente fotovoltaica non è quello della diffusione dei portatori dalle regioni neutre sino alla giunzione, ma è il trasporto degli stessi ad opera del campo elettrico. In sostanza attraverso il diodo P-I-N si fa in maniera che la regione di svuotamento sia molto più ampia in modo da sfruttare il meccanismo del trasporto in luogo di quello della diffusione.

Seguendo l'orientamento del campo elettrico, che in un modello ideale si estende uniformemente da N verso P, le lacune vengono trascinate verso la regione P dove si accumulano oltre il bordo della RCS (regione di carica spaziale o di ricombinazione) per formare un polo a potenziale positivo, mentre gli elettroni compiono il percorso nella direzione opposta formando un polo a potenziale negativo sul bordo della

regione N. Quindi il sistema di spostamento dei portatori è un altro ma l'effetto finale è lo stesso: una polarizzazione diretta del diodo.

### II.3 Struttura di un dispositivo a film sottile in configurazione P-I-N e N-I-P

La sequenza dei materiali per una struttura P-I-N standard è data da :

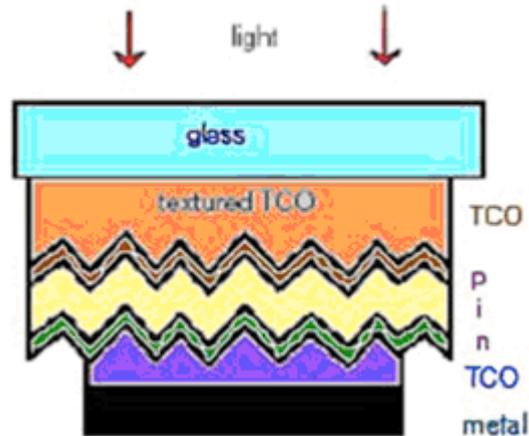
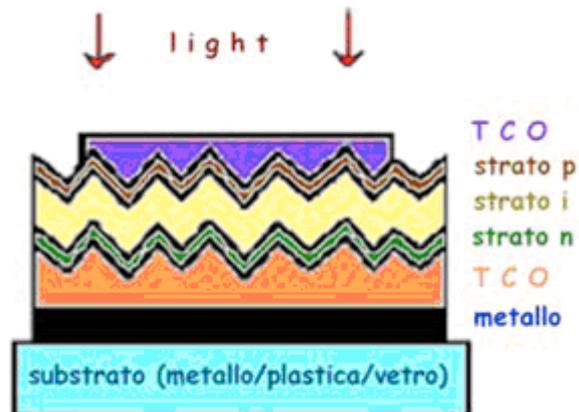


Figura 3. Schema di una struttura P-I-N

- un substrato di vetro con funzione protettiva e di supporto nei confronti degli strati attivi inferiori;
- un elettrodo frontale intermedio tra vetro e strato P, trasparente al flusso di fotoni, denominato TCO (Transparent Conductive Oxide);
- la struttura P-I-N realizzata da strati di materiale attivo a diverso drogaggio;
- un elettrodo posteriore in Al o Ag che agisce come riflettore dei fotoni che arrivano sino a quel punto. Solitamente il riflettore metallico è accoppiato ad un sottile strato di TCO il cui compito è sia quello di fare da matching ottico tra lo strato attivo ed il metallo che di agire da barriera alla diffusione di eventuali impurità provenienti dal metallo inferiore.

La configurazione opposta, definita N-I-P o P-I-N reversed, offre la possibilità di usare come substrati, materiali non trasparenti, metallo o plastica. In questo caso la cella è esposta alla luce dalla parte opposta al substrato, la deposizione degli strati

procede dallo strato N e l'effetto di riflessione è assolto da uno o più strati resi sufficientemente rugosi per conferire proprietà di light-trapping.



**Figura 4.** Schema di una struttura N-I-P

Gli spessori caratteristici degli strati sono :

Metallo (300nm)

TCO del substrato (100 nm)

strato N (10-30nm)

strato I (200-500nm)

strato P (10-30nm)

TCO frontale (200-900 nm).

#### **II.4 I materiali utilizzati per lo strato attivo a film sottile**

Le tecnologie fotovoltaiche a film sottile ormai mature a livello di produzione industriale sono principalmente quelle del silicio amorfo (a-Si), le giunzioni ibride tra silicio amorfo e microcristallino (a-Si/ $\mu$ -Si), il diseleniuro di indio e rame e gallio(CIGS), il telluriuro di cadmio (CdTe).

- silicio amorfo (a-Si)

La tecnologia a film sottile basata sul silicio amorfo offre una alternativa potente per ridurre il costo dei moduli solari tradizionali e ottenere al contempo prestazioni migliori in molte condizioni reali di irradiazione in esterno.

Il a-Si è attualmente una lega contenente un 6-8% di Idrogeno ed eventualmente Carbonio . L'idrogeno serve a migliorare le qualità del reticolo, il Carbonio ad ottenere determinate caratteristiche di assorbimento della luce in quanto modifica leggermente le dimensioni della bandgap. Il silicio amorfo assorbe la luce molto più efficacemente del silicio cristallino, per questo motivo lo spessore della cella in a-Si può essere cento volte minore dello spessore della cella in Si cristallino. Uno degli aspetti che rendono interessante il silicio amorfo, è quello di poterlo depositare su superfici di qualsiasi forma geometrica, anche curve e su substrati flessibili. In questo caso non si presentano i problemi di fragilità riscontrati con il silicio cristallino. Un passaggio chiave nello sviluppo del a-Si è stata nel 1997 l'introduzione dei moduli a tripla giunzione che forniscono livelli di efficienza e stabilità relativamente elevati (con efficienze di cella intorno all'8,5% e di moduli intorno al 6,4%). Nella cella a tripla giunzione vengono stratificate tre celle con diverso bandgap cioè che assorbono radiazione a diverse lunghezze d'onda. Il film sottile che ne risulta è capace di assorbire maggiore energia incidente in particolare a livelli più bassi di irradiazione e in condizioni di luce diffusa().

I risultati di test prolungati mostrano per i pannelli commerciali una degradazione inferiore al 1% annuo, approssimativamente la stessa di quella che si ha per pannelli in silicio cristallino con rese più elevate in condizioni di radiazione deboli e con luce diffusa.

➤ a-Si/ $\mu$ -Si (giunzione ibrida silicio amorfo/ silicio microcristallino).

I due materiali, entrambi semiconduttori, hanno caratteristiche complementari rispetto all'assorbimento della radiazione solare, pertanto, la loro efficienza di conversione è maggiore di quella del silicio amorfo e soprattutto hanno una maggiore stabilità nel tempo.

➤ CIGS e CIS( diseleniuro di rame,indio,gallio);

Le celle in Di-Seleniuro di Indio , Rame e Gallio o solo di rame e indio (CIS ) hanno mostrato le proprie potenzialità applicative fin dagli anni Settanta con efficienze superiori a quelle ottenibili con il silicio amorfo, attestandosi intorno al 19,5% le celle e il 13% i moduli. Il film sottile CIGS appartiene alla classe delle calcopiriti, i cui bandgap possono essere modificati scegliendo tra cationi del III gruppo (indio,gallio e alluminio) e tra anioni ( seleniuro e zolfo). Si può ottenere così una vasta gamma di bandgap utilizzando combinazioni di differenti composizioni. Con una efficienza del 19.5% in condizioni standard di test ,su scala di laboratorio,la migliore tra le celle CIGS è efficiente più o meno come la migliore cella in silicio policristallino.

➤ CdTe (tellurio di cadmio)

Celle a film sottile in materiale diverso dal silicio, sono state sviluppate in uno sforzo di superare l'inefficienza e la degradazione delle celle a film sottile in silicio amorfo pur mantenendo un basso costo. Tra queste la cella solare a film sottile in CdTe è al momento la più promettente. Il bandgap del tellurio di cadmio pari a 1,45 eV , si adatta bene allo spettro solare e quindi permette di convertire più energia dallo spettro solare rispetto al bandgap più basso del silicio. Inoltre il CdTe è un semiconduttore a bandgap diretto, il che significa che l'assorbimento è molto più efficiente di quanto non avvenga nel silicio.

Uno svantaggio di questa tecnologia è dato dalla tossicità del Cd. Per questo motivo il dispositivo è incapsulato: per proteggerlo dall'ambiente e viceversa; inoltre dopo il loro periodo di vita utile, i pannelli devono essere riciclati e questa spesa è un costo aggiuntivo al costo tecnologico.

## ***Capitolo III***

### **III.1 La plastic-electronics e le sue applicazioni**

I dispositivi elettronici flessibili stanno già comparando sul mercato con una certa varietà di prodotti. Ad esempio gli OLED (*organic light-emitting diods*) applicati sotto forma di strati sottili depositati su plastica flessibile di spessore limitatissimo, peso ridotto e resistenza adeguata rendono la lettura sullo schermo comoda e versatile quanto può esserla quella di un giornale. ([www.plasticlogic.com](http://www.plasticlogic.com)). La versatilità rispetto ad un giornale tradizionale potrebbe essere garantita da connettività wireless in modo da poter comprare e scaricare l'ultima edizione di un quotidiano o di un libro dove e quando lo si desidera. Una batteria o un modulo solare portatile potrebbero alimentare il dispositivo rendendo fruibile l'informazione senza dover essere fisicamente connessi alla rete elettrica.

La tecnologia basata sulla plastic-electronics consente il trasferimento di circuiti elettronici su substrati flessibili e con processi di stampa ad alta produttività (roll-to-roll) come quelli della stampa dei giornali. In tale ottica i dispositivi fotovoltaici, basati su questa tecnologia, offrono una fonte energetica alternativa a basso costo, leggera, silenziosa e pulita per applicazioni indoor e outdoor. Va precisato che la tecnologia delle celle solari polimeriche include sia quelle dove il polimero è il substrato meccanico (film sottile inorganico come moduli flessibili in silicio amorfo, CIGS, etc) sia quelle in cui tutto il materiale attivo è costituito da polimeri semiconduttori. (celle solari organiche, DSC)

I principali vantaggi di una tecnologia basata sulla plastic electronics, quale che sia il materiale attivo depositato, sono, di seguito, schematicamente elencati.

### **Altamente flessibile:**

la flessibilità consente l'integrazione con elementi di varia forma e il design di prodotti innovativi.



**Figura 5.** Applicazione di cella flessibile su moduli arrotolabili per applicazioni outdoor

### **Personalizzabile:**

il processo di produzione roll-to-roll consente la produzione personalizzata di moduli di varia larghezza e lunghezza, rendendo la tecnologia adatta a soluzioni di integrazione personalizzate.



**Figura 6.** Applicazione di cella flessibile su coppi in materiale plastico

### Sottile e leggero

la leggerezza del pannello solare lo rende adatto a tutte le applicazioni in cui il peso è importante. La natura ultrasottile a sua volta consente l'integrazione con i materiali più svariati.



**Figura 7.** Applicazione di cella flessibile su giacche e borse per l'alimentazione di dispositivi portatili

## **Infrangibile**

Diversamente dai moduli in silicio cristallino, che utilizzano substrati in vetro fragili e ampi, i moduli flessibili usano polimeri flessibili ,sottili,resistenti durevoli e sicuri da manipolare.

## **Ecologico**

I moduli flessibili sono ecologici in quanto l'energia prodotta deriva dall'impiego di materiali economici e riciclabili. Il payback energetico è da 3 a 5 volte più veloce dei prodotti basati sulle tecnologie convenzionali.

## **III.2 Stato dell'arte- celle inorganiche su polimero**

Ricercatori del gruppo di Neuchatel [3] riportano alcuni studi di celle realizzate in silicio amorfo, microcristallino e micromorfo su polietilentereftalato,PET, sia tal quale che con un riporto testurizzato. Infatti la relativamente bassa temperatura richiesta per la deposizione su PET implica un incremento del gap ottico dello strato intrinseco del silicio amorfo con il risultato di un basso valore della corrente di corto circuito ,Jsc. Allo scopo di compensare questo effetto , viene testurizzato lo strato del back-reflector, realizzato in argento o alluminio. In particolare l'elettrodo viene nano-testurizzato utilizzando una tecnica proprietaria che consente,al variare dei parametri di processo, di ottenere differenti morfologie e rugosità. Inoltre la tecnologia utilizzata è compatibile con la tecnologia sviluppata dalla VHF-Technologies , la Very High Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition Process (VHF-PECVD), che consente la deposizione di strati nanostrutturati di silicio amorfo in spessori sottili e con tempi e temperature di deposizione più bassi delle tecniche tradizionali.

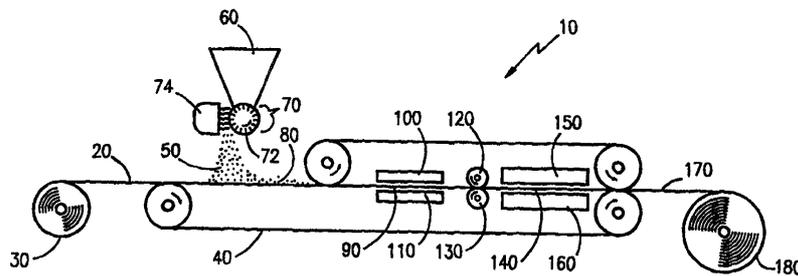
La tecnologia utilizzata per la testurizzazione è stata brevettata dalla OVD-Kinegram A.G. (<http://www.kinegram.com/>) ed è la stessa che consente di ottenere la protezione di banconote e documenti con un ologramma, [4] attraverso l'adesione di

un componente in polvere, denominato PURBOND , commercialmente prodotto da COLLANO, sul substrato mediante laminazione. Il processo, quindi, si integra bene nella produzione roll-to-roll. [5]



**Figura 8.** Applicazioni su carte di credito e documenti della testurizzazione OVD-Kinegram

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION, ARTICLE, AND PROCESSES OF MANUFACTURE



(57) Abstract

An adhesive composition comprising a thermosetting powder adhesive (50) adhered to a thermoplastic non-woven web adhesive (20) and processes for making the same. The thermosetting powder adhesive (50) is preferably a polyester, a polyester-polyurethane, an epoxy or an epoxy-polyester hybride. The thermoplastic non-woven web adhesive (20) is preferably an ethylene-vinyl acetate copolymer, a polyester, a polyolefin, or a polyamide. The adhesive composition provides superior bonding between vinyl and/or cloth coverings and a variety of surfaces including metal, plastic, rubber and wood. There is also disclosed herein a composite article (190) that comprises an adhesive layer (170) made from the aforementioned adhesive composition and a substrate layer (200), and processes for making the same.

**Figura 9.** Schema di processo descritto nel brevetto [5] OVD-Kinegram

La pubblicazione riporta efficienze stabili che si attestano al 7% per l'amorfo e il microcristallino e 8.3% per il tandem amorfo/microcristallino. Le tecnologie utilizzate hanno portato a realizzazioni per applicazioni commerciali in termini di integrazione architettonica e alimentazione di dispositivi portatili.



**Figura 10.** Applicazioni dei film prodotti dalla Flexcell

Oltre al metodo di testurizzazione prima descritto i ricercatori hanno lavorato, utilizzando sia PET che PEN, con un'altra tecnica definita HOT EMBOSSING.

Con questa tecnica [6] è stato trattato il PEN mediante goffratura a caldo mediante un master già testurizzato, riscaldando il polimero al di sopra della sua temperatura di transizione vetrosa e tenendo in pressione il master sul film per un certo tempo. Il PEN è stato poi raffreddato a temperature inferiori alla  $T_g$  rimuovendo successivamente il master. Per il master sono stati usati tre diversi tipi di testurizzazione. Un Asahi-U TCO con una struttura superficiale random e rugosità di 35 nm, una struttura costituita da vetro/Cr/Ag/ZnO con rugosità di 90 nm e una struttura costituita da un wafer di silicio con una testurizzazione piramidale random. I risultati migliori, in termini di trasferibilità della testurizzazione, sembrano aversi con il primo tipo di master.

## Capitolo IV

### IV.1 Proprietà dei substrati polimerici

L'utilizzo di substrati polimerici in luogo di substrati vetrosi o metallici, come substrati meccanici per celle solari, fa emergere una serie di problemi. In particolare per i polimeri, anche quelli con le migliori caratteristiche termomeccaniche, i problemi principali sono legati alla stabilità dimensionale (elevato coefficiente di dilatazione termica (CTE)) al variare della temperatura, all'adesione, alla resistenza chimica ad acidi o basi ed alla igroscopicità.

Numerose fonti di letteratura riportano l'utilizzo di polimide, PI, come substrato, per la realizzazione di celle solari. La Polimide è un polimero di eccellenti proprietà termiche e resistenza chimica, con temperatura di transizione vetrosa fino a 370°C e praticamente utilizzabile fino a 250°C-320°C ma di alto costo rispetto ad altri tipi di film polimerici, le cui proprietà sono riportate nella tabella I.

**Tabella I:** confronto temperature massime di utilizzo e prezzi

	<i><b>polymer</b></i>	<i>T max.</i> [°C]	<i>price</i> [\$/m <sup>2</sup> ]
PC	Polycarbonate	115-130	1-3.3
PET/PETP	Polyester	115-170	0.4
PEN	Polyethylene Naphtalate	155	1.1
PEI	Polyetherimide	170-200	2
PES	Polyethersulfone	180-220	4.3
PEEK	Polyetheretherketone	250	3.3
PI	Polyimide	250-320	11.7

L'impiego di questo materiale è giustificato in relazione alle temperature, dell'ordine di 200°C, di deposizione degli strati di silicio. Di rilevante importanza è il comportamento termo-meccanico del materiale polimerico nelle successive deposizioni sia degli strati di silicio che degli elettrodi. Infatti i dispositivi a film sottile sono realizzati su substrati polimerici in strati successivi e spesso a temperature elevate. Le deformazioni si sviluppano a causa degli stress indotti dalla realizzazione del materiale in fase di riscaldamento e/o di raffreddamento oppure di desorbimento e/o adsorbimento di acqua, dipendendo fortemente dal modulo elastico e dallo spessore sia del substrato che del film depositato su di esso. Questo indurrebbe la completa delaminazione degli strati con un drammatico peggioramento delle proprietà elettriche e meccaniche, se il materiale non fosse opportunamente fissato ad un supporto, che contenga accuratamente il raggio di curvatura assunto durante la lavorazione. [7]

La possibilità dell'utilizzo di materiali polimerici sensibilmente più economici, come il PET, come substrato di celle a film sottile depositato a temperature dell'ordine di 100°C, è riportato in letteratura per celle a doppia giunzione amorfo e microcristallino.[8,9]. Attualmente le migliori condizioni di crescita del silicio si attestano a temperature di processo dell'ordine dei 200°C, pertanto l'utilizzo di substrati polimerici di basso costo richiede sia l'ottimizzazione di un processo di crescita a più basse temperature che il miglioramento della finestra di processabilità del polimero a più alte temperature con adeguati trattamenti termici.

#### **IV.2. Attività sperimentale - Selezione dei substrati polimerici**

La scelta e l'ottimizzazione di substrati flessibili è stata effettuata nell'ottica di realizzare dispositivi a film sottile in configurazione substrato (n-i-p). La scelta di tale configurazione è dettata dal fatto che la maggior parte dei polimeri ha scarsa resistenza alle radiazioni ultraviolette. Con questa configurazione l'illuminazione del dispositivo avviene dal lato opposto rispetto al substrato, pertanto il polimero viene preservato dalla degradazione ed è possibile utilizzare anche substrati non trasparenti.

Il criterio principale per la selezione dei materiali da utilizzare è che essi debbano conservare elevate proprietà meccaniche e stabilità durante tutte le fasi di lavorazione e successivamente durante il loro impiego, in particolare durante la realizzazione del dispositivo.

In genere la deposizione di strati di silicio amorfo e/o microcristallino su substrato si realizza a temperature tra i 150 ed i 200°C. La disponibilità commerciale di polimeri resistenti a temperature di circa 100°C è molto ampia e diminuisce drasticamente per temperature di circa 200°C.

Si è deciso di utilizzare polimeri termoplastici per le due seguenti ragioni:

- i) sono reperibili sul mercato in forma di film di spessore definito ed uniforme,
- ii) i film sono lavorabili e modificabili per adattarli alle esigenze della tecnologia fotovoltaica.

Essendo la riduzione dei costi nelle tecnologie fotovoltaiche a film sottile un fattore strategico nel selezionare i materiali polimerici da utilizzare, la scelta è caduta su una fascia di polimeri di basso prezzo (polietilentereftalato di seguito indicato come PET, polietilennaftalato di seguito indicato come PEN e polieterimmide di seguito indicato come PEI), le cui temperature di utilizzo sono compatibili con quelle generalmente utilizzate per la deposizione del silicio amorfo e microcristallino.

I film utilizzati hanno le seguenti caratteristiche:

- 1) PET fornito da Goodfellow in fogli di spessore 175 µm, semicristallino e biassialmente orientato;
- 2) PEN fornito da Goodfellow in fogli di spessore 125 µm, semicristallino e biassialmente orientato;
- 3) PEI “ULTEM 1000B” fornito da SABIC Innovative Plastics in fogli di spessore 125 µm, amorfo.

Il trattamento di stiro biassiale determina un parziale allineamento delle catene polimeriche ed una parziale cristallizzazione con un incremento delle proprietà meccaniche, termiche ed ottiche rispetto ad un materiale non orientato.

I materiali sono privi di trattamenti superficiali e di stabilizzazione termica. In Tab. II sono riportate alcune proprietà chimico-fisiche dei materiali selezionati al fine di valutare la processabilità del materiale per la messa a punto dei successivi processi di deposizione.

**Tabella II** – *Principali proprietà fisiche dei substrati polimerici utilizzati a confronto con la poliammide (PI), dati di letteratura*

polymer	Density (g/cm <sup>3</sup> )	CTE x 10 <sup>-6</sup> (1/K)	Water absorption (%)	Tensile modulus (GPa)
PET	1.4	20-80	0.7	2-4
PEN	1.36	21	0.4	5.5
PEI	1.27	27	1.3	2.9
<b>PI</b>	<b>1.42</b>	<b>30-60</b>	<b>2.9</b>	<b>2-3</b>

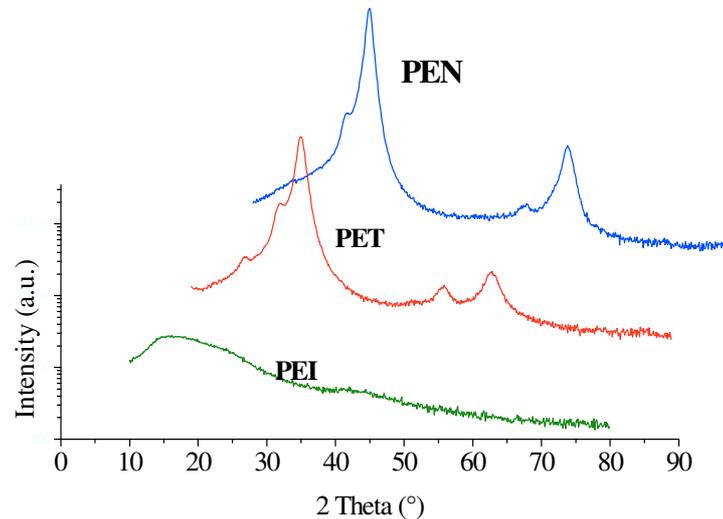
### IV.3. Caratterizzazione strutturale e morfologica dei substrati polimerici

Le proprietà morfologiche, strutturali, e meccaniche dei film di partenza di PET, PEN e PEI sono state analizzate mediante le seguenti tecniche di caratterizzazione:

- caratterizzazione strutturale mediante diffrazione ai raggi-X;
- Misure di angolo di contatto all'acqua per valutarne la idrofilicità;
- Morfologia superficiale mediante SEM
- Microscopia a forza atomica (AFM) per l'analisi della microstruttura delle superfici ed il calcolo della rugosità.

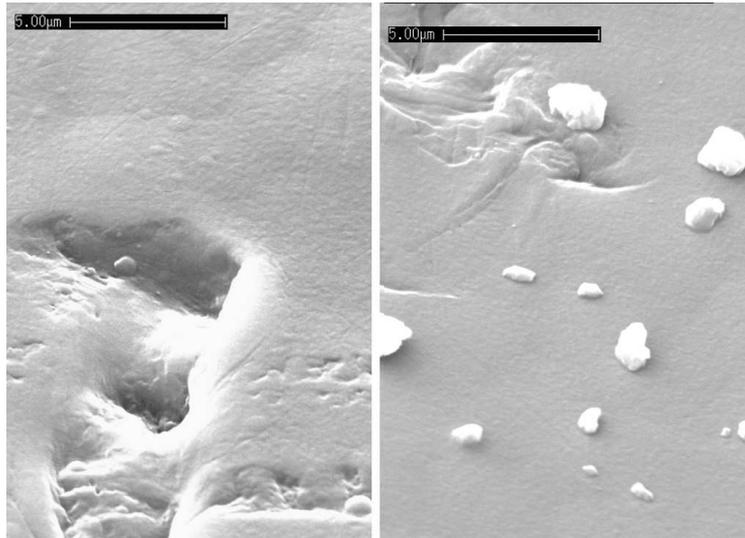
Su tutti i substrati riportati è stata effettuata una caratterizzazione ed analisi delle proprietà del materiale di partenza. La caratterizzazione strutturale è stata effettuata mediante diffrazione ai raggi-X. Nella Fig. 1 sono riportati gli spetti ottenuti sui tre

polimeri selezionati. Essi confermano la struttura amorfa del PEI e quelle semicristalline del PET e del PEN con la presenza di picchi discreti a determinati angoli di diffrazione.



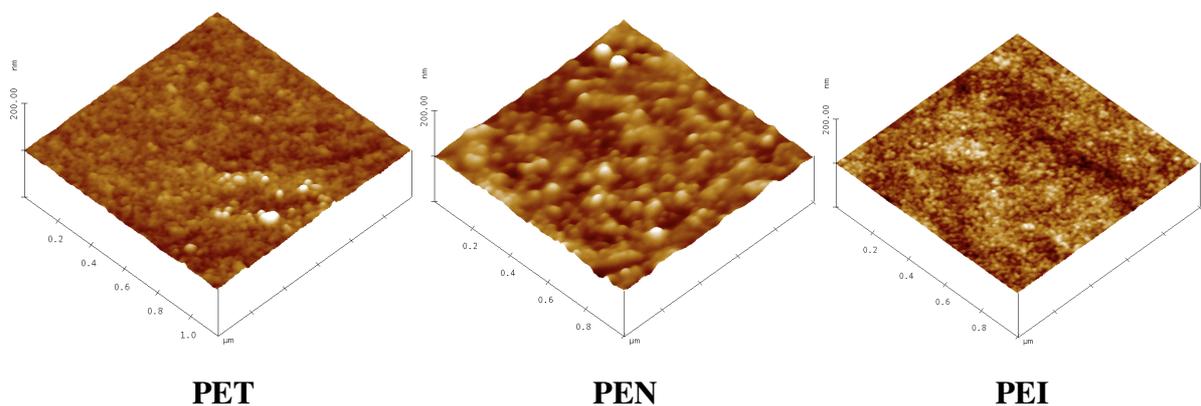
**Figura 11.** Spettri di diffrazione a raggi-x dei film polimerici selezionati

La caratterizzazione della morfologia superficiale è stata effettuata tramite SEM. Bisogna tener presente che le caratteristiche dei polimeri prodotti da ditte differenti possono variare per diversi aspetti, come ad esempio per la finitura superficiale, per la presenza di particolato residuo del processo di stampaggio o di accentuate irregolarità superficiali (graffi, buchi) come quelli mostrati nella Fig. 13 che possono dar luogo ad elevati fenomeni di shunt nel dispositivo finale. Per tale ragione è importante controllare la morfologia delle superfici ed escludere quei film che non presentano superfici uniformi e flat.



**Figura 12.** Immagini SEM della superficie di film polimerici con presenza di difetti

Le misure di rugosità sono state effettuate sia mediante microscopia a forza atomica (AFM) che mediante spettrofotometria UV-VIS-NIR per il calcolo del fattore di Haze (definito come rapporto tra la trasmittanza diffusa e quella totale) che è un indice della rugosità di un materiale.



**Figura 13.** Immagini AFM della superficie dei film polimerici PET, PEN e PEI

Le rugosità quadratica media (RMS) per PET e PEN valutate mediante AFM risultano dall'applicazione della formula:

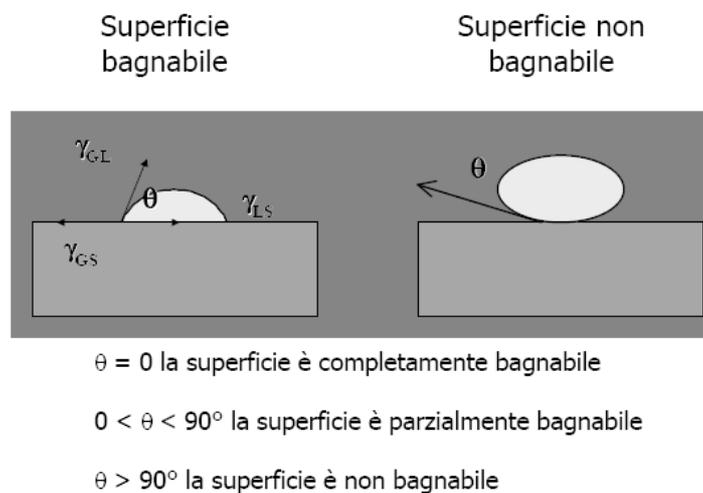
$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_i (Z_i)^2}{n}}$$

dove  $Z_i$  è il valore corrente di  $Z$  definito come la deviazione dell'altezza del profilo rispetto al piano principale di riferimento e  $n$  il numero dei punti della scansione effettuata.

**Tabella IV.** *Rugosità medie valutate con AFM e fattori di Haze valutate con spettrofotometria UV-VIS-NIR*

	RMS (nm)	Haze (%)
PET	1.6	2
PEN	3.8	2.6
PEI	0.6	-

I film polimerici, prima e dopo ogni processo di modifica superficiale, sono stati caratterizzati in termini di angolo di contatto all'acqua, con la tecnica della goccia sessile. Questa misura, semplice e veloce, consente di determinare qualitativamente l'affinità o meno all'acqua in relazione alla bagnabilità della superficie.



**Figura 14** - Variazione dell'angolo di contatto per superficie bagnabile e non

Le misure di angolo di contatto sono state eseguite con acqua demineralizzata a 18 MOhm e con un volume della goccia di 1  $\mu$ L e corrispondono ad una media effettuata su 10-12 misure sul campione. La strumentazione utilizzata è OCA20 della Dataphysics .

Per i materiali di partenza risultano i seguenti valori:

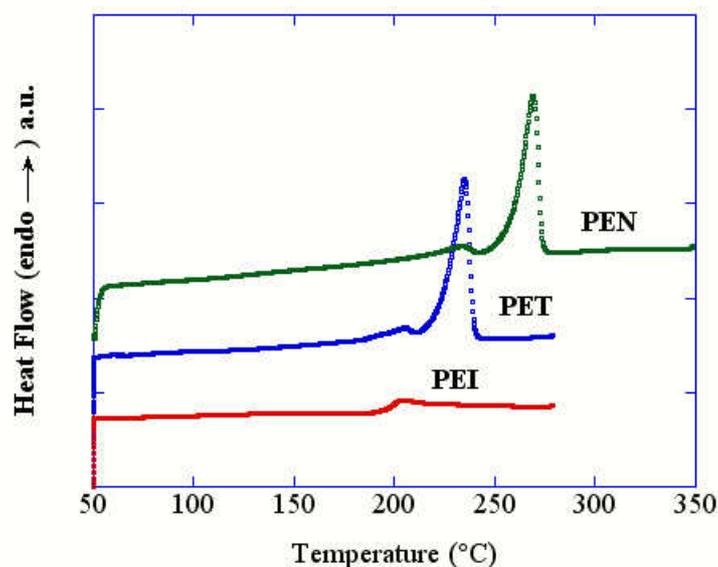
**Tabella V.** angoli medi di contatto all'acqua valutati sui substrati polimerici

substrati	angolo di contatto (°)
PET	81
PEN	71
PEI	83

#### **IV.4 Caratterizzazione termica DSC**

Considerando le caratteristiche generali delle classi di materiali presentati, sui polimeri selezionati è stata effettuata una caratterizzazione preliminare per valutare le migliori condizioni operative per la deposizione e successiva lavorazione dei film inorganici semiconduttori.

L'analisi calorimetrica con calorimetro differenziale a scansione (DSC) è stata condotta sottoponendo i campioni a scansioni da 50°C a 350°C con velocità di scansione di 10°C/min . Nel diagramma della figura 15 è evidente l'intervallo di fusione che presenta un massimo alla temperatura di 256°C e 270°C per il PET e PEN rispettivamente . La temperatura di transizione vetrosa (Tg) è stata stimata per il PET a 76°C e per il PEN a 131°C . Per il PEI risulta una Tg di 219°C.



**Figura 15:** Termogrammi DSC dei film polimeri selezionati

In Tabella III sono riportate le proprietà termiche individuate mediante analisi DSC. Il grado di cristallinità  $X_c$  è stato determinato come il rapporto tra l'entalpia apparente di fusione per grammo di polimero e l'entalpia di fusione di un polimero completamente cristallino (valori estrapolati da tabelle).

**Tabella VI -** Proprietà termiche dei film polimerici

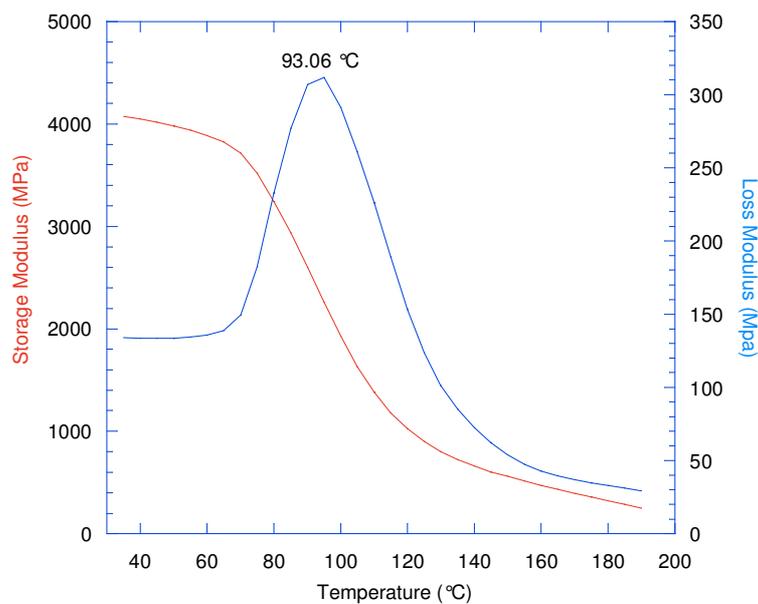
Sigla	Denominazione	Stato fisico		Tg (°C)	Tm (°C)	Xc(%)	Tmax (°C)
		Amorfo	Semi cristallino				
<b>PET</b>	Polietilentereftalato			76	256	37.5	150
<b>PEN</b>	Polietilenaftalato			131	270	50	170
<b>PEI</b>	Polieterimmide			219			190

Per i due materiali orientati si è proceduto ad analisi termo-dinamico meccanica (DMA), per valutare le variazioni del modulo elastico alle temperature massime del processo di realizzazione del dispositivo.

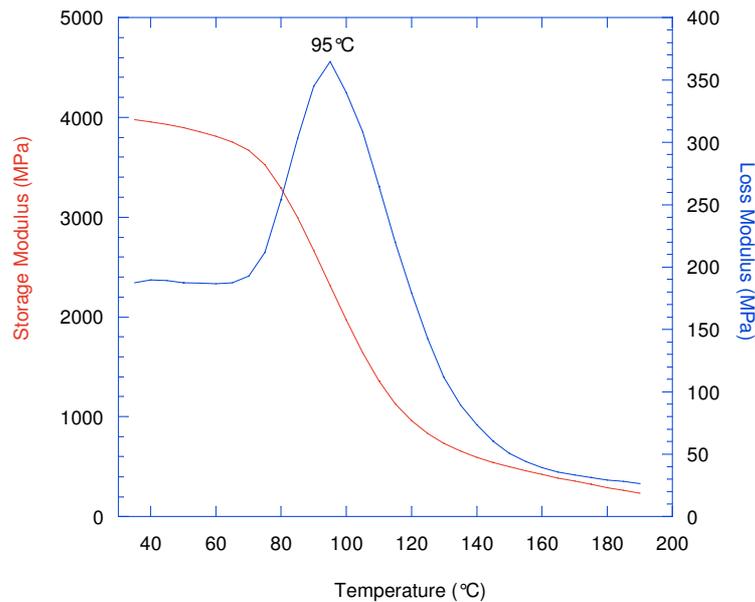
## IV.5 Caratterizzazione dinamico meccanica DMA

La misura consiste nel sottoporre i campioni ad una sollecitazione sinusoidale a cui corrisponde una risposta sinusoidale della stessa frequenza ma sfalsata di un angolo di fase ( $\delta$ ) tipica del comportamento viscoelastico dei polimeri. Nel termogramma sono riportati gli andamenti del modulo elastico (storage modulus o  $E'$ ), del modulo viscoso (loss modulus o  $E''$ ). Essendo PET e PEN biassialmente orientati la misura è stata condotta in una direzione e in quella trasversale.

In figura 17 e figura 18 i risultati per il PET:



**Figura 16:** Termogramma DMA del PET in una direzione

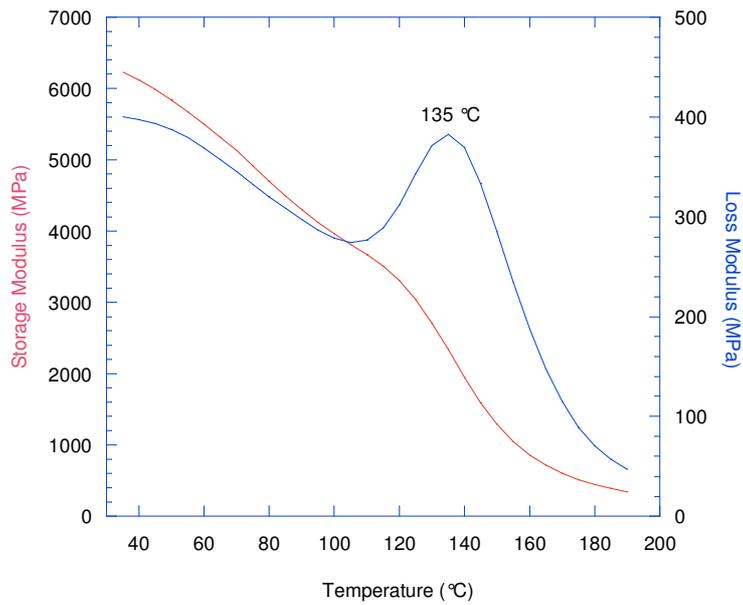


**Figura 17:** Termogramma DMA del PET nella direzione trasversale

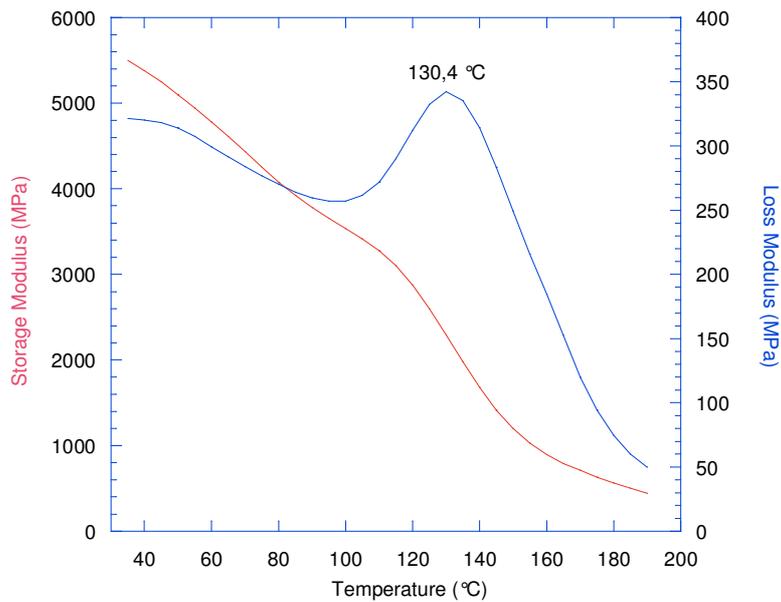
In corrispondenza del picco del modulo di perdita (loss modulus) è possibile rilevare una Tg del PET che si attesta a 93,06°C e 95°C rispettivamente, per le due direzioni investigate. Il valore più alto di quello rilevato dall'analisi DSC di 76°C è attribuibile agli effetti di rilassamento delle catene interlamellari tra la fase cristallina indotta dallo stiro biassiale e resi evidenti nella misura dinamico-meccanica.

Quello che risulta è la variazione del modulo elastico (storage modulus) intorno alla Tg e per alte temperature, passando da 3,2 GPa in prossimità della Tg a circa 200 MPa a 190°C. Questo si traduce in una forte variazione delle proprietà elastiche del materiale e quindi alla necessità di effettuare dei trattamenti termici e/o utilizzare strati di adattamento tra il polimero e gli altri strati del dispositivo che contengano i problemi termo meccanici dovuti all'accoppiamento di materiali diversi.

In figura 19 e figura 20 i risultati per il PEN:



**Figura 18:** Termogramma DMA del PEN in una direzione



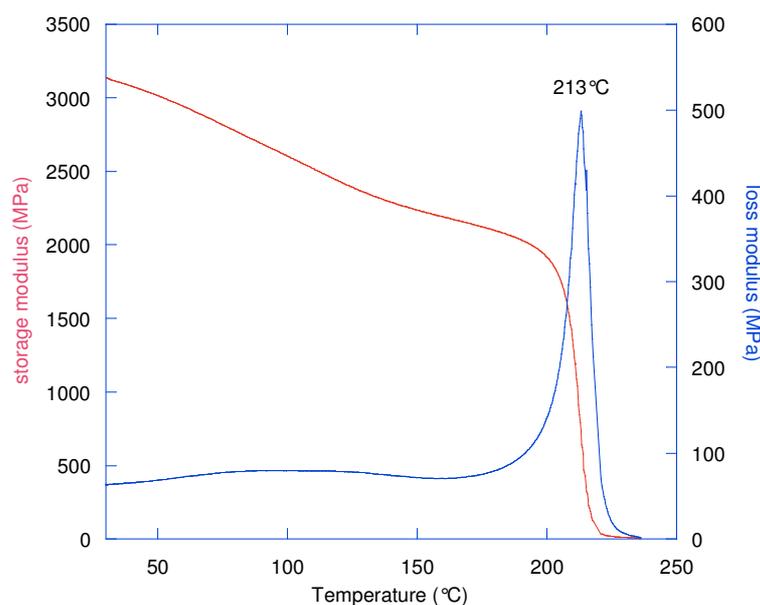
**Figura 19:** Termogramma DMA del PEN nella direzione trasversale

In corrispondenza del picco del modulo di perdita (loss modulus) è possibile rilevare una Tg del PEN che si attesta a 130,4°C e 135 °C rispettivamente, per le due direzioni investigate. Anche per il PEN si osserva una variazione del modulo da circa

2,3 GPa a temperature prossime alla transizione vetrosa fino a 450MPa per temperature di 190°C.

Pertanto pur essendo biassialmente orientati e quindi con prestazioni termiche superiori a quelli non orientati, le analisi termiche effettuate non consentono di ritenere i materiali adatti come substrati per deposizioni a temperature superiori a dell'ordine dei 150°C in quanto manifestano proprietà meccaniche non eccellenti a queste temperature e variazioni del modulo elastico considerevoli in prossimità della Tg. Tuttavia è possibile sottoporre i materiali a trattamenti termici di ricottura allo scopo di contenere le variazioni dimensionali e aumentarne la finestra di processabilità. La ricottura è un trattamento termico che consiste nell'accrescimento e nella riorganizzazione dei domini cristallini se operato ad una temperatura inferiore a quella di fusione. Durante la ricottura i difetti delle zone cristalline tendono a raggiungere un valore di equilibrio. Zone difettose possono dar luogo a fusione locale a cui fa seguito una ricristallizzazione. Il trattamento sulle zone amorfe ha effetto di rilassamento delle tensioni interne indotte dalla cristallizzazione primaria.

Anche su i materiali amorfi per i quali non è prevista una temperatura di utilizzo al di sopra della Tg può essere previsto un trattamento termico come rilassamento di sforzi generati nel processo di produzione. Dal termogramma DMA per il PEI:



**Figura 20:** Termogramma DMA del PEI

risulta una stima della Tg di 213°C e una variazione del modulo elastico da 3.1 GPa a 30°C a 2.2 GPa a 150°C .

Sulla base dell'esperienza acquisita in ENEA sull'utilizzo di materiali polimerici per applicazioni ad alta temperatura sono stati effettuati dei trattamenti termici di ricottura . Per il PET e per il PEN si è effettuato un riscaldamento da temperatura ambiente a 230°C sottovuoto , trattamento termico per un ora a questa temperatura e raffreddamento lento a temperatura ambiente . Il PEI è stato sottoposto a riscaldamento a 200°C, trattamento a questa temperatura per due ore e raffreddamento lento a temperatura ambiente.

I substrati polimerici così trattati sono stati utilizzati per le successive prove di deposizione degli altri strati e per i relativi test di adesione non riscontrando ,rispetto agli stessi non trattati termicamente, nessun fenomeno di deformazione e/o delaminazione.

# *Capitolo V*

## **V.1 Metodi di Modifica dei substrati polimerici**

Il problema principale legato all'uso di substrati polimerici è la spiccata idrofobicità della superficie del polimero, renderla idrofilica consentirebbe una migliore adesione del contatto metallico depositato su di esso. Infatti i legami chimici che si formano all'interfaccia tra il metallo e il substrato sono il risultato di un completo trasferimento di carica tra i gruppi idrofilici ed il metallo stesso, con un significativo miglioramento dell'adesione [10].

## **V.2 Trattamenti fisici e chimici**

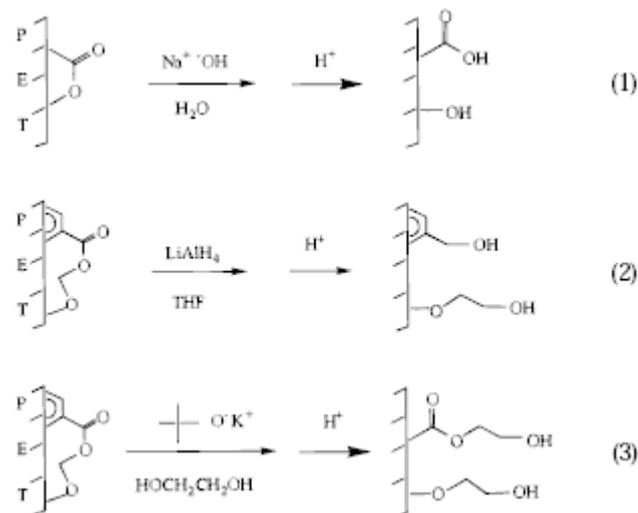
Come già accennato, le superfici dei polimeri sono idrofobe e chimicamente poco reattive. Tipicamente questi problemi vengono superati mediante un incremento dell'energia superficiale del materiale con l'introduzione di funzionalità polari, utilizzando sia metodi fisici che chimici. I trattamenti al plasma che utilizzano differenti tipi di gas producono radicali reattivi differenti. L'ossigeno produce radicali idrossilici, carbonilici, carbossilici, esterei, eteri ed idroperossidi. L'azoto e l'ammoniaca producono gruppi amminici. I plasmi di argon creano radicali carbonilici che esposti all'aria formano principalmente radicali idroperossidi [11].

I metodi per modificare la superficie di un substrato polimerico possono essere di anche di tipo differente: trattamenti corona o alla fiamma, raggi X, laser, cannone ionico, esposizione a luce ultravioletta in presenza di soluzioni ossidanti o riducenti. Questi metodi determinano una rottura dei legami sulla superficie del film e la formazione di superfici idrofiliche in particolari condizioni.

I metodi fisici, quali l'etching delle superfici tramite plasma, consentono di ottenere significativi miglioramenti dell'adesione ma presentano costi di apparecchiature elevati. Inoltre i materiali polimerici trattati in plasma presentano delle superfici non uniformi con presenza di difetti dovuti probabilmente a residui di fabbricazione [12].

I metodi chimici prevedono invece il contatto con soluzioni ossidanti, riducenti o alcaline. Ad esempio, il PET subisce idrolisi a contatto con una soluzione di idrossido di sodio, seguita da un lavaggio acido, oppure può subire una riduzione o una glicolisi[13]. Alcuni schemi delle possibili reazioni sono riportati in Figura 21.

Ognuno di questi metodi implica una rottura delle catene sulla superficie del polimero che può comportare una degradazione significativa, coinvolgendo, in condizioni di estrema aggressività, anche il bulk del materiale. Risulta necessario, quindi, operare per massimizzare la conversione superficiale e minimizzare la degradazione .



**Figura 21** – Idrolisi (1), riduzione (2) e glicolisi (3) del PET

Metodi differenti dovrebbero essere rivolti alla realizzazione di superfici più uniformi e con costi di processo più gestibili.

In maniera alternativa si potrebbe pensare di depositare sul substrato polimerico dei layer che siano da un lato fortemente aderenti al substrato e dall'altro più idrofilici del polimero stesso. Questi layer potrebbero anche svolgere la funzione di strati barriera verso le impurezze provenienti dal polimero o l'acqua adsorbita, proteggendo in questo modo gli strati successivi della cella solare durante il processo di fabbricazione.

Nella presente sperimentazione, allo scopo di indurre modifiche superficiali e ottimizzazione delle proprietà di adesione di film sottili depositati su substrato

polimerico, sono stati presi in considerazione i seguenti trattamenti, alternativi al plasma:

- 1- i polimeri sono stati trattati con soluzioni ossidanti, alcaline e con esposizione a luce ultravioletta
- 2- sulla superficie del polimero sono stati sviluppati layer di silica-like mediante sol-gel, utilizzando soluzioni di precursori della silice.

### **V.3 Deposizione di layer ceramici mediante tecnica SOL-GEL**

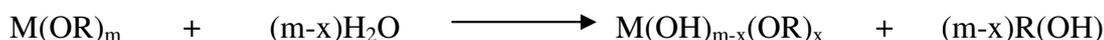
La modifica delle superfici può essere effettuata mediante deposizione di layer di natura ibrida come i silica-like sulla superficie del polimero. L'integrazione di superfici ceramiche su substrati polimerici è interessante per la preparazione di dispositivi ottici ed elettronici di poco peso, basso costo, trasparenti ed ad alte prestazioni. In particolare i processi sol-gel rappresentano una tecnologia semplice per la produzione di vetri con processi a bassa temperatura mediante l'utilizzo di soluzioni liquide.

Il termine "sol" si riferisce ad una microdispersione-soluzione i cui costituenti sono di dimensioni ridotte (nanometri). Il termine "gel" si riferisce a sistemi, in cui, reticoli molto ramificati di particelle di sol invadono l'intero volume con un significativo aumento della viscosità.

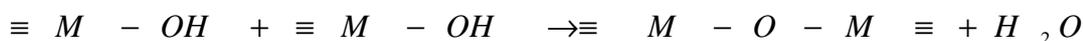
### **V.4 Descrizione della tecnica SOL-GEL**

La sintesi chimica di un gel che debba essere utilizzato come precursore di un vetro prevede la polimerizzazione tridimensionale di alcossidi metallici idrolizzati in soluzione. Lo schema generale di una reazione sol-gel è composto da una serie di step di idrolisi e di condensazione che possono essere catalizzate con l'aggiunta di un acido o di una base.

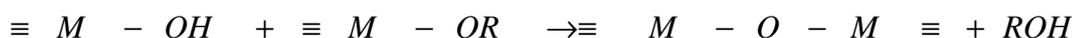
La reazione di idrolisi degli alcossidi metallici  $M(OR)_m$ , dove M indica atomi di Si, Zr, etc, comporta la sostituzione dei gruppi alcossidi con gruppi idrossilici:



Per la formazione del network è necessario che i gruppi idrossilici condensino fra loro eliminando l'acqua secondo lo schema:



Le due reazioni possono aver luogo simultaneamente e quindi la presenza di molecole parzialmente idrolizzate permettono la reazione fra  $\equiv MOH$  e  $ROM\equiv$ , rilasciando alcool anziché acqua, come mostrato nello schema:



Composti intermedi formati dalle reazioni concorrenti di idrolisi e condensazione, come dimeri e trimeri, possono continuare a reagire.

Lungo lo scheletro di legami M-O-M possono essere trovati gruppi alcossidi non idrolizzati e gruppi idrossilici non condensati. La concentrazione di questi gruppi nel gel dipende da diverse variabili: il contenuto d'acqua, il tempo di reazione, la natura degli alcossidi, il solvente, il pH e la storia termica.

#### V.4.1 Precursori della silice

Gli alcossidi di silicio sono i reagenti più largamente usati nei processi sol-gel.

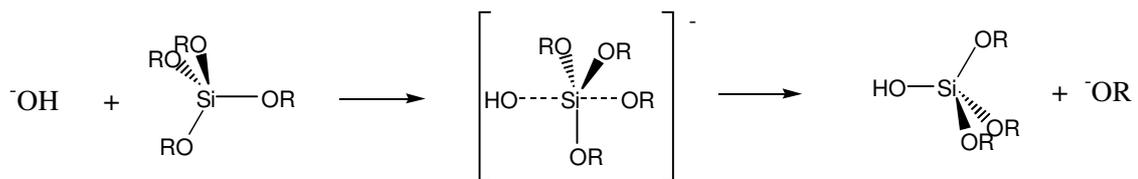
Esistono diversi alcossidi di silicio (alcossisilani) disponibili in commercio, ma il più usato è il tetraetossisilano (tetraethoxysilane TEOS).

La miscela sol-gel di partenza è generalmente composta da alcossisilani, acqua ed un solvente necessario a permettere la completa miscibilità. Il solvente di solito è un alcool, spesso l'etanolo, ma possono essere usati anche solventi polari come la dimetilformamide. La velocità, relativa ed assoluta, delle reazioni di idrolisi e condensazione è controllata utilizzando un catalizzatore acido o basico. La temperatura di reazione spazia da valori sotto zero a circa 90°C [14].

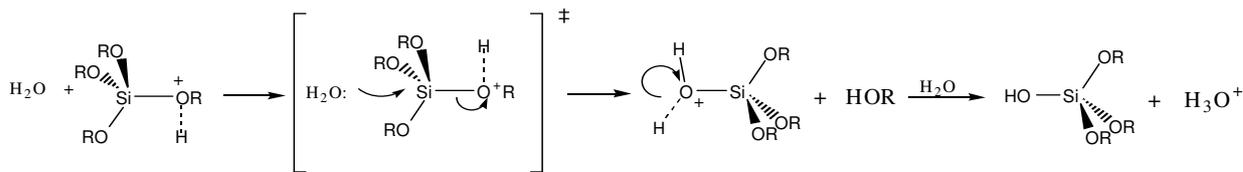
In aggiunta al TEOS, altri precursori includono alcossisilani organofunzionali. Gli alcossisilani in cui gruppi alcossidi sono sostituiti da gruppi alchilici sono utili nel modificare il network per la presenza di gruppi non idrolizzabili.

#### V.4.2 Meccanismi di idrolisi e condensazione

Il meccanismo d'idrolisi legato all'azione di un catalizzatore acido, o basico, per il TEOS è stato suggerito da Aelion et al. [15] e successivamente elaborato da Keefer [16]. Il meccanismo del processo con catalisi basica prevede una sostituzione nucleofila. L'idrossido, nucleofilo, si coordina con il silicio, formando un intermedio di transizione costituito da una bpiramide-trigonale; il gruppo alcossido, posizionato al lato opposto, diventa il gruppo uscente.



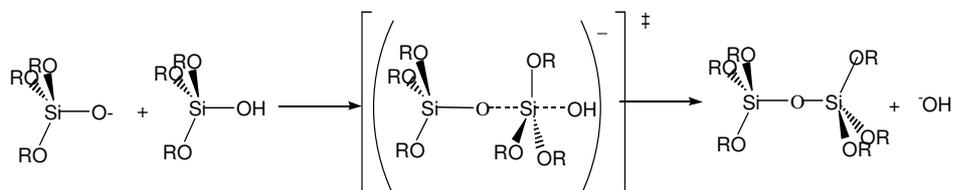
**Figura 22** - Idrolisi basica attraverso sostituzione nucleofila (R = H, Et o Si(OR)<sub>3</sub>)



**Figura 23** - Idrolisi acida attraverso sostituzione elettrofila

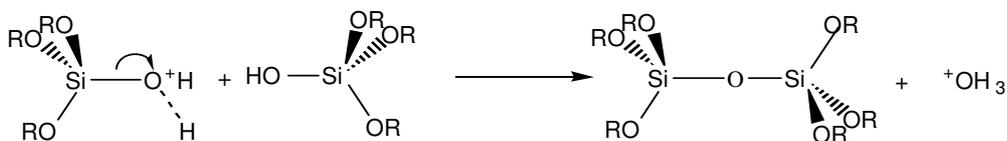
Il meccanismo per il processo catalizzato da acido prevede una reazione di tipo elettrofilo. Lo ione idronio si lega alla molecola di alcossisilano formando un complesso attivato, dopodichè una molecola d'acqua diventa specie entrante mentre un gruppo alcossido, posizionato al lato opposto, diventa un gruppo uscente, sotto forma di alcool.

Il meccanismo di condensazione dipende dalle condizioni di pH del sistema. Condensazione nel campo di pH 3-12 proposta per primo da Iler [17] è una reazione di sostituzione nucleofila, in cui un silanolo protonato è attaccato da un silanolo deprotonato (nucleofilo), e formano un legame  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  rilasciando un ossidrile.



**Figura 24** - Condensazione per sostituzione nucleofila

In ambienti molto acidi ( $\text{pH} < 3$ ), il meccanismo di condensazione cambia da nucleofilo ad elettrofilo, in cui i gruppi SiOH disponibili sono protonati e diventano elettrofili.



**Figura 25** - Condensazione per sostituzione elettrofila

### V.4.3 Fattori che influenzano le reazioni di policondensazione

#### V.4.3.1 Natura del catalizzatore

La natura del catalizzatore determina le velocità delle reazioni di idrolisi e di condensazione. Come noto [18], una catalisi acida promuove una veloce idrolisi, che si traduce in una veloce conversione degli alcossidi, in contrasto con la catalisi basica, che abbassa la velocità di idrolisi e incrementa quella della condensazione; il che porta a prodotti meno idrolizzati.

Aelion et al. [15] conclusero che la velocità e l'estensione dell'idrolisi degli alcossidi sono influenzate dalle costanti di dissociazione, e dalla concentrazione del catalizzatore acido o basico. In presenza di HCl la velocità di idrolisi è proporzionale alla concentrazione dell'acido. Al contrario, loro misurarono velocità di reazione molto basse in presenza di acidi deboli. Le stesse conclusioni furono raggiunte anche da Cihlar [19] investigando acidi forti come HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, acido toluensulfonico ed acidi deboli come l'acido formico e l'acido acetico.

Riguardo l'idrolisi in condizioni basiche realizzate usando come catalizzatore NaOH, Aelion et al. [15] hanno riportato cinetiche del primo ordine utilizzando TEOS in soluzioni diluite, mentre alle alte concentrazioni di monomero la reazione è resa più complicata dalle formazione di polisilicati insolubili. Basi più deboli come NH<sub>4</sub>OH e piridina sono efficienti come catalizzatori solo alle alte concentrazioni. Inoltre, confrontate con le idrolisi catalizzate da acido, i loro risultati hanno mostrato una dipendenza più pronunciata nei confronti della natura del solvente.

Mascia et al. [18] hanno studiato gli effetti sulla condensazione dei silani di tre classi differenti di catalizzatori: acido [TSA (p-toluenesulphonic acid monohydrate)], neutro [DBTDL (dibutyltindilaurate)] e basico [BDMA (benzyl dimethylamine)]. Catalizzatori basici portano alla formazione di strutture compatte, mentre catalizzatori come DBTDL (pH neutro) portano alla formazione di strutture più omogenee e gel otticamente più trasparenti, simili a quelli prodotti in condizioni

acide. Quest'effetto è il risultato di un'idrolisi relativamente più lenta e di un consumo di monomero simultaneo alla condensazione. Il monomero è disponibile per la condensazione anche negli stadi finali, in contrasto con la catalisi acida in cui è consumato molto velocemente.

#### **V.4.3.2 PH della soluzione**

Nella reazione in condizioni basiche gli stadi di idrolisi successivi al primo sono più veloci, poiché i silanoli ((OR)<sub>3</sub>SiOH), ottenuti sostituendo un gruppo alcossido sul silicio con un gruppo idrossido, sono più acidi e rendono la molecola più disponibile all'attacco di uno ione idrossido [16].

La cinetica di un processo catalizzato da basi è governata dalla formazione del primo silanolo poiché questo è il passo più lento. I silanoli appena generati sono immediatamente utilizzati da una condensazione veloce, che non lascia intermedi nel mezzo di reazione [20]. Il risultato di una catalisi basica è un'aggregazione (monomero-cluster) che porta alla formazione di reticoli di silice molto compatti.

Keefer [16] spiega che ad alti pH, nonostante la condensazione sia veloce, la produzione di SiO<sub>2</sub> è lenta. Per via dell'alta solubilità delle specie intermedie, ci sarà un basso livello di sovra saturazione, che produce solo un piccolo numero di grossi nuclei di silice. Questi nuclei sono i siti preferiti per la successiva precipitazione delle specie reagite che porta alla formazione di cluster densi. Questo tipo di crescita è nota come "Ostwald ripening".

In condizioni acide la reazione d'idrolisi è velocizzata più efficacemente che la reazione di condensazione e si producono polimeri scarsamente reticolati o lineari. La condensazione si propaga mediante l'attacco su atomi di silicio, che portano a specie silanoliche protonate, di nucleofili neutri SiOH. Le specie di silanolo più basiche sono quelle presenti nei monomeri o nei polimeri scarsamente ramificati, così la condensazione è limitata e si ottiene un reticolo poco denso, formato da polimeri scarsamente ramificati.

### V.4.3.3 Acqua

In accordo con i modelli teorici [21] il rapporto molare ( $r$ ) minimo acqua/alcolossido necessario affinché l'idrolisi vada a completamento è 2. Questo rapporto assicura la formazione del network di silicato  $\text{Si}(\text{O}_4)_{1/2}$  completamente libero da gruppi idrossilici. Yoldas [22] ha mostrato che ad  $r=4$  si forma anche acido ortosilicico che non è in grado di polimerizzare a causa della larga separazione intermolecolare.

In termini pratici, eccessi di acqua ( $r>2$ ) causano una crescita della velocità dell'idrolisi rispetto alla condensazione [23]. In condizioni acide, l'idrolisi è predominante e va a completamento, portando ad una diminuzione del contenuto di intermedi [24] ed allo sviluppo di un polimero maggiormente reticolato [25]. In condizioni di bassa quantità di acqua l'idrolisi è sfavorita, e le specie reattive diventano le catene silossaniche che reagiscono con monomeri non idrolizzati il che giustifica la formazione di aggregati tipo catene scarsamente reticolati [26].

L'effetto dell'acqua in condizioni basiche non è dissimile da quello discusso nelle condizioni acide. Un eccesso d'acqua influenza più l'idrolisi che la condensazione.

### V.4.3.4 Solventi

Un fattore importante nelle reazioni sol-gel è il tipo di solvente utilizzato. Esso ha effetti sulle velocità di idrolisi e di condensazione, e conseguentemente, anche sulla struttura finale del prodotto.

Yoldas [22] ha ipotizzato che più piccolo è il radicale alchilico dell'alcool più sono alte le velocità delle reazioni sia di idrolisi che di condensazione, e portano ad un network più completo e ad un più alto contenuto di silice.

Diversi tipi di solvente sono stati usati come i polari protici ( $\text{H}_2\text{O}$ , metanolo e formamide), polari aprotici (DMF, THF ed acetronitrile), e non polari aprotici (dioxano).

Secondo numerosi autori [27-28], i solventi polari aprotici inibiscono le reazioni di condensazione disattivando i nucleofili attraverso legami idrogeno e solvatazione ed alzando l'energia di attivazione attraverso la stabilizzazione delle cariche negative dei nucleofili. Solventi non polari aprotici, invece, non possono impedire la condensazione poiché non offrono possibilità di legami idrogeno né di solvatazione di ioni carichi negativamente.

Solventi alcolici, come etanolo e propanolo formano miscele azeotropiche con l'acqua. L'azeotropo, che ha una pressione di vapore più alta dei singoli componenti, evapora per primo lasciando o acqua o etanolo (dipende dalle quantità iniziali). Se l'alcool è in eccesso, i silanoli riesterificano e l'acqua prodotta è velocemente rimossa come parte dell'azeotropo, ciò porta la reazione inversa all'alcolizzazione a compimento. Poiché la reazione di idrolisi è termodinamicamente favorita, la composizione della soluzione sol-gel dovrebbe essere tale da assicurare che l'acqua sia l'ultimo solvente ad evaporare [18].

#### **V.4.3.5 Tipologia degli alcossidi**

Distanze più piccole fra le specie reagenti incrementano la probabilità di mutue collisioni e portano a strutture con più alto contenuto di Si-O-Si. Per questo motivo la concentrazione degli alcossidi nei sistemi sol-gel è un fattore importante.

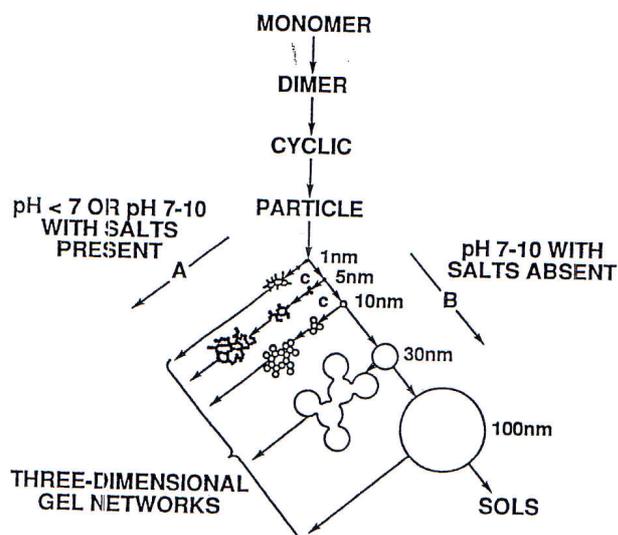
Aelion et al. [15] hanno determinato che la velocità dell'idrolisi decresce al crescere della lunghezza dei radicali alchilici, giustificando il risultato con una riduzione della diffusività o con il maggiore impedimento sterico degli alcossidi più lunghi. D'altro canto, altri studi [29] sui gruppi -R, spazianti da metilici a butilici, hanno rivelato solo un piccolo effetto della dimensione di questi gruppi sull'idrolisi. Anche la condensazione è modificata dalla natura dei radicali alchilici, poiché la diffusività di specie intermedie che portino lunghi gruppi non idrolizzati è ridotta.

La struttura del network ha una dipendenza molto forte dalla natura dei gruppi legati al silicio ed in particolare alla funzionalità del monomero. Questo parametro rappresenta il numero di gruppi alcossido che sono potenzialmente gruppi uscenti. Se, infatti, la funzionalità è pari a 2 come nelle strutture  $R'_2Si(OR)_2$  si formano solo polimeri lineari. Quando la funzionalità è uguale a 1 ( $R'_3SiOR$ ) è impossibile produrre catene polimeriche poiché i monomeri si comportano da terminatori [19]. Per ottenere network ad alta densità è importante utilizzare monomeri con funzionalità 3 o 4. in questo caso attraverso la condensazione è possibile connettere in maniera densa i monomeri e generare aggregati colloidali.

#### **V.4.3.6 Aggregazione e crescita dei polialcossisilani**

Nei processi sol-gel che partono dagli alcossisilani la tendenza a formare legami  $\equiv Si-O-Si \equiv$  a spese dei gruppi silanolo, porta alla formazione di strutture cicliche. Successivamente queste crescono mediante l'aggiunzione di monomeri formando vasti polimeri tridimensionali. Queste reazioni di condensazione interna producono entità compatte con pendenti di silanolo. La dimensione delle particelle a questo punto è importante perché determina il raggio di curvatura della superficie che controlla la solubilità delle stesse. La solubilità è anche determinata dal grado di condensazione fra le particelle. Le particelle più grandi e condensate sopravvivono e continuano a crescere attraverso il meccanismo di Ostwald ripening. A  $pH > 7$  e concentrazioni della soluzione moderate, le cariche negative sulle particelle sono causa di mutua repulsione e la crescita avviene senza aggregazione [14]. Le cariche possono essere ridotte con l'aggiunta di un coagulante (ed esempio, ioni  $Na^+$  di un sale come  $Na_2SO_4$  o  $NaCl$ ). In questo modo si rende possibile la crescita di catene e di aggregati polimerici ramificati. A  $pH < 7$ , si ha che la velocità di polimerizzazione (e depolimerizzazione) è lenta, le particelle hanno dimensioni molto piccole e crescite successive sono scoraggiate. In queste condizioni, la tendenza a formare reticoli anziché particelle sovradimensionate è più pronunciata. Quest'effetto è causato dalla scarsità di cariche ioniche sulla superficie delle particelle, che permette frequenze più

alte di collisioni interparticellari. Il processo descritto sopra e gli effetti del pH sono mostrati in figura 26.



**Figura 26** - Schematizzazione della crescita delle particelle nei processi sol-gel

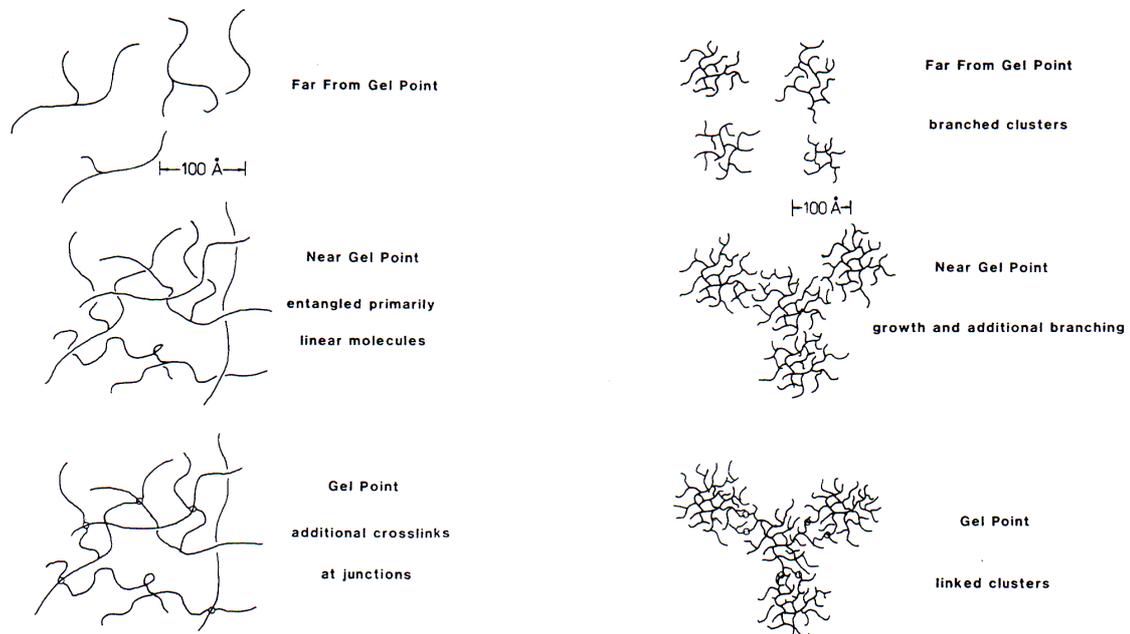
Gli aggregati di particelle sono legati gli uni agli altri attraverso legami silossanici. Questi legami provengono dalla condensazione dei gruppi silanoli presenti sulle superfici e gli ioni  $\text{Si-O}^-$  nei punti di contatto fra le particelle.

#### V.4.3.7 Gelificazione

Il processo di gelificazione è possibile quando le cariche repulsive superficiali sono basse abbastanza da permettere aggregazione e crescita. Questa condizione dipende dal livello di pH. Come risultato dell'aggregazione in reticoli tridimensionali, frazioni crescenti di sol vengono occupate da regioni di micro gel [17]. Queste regioni, in contrasto con i precipitati, hanno lo stesso indice di rifrazione e la stessa densità del sol circostante, il che spiega la trasparenza di questi sistemi.

Prima del punto di gelificazione e in condizioni acide, il precursore del gel è costituito da polimeri lineari o scarsamente ramificati, mentre, in condizioni basiche è costituito da cluster individuali fittamente ramificati. Al punto di gelificazione, le catene lineari diventano legate mentre i cluster ramificati si legano gli uni agli altri

[14] (figura 27). La viscosità a questo punto cresce asintoticamente e si forma un gel trasparente.



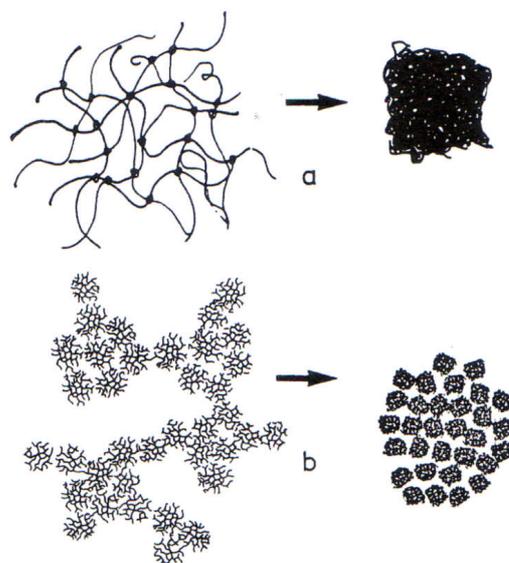
**Figura 27** - Crescita dei polimeri e formazione dei gel in sistemi catalizzati con acidi (a sinistra) e con basi (a destra)

#### V.4.3.8 Invecchiamento ed essiccazione dei gel

Nonostante la crescita di viscosità che accompagna la gelificazione blocchi il sistema in strutture polimeriche definite, dopo il punto di gel questa struttura “congelata” può cambiare in maniera sensibile nel tempo a seconda della temperatura, del solvente e delle condizioni di pH. L’effetto di questo processo sulla struttura è noto come invecchiamento [30].

La causa del cambiamento nella struttura del gel nasce negli stadi iniziali della sua formazione. Molti parametri che controllano l’idrolisi e la condensazione sono molto importanti per determinare la natura del gel risultante, come discusso in precedenza. Per i gel polimerici ci si aspetta che la rimozione del solvente sia accompagnata dalla

compattazione graduale del reticolo, dovuta alla nascita di legami addizionali che si formano quando gruppi idrossilici ed alcossilici non reagiti entrano in contatto. Il processo procede finché il sistema non diventa capace di resistere all'azione della tensione superficiale (a questo punto si generano porosità). Gel ad alta densità con un basso volume della porosità possono essere prodotti in sistemi scarsamente reticolati quando la velocità di condensazione è più bassa della velocità di rimozione del solvente. In queste condizioni la struttura del gel può essere largamente compattata prima che sia sufficientemente reticolata per dare inizio alla formazione dei pori. Dunque, in via di principio, bassi pH e bassi contenuti d'acqua producono gel densi mentre alti pH (6-10) ed alti contenuti d'acqua producono gel ad alta porosità (figura 28).



**Figura 28** - Rappresentazione dell'essiccazione di un gel a) acido, b) basico

Poiché pori larghi portano ad una minore estensione superficiale ed a canali di evaporazione delle molecole volatili più ampi, questi sistemi sviluppano stress meccanici minori durante l'essiccazione e quindi è più difficile che sviluppino fratture [31]. Sistemi acidi possono essere preparati in modo da avere comportamenti

simili a quelli basici, se trattati in condizioni tali da promuovere la crescita delle particelle [32].

La funzione di sostanze come la DMF [33] e la formamide, come additivi chimici per controllare l'essiccazione, è quella di regolare le velocità relative di idrolisi e di condensazione, in modo da ottenere delle particelle più larghe e di grandezza uniforme. Durante l'invecchiamento, una stretta distribuzione dimensionale di pori larghi riesce a facilitare l'espulsione di sostanze volatili, mantenendo gli stress nei capillari a livelli di sicurezza [34].

## **V.5 Precursori specifici per il miglioramento dell'adesione su substrati polimerici**

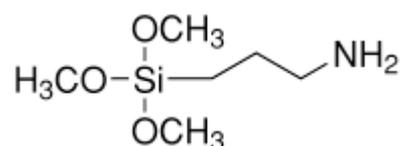
Come riportato in letteratura, sono stati condotti diversi studi che riguardano la deposizione di sottili layer ceramici, mediante sol-gel e con tecniche di dip o spin coating, su differenti substrati polimerici. Generalmente le soluzioni utilizzate sono soluzioni alcoliche acido catalizzate di TEOS. Alcuni di questi studi mostrano, attraverso risultati sperimentali, una scarsa adesione dei silica-like al substrato polimerico [35].

Ciò può essere interpretato come l'impossibilità di questo precursore (o simili) di legarsi chimicamente al polimero. Altri studi propongono pertanto dei precursori, che in virtù di una specifica funzionalità, aderiscono al substrato formando un forte legame chimico. I layer ottenuti in questo modo costituirebbero degli strati fortemente aderenti al polimero e sufficientemente idrofilici che consentirebbero una migliore adesione con strati metallici o con altri strati ceramici. Questo è quanto proposto ad esempio nella realizzazione di *self-assembled monolayer* (SAMs). I SAMs sono costituiti da molecole altamente ordinate e orientate, formate per reazione chimica tra una superficie solida ed un surfattante di formula generica  $RSiX_3$ , dove R è un gruppo organico e X un alcossido o allide. I SAMs possono poi

essere ulteriormente modificati per introdurre altre funzionalità. In letteratura è riportato che la realizzazione di SAMs su una superficie inorganica, come un wafer di silicio, è relativamente più semplice della deposizione di un analogo layer su polimero. Infatti se il wafer è trattato in modo opportuno manifesta facilmente una superficie idrofilica mentre la superficie del polimero è usualmente idrofobica. Ovviamente si potrebbero adottare dei metodi di modifica del polimero di tipo fisico come il plasma. In luogo di pretrattamenti della superficie e quindi anche per ridurre gli step di lavorazione è possibile utilizzare specifici precursori alcossisilani con funzionalità amminiche per realizzare layer di silice-like legati chimicamente al polimero [36]. Si tratta di metodi che prevedono l'uso di soluzioni a temperatura ambiente, che evolvono con reazioni di sostituzione nucleofila al substrato seguite da reazioni di idrolisi e condensazione, tipiche del sol-gel.

### V.5.1 Precursori della silice con funzionalità amminiche

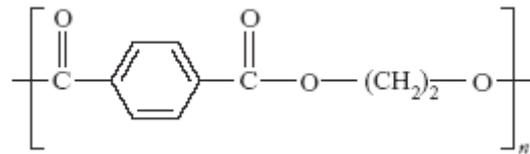
Il 3-Aminopropiltrimetossisilano (APTMS), si presenta come un liquido incolore, ed ha la seguente struttura chimica:



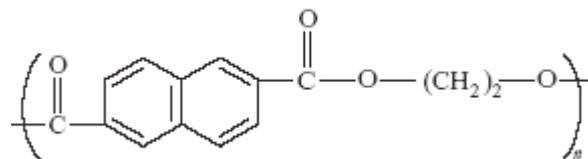
Insieme all'analogo precursore aminopropiltriectossisilano (APTES), che presenta gruppi etossi legati al silicio, è un precursore alcossido che, per la presenza dei gruppi amminici, è in grado di legarsi chimicamente alla superficie di un substrato polimerico che presenta dei gruppi esterei.

I materiali polimerici selezionati per la nostra ricerca sono dei poliesteri, il polietilene tereftalato (PET) ed il polietilene naftalato (PEN), e una polieterimmide (PEI) le cui strutture delle unità ripetitive sono le seguenti:

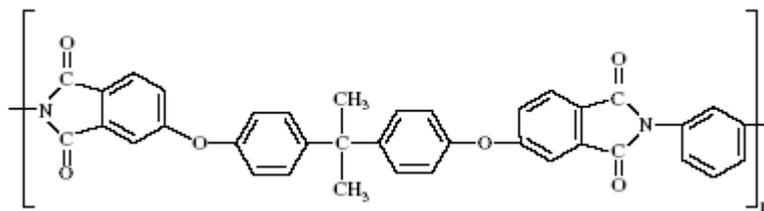
a) PET



b) PEN

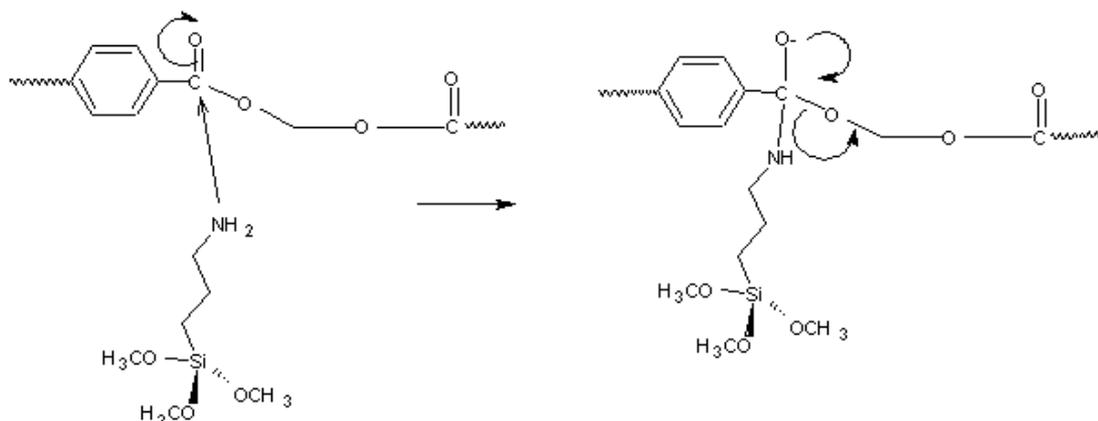


c) PEI-Ultem 1000B



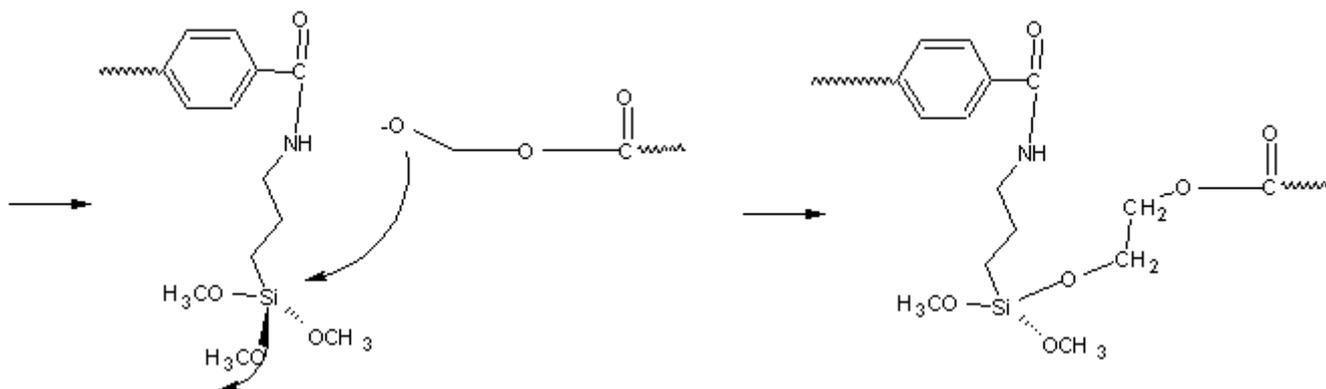
Pertanto il legame chimico che viene a formarsi tra il precursore alcossido e la superficie è una sostituzione nucleofila per reazione tra i gruppi amminici del precursore APTMS ed i legami esterei del poliestere, in modo analogo ad una reazione di aminolisi. A differenza di una aminolisi, in questo caso non si osserva nessuna degradazione del polimero anche per una prolungata esposizione al precursore puro.

Il meccanismo di reazione proposto tra il precursore ed il substrato [37] prevede un primo step in cui avviene l'attacco nucleofilo del precursore sul gruppo carbonilico, ad esempio del PET, secondo la seguente reazione:

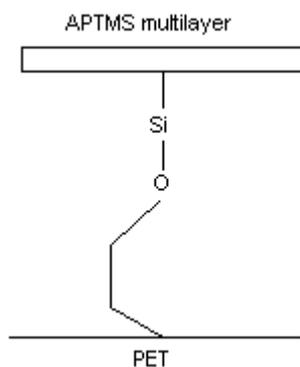


Differenti meccanismi di reazione sono stati, invece, proposti per il secondo step:

i) Il terminale ( $\text{RO}^-$ ) formatosi dalla rottura del legame estereo va a legarsi con il silano terminale del precursore, preservando in tal modo la struttura del substrato

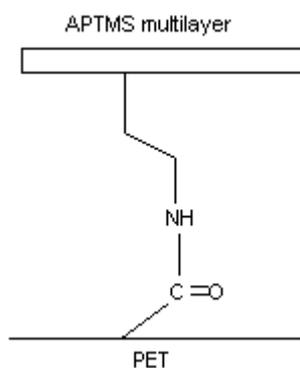


ii) il terminale ( $\text{RO}^-$ ) del PET può reagire con una seconda molecola di APTMS già attaccata al PET per mezzo del suo terminale amminico, o che è già parte del network polimerico dell' APTMS (Figura 29)



**Figura 29.** Legame attraverso il gruppo alchossido

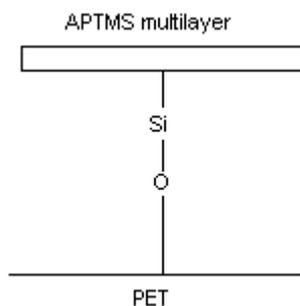
iii) una ulteriore molecola di APTMS può reagire con una molecola già legata al substrato tramite il suo terminale amminico (Figura 25)



**Figura 30 -** Legame attraverso il gruppo amminico

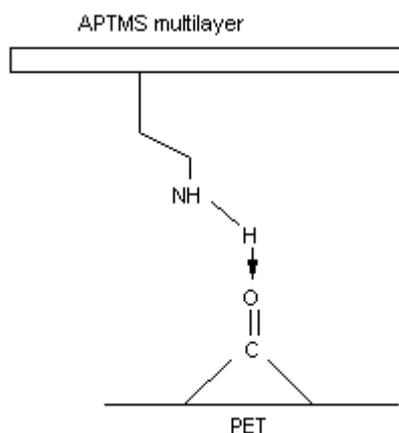
Due ulteriori meccanismi [37] , attraverso cui il layer di APTMS può ancorarsi al substrato, possono ancora verificarsi:

1) l' APTMS può legarsi al substrato attraverso i legami silossani con i gruppi idrossilici presenti sulla superficie del PET come terminali di catena (Fig. 26)



**Figura 31 –** Legame attraverso i gruppi idrossilici superficiali

2) oppure attraverso legami idrogeno tra i gruppi amminici e gli ossigeni esterei (Fig. 32).

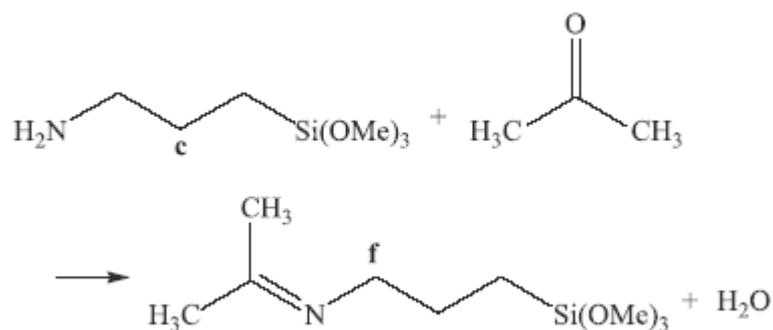


**Figura 32** - Legame attraverso legami idrogeno

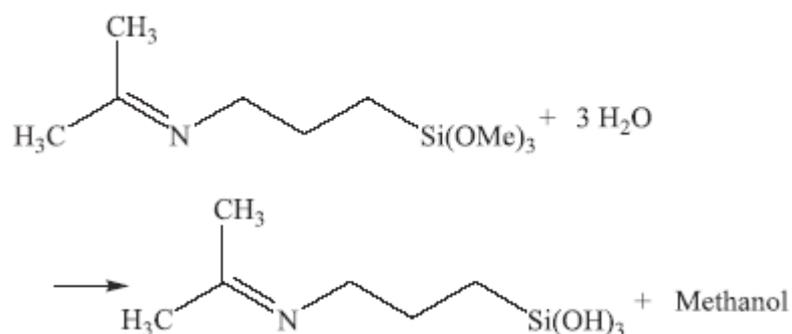
Altri autori [38] suggeriscono che per consentire la reazione tra il precursore alcossido e la superficie del PET è necessario utilizzare una estrazione Soxlet mediante un opportuno solvente. Per l'APTMS è suggerito il toluene, operando con percentuali del 1% o 2% v/v del precursore in toluene per 24 o 48 ore a temperatura ambiente o in temperatura ed in atmosfera di azoto. Questa operazione consentirebbe l'attacco del precursore al polimero a cui segue una idrolisi in acqua per conferire al layer ottenuto proprietà idrofiliche.

Zhu ed altri [39] invece propongono un metodo per depositare sulla superficie del polimero un layer idrofilico dopo una breve esposizione a luce ultravioletta, utilizzando soluzioni di APTMS in acetone lasciate invecchiare per alcuni giorni. L'invecchiamento consentirebbe la formazione di un intermedio idrolizzato sensibile a una esposizione a luce ultravioletta in grado di formare una superficie idrofilica e un network di silice ben strutturato. Il layer formato mostrerebbe una forte adesione al substrato polimerico per effetto della reazione tra i gruppi amminici residui del precursore APTMS ed il PET.

Lo schema proposto prevede la reazione tra il precursore APTMS e l'acetone per formare l'intermedio dimetiliminopropiltrimetossisilano (DIPTMS):

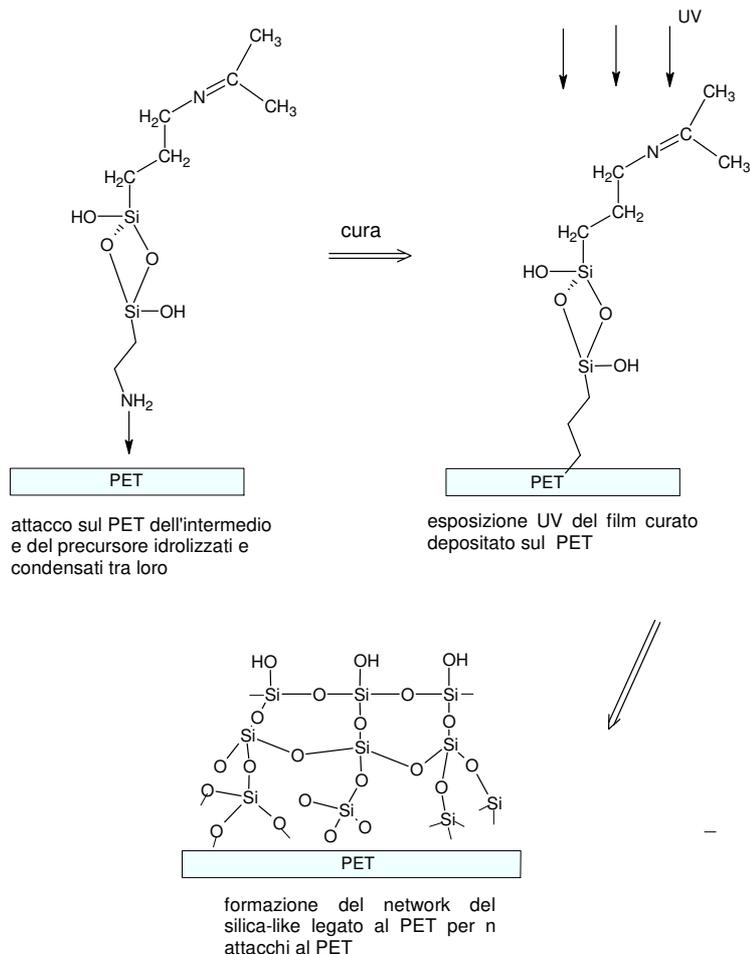


che può essere idrolizzato in soluzione:



Il DIPTMS idrolizzato può, da un lato reagire mediante condensazione dei suoi gruppi terminali idrossilici con i gruppi terminali metossilici dell' APTMS legato al substrato per mezzo del terminale amminico e dall'altro subire una rottura dei legami imminici per esposizione a luce ultravioletta. La cura in stufa consente l'eliminazione del solvente e la formazione del network con lo sviluppo di una superficie fortemente idrofilica [36].

Lo schema di reazione proposto è il seguente:



**Figura 33** - Schema di reazione di attacco della soluzione APTMS / acetone sul PET e formazione del silica-like

## V.6 Attività sperimentale

I film polimerici selezionati per la nostra ricerca sono: PET e PEN, di spessore 175  $\mu\text{m}$  e 125  $\mu\text{m}$  rispettivamente, mentre il PEI Ultem 1000B è di spessore 125  $\mu\text{m}$ . Sui film polimerici così come ottenuti sono stati effettuati trattamenti di modifica superficiale, sia mediante etching con soluzioni ossidanti e alcaline, sia depositando, mediante spin coating, strati di silica-like con la tecnica sol-gel. Un'ulteriore tecnica di deposizione del silica-like sul substrato, mediante estrazione con solvente è stata sperimentata su PET .

Le soluzioni sol-gel e i relativi coating di silica-like depositati sui substrati polimerici sono stati caratterizzati mediante:

- Spettroscopia NMR sulla soluzione
- Spettroscopia infrarossa FTIR sulla soluzione, con scansioni da
- 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .
- Misure di angolo di contatto all'acqua dei coating di silica-like;
- Pull-test per valutare la forza di delaminazione del coating dal substrato;
- Misure in riflettanza totale attenuata ATR sulla superficie del coating con scansioni da 650  $\text{cm}^{-1}$  a 4000  $\text{cm}^{-1}$  ;
- Microscopia elettronica a scansione (SEM) per la caratterizzazione morfologica e per la stima dello spessore del coating;
- Microscopia a forza atomica (AFM) per l'analisi della microstruttura e della rugosità.
- Spettroscopia XPS per valutare la percentuale composizionale dei coating e l'effetto dei trattamenti effettuati.

Prima di ogni trattamento superficiale, i materiali sono stati lavati in acetone, alcool isopropilico e acqua con bagno ad ultrasuoni per 10 minuti. Quindi asciugati in stufa.

## **V.7. Trattamenti di modifica dei substrati polimerici**

### **V.7.1 Modifica per etching chimico**

I substrati polimerici selezionati per la nostra ricerca sono stati trattati con soluzioni ossidanti e alcaline e con esposizione a luce ultravioletta, anche combinando i tre trattamenti. Questi dovrebbero produrre una modifica delle superfici in modo da renderle idrofiliche. Come soluzione ossidante è stata utilizzata una soluzione di

Fenton, tipicamente usata per accelerare la degradazione di polimeri (es. Nafion). Nel nostro caso è stata utilizzata una soluzione al 10% di acqua ossigenata con circa 37 ppm di solfato di ferro idrato a 80°C. Per la soluzione alcalina è stato utilizzato idrossido di sodio 1M a circa 60°C mentre per l'esposizione UV è stata usata una lampada che emette circa 28 mW/cm<sup>2</sup>. Nella tabella si riportano i valori di angolo di contatto all'acqua prima e dopo i trattamenti ed i relativi tempi di trattamento.

**Tabella VII:** Valore dell'angolo di contatto su polimeri trattamenti chimicamente

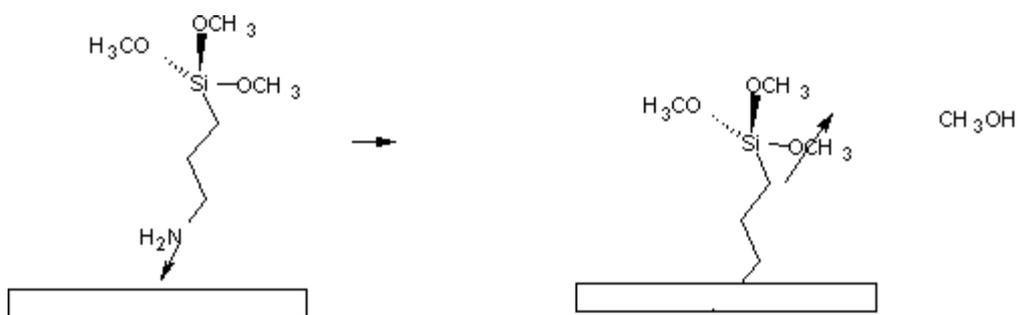
	Materiali tal quali	Fenton/UV/NaOH 1h/3h/1h 30'	UV/NaOH 6 h/ 35'
PET	81°	78°	81°
PEN	71°	70°	71°
PEI	83°	54°	74°

Gli scarsi risultati ottenuti nonché un significativo infragilimento del materiale a causa probabilmente dell'attacco anche nel bulk ha determinato l'abbandono di queste tecniche di modifica.

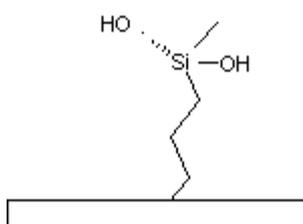
### **V.7.2 Modifica delle superfici per deposizione di layer di silica-like**

#### **Precursore della silice con funzionalità amminica - reazione con il substrato mediante estrazione con solvente**

Uno dei metodi più frequentemente riportati in letteratura per consentire la formazione del legame chimico tra il precursore APTMS ed il substrato polimerico è una estrazione solido-liquido con un opportuno solvente [38]. L'operazione di attacco viene condotta step by step operando prima una sostituzione nucleofila del precursore al substrato, PET nello specifico, mediante estrazione e poi una idrolisi dei terminali -SiOCH<sub>3</sub> a -SiOH per immersione in acqua.

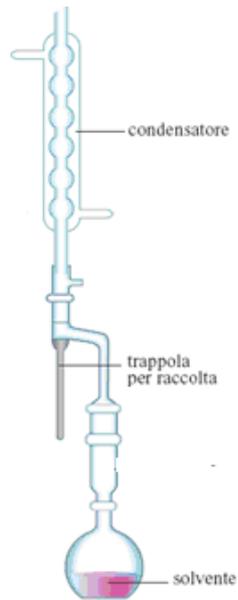


**Figura 34** - Primo step: attacco di APTMS al substrato ed eliminazione di  $\text{CH}_3\text{OH}$  per mezzo del Toluene



**Figura 35** - Secondo step: idrolisi dell'alcoxido

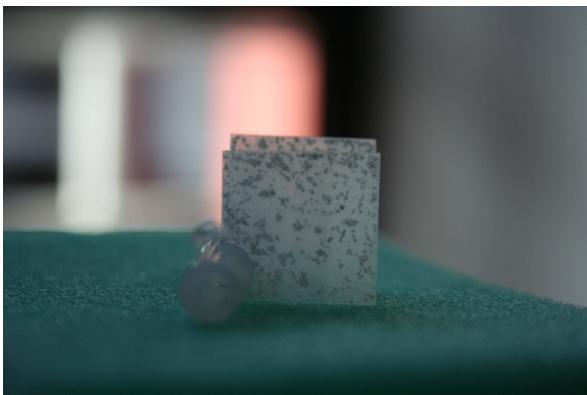
Per il precursore APTMS ed il PET è suggerito il toluene come estraente. L'apparecchiatura, il cui funzionamento si basa sui principi della distillazione azeotropica, è costituita da una beuta in cui è posta la soluzione di APTMS in toluene con percentuale pari all' 1% volume /volume ed alcuni campioni di polimero di dimensioni 2 cm x 2 cm circa, sistemati su un supporto.



**Figura 36** - Schema dell'estrattore Dean-Stark

La beuta è posta in bagno d'olio ed è collegata ad una trappola in cui si raccoglie l'estratto e l'estrante (provetta graduata di Marcusson) ed al refrigerante di Liebig in cui l'estrante viene condensato e ricade nella beuta. L'estrazione è condotta a 55°C, per 24 - 48 ore, con ancoretta magnetica in lenta agitazione, facendo gorgogliare azoto per i primi 30 minuti e poi sigillando il sistema.

La prova effettuata con questa procedura ha prodotto dei campioni che si presentano ricoperti, su entrambe le facce, da un coating non omogeneo, che presenta delle scaglie in superficie.



**Figura 37** - Foto dei campioni di PET da estrazione Dean-Stark, prima dell'idrolisi; a destra ingrandimento 100x al microscopio ottico

I campioni sono stati lavati in toluene per eliminare il precursore non reagito, asciugati a temperatura ambiente sottovuoto e poi idrolizzati per immersione in acqua per 24 ore ed asciugati. Sembra tuttavia che non ci sia stata la formazione di un legame chimico e che l'acqua provochi il distacco del coating dal substrato. Infatti a valle del processo di idrolisi, che dovrebbe portare ad un coating idrolizzato e quindi idrofilico, misure di angolo di contatto all'acqua mostrano un angolo che corrisponde praticamente a quello del PET tal quale.

### **V.7.3 Precursore della silice con funzionalità amminica – reazione con acetone**

Il coating silica-like può essere preparato da una soluzione di APTMS e acetone, la cui reazione porta alla formazione di un intermedio imminico, come precedentemente illustrato. Gli autori [39] utilizzano una soluzione diluita di APTMS in acetone ed effettuano dip-coating successivi, allo scopo di formare un layer di spessore sufficiente ,realizzando in un unico step il chemiassorbimento del APTMS sul substrato e la formazione del network polimerico inorganico mediante idrolisi e condensazione.

Allo scopo di comprenderne i meccanismi e le cinetiche di reazione è stato effettuato uno studio NMR sulla soluzione liquida di APTMS in acetone.

#### **V.7.3.1 Studio di spettroscopia NMR della soluzione APTMS-acetone**

La spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare (NMR) è una potente tecnica analitica che permette di sviscerare dettagliate informazioni molecolari, ottenute dall'analisi delle onde emesse da nuclei magneticamente attivi (spin nucleare diverso da 0), precedentemente eccitati mediante opportune sequenze di impulsi di onde nella banda delle radiofrequenze. Esistono diversi e specifici tipi di sequenze appositamente studiate per fornire dati da cui estrapolare, direttamente o indirettamente, informazioni molecolari mutuamente diverse e complementari, utili

per lo studio della conformazione molecolare, della variazione strutturale, nonché dei meccanismi e delle cinetiche di reazione pertinenti il campione in esame.

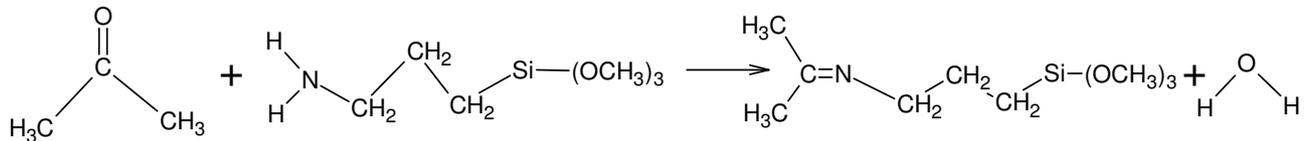
Brevemente, il segnale NMR ottenuto in seguito al rilassamento dei nuclei precedentemente eccitati, consiste in un'onda smorzata in funzione del tempo (FID) che, mediante l'opportuna trasformata di Fourier, può essere visualizzata e risolta in funzione delle diverse frequenze di risonanza. Tuttavia nuclei di uno stesso tipo, se risentono di diversi intorni chimici, emettono a frequenze di risonanza ed a molteplicità diverse e caratteristiche. Un esempio peculiare è fornito dal fatto che analizzando un nucleo legato a gruppi elettrondonatori, lo si osserverà risuonare a frequenze leggermente più basse (a più alto campo) in quanto gli elettroni di tali nuclei adiacenti, generando piccoli campi magnetici opposti a quello statico, esercitano un'azione schermante; al contrario, il legame a gruppi elettronnattrattori sortisce un effetto deschermante sul nucleo in esame, shiftando la risonanza a più basso campo. Pertanto, lo spostamento chimico delle frequenze di risonanza dei nuclei è caratteristico e consente di individuare con precisione la natura dei nuclei afferenti alla sostanza in esame. Per alcuni isotopi quali  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$  e  $^{13}\text{C}$  lo zero della scala dei chemical shift è attribuito al segnale del tetrametilsilano (TMS).

Le analisi spettroscopiche per Risonanza Magnetica Nucleare (NMR) sono state interamente condotte presso i laboratori CERMNU (Centro di Ricerca Interdipartimentale sulla Risonanza Magnetica Nucleare per l'Ambiente, l'Agro-Alimentare ed i Nuovi Materiali) dell'Università di Napoli Federico II dove ci si è avvalsi di un magnete Bruker Avance da 400 MHz (9.395 T) equipaggiato con una sonda per analisi allo stato liquido di tipo BBI (Broadband Inverse probe) da 5 mm ed operante sui nuclei  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ , rispettivamente, a 79.46, 100.62 e 400.13 MHz. Tutte le analisi sono state eseguite alla temperatura di 25 +/- 1 °C.

L'obiettivo è stato, sia quello di monitorare, mediante tecnica NMR, il verificarsi della reazione schematizzata nelle figure 34, 35 e 36, in accordo con quanto suggerito da Zhu et al. (36) sia quello di seguire l'evolversi della reazione in funzione del tempo.

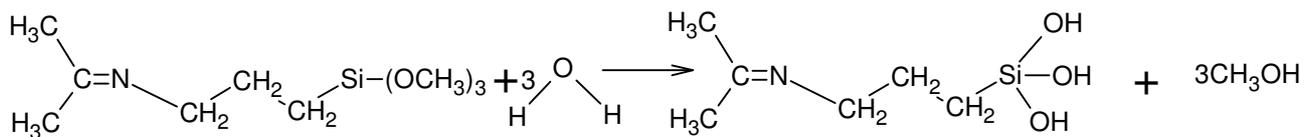
La succitata reazione è suddivisa nelle seguenti tre fasi:

1° : Reazione di sostituzione nucleofila del gruppo amminico dell'APTMS sul gruppo carbonilico dell'acetone con formazione di un intermedio non idrolizzato (DIPTMS) ed acqua:



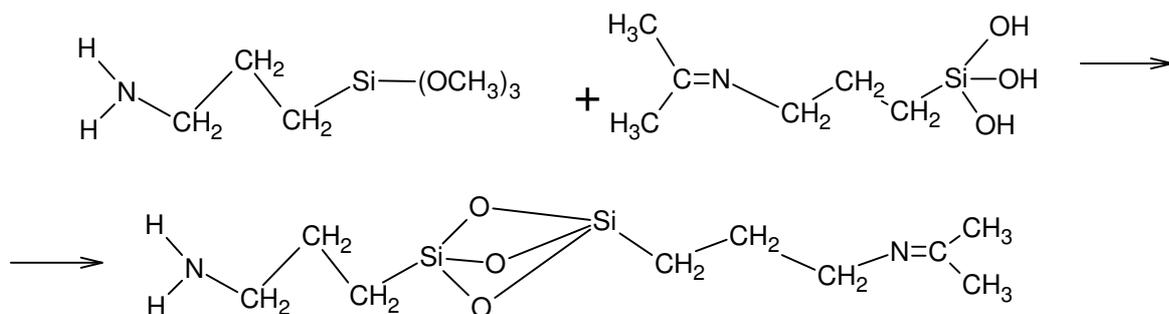
**Figura 38.** schema di reazione del 1° step

2° : Idrolisi dei gruppi metossilici dell'intermedio DIPTMS, ad opera delle molecole d'acqua liberate nel precedente stadio, con successiva formazione di metanolo



**Figura 39.** schema di reazione del 2° step

3° : Idrolisi dei terminali metossilici dell'APTMS residuo e loro condensazione ai siti silanolic, ottenuti dall'idrolisi dei gruppi metossilici del DIPTMS con conseguente formazione di un network a ponti di silicio e ossigeno



**Figura 40.** schema di reazione del 3° step

E' stata avviata la reazione preparando, inizialmente, una soluzione contenente APTMS ed Acetone in rapporto molare 1:3. Pertanto, sono stati aggiunti a 163.4  $\mu\text{L}$  di APTMS ( $9.44 \cdot 10^{-4}$  moli) (3 Aminopropyltrimethoxysilane, 97% della Sigma-Aldrich), 208.11  $\mu\text{L}$  ( $28.32 \cdot 10^{-4}$  moli) di Acetone (Acetone CMOS della J.T.Baker). La soluzione è stata poi diluita al 50% in volume con Cloroformio deuterato (99.8% D,  $\text{H}_2\text{O} < 0.01\%$ , Eurisotop), necessario per le procedure di field lock legate alle analisi NMR allo stato liquido, ed a questa, infine, sono state aggiunte  $8.342 \cdot 10^{-4}$  moli di Tetrametilsilano (TMS) come standard interno impiegato sia per lo studio quantitativo, ove possibile, dei segnali che per la calibrazione degli assi delle frequenze.

Sono state eseguite le seguenti analisi monodimensionali NMR:

- acquisizione convenzionale sul nucleo  $^1\text{H}$ ;
- acquisizione sul nucleo  $^{13}\text{C}$  con disaccoppiamento dal protone mediante sequenza di impulsi di tipo *Inverse gated*;
- acquisizione sul nucleo  $^{29}\text{Si}$  mediante sequenza DEPT (*Distortionless Enhancement by Polarization Transfer*).
- acquisizione di spettri bidimensionali homo-nucleari ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ) quali COSY e TOCSY ed hetero-nucleari ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ), quali HSQC ed HMBC al fine di eseguire, solo in fase iniziale, l'opportuna assegnazione molecolare ai segnali osservati.

Va tuttavia precisato che la sensibilità nucleare alla tecnica NMR dipende dai seguenti fattori tipici e caratteristici per ciascun isotopo: (i) l'abbondanza naturale dell'isotopo magneticamente attivo del nucleo preso in esame, (ii) il suo rapporto giromagnetico relativo e (iii) i tempi di rilassamento necessari per far ritornare allo stato di equilibrio termico ogni isotopo precedentemente eccitato. Esistono numerosi isotopi, analizzabili via NMR, che presentano, tuttavia, bassa abbondanza naturale

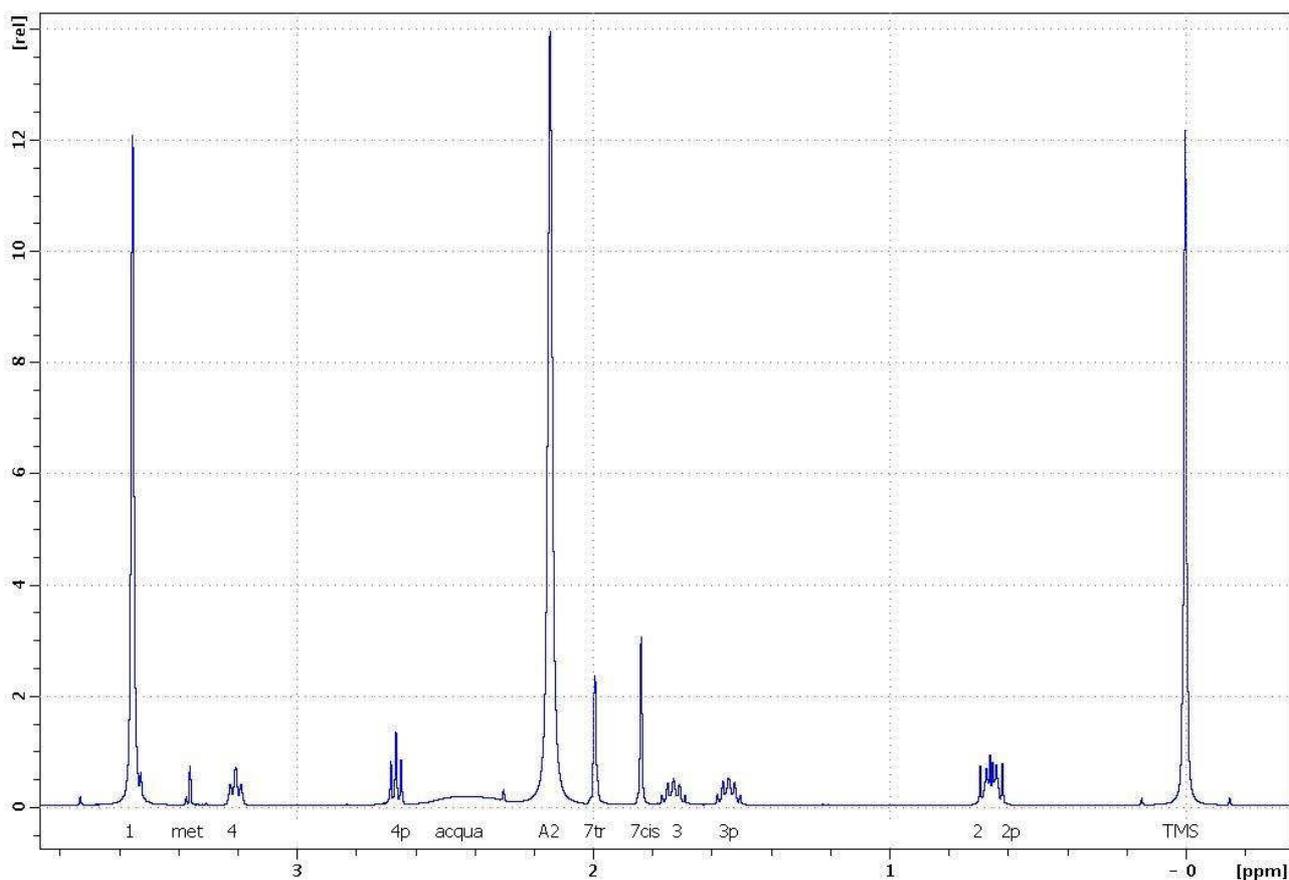
e/o basso rapporto giromagnetico: dal loro esame si ottiene una scarsa resa qualitativa spettrale che, per essere compensata, impone la necessità di incrementare ingentemente il numero di scansioni per esperimento, rendendo i tempi di analisi, talvolta, lunghissimi. I tempi di analisi possono essere ulteriormente incrementati anche a causa dei tempi di rilassamento troppo lunghi (anche decine di minuti) tra una scansione e quella successiva indotti o da caratteristiche peculiari o da difficili condizioni di rilassamento magnetico implicate dal tipo di solvente impiegato. Il silicio è uno di questi nuclei, infatti l'isotopo analizzabile è il  $^{29}\text{Si}$  e presenta un'abbondanza naturale isotopica pari al solo 4,7% ed un rapporto giromagnetico relativo di  $7.84 * 10^{-3}$  rispetto a quello dell'idrogeno che è assunto, come riferimento, essere uguale a 1.

Esistono tuttavia numerose sequenze di impulsi che, se opportunamente impostate e calibrate, permettono di rendere ben visibili nuclei poco sensibili in tempi decisamente ragionevoli. Una delle soluzioni per farlo consiste nel trasferimento di magnetizzazione da un nucleo, facilmente eccitabile, quale il protone, all'isotopo poco sensibile in questione, permettendo così di trascurare i tre punti succitati. Nella fattispecie è stata adottata, per le analisi del  $^{29}\text{Si}$ , la sequenza di impulsi DEPT impostata in modo da eseguire l'eccitazione iniziale di protoni dei gruppi metossilici o silanolici seguita dal trasferimento selettivo through-bonding della magnetizzazione protonica ai nuclei di Silicio. Ciò ha fornito interessanti ed utili spettri con esperimenti della durata di circa 9 minuti, tuttavia, al solo costo del fatto che non è un tipo di analisi puramente quantitativa.

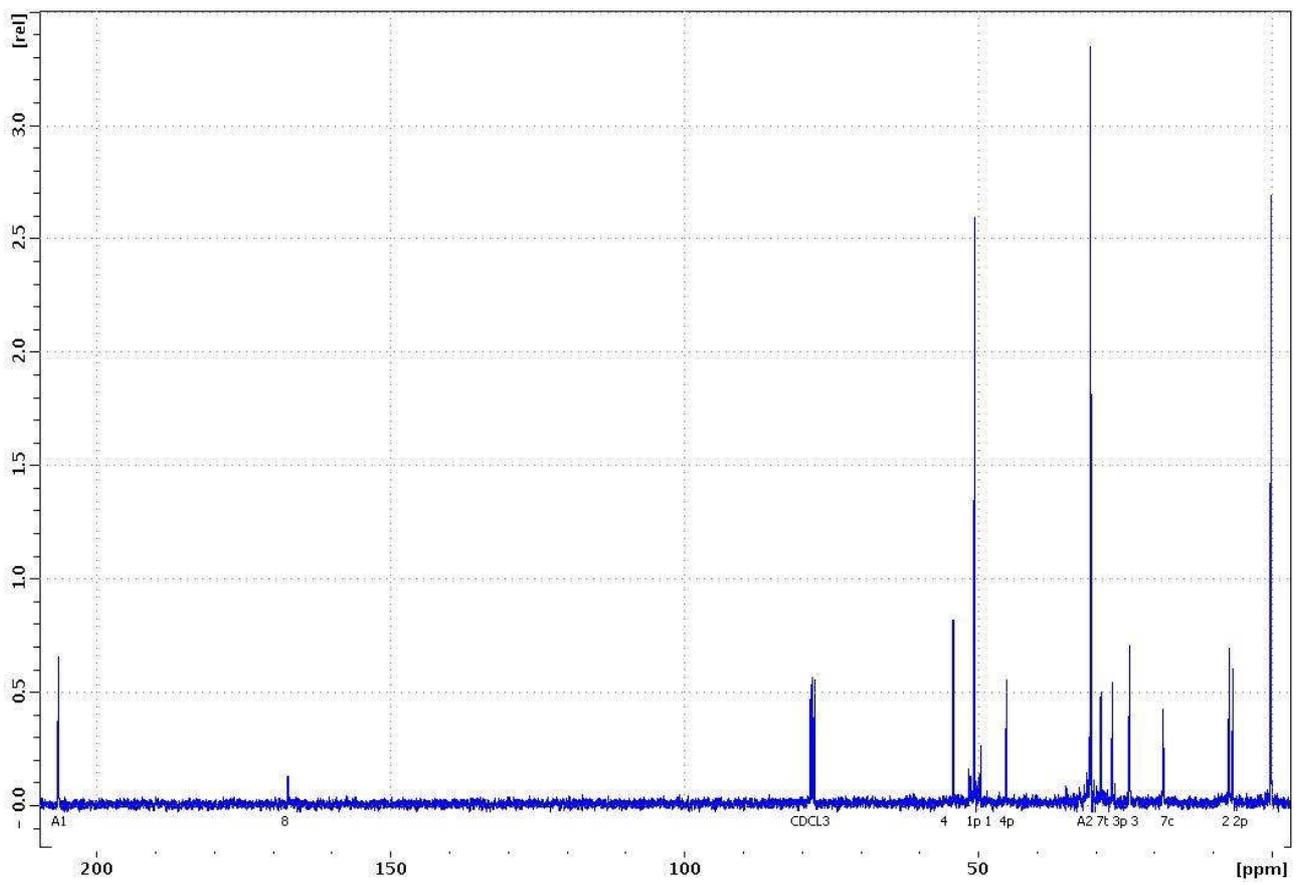
Ciò premesso, dopo circa 11 minuti dall'inizio della reazione è stato eseguito il primo esperimento NMR sul  $^1\text{H}$ ; dopo 6 minuti, è stata avviata l'acquisizione sul  $^{13}\text{C}$  ed infine, dopo 9 minuti, quella sul  $^{29}\text{Si}$ . Sullo stesso campione, successivamente, è stata ripetuta la stessa sequenza di acquisizioni a distanza di intervalli di tempo crescenti, allo scopo di riuscire ad osservare variazioni nei segnali NMR indotti dall'incedere

della reazione. L'evolversi della reazione è stato monitorato fino a diversi giorni dopo il suo inizio.

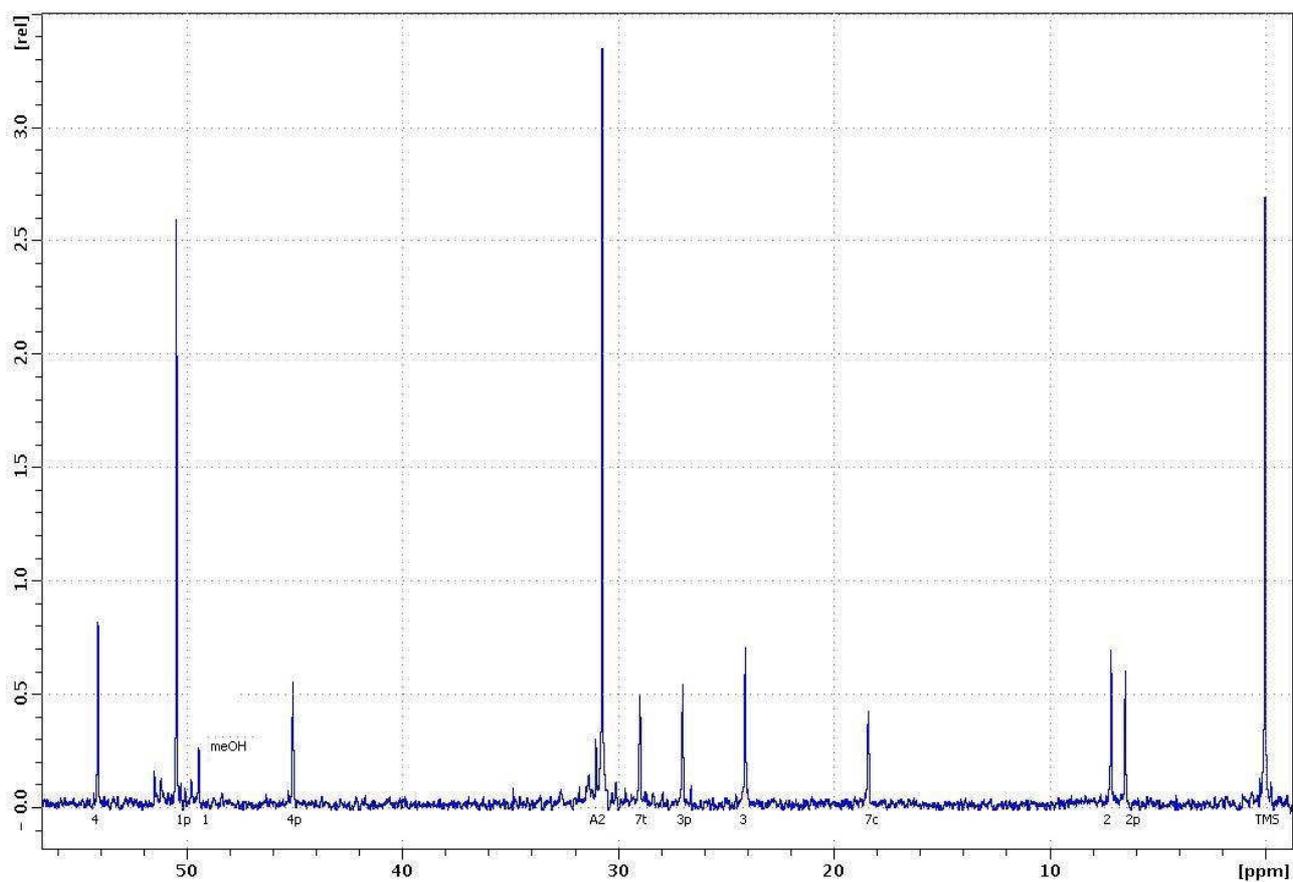
Nelle figure 41, 42 e 43 sono apprezzabili gli spettri  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  acquisiti dopo 11 e 17 minuti, rispettivamente, dalla preparazione della soluzione; per ciascun segnale NMR è stata riportata in figura la sigla relativa all'assegnazione delle strutture chimiche dei reagenti e del prodotto riassunta schematicamente in tabella VIII.



**Figura 41** - Spettro NMR  $^1\text{H}$  acquisito dopo i primi 11 minuti dalla preparazione della soluzione.



**Figura 42** - Spettro NMR  $^{13}\text{C}$  acquisito dopo i primi 15 minuti dalla preparazione della soluzione.

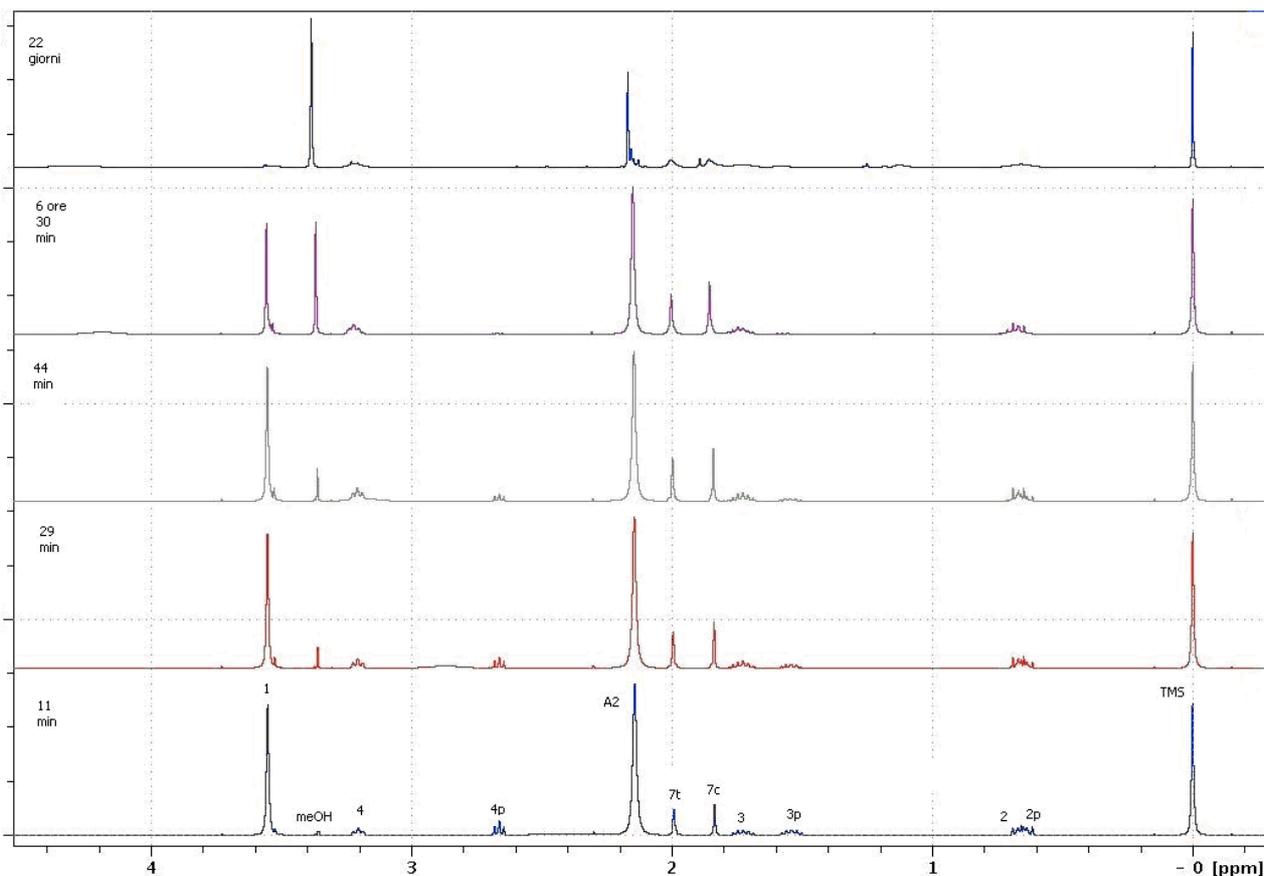


**Figura 43-** Spettro  $^{13}\text{C}$  acquisito dopo i primi 15 minuti dalla preparazione della soluzione: restringimento della finestra spettrale rispetto a quella mostrata in figura 42, per consentire l'apprezzamento di segnali che risuonano molto vicini.

**Tabella VIII .** Strutture chimiche di reagenti e prodotto di reazione contrassegnate con indici

composto	Struttura e indicazione delle specie $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$
APTMS	
Acetone	
intermedio	

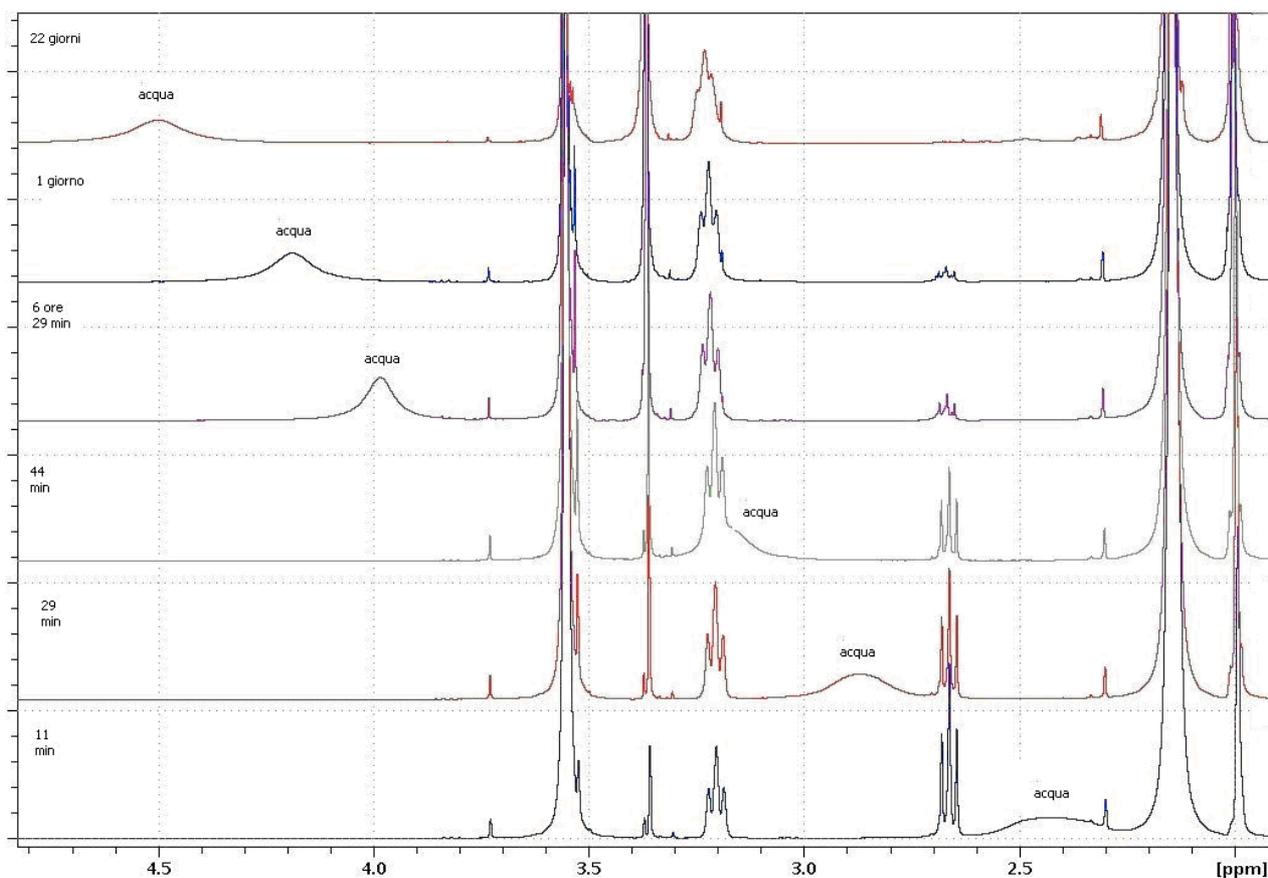
Già dopo i primi minuti dal mescolamento di APTMS e acetone lo spettro ha mostrato la comparsa dei picchi relativi all'intermedio, diagnostici della reazione in corso, ed individuati dagli indici 1, 2, 3, 4, e 7. Con il passare del tempo, confrontando i segnali protonici, come chiaramente apprezzabile in figura 44, le intensità dei segnali relativi ai precursori APTMS ed all'Acetone sono progressivamente diminuite, mentre quelle relative al prodotto intermedio sono proporzionalmente aumentate. Inoltre, come previsto dall'assunto meccanismo di reazione, con l'incedere di quest'ultima, si sussegue l'idrolisi dei gruppi metossilici dell'APTMS e del DIPTMS, come testimoniato dalla formazione sempre crescente del segnale relativo al metanolo (3.38 ppm) nonché dalla progressiva riduzione d'intensità dei protoni dei gruppi metossilici, quasi del tutto scomparsi dopo 22 giorni, come visibile in figura 44.



**Figura 44** - Spettro  $^1\text{H}$  acquisito a tempi di reazione diversi. Il picco A2 è relativo al protone dell'acetone

Un'ulteriore prova dell'avvenuta reazione è data dalla comparsa del segnale dell'acqua prodotta durante la formazione dell'immina: già all'inizio della reazione si forma un piccolo quantitativo d'acqua che, presumibilmente, andrà a legarsi debolmente con le molecole presenti in soluzione, risentendo così dell'influenza schermante di queste ultime e risuonando insolitamente a campi relativamente alti. Con il procedere della reazione, tuttavia, la quantità d'acqua comincia a crescere tanto da essere presente anche sottoforma d'acqua libera: dato che tra le molecole d'acqua libera e quella legata esiste un equilibrio di idratazione per il quale si scambiano mutualmente e velocemente, il segnale NMR risultante non consisterà di due picchi distinti, ma di un unico picco molto slargato con una risonanza media tra quella classica dell'acqua libera ( $4.703 < \delta < 4.35$  ppm) e quella dell'acqua legata (a

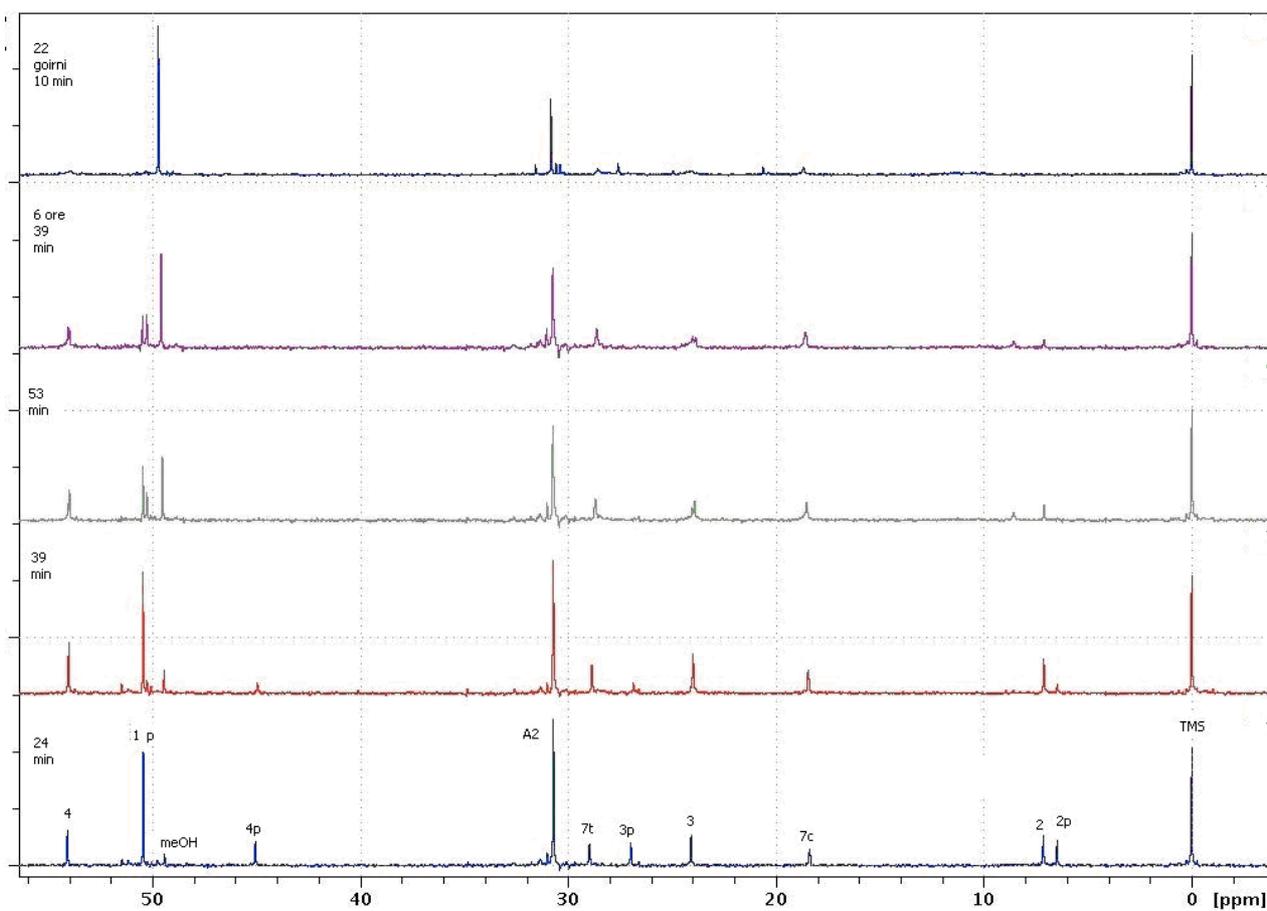
campi relativamente più alti). Va da sé che, all'aumentare della concentrazione d'acqua in soluzione, in accordo con quanto previsto dalla suddetta reazione, e, in particolare, della frazione di acqua libera rispetto a quella legata, il valor medio della sua frequenza di risonanza tenderà sempre di più verso quello dell'acqua libera fino ad assumere valori stabili. Come visibile in figura 45, infatti, il picco dell'acqua compare inizialmente a 2.4 ppm per poi, con l'incedere della reazione, migrare a sinistra fino alla frequenza di 4.5 ppm.



**Figura 45** - spettro relativo allo spostamento della banda dell'acqua al variare del tempo di reazione

Tali risultati sperimentali sono stati confermati ripetendo tutto l'esperimento, tuttavia, utilizzando una concentrazione molare APTMS/Acetone di 1:1 e non di 1:3, al solo scopo di rallentare la reazione per seguirne l'evoluzione con maggiore chiarezza, soprattutto durante le fasi iniziali.

Ulteriore convalida di tale meccanismo di reazione è stato fornito riscontrando un analogo comportamento anche nei segnali del  $^{13}\text{C}$  relativi alle stesse molecole, come evidente in figura 46. In più è stato possibile monitorare la reazione anche seguendo i segnali del  $^{13}\text{C}$  carbonilico dell'acetone nonché di quello imminico, rispettivamente, alle frequenze di 206 e 168 ppm.



**Figura 46** - spettro relativo al  $^{13}\text{C}$  acquisito a tempi di reazione diversi

Anche dalle analisi eseguite sul silicio è stato possibile seguire, qualitativamente, alcune salienti fasi della reazione: in figura 47 è riportato, dal basso verso l'alto, il confronto tra gli spettri ottenuti a tempi crescenti dall'inizio della reazione e sono ben visibili sia il segnale dell'APTMS residuo (-41.76 ppm), che quello relativo al nucleo di silicio afferente sia di uno degli intermedi in cui solo uno dei gruppi metossilici è stato idrolizzato (-50.68 ppm), che di quello in cui 2 su 3 gruppi metossilici sono stati idrolizzati (-59.7 ppm). Con il passare del tempo è possibile osservare la diminuzione dell'intensità dell'APTMS, per fare posto, in modo crescente, al segnale dei precursori a -50.68 e - 59.7 ppm.

Tuttavia è stata osservata, dopo circa 10 giorni e, come visibile dallo spettro acquisito dopo 20 giorni riportato in figura 47, l'assenza dei suddetti segnali diagnostici della reazione. Proprio a causa della natura della sequenza di impulsi adottata, questa mancanza suggerisce l'avvenuta reticolazione polimerica dei gruppi silicei: infatti, essendo tutti i segnali  $^{29}\text{Si}$  studiati osservabili solo grazie ad un trasferimento di magnetizzazione da parte di protoni metossilici e/o silanologici direttamente legati all'isotopo da esaminare, il fatto che questi non compaiano lascia supporre che non ci siano protoni in grado di cedere magnetizzazione proprio perché quelli legati ai gruppi silanologici e metossilici sono stati, a questo punto, tutti sostituiti durante la formazione del network.

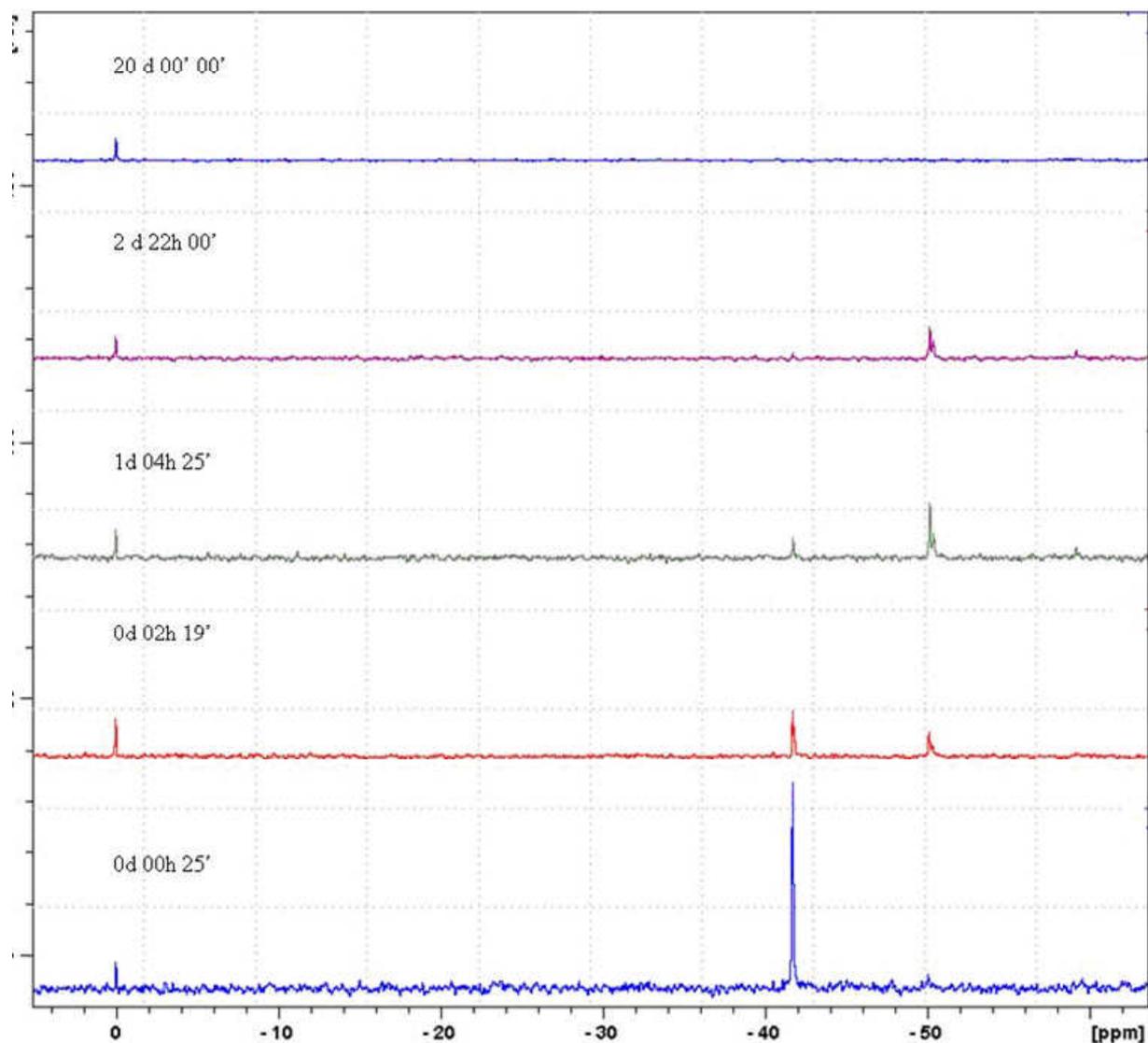


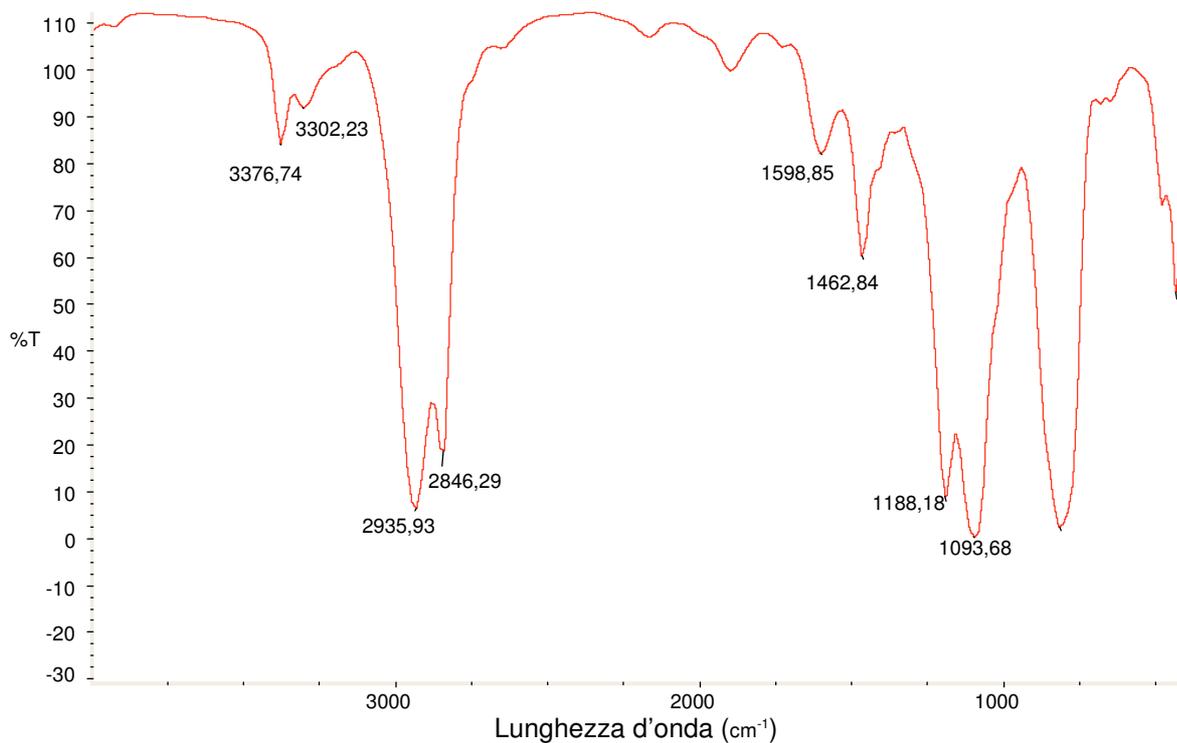
Figura 47 - Spettro  $^{29}\text{Si}$  acquisito a tempi di reazione diversi

### V.7.3.2 Caratterizzazione FTIR del precursore APTMS e delle soluzioni con acetone

L'adesione chimica sul substrato è garantita dalla presenza di gruppi amminici residui del precursore APTMS. Pertanto per monitorare la presenza del gruppo amminico nell'evoluzione della reazione sono state effettuate delle analisi FTIR sulla soluzione liquida a tempi diversi.

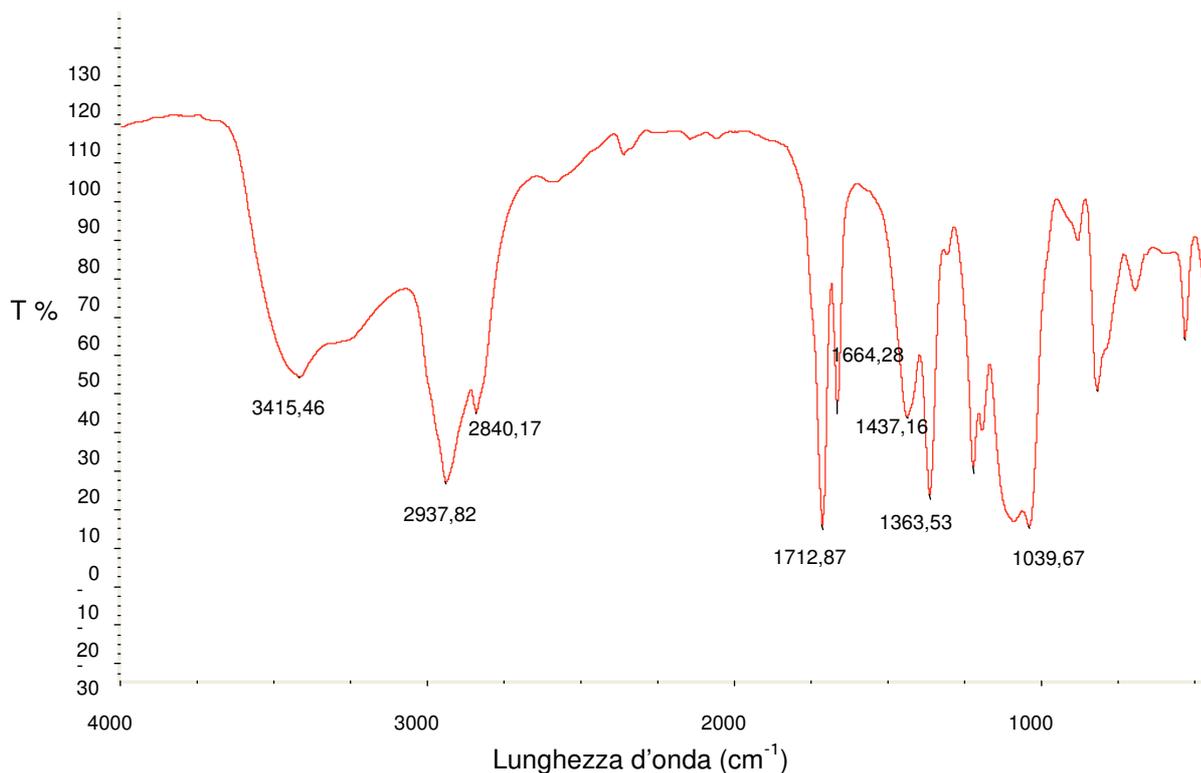
Gli spettri sono stati acquisiti con spettrofotometro in cella per liquidi di seleniuro di zinco. Gli spettri della soluzione acquisiti in tempi diversi sono stati confrontati con

quello del precursore puro (Figura. 48), in cui si evidenziano le principali bande caratteristiche:



**Figura 48** - Spettro FTIR dell'APTMS puro

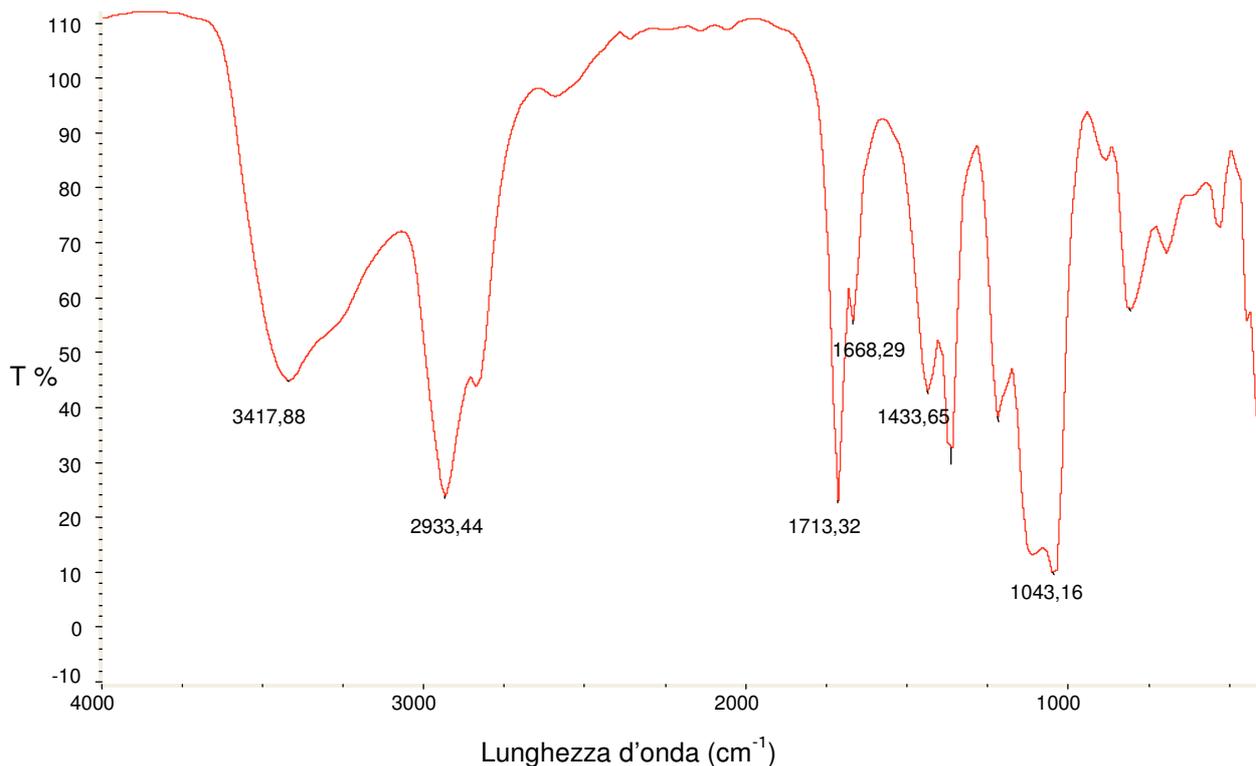
Le bande a 1188-1083  $\text{cm}^{-1}$  sono caratteristiche dell'alcoossilano -SiOR; la banda a 1462  $\text{cm}^{-1}$  è caratteristica del bending del  $\text{CH}_2$  ed a circa 1600  $\text{cm}^{-1}$  è presente la banda di vibrazione di bending del legame N-H. Le bande a 2846 e 2935  $\text{cm}^{-1}$  allo stretching del  $\text{CH}_2$ . La banda a 3378  $\text{cm}^{-1}$  e a 3302  $\text{cm}^{-1}$  sono da attribuirsi allo stretching antisimmetrico e simmetrico del  $\text{NH}_2$  rispettivamente.



**Figura 49** - Spettro IR della soluzione di APTMS e acetone dopo 1 giorno

Nella figura 49 è riportato lo spettro della soluzione di APTMS e acetone dopo 1 giorno di reazione.

Lo spettro della soluzione dopo un invecchiamento di 1 e 7 giorni presenta uno shift del picco N-H a  $1664\text{ cm}^{-1}$  mentre il picco intorno a  $1712\text{ cm}^{-1}$  si potrebbe attribuire alla vibrazione del legame C=O dell'acetone. La vibrazione del legame imminico, presente nel DIPTMS, prodotto della reazione tra precursore ed acetone non risulta pertanto visibile perché ricade proprio in questo intervallo .



**Figura 50-** Spettro IR della soluzione di APTMS e acetone dopo 7gg

Restano presenti le altre bande caratteristiche del gruppo amminico a circa  $1668\text{ cm}^{-1}$  e ciò è dovuto alla presenza nella soluzione di molecole del precursore non reagito. Le bande corrispondenti allo stretching degli OH provenienti dagli  $-\text{SiOH}$  dei terminali non condensati, al metanolo e all'acqua si individuano nella banda intorno a  $3420\text{ cm}^{-1}$ .

### V.7.3.3. Deposizione della soluzione APTMS-acetone

Dopo sette giorni dalla preparazione della soluzione ,necessari per l'avanzamento della reazione studiata mediante NMR e per garantire la presenza di un residuo del precursore necessario per l'attacco sul polimero, la soluzione APTMS-acetone è stata diluita in toluene al 14% in volume ,è stata filtrata con un filtro con pori di  $0,45\text{ }\mu\text{m}$  e depositata sui substrati polimerici con parametri di spin pari a  $V=2000$  giri/min  $A=1000$  giri/min<sup>2</sup> e tempo  $t=60$  secondi. Il successivo allontanamento del solvente residuo è stato condotto in stufa sottovuoto alla temperatura di  $120^{\circ}\text{C}$  per due ore. Con questi parametri è stato possibile depositare uno spessore uniforme di circa 200 nm, come risulta da valutazioni al SEM.

I campioni sono stati caratterizzati morfologicamente mediante SEM e AFM , meccanicamente mediante pull-test e per valutarne le caratteristiche di idrofilicità mediante angolo di contatto all'acqua.

Ulteriore trattamento è stato quello di esporre la superficie dei campioni a luce ultravioletta con lampada UV per tempi diversi. Anche in questo caso se ne è valutata la morfologia ,l'adesione e l'idrofilicità. Sono state effettuate inoltre delle misure XPS sul silica-like con e senza l'esposizione a radiazione UV per valutare l'effetto degli ultravioletti sulla modifica della struttura chimica superficiale .

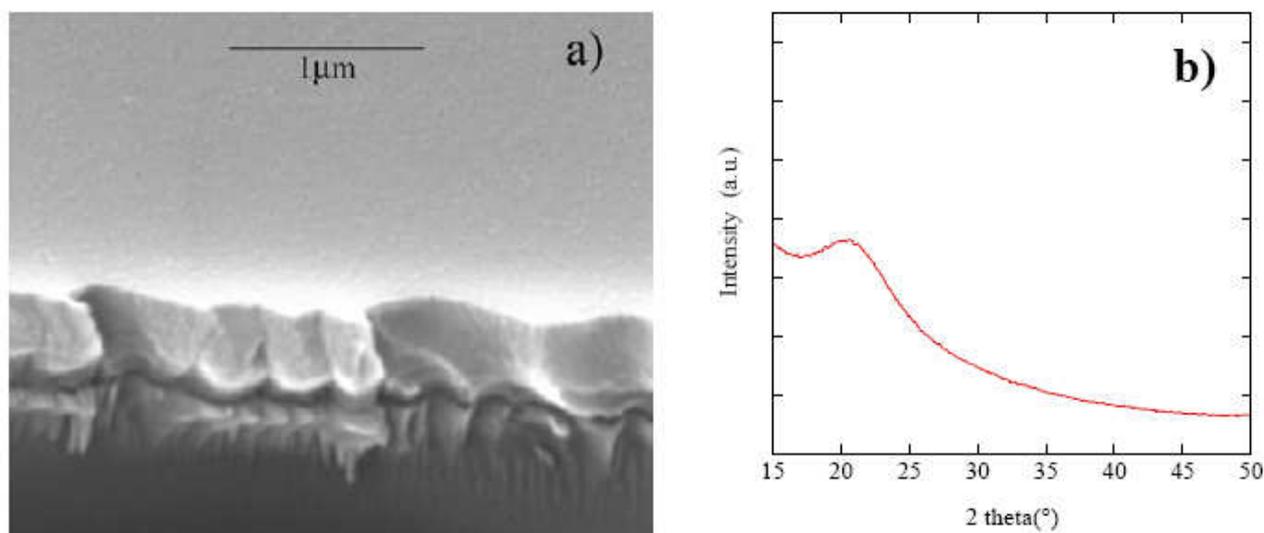
L'effetto dell'esposizione della superficie dei silica-like a luce ultravioletta è stato studiato anche con misure di riflettanza totale attenuata ,ATR.

Infine è stata valutata la capacità del materiale depositato di legarsi chimicamente al substrato polimerico sia per le soluzioni diluite in etanolo che in toluene con una semplice prova di immersione in acqua rimisurando l'angolo di contatto all'acqua dopo il trattamento.

## **V.8 Caratterizzazione dei film di silica-like**

### **V.8.1 Morfologia dei silica-like**

La morfologia dei coating di silica-like è stata studiata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) e microscopia a forza atomica (AFM). L'immagine SEM di un film di silica-like depositato su vetro mette in evidenza una struttura uniforme, con pochi difetti superficiali e con una rugosità su scala nanometrica. Inoltre per un singolo strato depositato lo spessore è stato valutato intorno a circa 200 nm. La sezione visualizzata con il SEM consente di apprezzare la presenza di domini globulari. Lo spettro acquisito ai raggi X ,XRD, riportato nella figura b) rivela una struttura completamente amorfa .

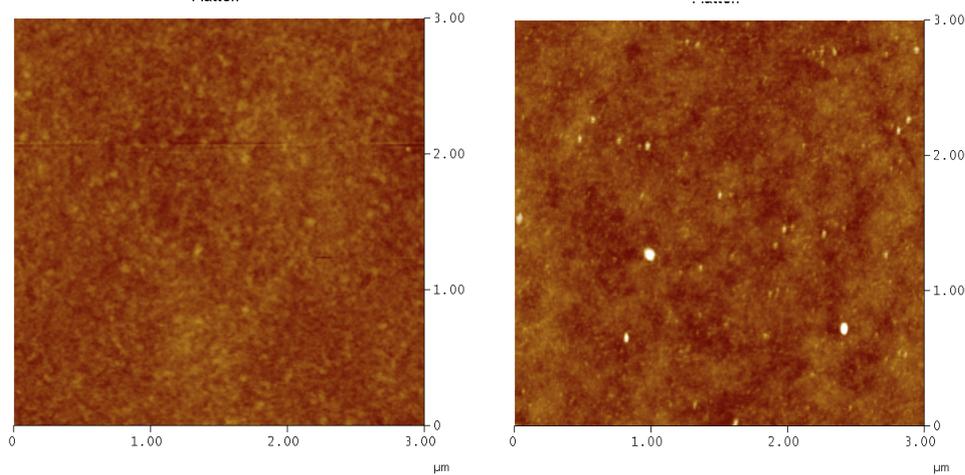


**Figura 51-** a) Immagine SEM del film di silica-like depositato su vetro e  
b) spettro XRD del silica-like

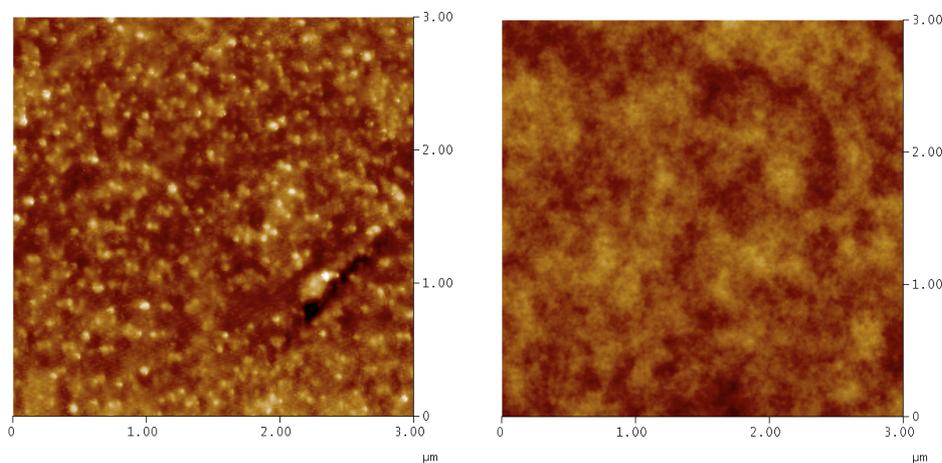
Film di silica-like depositati su PET e PEN sono stati osservati mediante AFM e la morfologia confrontata con quella dei rispettivi polimeri senza coating. L'analisi delle superfici ha portato ad una valutazione della rugosità quadratica media (RMS) pari a :

**Tabella IX:** rugosità dei coating silica-like confrontate con quelle dei polimeri

	PET	PET+silica-like	PEN	PEN+silica-like
rugosità (nm)	1.2	1.7	3.6	2

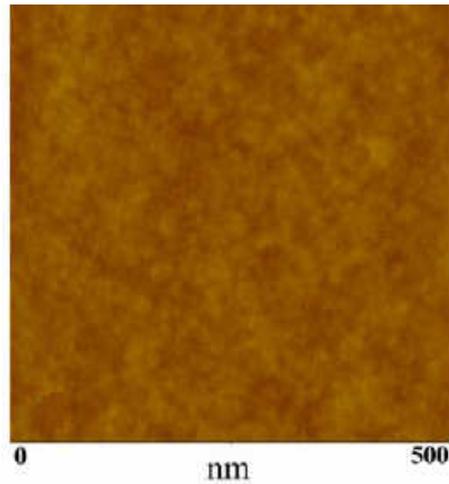


**Figura 52-** Morfologia del PET tal quale (a sinistra) e del PET con coating di silica-like



**Figura 53-** Morfologia del PEN tal quale (a sinistra) e del PEN con coating di silica-like

I coating silica-like mostrano, dopo il trattamento termico, una superficie flat e in genere meno rugosa di quella dei polimeri di partenza a causa, probabilmente, di un ritiro del coating per effetto termico. Gli stessi campioni esposti alla radiazione ultravioletta per 30 minuti non mostrano un cambiamento della morfologia superficiale. E' riportato che gli alcossilani in ambiente basico polimerizzano con strutture nanometriche tridimensionali [40]. Pertanto la reazione con APTMS che contiene gruppi amminici può essere considerata una reazione condotta in ambiente basico. Dall'analisi AFM di immagini ad alta risoluzione del coating di silica-like risulta



**Figura 54.** Morfologia di un coating di silica-like su PEN:immagine ad alta risoluzione

in effetti una struttura granulare di dimensioni di pochi nanometri probabilmente a causa dell'ingombro sterico del gruppo amminopropilico che riduce la propagazione della condensazione del silica-like in tutte le direzioni.

### V.8.2 Angolo di contatto

In tabella sono riportate le misure angolo di contatto all'acqua (WCA) per lo stesso silica-like depositato sui tre substrati con e senza esposizione UV per 30 minuti, confrontati con gli angoli di contatto dei materiali di partenza e dei materiali trattati in plasma di ossigeno per 10 minuti.

**Tabella X:** angoli di contatto all'acqua dei coating silica-like confrontate con quelle dei polimeri con diversi trattamenti

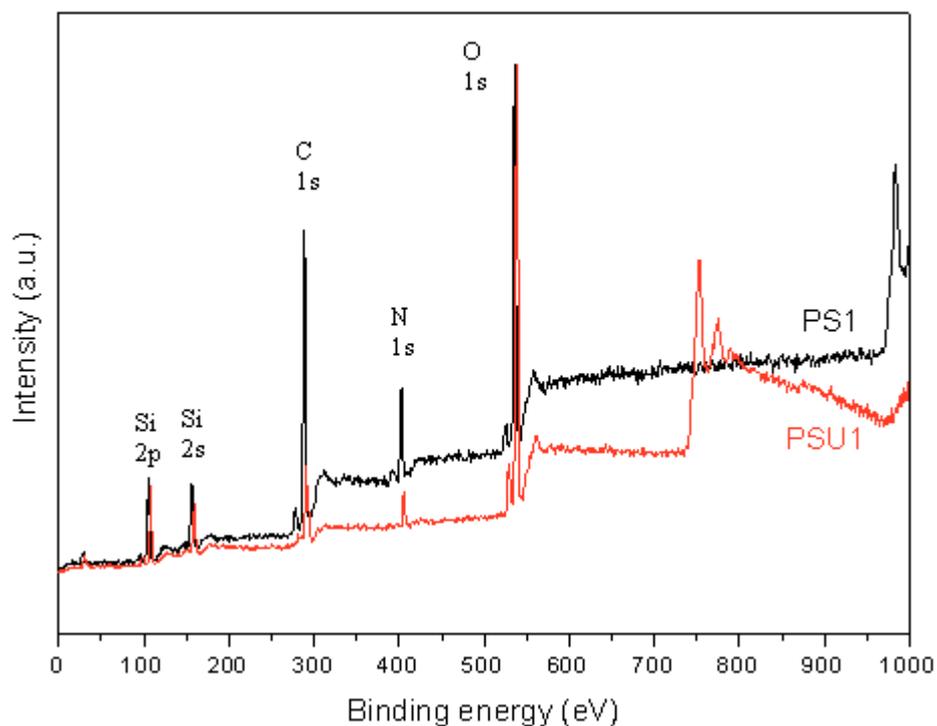
substrati	WCA (°) Polimero di partenza	WCA (°) silica-like	WCA(°) silica-like con UV /30 min	WCA(°) trattamento in plasma di O <sub>2</sub> /10 min
PET	81	60	30	39
PEN	71	62	34	34
PEI	83	65	32	38

La diminuzione dell'angolo di contatto dopo esposizione alla radiazione UV è significativa ed è superiore a quella che si ottiene con un trattamento di plasma etching in ossigeno.

### V.8.3 Misure XPS

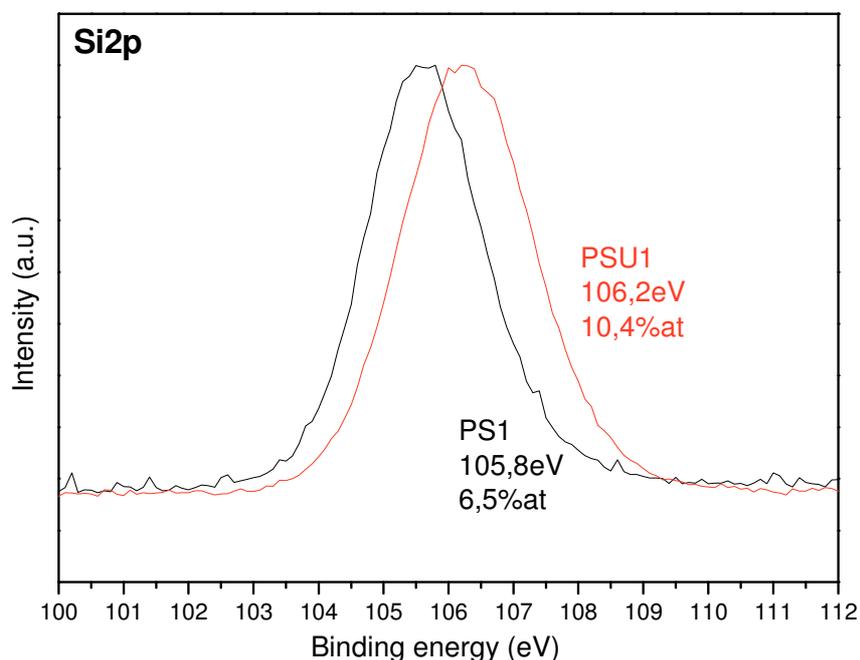
Per valutare l'effetto dell'esposizione a luce ultravioletta sui campioni sono state effettuate delle analisi XPS mediante spettrometro ESCALAB MKII della V.G. utilizzando l'anodo Mg K $\alpha$  a 1253.6 eV e con un'energia di passo di 50eV.

L'analisi ha consentito di ottenere informazioni sulla percentuale atomica degli elementi presenti nel campione facendone una media su uno spessore del silica-like di circa 50 nm. Nelle figure seguenti si è indicato con PS e PSU il campione di silica-like depositato su PET, senza e con esposizione a radiazione ultravioletta per 30 minuti rispettivamente.

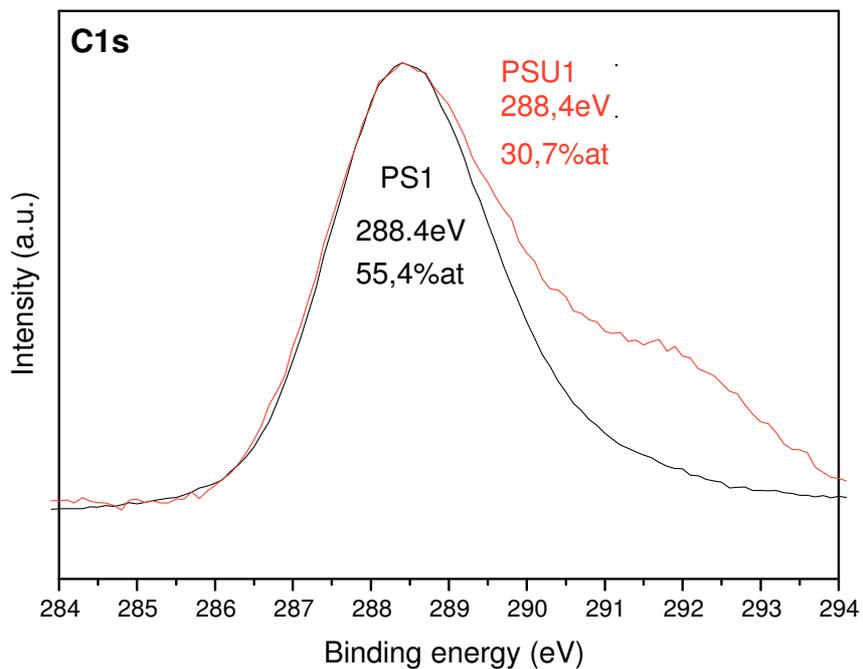


**Figura 55.** Spettro totale del campione PS1,PET con silica-like senza UV e PSU1, PET con silica-like con UV

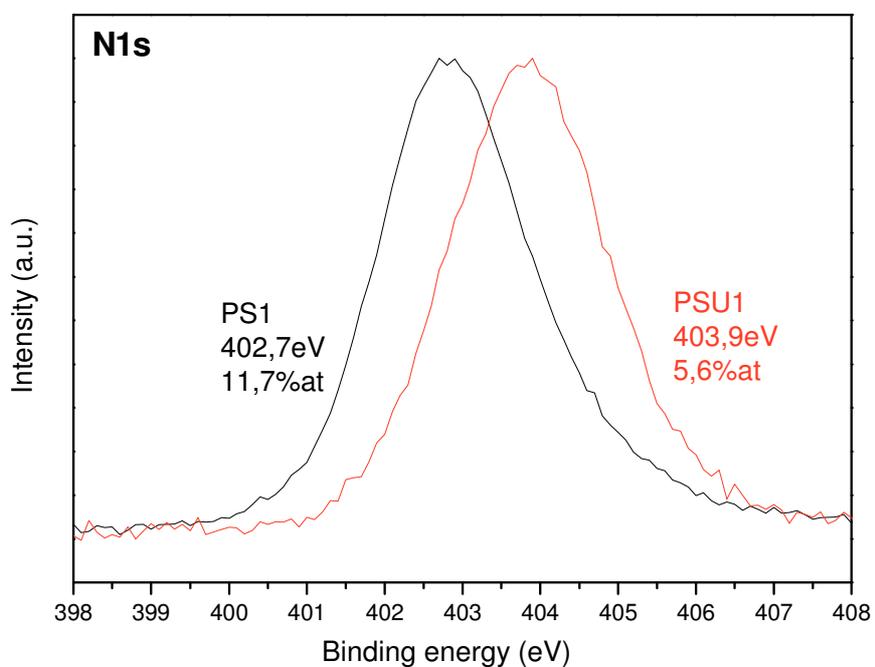
Nello spettro completo si individuano i picchi relativi al Silicio 2p e 2s, Carbonio 1s, Azoto 1s e Ossigeno 1s. Nelle figure seguenti sono riportati gli ingrandimenti relativi ai singoli picchi con la percentuale atomica dell'elemento e la relativa binding energy.



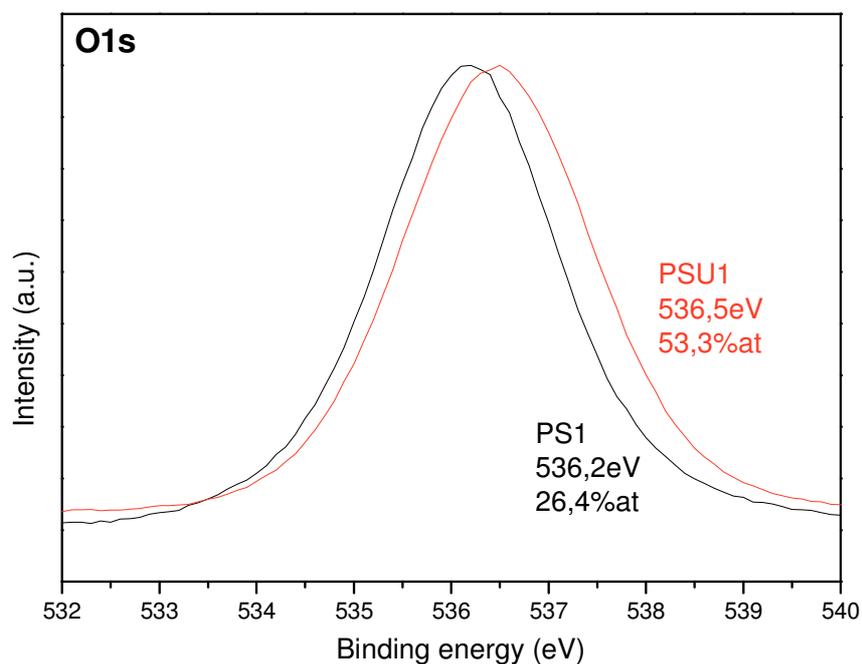
**Figura 56.** Particolare ingrandito del picco del silicio 2p –PS1 senza UV e PSU1 con UV per 30 min



**Figura 57.** Particolare ingrandito del picco del Carbonio 1s –PS1 senza UV e PSU1 con UV per 30 min



**Figura 58.** Particolare ingrandito del picco dell'Azoto 1s –PS1 senza UV e PSU1 con UV per 30 min



**Figura 59.** Particolare ingrandito del picco dell'Ossigeno 1s –PS1 senza UV e PSU1 con UV per 30 min

**Tabella XI.** percentuali atomiche e binding energy degli elementi presenti nel silica-like con e senza l'esposizione UV per 30 minuti

Campione	Si2p		C1s		N1s		O1s	
	(%at)	Binding energy (eV)	(%at)	Binding energy (eV)	(%at)	Binding energy	(%at)	Binding energy (eV)
Silica-like su PET senza UV	6.5	105.8	55.4	288.4	11.7	402.7	26.4	536.2
Silica-like su PET con UV 30 min	10.4	106.2	30.7	288.4 292	5.6	403.9	53.3	536.5

Le binding Energy degli elementi Si, N e O si attestano su valori tipici di letteratura presentando un debole spostamento dei picchi verso energie più alte per il campione esposto alla radiazione UV . Questo comportamento è legato al fatto che l'esatta energia di legame di un elettrone dipende non solo dal livello da cui l'elettrone viene foto emesso, ma anche dallo stato di ossidazione dell'atomo e dall'ambiente chimico in cui si trova.

Le variazioni di questi due fattori, producono piccoli spostamenti delle posizioni dei picchi nello spettro e tale effetto viene normalmente chiamato “chemical shift”; gli spostamenti sono facilmente osservabili ed interpretabili negli spettri XPS per via dell’alta risoluzione intrinseca .

Atomi in uno stato di alta ossidazione positiva, presentano una maggiore energia di legame, dovuta ad una maggiore interazione coulombiana fra gli elettroni foto emessi ed il core ionico.

Tutti gli elementi mostrano un chemical shift tra il campione non trattato e quello trattato con UV, eccetto il Carbonio, che presenta per il campione esposto ad UV , oltre al picco principale a 288,4 eV una spalla intorno a 292 eV.

Nel campione non trattato l’unico picco a 288,4 eV si può attribuire al legame C-N (=C) dell’intermedio di reazione tra APTMS e acetone, ancora presente prima dell’esposizione UV nonché ai componenti organici residui CH<sub>3</sub>.

Nel campione trattato con UV, in cui compare anche la spalla a 292 eV , questa può essere attribuita alla formazione del legame C-O (-H), che conduce alla struttura idrofilica del silica-like, come verificato da misure di angolo di contatto all’acqua.

La presenza di questo ulteriore segnale del carbonio nel campione esposto alla radiazione UV può essere interpretata in termini di interazione elettrostatica. Ci sono in media meno elettroni in prossimità dell’atomo di carbonio in C-O che nel legame C-N in quanto l’ossigeno ha maggiore elettronegatività dell’azoto. Gli atomi di ossigeno pertanto tendono a rimuovere parte della loro carica elettronica dall’atomo di carbonio, polarizzando le shell di valenza. Ne segue che l’interazione elettrone-elettrone al centro dell’atomo di carbonio diminuisce, e quindi l’energia di legame degli elettroni localizzati (1s) aumenta.

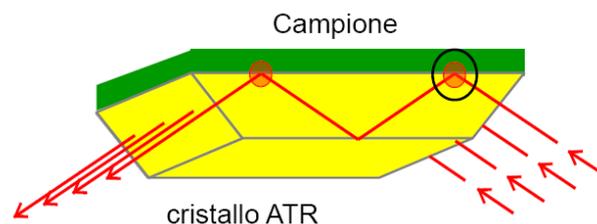
Infine la diminuzione percentuale relativa alla composizione del carbonio dal 55% al 30% porterebbe alla conclusione che l’esposizione alla radiazione UV riduce la parte organica dell’intermedio di reazione.

Per quanto riguarda il picco relativo all'azoto nel campione non trattato con UV, potrebbe provenire dal legame C-N(=C) dell'intermedio e dal legame con la CO<sub>2</sub> dell'aria, avendo il gruppo amminico la capacità di legarsi facilmente alla CO<sub>2</sub> dell'aria. Nel campione trattato con UV il segnale C-N potrebbe essere attribuito alla presenza di gruppi amminici residui -NH<sub>2</sub> del precursore APTMS.

Per quanto riguarda l'ossigeno e il silicio il chemical shift è minimo per entrambi, ma si nota un aumento della percentuale di ossigeno nel campione trattato con UV. Si può supporre che l'esposizione agli UV abbia un effetto deschermante per una struttura a ponti di ossigeno Si-O-Si più aperta, meno ciclica.

#### V.8.4 Misure di riflettanza totale attenuata (ATR)

La misura consente di registrare lo spettro infrarosso senza che il raggio attraversi completamente il campione ma solo un suo strato fino ad una profondità di un paio di micron. La radiazione IR è diretta attraverso un elemento di riflessione interna (IRE) che è costituito da un cristallo ad elevato indice di rifrazione per tutte le lunghezze d'onda della radiazione infrarossa. La radiazione IR è totalmente riflessa internamente al cristallo che a sua volta è in contatto con il campione. Condizione necessaria al funzionamento della tecnica è che il campione abbia un indice di rifrazione inferiore a quello del cristallo IRE per permettere la riflessione totale.

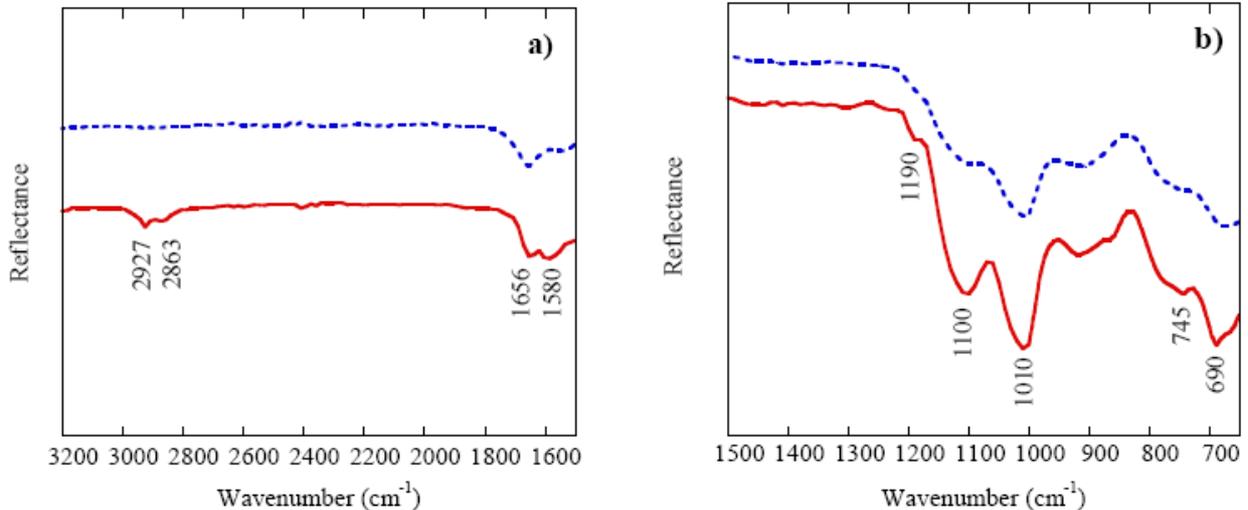


La radiazione IR penetra al di là del cristallo nel campione per un piccolo cammino ottico la cui profondità dipende dalla lunghezza d'onda della radiazione incidente. La profondità di penetrazione è solitamente stimata con l'approssimazione di Harrik:

$$dp = \frac{\lambda}{2\pi n_p (\sin^2 \vartheta - n_{sp}^2)^{0.5}}$$

Dove  $\lambda$  è la lunghezza d'onda,  $n_p$  l'indice di rifrazione del cristallo,  $\vartheta$  l'angolo di incidenza,  $n_{sp}$  il rapporto tra l'indice di rifrazione del campione e quello del cristallo. Ad ogni riflessione il raggio penetra per qualche frazione di micron nel campione venendone in piccola parte assorbito (o attenuato). Dopo alcune riflessioni la diminuzione dell'intensità del raggio è sufficiente per essere rilevata dallo spettrofotometro fornendo uno spettro IR in riflettanza totale attenuata. La tecnica ATR determina uno spostamento delle lunghezze d'onda di assorbimento e una certa distorsione delle bande, di conseguenza per l'interpretazione qualitativa degli spettri bisogna far riferimento a cataloghi registrati in ATR.

Per i coating di silica-like, depositati su vetro in spessore sufficiente per non avere interferenza con l'assorbimento del vetro stesso, sono state effettuate delle misure in ATR con e senza l'esposizione a luce ultravioletta per 30 minuti.



**Figura 60.** Spettri ATR dei coating in silica-like dopo trattamento termico (tratto continuo) e dopo trattamento termico ed esposizione UV per 30 minuti

Le bande a  $2927 \text{ cm}^{-1}$  e  $2863 \text{ cm}^{-1}$  presenti nel silica-like dopo il trattamento termico sono da attribuire alle vibrazioni di stretching asimmetriche e simmetriche rispettivamente dei legami C-H mentre la spalla a  $1190 \text{ cm}^{-1}$  alla vibrazione di bending dei legami C-H del  $\text{CH}_3$ . I segnali scompaiono dopo il trattamento UV. Nel

campione trattato termicamente il picco a  $1580\text{ cm}^{-1}$  può essere attribuito alla vibrazione di bending (scissoring) del legame N-H mentre la banda a  $1656\text{ cm}^{-1}$  alla vibrazioni di bending del gruppo  $\text{NH}_2$  libero che resta presente anche nel campione esposto agli UV. Le bande a  $1100$  e  $1010\text{ cm}^{-1}$  sono assegnate alle strutture dei gruppi silossanici Si-O-Si nelle forme cicliche e lineari rispettivamente. Nel campione esposto ad UV la banda a  $1100\text{ cm}^{-1}$  diminuisce di intensità a dimostrazione che il trattamento riduce le forme cicliche a strutture più lineari.

Infine le bande a  $745\text{ cm}^{-1}$  e a  $690\text{ cm}^{-1}$  si assegnano allo stretching simmetrico e al bending dei gruppi silossanici Si-O-Si.

In definitiva l'analisi mette in evidenza come il trattamento UV riduca la componente organica del silica-like e porti a strutture più lineari dei legami silossanici Si-O-Si.

#### **V.8.5 Verifica del chemiassorbimento del silica-like**

Si è valutato il chemiassorbimento del silica-like sul polimero sottoponendo i campioni ad una semplice prova di immersione in acqua. Infatti il chemiassorbimento del gruppo amminico del precursore residuo sul substrato polimerico è promosso anche dal tipo di solvente impiegato per diluire la soluzione preparata.

Pertanto i campioni polimerici con i silica-like e con esposizione UV sono stati immersi in acqua demineralizzata a temperatura ambiente per un ora, asciugati in stufa ed è stata effettuata una misura dell'angolo di contatto all'acqua dopo il trattamento. I campioni conservano sostanzialmente la loro struttura presentando solo un aumento dell'angolo di contatto da  $30^\circ$  a  $55^\circ$ .

#### **V.8.6 Test di adesione**

L'adesione del coating al substrato viene determinata attraverso una misura di tipo meccanico attraverso misure di pull-test. Si utilizza uno stub di alluminio che ha una testina di superficie  $2.7\text{ mm}^2$  caricata con una resina epossidica, che viene fatta aderire allo strato da testare e curata in stufa a  $150^\circ\text{C}$ . La misura consente di valutare la forza con cui il coating viene delaminato dal substrato.

La soluzione depositata sui substrati forma un coating che è fortemente aderente al polimero, come risulta dai pull-test effettuati. I test sono stati eseguiti sia per i campioni con silica-like che con argento (spessore 250 nm) depositato sulla silica.

I test hanno spesso mostrato una delaminazione della resina epossidica dello stub o addirittura la perforazione del substrato polimerico senza delaminazione del silica-like.

**Tabella XII.** Misure di adesione dei silica-like su polimero e dell'argento sul silica-like

substrato	Coating	Kg/cm <sup>2</sup>
PET/PEN	Silica-like con UV 30'	Perforazione del polimero
PET/PEN	argento su silica-like con UV 30'	72
PET/PEN	argento su silica-like	9
PET/PEN	argento	12

Dalle misure riportate in tabella si possono desumere alcune informazioni:

- L'adesione del silica-like esposto alla radiazione UV è eccellente sia per il PET che per il PEN, non si osserva alcun distacco ma una perforazione del substrato;
- L'adesione dell'argento depositato direttamente sul polimero o sulla silica-like non esposta alla radiazione UV è in entrambi i casi scadente;
- L'adesione dell'argento su silica-like esposta a trattamento UV mostra un notevole miglioramento (72 Kg/cm<sup>2</sup> vs 9 Kg/cm<sup>2</sup>).

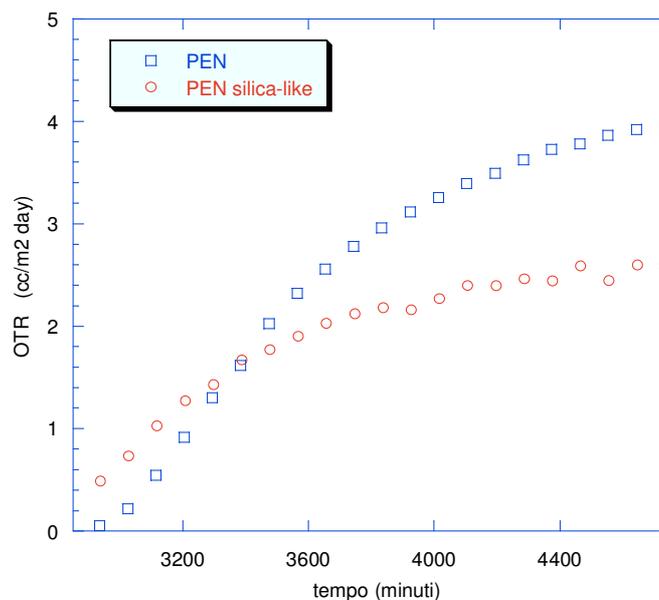
### V.8.7 Effetto barriera

Un aspetto che dovrebbe essere preso in considerazione riguarda la capacità del coating di fare da barriera alle impurezze eventualmente presenti nel polimero che potrebbero diffondere durante le fasi di lavorazione del dispositivo, e di conseguenza, comprometterne la funzionalità. A tale scopo è stata determinata la permeabilità del layer di silica-like e confrontata al polimero senza coating.

Sono stati depositati più strati di silica-like su PEN per uno spessore stimato di 400 nm, allo scopo di utilizzare uno spessore idoneo a minimizzare le eventuali porosità della struttura. Dopo la deposizione di ogni strato si è proceduto con la cura in stufa e con l'esposizione a radiazione UV per 30 minuti.

Sono state condotte delle misure di permeabilità all'ossigeno ad una temperatura di 23°C e 85% di umidità relativa con una strumentazione MOCON OX-TRAN per coppie di campioni di PEN e PEN con silica-like.

Nella figura si riporta il confronto della velocità di trasmissione dell'ossigeno (OTR, Oxygen transmission rate espresso convenzionalmente in  $\text{cc}/\text{m}^2 \text{ day}$ ) per un film di PEN e di PEN con silica-like:



**Figura 61.** Confronto dei valori di OTR per il PEN e il PEN con coating di silica-like

Dai valori di OTR raggiunti al plateau e normalizzando rispetto allo spessore del film si ottiene il valore medio di permeabilità all'ossigeno come riportato in tabella:

**Tabella XIII.** Confronto valori di permeabilità all'ossigeno a 23°C e Hr 85%

Campione	Spessore del film( $\mu\text{m}$ )	Permeabilità media( $\text{cm}^3 \text{ cm/m}^2 \text{ s atm}$ )
PEN	125	$6.6 \cdot 10^{-9}$
PEN+silica-like	125,4	$3.8 \cdot 10^{-9}$

La deposizione del silica-like su polimero consente di abbassare la permeabilità all'ossigeno ad un valore che è circa la metà rispetto al polimero senza coating.

### **V.8.8 Caratterizzazioni meccaniche del substrato polimerico e del coating mediante nano indentazione**

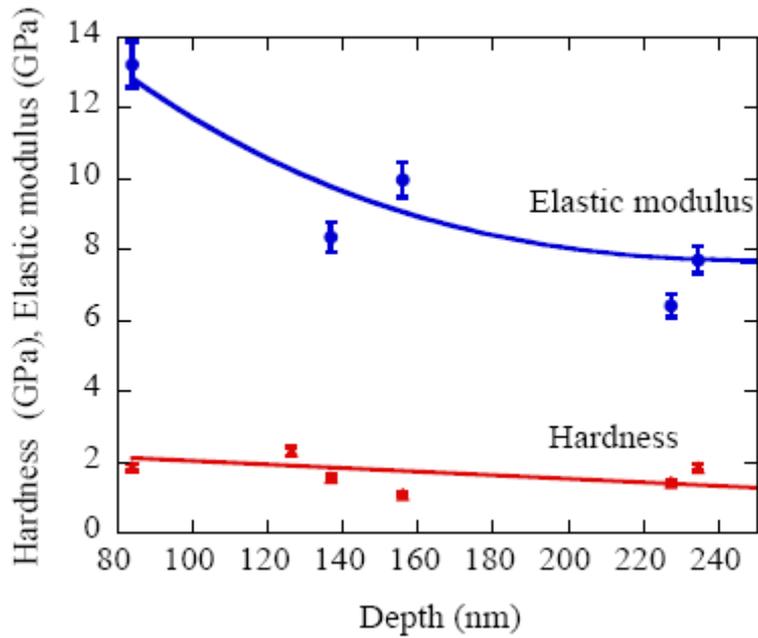
La misura di nano indentazione quantifica la resistenza di un materiale ad una deformazione plastica. In generale non è una proprietà intrinseca del materiale in quanto dipende dalla scala (se nano, micro o macro indentazione) in base alla quale viene eseguito il test. Può servire come parametro di confronto tra materiali sulla stessa scala di osservazione. Il modulo elastico che risulta dal test è il modulo elastico ridotto che risulta collegato al modulo di Young e al coefficiente di Poisson del coating ed a quelli dell'indenter secondo la seguente relazione:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} + \frac{(1 - \nu_s^2)}{E_s}$$

$E_i$  e  $\nu_i$  sono rispettivamente il modulo elastico e il coefficiente di Poisson dell'indentatore che sono pari a 1140 GPa e 0,07 rispettivamente per un indentatore di diamante mentre  $E_s$  e  $\nu_s$  sono il modulo elastico reale e il coefficiente di Poisson del materiale testato. Tipicamente per tutti i materiali  $\nu_s = 0,3$ .

Le prove mediante nano indenter sono state condotte con strumentazione Nanotest™ della Micromaterials. Il principio di funzionamento del nano indenter si basa sulla penetrazione di una punta (indenter) che viene spinta nel campione perpendicolarmente alla superficie applicando un carico crescente fino al valore predefinito. Il carico viene poi diminuito fino ad un rilassamento parziale o completo del materiale. La risultante curva carico/profondità è quindi usata per calcolare le proprietà meccaniche, quali la durezza ed il modulo elastico.

Per il coating depositato su PEN, di spessore di circa 250 nm, sono stati effettuati test di nano indentazione con carichi da 0.1 mN ad 1 mN con indentazioni in punti diversi del coating. Si è valutato per il coating una durezza di circa 2 GPa ed un modulo massimo di 13.2 GPa, approssimativamente tre volte più alto del modulo elastico del PEN (5 GPa). I valori spaziano in un range in funzione della profondità di penetrazione dell'indenter. In realtà per un coating omogeneo i valori dovrebbero mantenersi costanti indipendentemente dalla profondità e dal carico applicato. Come osservato precedentemente il coating potrebbe avere un certo grado di porosità e la variabilità delle caratteristiche meccaniche con la profondità potrebbe essere attribuita ad una differente densità del materiale procedendo dalla superficie verso il bulk. Inoltre la misura può essere fortemente influenzata dalla presenza del substrato, per cui è consigliabile non eccedere con la profondità di penetrazione oltre il 10-25% dello spessore complessivo del coating . Di seguito si riportano i valori ottenuti del modulo elastico e della durezza per profondità di penetrazione crescenti.



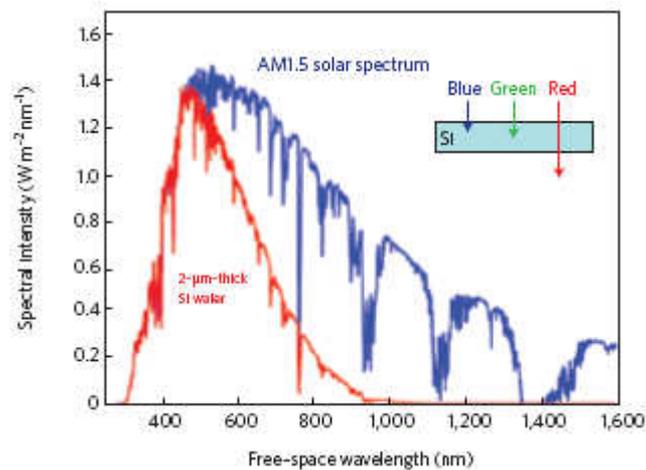
**Figura 62-** Modulo e durezza del film di silica-like

Il risultato potrebbe essere indicativo di un comportamento variabile del materiale depositato su polimero, più duro in superficie e più soft verso l'interfaccia con il polimero. Questo comportamento sarebbe preferibile per garantire l'efficienza strutturale del dispositivo finale a seguito di un graduale cambiamento delle proprietà meccaniche, senza una discontinuità, procedendo dal substrato polimerico, al silica-like e infine al metallo.

# Capitolo VI

## VI.1 Assorbimento della luce nel dispositivo fotovoltaico

Convenzionalmente gli assorbitori fotovoltaici devono essere “otticamente sottili” per permettere un assorbimento della luce e una raccolta dei foto portatori. La figura 1 rappresenta lo spettro solare standard AM1,5 insieme alla frazione dello spettro assorbita in un singolo passaggio attraverso uno spessore di 2 micron di silicio cristallino.



**Figura 63.** Spettro solare standard e frazione dello spettro assorbita da uno spessore di 2 micron di silicio cristallino

Chiaramente una grossa frazione dello spettro solare, in particolare tra 600 e 1100 nm è poco assorbita. Questo è il motivo perché le convenzionali celle wafer-based sono di 180-300 micron.

Ma celle solari ad alta efficienza devono avere lunghezze di diffusione dei portatori minoritari diverse volte maggiori dello spessore del materiale perché i portatori possano essere raccolti, come si schematizza nella figura 64



**Figura 64.** Lunghezza di diffusione dei portatori di carica  $L_d$  : ricombinazione dei portatori quando la lunghezza di diffusione è minore dello spessore del film di silicio

cosa che è molto più facile per celle a film sottile. La progettazione delle celle solari e le considerazioni sulla sintesi dei materiali sono fortemente dettate da questi opposti requisiti per lo spessore dell'assorbimento ottico e la lunghezza del percorso dei portatori minoritari per la loro raccolta.

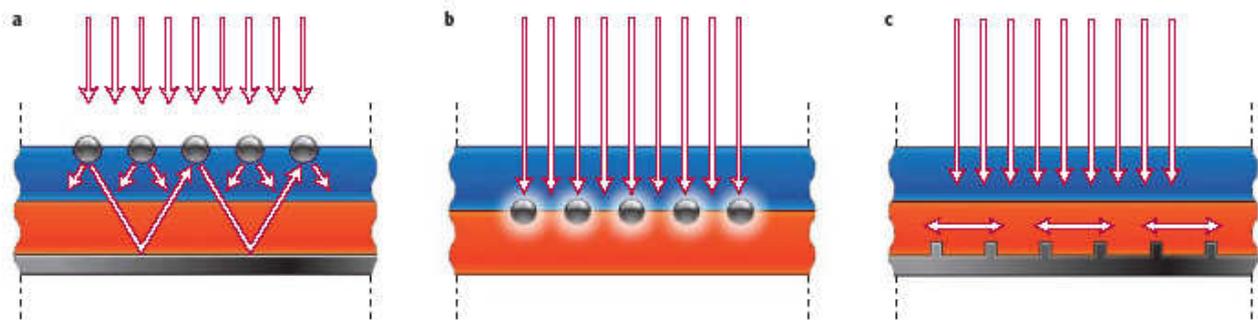
Una limitazione in tutta la tecnologia del film sottile è che l'assorbimento della luce vicino al bandgap è piccola in particolare per i semiconduttori di silicio a bandgap indiretta. Perciò per incrementare l'assorbimento è importante strutturare il film sottile in modo che la luce sia intrappolata. Una riduzione significativa dello spessore dovrebbe anche permettere un uso in grande scala di semiconduttori scarsi sulla crosta terrestre quali indio e tellurio.

In una cella in silicio convenzionale il confinamento ottico (light-trapping) è tipicamente ottenuto usando una superficie piramidale tessurizzata che causa lo scattering della luce nella cella solare in un ampio range di angoli, in tal modo incrementando la lunghezza effettiva del percorso della luce. Ma geometrie di questo tipo non sono utilizzabili per il film sottile, per ragioni geometriche (la rugosità della superficie potrebbe eccedere lo spessore del film) e perché una superficie estesa incrementa la ricombinazione dei portatori nelle regioni di superficie e nella giunzione.

Un nuovo metodo per attivare il light-trapping in celle a film sottile è usare nano strutture metalliche che supportano plasmoni di superficie: eccitazioni degli elettroni di conduzione all'interfaccia tra un metallo e un dielettrico. Ingegnerizzando

opportunamente queste strutture metallo-dielettriche, la luce può essere concentrata e “in scatolata” in un sottile strato di semiconduttore, così incrementando l’assorbimento.

Le tecnologie che utilizzano nanoparticelle metalliche possono prevedere che queste siano posizionate nello strato più esterno del semiconduttore, nello strato intermedio o direttamente sull’elettrodo posteriore metallico. Gli effetti di scattering plasmonico si traducono in un’amplificazione significativa dell’assorbimento di luce nel semiconduttore nei tre casi e nell’ultimo anche con la formazione di un’onda evanescente che si propaga all’interfaccia tra il metallo e il semiconduttore definita modo SPP ovvero surface plasmons-polaritons mode.



**Figura 65.**geometrie plasmoniche per celle solari a film sottile:a) light-trapping mediante scattering di nanoparticelle metalliche sulla superficie della cella solare. La luce subisce scattering e resta intrappolata nel semiconduttore mediante scattering multiplo, determinando un incremento della lunghezza del percorso ottico ; b) light-trapping mediante eccitazioni di plasmoni di superficie, il campo prodotto genera coppie elettrone-lacuna nel semiconduttore; c) light-trapping mediante eccitazioni di plasmoni/polaritoni di superficie all’interfaccia metallo –dielettrico. La superficie corrugata del riflettore metallico del contatto posteriore della cella cattura la luce generando un moto plasmonico superficiale che si propaga nel piano del semiconduttore.

Questo miglioramento si traduce nella possibilità di ridurre ulteriormente lo spessore del semiconduttore in una cella a film sottile.

La riduzione dello spessore mediante dispositivi che funzionino in modo plasmonico non solo riduce i costi ma migliora anche le caratteristiche elettriche della cella solare. L’efficienza della cella cresce in proporzione logaritmica con la riduzione

dello spessore ed alla fine risulta limitante solo la ricombinazione superficiale. Inoltre, in una geometria a film sottile, la ricombinazione dei portatori è ridotta in quanto i portatori hanno bisogno di viaggiare solo per una piccola distanza prima di essere raccolti nella giunzione. Questo porta ad un'alta fotocorrente.

La significativa riduzione dello spessore permetterebbe di usare semiconduttori con minori lunghezze di diffusione dei portatori, come semiconduttori policristallini, strati di quantum-dot o semiconduttori organici. Questo può rendere potenzialmente non costosi anche i semiconduttori con densità di impurezze e difetti significativi, come  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  o  $\text{SiC}$ , per i quali lo stato dello sviluppo non è avanzato come per il Silicio. [41]

Il metodo più semplice per formare nanoparticelle metalliche su un substrato è quello di depositare un sottile strato metallico di 10-20 nm di spessore mediante evaporazione termica e sottoporlo ad annealing termico a  $200^\circ\text{C}$ - $300^\circ\text{C}$ . A causa della tensione superficiale il metallo si agglomera in un array random di nanoparticelle del diametro di 100-150 nm di forma emisferica. Tuttavia il controllo più accurato della forma, della dimensione e della spaziatura di questi oggetti consente di ottenere caratteristiche migliori di scattering. E' stato dimostrato che un maggiore controllo di questi parametri lo si possa ottenere evaporando il metallo depositato su un substrato di allumina porosa.

Allo stato attuale sono state sviluppate altre metodologie per la realizzazione di strutture metalliche plasmoniche utilizzando metodi a bassa temperatura quali:

- imprinting – lithography
- deposizione di nanoparticelle

La tecnica che utilizza l'imprinting – lithography, consiste nel depositare il metallo su nanoparticelle di silice. In pratica viene realizzato uno stampo mediante litografia su un wafer di silicio con una particolare geometria di solchi (forma, dimensione, spaziatura) e in questo stampo viene fatta parzialmente curare una soluzione sol-gel di un precursore della silice. Il materiale solidificato viene messo in contatto con un vetro dove è presente una soluzione simile, poi pressato e curato per un certo tempo.

Questo consente una estrazione dallo stampo e il trasferimento su vetro di questo materiale che riproduce il pattern dello stampo. Quello che è possibile realizzare è una sequenza di oggetti in un array ordinato che vengono successivamente metallizzati. Si dimostra un aumento dell'efficienza della cella, della corrente di corto circuito e dell'efficienza quantica che rappresenta una misura della capacità del materiale di assorbire la radiazione solare nonché l'efficienza di raccolta degli elettroni nel dispositivo. [42]

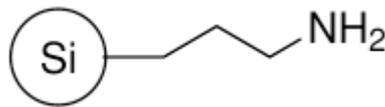
## **VI.2 Attività sperimentale – Nanoparticelle di silice**

Il passo successivo è quello di conferire rugosità al silica-like depositato sul polimero, affinché possa essere utilizzato come substrato in un dispositivo fotovoltaico. E' stato verificato infatti che il silica-like conferisce al polimero una superficie idrofila ma praticamente piatta, con rugosità dell'ordine del nanometro. I metodi brevemente esposti precedentemente consentirebbero di ottenere una risposta plasmonica anche per oggetti metallici realizzati come guscio di ricoprimento su una superficie inorganica. Nella presente sperimentazione sono stati studiati ed utilizzati metodi più semplici, di basso costo e di semplice operatività per l'introduzione di rugosità. La deposizione di nanoparticelle per spin coating, da una dispersione liquida è uno di questi. Lo svantaggio di questo metodo è legato all'impossibilità di conferire un array ordinato di nanoparticelle ma una struttura random. La disposizione random delle nanoparticelle sul substrato è influenzata da vari fattori : concentrazione della dispersione, volume depositato, parametri impostati per lo spin coating, chimica del substrato .

Si è pensato di introdurre delle rugosità ai silica-like depositati su polimero utilizzando nanoparticelle di silice ammino funzionalizzata. I pendenti amminici della nanoparticella possono covalentemente legarsi alla superficie idrofilica del silica-like ottenuto. La soluzione di nano particelle viene depositata per spin coating sulla superficie del silica-like seguita da un trattamento in stufa per eliminare il solvente residuo.

Successivamente, sulle nanoparticelle, viene depositato l'argento, con spessore di circa 250 nm, che costituisce l'elettrodo posteriore della cella. Su questo ancora viene depositato un sottile strato di semiconduttore trasparente, ITO (ossido di indio e stagno) che funge da strato barriera alla diffusione del metallo negli strati attivi di silicio amorfo della cella solare e da matching ottico tra il metallo e il semiconduttore. E' pertanto evidente che la rugosità introdotta con le nanoparticelle deve essere sufficiente da garantire lo scattering anche considerando gli spessori di argento e ITO depositati che inevitabilmente tendono ad "appiattare" le asperità introdotte con le nanoparticelle.

Per la sperimentazione sono state utilizzate nanoparticelle commerciali di silice ammino funzionalizzata, 3 amino propyl functionalized silica della Sigma Aldrich . Il prodotto si presenta come una dispersione al 3% w/v in etanolo. La funzionalizzazione con la parte organica è realizzata per garantire una buona dispersione nell'etanolo in quanto le code organiche fungono da centri di repulsione impedendone di fatto l'aggregazione rispetto a nanoparticelle non funzionalizzate. Schematicamente le nanoparticelle possono essere rappresentate nel modo seguente:



**Figura 66.**Schematizzazione della nanoparticella di silice funzionalizzata

Si tratta ovviamente di una semplificazione in quanto la funzionalizzazione è estesa a più punti sulla superficie della nanoparticella.

Sulle nanoparticelle sono state effettuate una serie di caratterizzazioni:

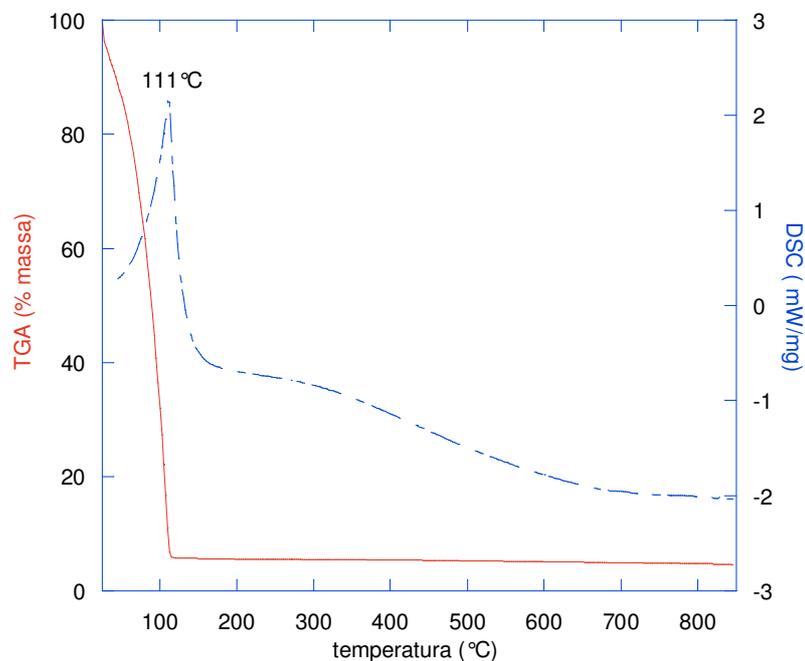
- Caratterizzazione termica mediante TGA per valutarne l'effettiva processabilità alle temperature di deposizione della cella solare
- Caratterizzazione in spettroscopia infrarossa FTIR in pastiglie di KBr
- Caratterizzazioni mediante Dynamic Light Scattering per determinare la distribuzione dei diametri nella dispersione

- Analisi AFM per lo studio della morfologia e della distribuzione sul film silica-like depositato su polimero
- Osservazioni al microscopio ottico per valutarne la distribuzione sul substrato e l'omogeneità del film metallico
- Caratterizzazioni ottiche per valutare l'effetto di light-scattering mediante misure di riflettanza totale e diffusa

### VI.3 Caratterizzazione termica delle nanoparticelle

La caratterizzazione termica TGA/DSC simultanea è stata condotta sul campione di nanoparticelle commerciali disperse in etanolo con riscaldamento da 30°C a 850°C in flusso di azoto.

Dal grafico della TGA risulta evidente una grossa perdita di peso dovuta all'allontanamento del solvente per evaporazione, mentre il residuo della silice permane fino a 850°C.

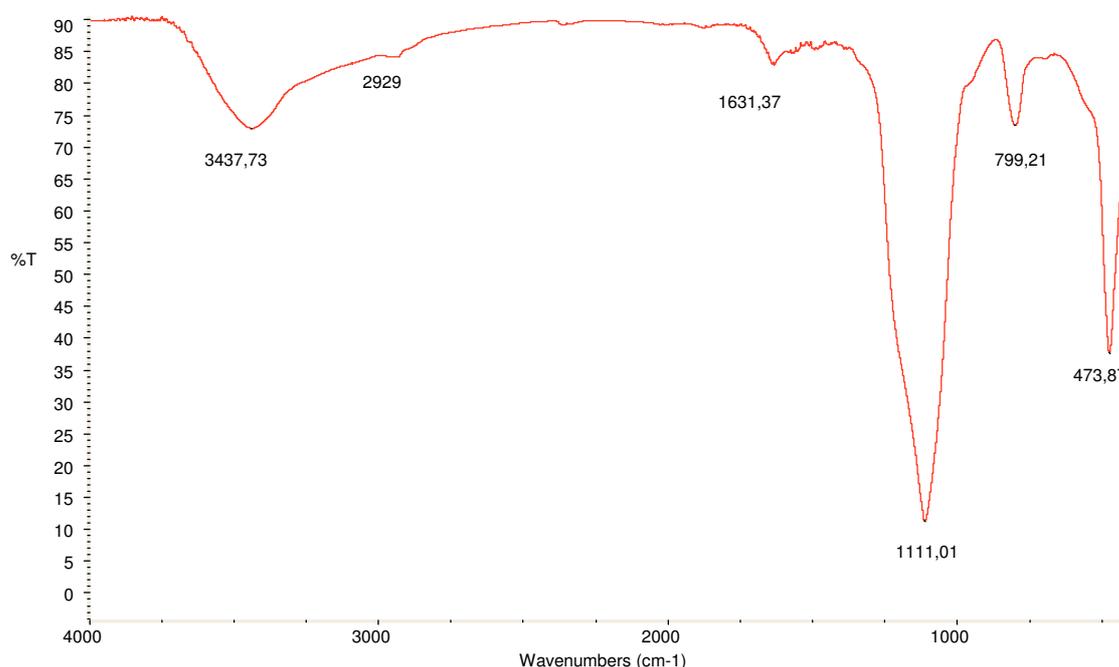


**Figura 67.** TGA/DSC simultanea della dispersione di nanoparticelle commerciali in etanolo

Dal diagramma DSC è evidente il picco endotermico di perdita del solvente libero e intramolecolare a 111°C e la graduale decomposizione della parte organica legata alle nanoparticelle di silice dopo i 200 °C.

#### VI.4 Caratterizzazione FTIR delle nanoparticelle

Le nanoparticelle depositate sul substrato vengono trattate termicamente per consentire l'evaporazione del solvente e successivamente, nella realizzazione della cella, sono di nuovo riscaldate fino a 150°C . Per verificare l'integrità del legame organico-inorganico a questa temperatura sulle nanoparticelle funzionalizzate trattate a 150°C è stato effettuato un'analisi FTIR con il campione macinato in una pasticca di KBr e con scansione da 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.



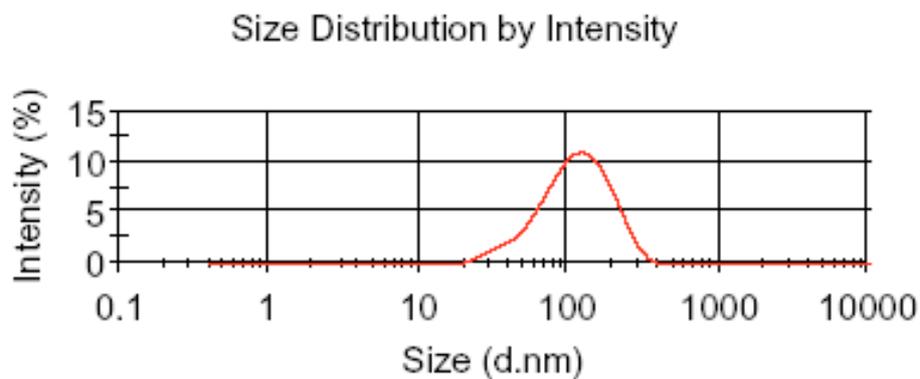
**Figura 68.** Spettro FTIR delle nanoparticelle funzionalizzate trattate a 150 °C.

Nel range 1094-1112 cm<sup>-1</sup> sono presenti i picchi corrispondenti ai legami Si-O-Si relativi alla struttura della silice, a 1632 cm<sup>-1</sup> il picco relativo al legame amminico N-H e a intorno a 3486 cm<sup>-1</sup> una larga banda relativa allo stretching dei gruppi Si-

OH. A  $2900\text{ cm}^{-1}$  è presente la banda del legame Si-C che conferma il fatto che a  $150^\circ\text{C}$ , temperatura massima di deposizione della cella solare, la nanoparticella funzionalizzata conserva la parte organica.

## VI.5 Caratterizzazione mediante DLS

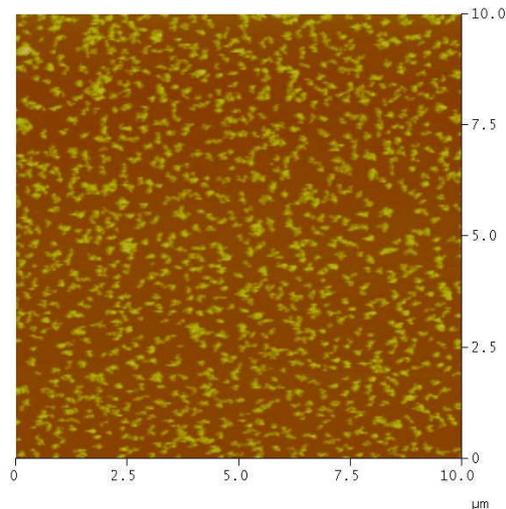
La dispersione commerciale è stata caratterizzata mediante Dynamic Light Scattering, DLS, per determinare la distribuzione dei diametri :



**Figura 69.** distribuzione della dispersione nanoparticelle di silice funzionalizzata in etanolo. Risulta un'ampia distribuzione Gaussiana con un massimo intorno a 100 nm di diametro .

## VI.6 Studio della morfologia mediante AFM

Le nanoparticelle disperse in etanolo con concentrazioni diluite allo 0,1 % w/v sono state depositate per spin coating sulla silica-like utilizzando i seguenti parametri di spin:  $V=3000$  giri/min,  $a=1000$  giri/min<sup>2</sup> e  $t=60$  secondi. Il trattamento in stufa a  $120^\circ\text{C}$  per 30 minuti circa è stato utilizzato per l'allontanamento del solvente residuo. Quello che risulta dall'analisi AFM è una distribuzione uniforme di nanoparticelle molto piccole.



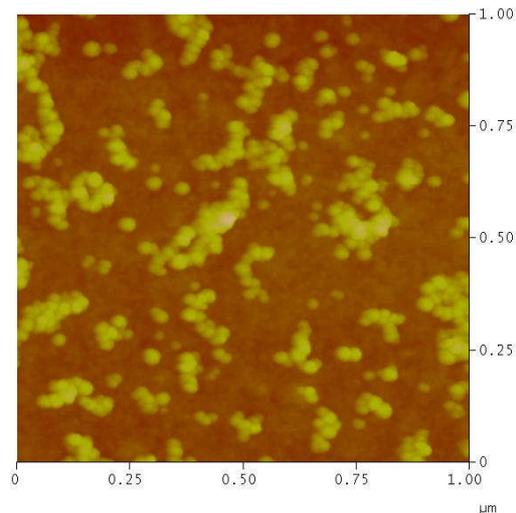
**Figura 70.** dispersione delle nanoparticelle su silica-like -scansione 10x10 micron

La misura DLS sulle nanoparticelle in etanolo rivela infatti una larga distribuzione dei diametri e l'analisi effettuata su più sezioni della scansione di 10 x 10 micron rivela la formazione di particelle del diametro medio di 80 nm con altezze dell'ordine dei 30 -40 nm .Pertanto, per quanto esposto precedentemente, si rende necessario un trattamento che consenta una crescita e aggregazione delle nanoparticelle.

### **VI.7 Trattamenti di aggregazione**

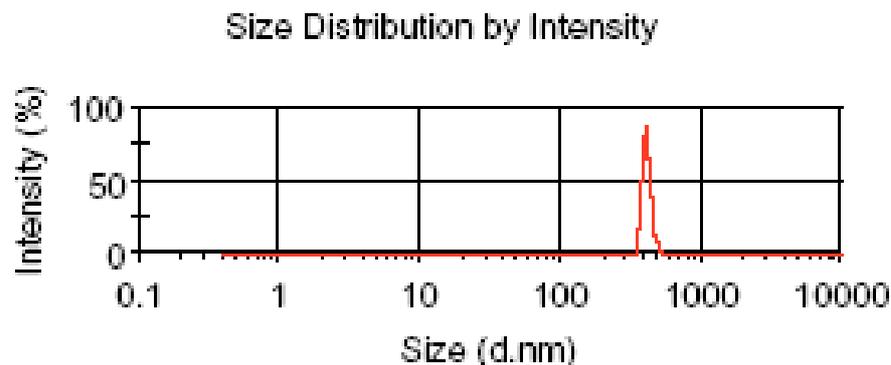
Sulle nanoparticelle sono stati effettuati diversi trattamenti allo scopo di ottenerne una parziale aggregazione .L'effetto di ogni trattamento è stato verificato con misure DLS sulla dispersione e con osservazioni AFM sulle nanoparticelle depositate sui substrati.

Il primo trattamento effettuato è stato un riscaldamento a riflusso a 80°C per un certo tempo su una soluzione diluita di 0,2% w/v di nanoparticelle in etanolo. Le misure DLS mostrano il formarsi di una dispersione instabile che tende inizialmente ad aggregare le nanoparticelle e dopo breve tempo a ristabilire un equilibrio con dispersioni più piccole. La dispersione depositata sul substrato analizzata con AFM, mediata su varie sezioni, mostra aggregati di nanoparticelle con un diametro medio di 20 nm e altezze nell'intervallo 10-40nm.



**Figura 71.** dispersione delle nanoparticelle su silica-like dopo trattamento termico -scansione 1x1 micron

Il secondo tipo di trattamento è stato quello di modificare il contorno ionico della dispersione in etanolo aggiungendo un certo volume di ammoniaca.

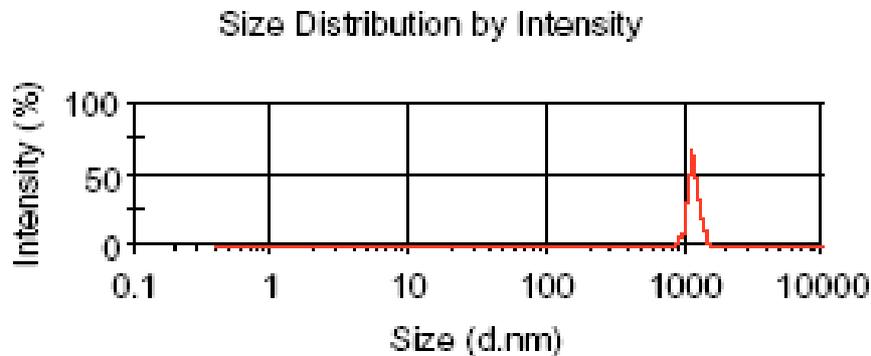


**Figura 72.** distribuzione della dispersione nanoparticelle di silice funzionalizzata in etanolo con base

Dall'analisi DLS risulta un incremento dei diametri medi a circa 400 nm.

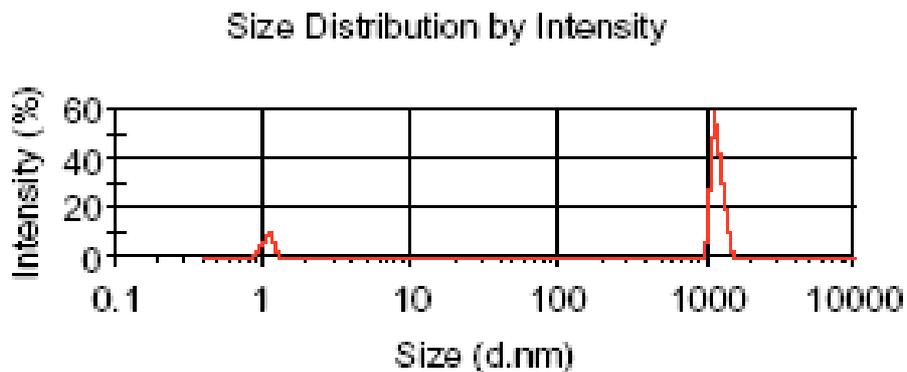
Il terzo tipo di trattamento è stato quello di modificare il solvente diluendo le nanoparticelle in un solvente "cattivo" ovvero in un solvente apolare aprotico quale il toluene. Le nanoparticelle funzionalizzate che sono ben disperse nel solvente polare etanolo tenderanno ad aggregarsi per effetto del contatto con il cattivo solvente toluene. Preventivamente si è verificata la compatibilità del toluene con la silica-like .

Le analisi DLS danno conferma dell'avvenuta modifica mostrando un'aggregazione considerevole con diametri che si attestano intorno a 1070 nm.



**Figura 73.** distribuzione della dispersione nanoparticelle di silice funzionalizzata in toluene

Un'ulteriore trattamento è stato quello di aggiungere alla dispersione in toluene pochi microlitri di ammoniaca. Il DLS rivela un ulteriore incremento del diametro medio delle aggregazioni pari a 1160 nm per una percentuale del 84% e 1 nm per il 16%.



**Figura 74.** distribuzione della dispersione nanoparticelle di silice funzionalizzata in toluene e ammoniaca

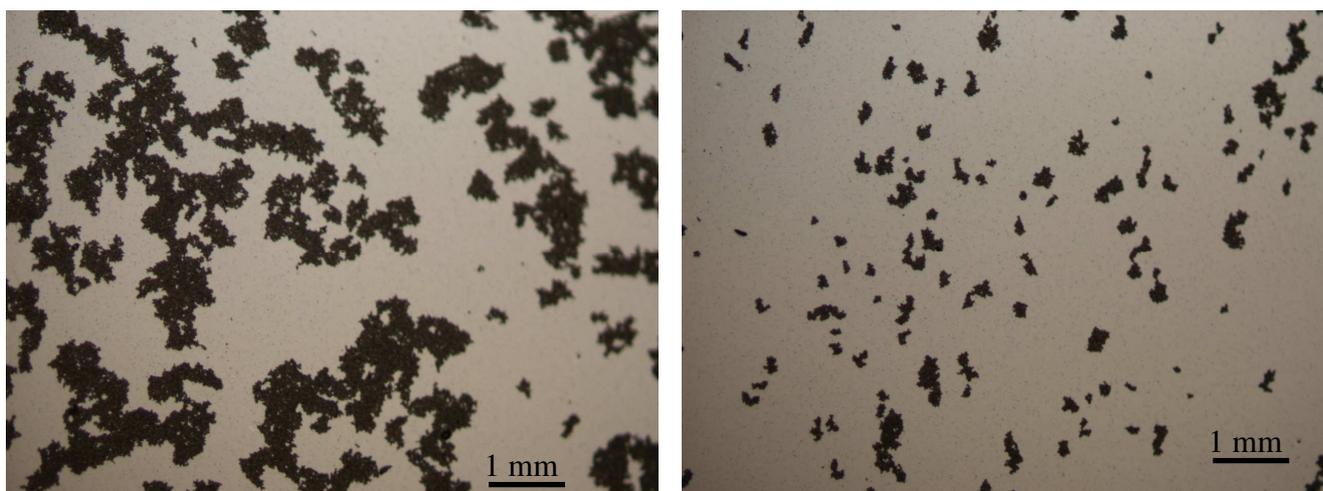
L'analisi DLS rivela una instabilità della dispersione con una sostanziale precipitazione delle nanoparticelle più grandi.

## VI.8 Morfologia delle nanoparticelle

L'osservazione al microscopio delle nano particelle funzionalizzate evidenzia, considerando i vari trattamenti di aggregazione, una morfologia con agglomerati di forma e distribuzione random.

Nella figura seguente è riportata una fotografia al microscopio ottico di nanoparticelle agglomerate in toluene allo 0,1% w/v con 2 microlitri di ammoniaca depositate sulla struttura silica-like / PET.

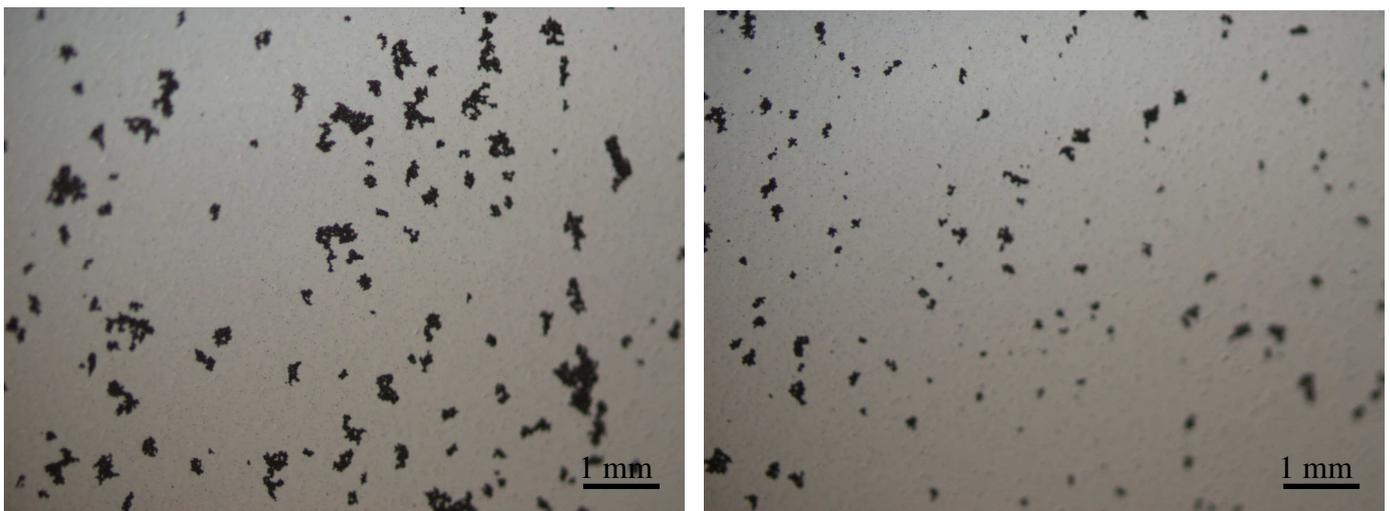
Da una analisi effettuata al microscopio ottico, utilizzando vari ingrandimenti, si evince un corretto ricoprimento del substrato e delle nanoparticelle senza difetti rilevabili. La distribuzione delle nanoparticelle presenta fitti agglomerati al centro del campione ( in genere di dimensioni 3 cm x 3 cm) e più spaziosi ai bordi.



**Figura 75.** Foto 100x nanoparticelle agglomerate il toluene con 2 microlitri di ammoniaca metallizzate con argento: a sinistra agglomerati al centro del campione e a destra agglomerati sul bordo del campione

La distribuzione delle nanoparticelle sul substrato a parità di concentrazione della dispersione, del volume depositato, dei parametri di spin dipende anche dalla idrofilicità del substrato. Con la stessa dispersione sono state effettuate delle deposizioni esponendo ad ultravioletti la superficie dei silica-like .

Quando la superficie del silica-like, resa idrofilica dal trattamento UV, viene in contatto con la dispersione di nanoparticelle in toluene che è apolare tende a lasciar “sfuggire” parte degli agglomerati cosicché questi si dispongono sul campione in modo più spaziato. Le dimensioni medie dei macroaggregati sono comprese tra 10 e 40  $\mu\text{m}$ . Nella figura seguente è riportata una fotografia al microscopio ottico con ingrandimento 100x di nanoparticelle agglomerate in toluene allo 0,1% w/v con 2 microlitri di ammoniaca depositate su silica-like / PET, con un trattamento di esposizione agli ultravioletti per 30 minuti.



**Figura 76.** Foto 100x nanoparticelle agglomerate in toluene con 2 microlitri di ammoniaca metallizzate con argento: a sinistra agglomerati al centro del campione e a destra agglomerati sul bordo del campione con esposizione UV di 30 minuti

E' stato verificato inoltre che trattamenti troppo spinti di aggregazione portano alla formazione di grossi agglomerati (dell'ordine dei 500 nm di altezza). In queste condizioni sul campione metallizzato è stata verificata una diffusa formazione di fratture in prossimità degli agglomerati di nanoparticelle. Per una dispersione allo

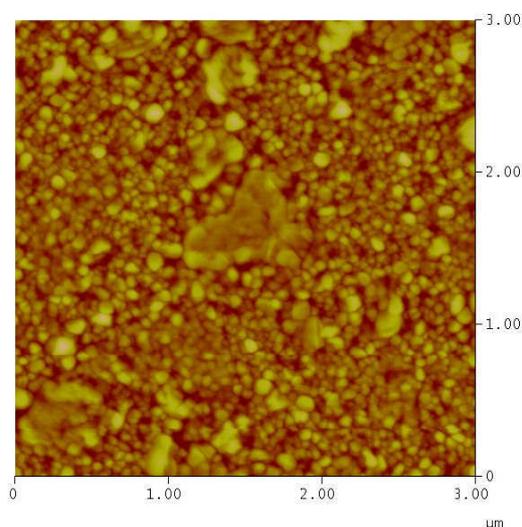
0,1% w/v in etanolo e con una quantità di ammoniaca molto alta (dell'ordine del volume di nanoparticelle) il campione metallizzato si presenta infatti come nella foto 77.



**Figura 77.** Foto 500x di nanoparticelle agglomerate in etanolo con eccesso di ammoniaca, metallizzate con argento: fratture sono presenti intorno agli agglomerati di nanoparticelle

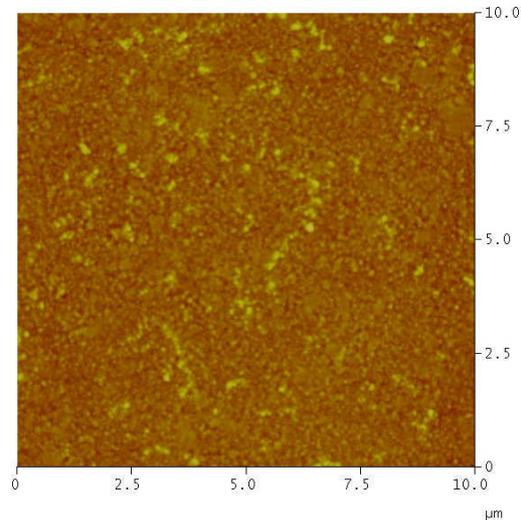
## VI.9 Morfologia dell'argento

L'argento viene depositato per sputtering sulle nanoparticelle con spessore ottimizzato di circa 250 nm in grado di garantire il completo ricoprimento delle nanoparticelle. La morfologia dell'argento è stata osservata mediante AFM e rivela la formazione di grani piccoli dell'ordine di pochi nanometri e di isole poco più grandi.



**Figura 78.** morfologia dell'argento su vetro

La morfologia di questa superficie non è pertanto sufficiente a garantire lo scattering della luce incidente a causa della bassa rugosità.



**Figura 79.** morfologia dell'argento sulle nanoparticelle

La morfologia dell'argento depositato sulle nanoparticelle mostra analogamente una superficie a grani che segue e ricopre le nanoparticelle. Le asperità introdotte con le nanoparticelle vengono in parte smussate dallo strato di argento ma sono sufficienti a garantire lo scattering della luce incidente.

## **VI.10 Caratterizzazione ottica**

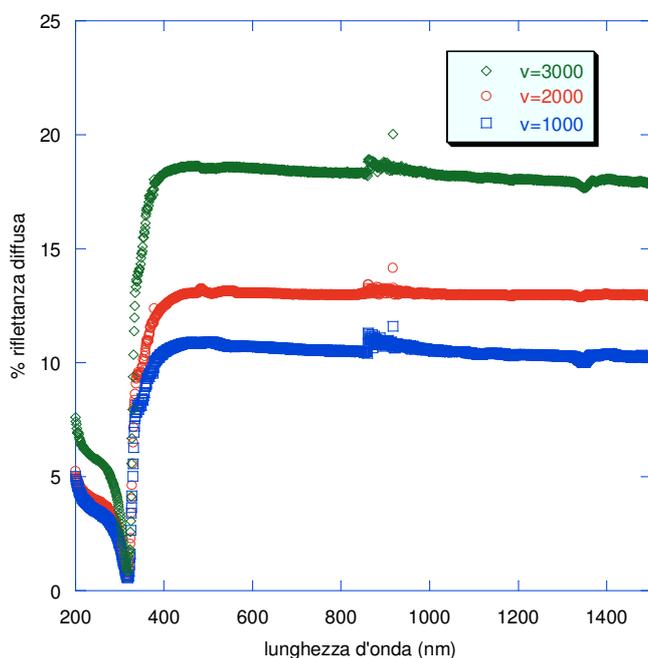
Per valutare le caratteristiche ottiche delle nanoparticelle depositate sui substrati sono state effettuate misure in riflettanza totale e diffusa sulle nanoparticelle metallizzate con argento. La spettroscopia in riflettanza, o spettrofotometria, è la tecnica di indagine ottica basata sulla misura del *fattore di riflettanza spettrale* della superficie del campione in funzione della lunghezza d'onda della radiazione incidente. Il parametro riflettanza è espresso come rapporto di intensità fra radiazione riflessa (diretta più diffusa) e radiazione incidente, in funzione dalla lunghezza d'onda. La

misura in riflettanza diffusa quantifica la frazione della luce incidente che viene scatterata dal manto rugoso di nanoparticelle metallizzate.

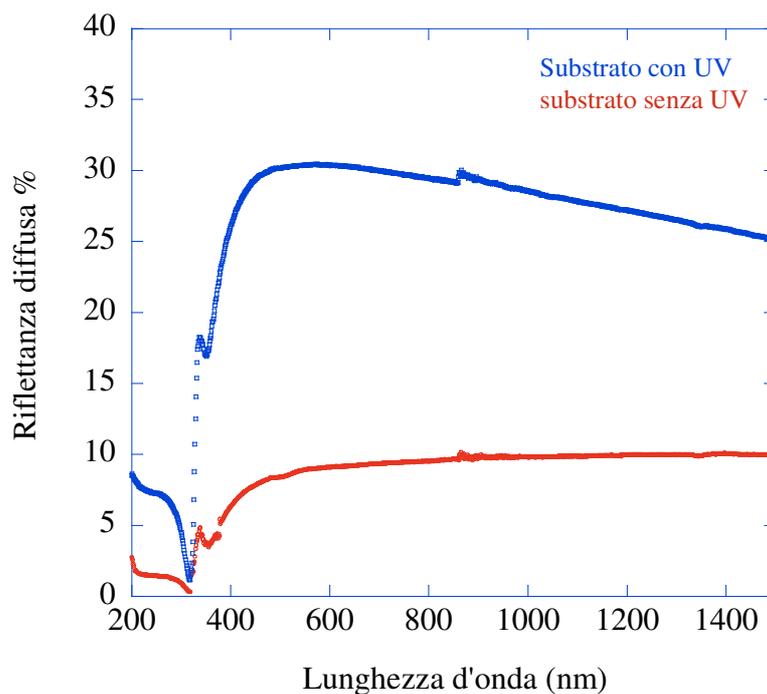
Le misure di riflettanza sono state condotte con spettrofotometro Perkin Elemer Lambda 900 UV-VIS-NIR nel range spettrale dall'ultravioletto al visibile al vicino infrarosso cioè nell'intervallo di lunghezze d'onda da 200 nm a 1500 nm .

La distribuzione delle dimensioni degli oggetti, evidenziati dall'indagine al microscopio ottico, garantisce uno scattering, quantificato con misure di riflettanza diffusa, che si mantiene costante per un ampio range di lunghezze d'onda. L'entità dello scattering è legato invece alla dimensione verticale degli agglomerati e alla loro spaziatura.

Nel grafico di figura 80 sono riportati gli andamenti della riflettanza diffusa per le nanoparticelle depositate con velocità di spinning diverse. Il risultati migliori in termini di riflettanza diffusa sono stati ottenuti per nanoparticelle disperse in toluene con piccola aggiunta di ammoniaca, utilizzando più alte velocità di spinning.

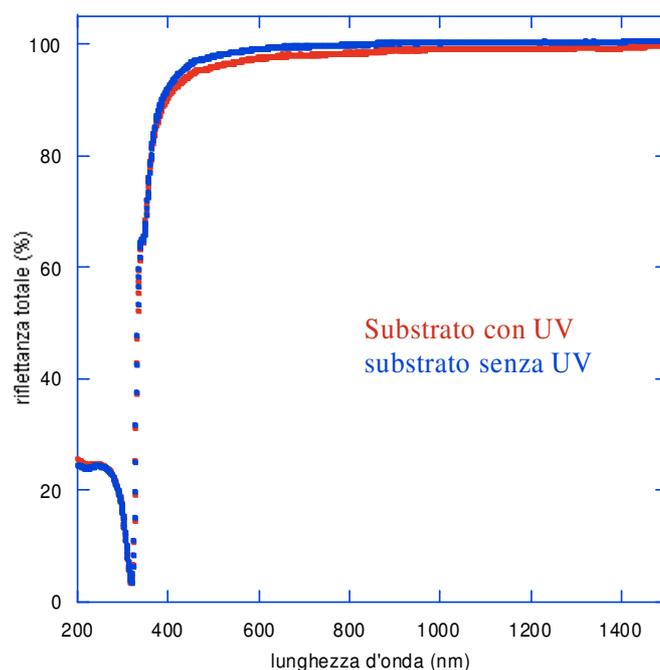


**Figura 80.** Effetto della velocità di spinning sulla riflettanza diffusa delle nanoparticelle in toluene e ammoniaca



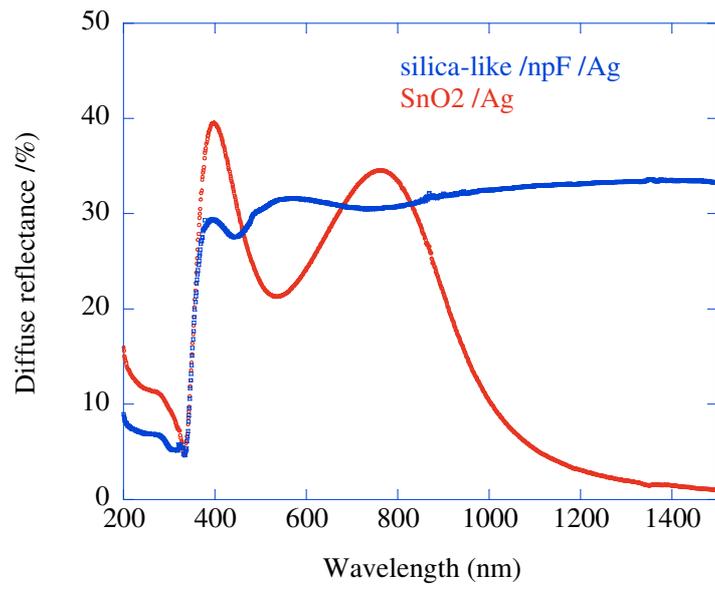
**Figura 81.** Confronto riflettanza diffusa delle nanoparticelle in toluene con ammoniaca con e senza UV sul substrato

La distribuzione sul substrato delle nanoparticelle dipende, come illustrato nel paragrafo precedente, anche dalla idrofilicità del substrato. Nel grafico di figura 81 sono riportati per confronto gli andamenti della riflettanza diffusa relativi a due campioni, ottenuti depositando la soluzione di nanoparticelle disperse in toluene e ammoniaca su una superficie con e senza esposizione ad irradiazione UV per 30 minuti. Nella figura 82 si riporta il confronto delle curve di riflettanza totale tra gli stessi campioni. L'irradiazione UV ha scarsa influenza sulla riflettanza totale, invece comporta un notevole incremento della componente diffusa. L'irradiazione UV favorendo una migliore dispersione degli aggregati determina una macrorugosità più elevata e più regolare che favorisce un innalzamento dello scattering in tutto il range di lunghezze d'onda di interesse fotovoltaico.



**Figura 82.** Confronto riflettanza totale diffusa delle nanoparticelle in toluene con ammoniaca con e senza UV sul substrato

Le proprietà di scattering dei substrati di silica-like testurizzati sono state confrontate con quelle misurate su un film di SnO<sub>2</sub> della Asahi ricoperto di argento e riportato nello stesso grafico come riferimento (vedi fig. 83). Le riflettanze diffuse delle due strutture mostrano che la quantità di luce scatterata dalle due strutture, una con rugosità di dimensioni nanometriche (SnO<sub>2</sub>), l'altra di dimensioni micrometriche (silica testurizzata), è comparabile fino a  $\lambda=800\text{nm}$  ed è migliore per la struttura su silica/npF a lunghezze d'onda più alte.



**Figura 83.** Spettri di riflettanza diffusa di strutture back-reflector silica-like /npF/Ag e SnO2 /Ag.

## *Capitolo VII*

### **VII.1 ELETTRODO FRONTALE : OSSIDI TRASPARENTI E CONDUTTIVI (Transparent Conductive Oxide(TCO))**

I film di TCO ricoprono un importante ruolo nell'ingegneria del dispositivo. In particolare, un sottile film (spesso circa 100 nm) inserito tra l'ultimo strato di a-Si:H e l'elettrodo posteriore metallico per una cella in configurazione P-I-N, può dar luogo ad un benefico disaccoppiamento ottico ed incrementare le proprietà di riflettanza dell'elettrodo posteriore.

Nella configurazione N-I-P la deposizione di un sottile strato di TCO dopo lo strato N, funge sia da collettore di cariche che da riflettore per permettere di recuperare parte della radiazione solare non assorbita al primo passaggio nello strato attivo, ragione per cui se ne richiede una sufficiente testurizzazione. In questa configurazione inoltre il TCO rappresenta l'ultimo strato depositato cioè quello esposto alla luce e a cui sono pertanto richieste, oltre alla conduttività, la trasparenza e proprietà antiriflesso sul lato esposto.

Gli ossidi trasparenti e conduttivi sono essenzialmente SnO<sub>2</sub> drogati con Fluoro o Antimonio, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn (ITO) cioè ossido di indio e stagno e ossido di zinco (ZnO) drogato con Alluminio o Boro.

SnO<sub>2</sub> drogato con Fluoro è comunemente usato per celle a base di a-Si ma tuttora la ricerca è focalizzata su strati di ZnO depositati per sputtering o per CVD. [].

### **VII.2 Proprietà elettriche e ottiche del TCO**

Le proprietà elettriche sono determinate dalla resistenza di sheet che dipende dalla cristallinità e microstruttura del materiale. La resistenza di sheet è definita dal rapporto tra la resistività specifica,  $\rho$ , e lo spessore del film depositato,  $d$ , secondo la relazione:

$$R_{sheet} = \frac{\rho}{d}$$

ed è di importanza pratica in termini di integrazione delle connessioni elettriche e quindi della resistenza delle celle per formare i moduli fotovoltaici.

La resistenza di sheet potrebbe essere minimizzata:

- riducendo la resistività specifica del TCO attraverso un aumento della mobilità o della concentrazione dei portatori di carica in quanto un aumento della concentrazione dei portatori migliora l'assorbimento ottico nella regione del vicino infrarosso;
- aumentando lo spessore dello strato di TCO che però incrementa anche l'assorbimento dello strato

In questo modo la resistenza di sheet del TCO è in relazione con l'assorbimento nel vicino infrarosso all'interno del film; infatti l'incremento della mobilità dei portatori di carica è l'unico modo per diminuire la resistenza di sheet senza un incremento dell'assorbimento ottico del TCO nel vicino infrarosso. Quest'ultimo potrebbe, d'altra parte, contribuire sensibilmente alla relativa perdita ottica già al livello della cella, sebbene la resistenza di sheet causi una perdita elettrica praticamente solo al livello del modulo, come conseguenza della connessione in serie delle celle.

Altre proprietà importanti del TCO sono le seguenti:

- 1- una buona trasparenza nella regione dello spettro solare interessata alla fotogenerazione ( 0.35-0.80  $\mu\text{m}$  nel silicio amorfo e 0.35-1.10  $\mu\text{m}$  nel silicio microcristallino ), per consentire che quasi tutta l'energia incidente passi senza un consistente assorbimento. Le soglie di assorbimento ottico ("gap") di questi materiali sono, infatti, poste ad energie superiori a 3 eV, cioè a lunghezze d'onda inferiori a 400 nm, permettendo il passaggio di tutto lo spettro visibile. Al tempo stesso, con opportuni drogaggi, questi materiali possono raggiungere conducibilità elettriche superiori a  $10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  senza perdere trasparenza nel visibile.

- 2- Un indice di rifrazione appropriato ( prossimo alla radice quadrata del prodotto degli indici di rifrazione del silicio, del vetro o dell'aria), quindi il film deve presentarsi antiriflettente. Infatti, i TCO hanno un indice di rifrazione  $\sim 2$ , e sono posti generalmente tra un supporto di vetro (  $n = 1.5$  ) ed un materiale semiconduttore con indice di rifrazione solitamente maggiore di 2, permettendo quindi una variazione graduale dell'indice di rifrazione, con la conseguente diminuzione della riflettanza del sistema.
- 3- Una appropriata morfologia superficiale in modo da favorire il confinamento ottico della luce all'interno del dispositivo, attraverso il fenomeno di scattering della luce.

### **VII. 3 Attività sperimentale – Deposizione e caratterizzazione dello strato TCO**

Per la presente sperimentazione sono stati depositati su vetro degli strati di ITO tramite sputtering in radiofrequenza, utilizzando un plasma di Argon con e senza Ossigeno. Lo sputtering è una tecnica molto efficace che consiste, nella rimozione, tramite bombardamento ionico, di frammenti di molecole da un target, che vengono ionizzati e quindi depositati su un substrato. Possono formare layer anche di qualche  $\mu\text{m}$  di spessore. Le caratteristiche del materiale depositato variano in funzione dei parametri di processo utilizzati.

I parametri di base del plasma sono determinati dalla scelta dei parametri esterni quali la potenza di eccitazione, la velocità del flusso del gas, il tipo di gas, la velocità di pompaggio e da fattori geometrici del reattore. Le interazioni tra il plasma e la superficie del materiale da rimuovere sono poi determinate dalla natura chimica, dal potenziale assunto, dalla temperatura del materiale. Le caratteristiche del film depositato dipendono dalla natura chimica del substrato e dalla sua temperatura. Considerata questa variabilità è stata effettuata la scelta di fissare alcuni parametri operativi in modo da ottenere film con caratteristiche confrontabili.

Nello specifico è stata mantenuta costante la pressione del gas all'interno del reattore a un valore di  $3 \cdot 10^{-3}$  mbar, ed è stata variata la potenza di eccitazione. Le deposizioni sono state effettuate a temperatura ambiente sia utilizzando solo Argon sia miscele di Argon e Ossigeno. I film ottenuti sono stati caratterizzati elettricamente mediante misure di resistenza di sheet utilizzando probe a quattro punte, strutturalmente mediante diffrazione ai raggi X, otticamente nella regione del visibile mediante spettrofotometria UV-VIS-NIR .

Ulteriori caratterizzazioni elettriche, mediante misure di Hall, consentirebbero il calcolo della resistività, del numero e della mobilità dei portatori.

Scopo della sperimentazione è di ottenere film sia ad elevata trasparenza che ad elevata conducibilità e di conseguenza bassa resistività elettrica e quindi bassa resistenza di sheet.

Di seguito si riportano le tabelle con alcuni risultati ottenuti utilizzando solo Argon e una miscela di Argon e Ossigeno.

**Tabella XIV.** campioni di ITO depositati per sputtering con plasma di Argon

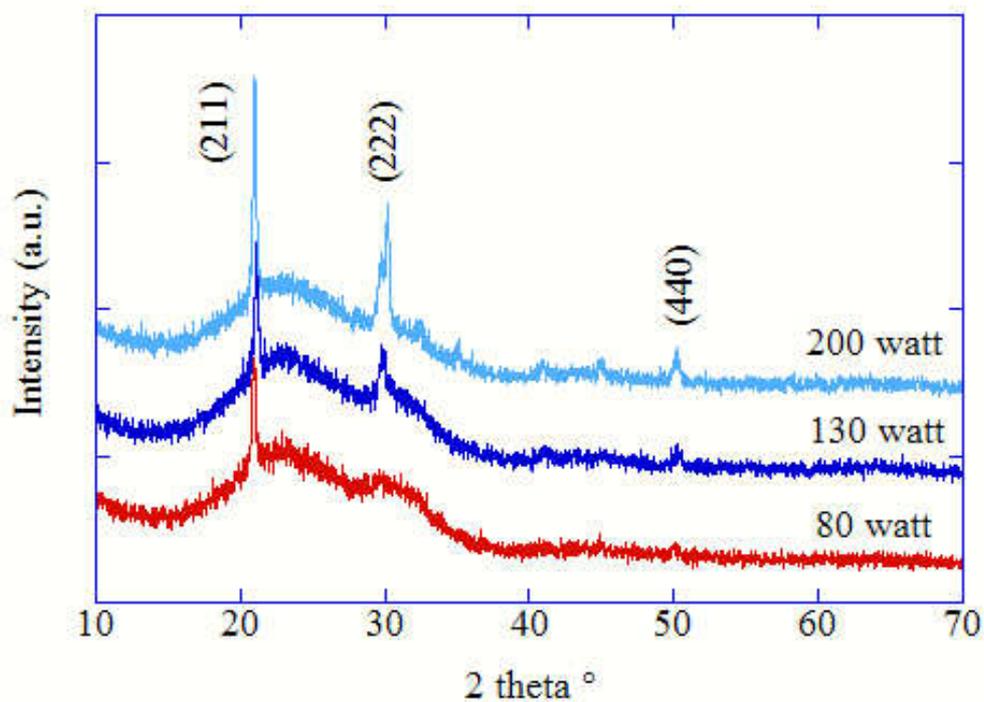
campione	P(W)	$P \cdot 10^{-3}$ (mbar)	Velocità di deposizione (A/sec)	Spessore (Å)	Rsh (Ω/sq)	Resistività ( $10^{-4}$ Ω cm)	T% a 550nm	R% a 550nm
1	80	3	0.36	2395	14.93	3.57	76.2	16.20
2	112	3	0.6	2435	16.02	3.9	75.24	16.01
3	130	3	0.72	2591	15.06	3.9	75.3	16.43
4	150	3	0.83	2492	17.02	4.2	73.37	16.59
5	170	3	1	2461	19.84	4.8	77.62	16.78

**Tabella XV.** campioni di ITO depositati per sputtering con plasma di Argon e Ossigeno

campione	P(W)	P*10 <sup>-3</sup> (mbar)	Velocità di deposizione (A/sec)	Spessore (Å)	Rsh (Ω/sq)	Resistività (10 <sup>-4</sup> Ω cm)	T% a 550nm	R% a 550nm
1	80	3	0.34	2270	25.07	5.7	79.42	16.70
2	112	3	0.56	2367	19.29	4.6	78.45	16.44
3	130	3	0.7	2480	20.11	4.5	78.13	16.88
4	150	3	0.82	2448	22.61	5.5	77.49	17.2
5	170	3	1	2317	37.9	8.8	79.16	16.83

Le tabelle evidenziano che i film depositati da solo Argon hanno resistenza di sheet più bassa ma trasmittanza peggiore.

La struttura dei film di ITO è stata analizzata mediante diffrazione ai raggi X. Spettri di polveri in configurazione  $\theta$ - $2\theta$  sono stati ottenuti utilizzando la radiazione Cu  $k_{\alpha}$  ( $\lambda=1.84$  nm).



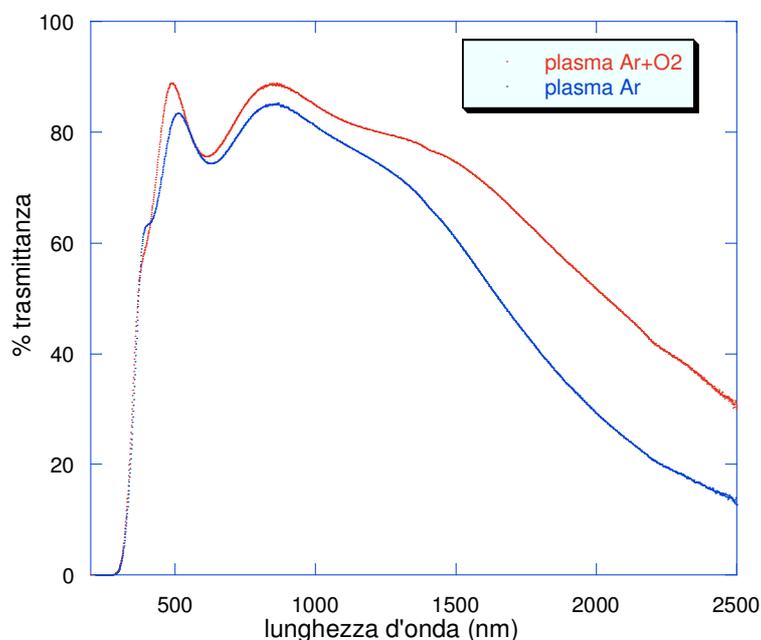
**Figura 84** - Spettro di diffrazione da raggi-x di film sottili di ITO depositati a differenti potenze e con l'aggiunta di 1.8 sccm di O<sub>2</sub> al gas di sputtering.

Nella figura 84 sono riportati gli spettri di diffrazione da raggi-x di film ottenuti a differenti potenze di sputtering al fine di analizzare l'influenza delle condizioni di

deposizione sulla struttura del materiale. Dalla figura 84 si osserva che a bassa potenza (80 watt) il film è una miscela di fasi amorfa-policristallina, la fase cristallina ha la struttura cubica della bixbyte dell' $\text{In}_2\text{O}_3$  e mostra la riflessione corrispondente al piano cristallografico (211). All'aumentare della potenza la fase amorfa si riduce fino a scomparire a 200 watt e compaiono nuove riflessioni relative ai piani (222) e (440). Tutti i film mostrano in ogni caso una orientazione preferenziale nella direzione (211). Le dimensioni dei grani misurate sul riflesso (211) mediante l'equazione di Scherrer sono circa  $330 \text{ \AA}$ .

Dai risultati ottenuti si evince che la cristallinità aumenta con la potenza di sputtering ed in particolare la presenza di piccole quantità di Ossigeno nel gas di sputtering promuovono un aumento della cristallinità.

Di seguito si riportano a confronto il grafico della trasmittanza per il campione ottenuto da plasma di Argon e Ossigeno e di solo Argon a 130W di potenza da cui è evidente che il campione ottenuto da plasma di Ossigeno e Argon ha una trasmittanza più elevata.



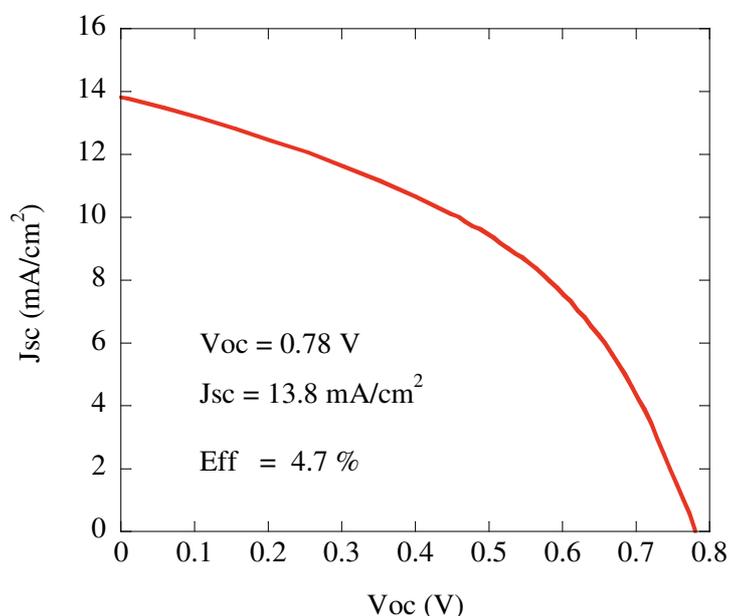
**Figura 85.** Confronto della trasmittanza tra i campioni ottenuti in plasma di Ar e O2 e solo Ar a 130W

E' altresì noto che una deposizione in temperatura o un annealing dopo la deposizione abbassi la resistenza di sheet e migliori la trasmittanza. [44]

Una potenza di 130 watt sembra il miglior compromesso in termini di trasparenza e resistività ottimali.

## Realizzazione celle a-Si:H in configurazione nip

Sulla struttura PEN/silica-like+nano particelle Si/Ag/ITO sono state fatte prove preliminari di realizzazione di celle solari a base di silicio amorfo in configurazione nip. La deposizione del silicio amorfo è stata effettuata a 150 °C mediante PECVD, come elettrodo frontale è stato usato ITO depositato per sputtering. Sulle celle (area attiva: 1 cm<sup>2</sup>) sono stati effettuati test di caratterizzazione IV con simulatore solare (Spectrolab X25) in condizioni AM 1.5G.



**Figura 86.** – Caratteristica IV di un dispositivo in configurazione nip a base di silicio amorfo realizzato su substrato flessibile (PEN).

La caratteristica IV di tale struttura è riportata in Fig 86 . L'efficienza ottenuta in queste prove preliminari è del 4.7 %.

Dall'analisi dei risultati ottenuti emerge che i principali limiti nella realizzazione di dispositivi flessibili sono le temperature di processo utilizzate per la deposizione del silicio amorfo ed i problemi derivanti dall'accoppiamento termomeccanico tra i vari layer che costituiscono la struttura. Va quindi svolto un ulteriore lavoro di ottimizzazione, in particolare è necessaria un'attenta valutazione degli spessori utilizzati per i vari strati.

## *Conclusioni*

L'attività di ricerca condotta ha riguardato lo studio e l'ottimizzazione di sottili layer da utilizzare per la realizzazione di celle solari a film sottile a base di silicio amorfo su substrati flessibili e di basso costo come quelli polimerici. L'uso di un materiale polimerico a basso costo e lo sviluppo di tecnologie di trasformazione e di ottimizzazione possono contribuire ad abbattere il costo finale del dispositivo e favorire una più ampia diffusione del fotovoltaico. La deposizione su substrato polimerico in luogo di substrati metallici o di vetro consentirebbe l'integrazione del dispositivo sia in oggetti della vita quotidiana come giacche, borse, telefonini, Pc , oggetti di design sia come elementi da utilizzare nell' integrazione architettonica.

L'uso di substrati polimerici pone una serie di difficoltà legate principalmente alla finestra di processabilità dei polimeri alle temperature di deposizione del silicio amorfo che, attualmente, si attestano intorno a temperature dell'ordine dei 150-200°C. E' stato effettuato uno studio preliminare sulle caratteristiche di poliesteri quali il PET e il PEN biassialmente orientati riscontrando che trattamenti termici di ricottura a temperatura inferiore a quella di fusione possono determinare una stabilizzazione dimensionale permanente .

La cella solare si compone della sovrapposizione di strati differenti, per caratteristiche chimiche, di dilatazione termica, di adesione. Nella configurazione substrato il polimero rappresenta il substrato sul quale vengono depositati in successione l'elettrodo metallico, il silicio amorfo e l'elettrodo frontale trasparente. E' noto che le proprietà idrofiliche della superficie dei polimeri male si prestano ad una buona adesione con il contatto metallico. Metodi fisici quali il plasma etching potrebbero modificare la superficie del polimero e renderla maggiormente idrofila. Si tratta comunque di metodi costosi che talvolta non portano all'ottenimento di una superficie uniforme.

Per l'ottimizzazione del matching meccanico tra il polimero e gli altri strati della cella solare e per migliorare l'adesione tra polimero ed elettrodo metallico, si è

pensato all'interposizione di uno strato di adattamento, mediante la deposizione di un silica-like con specifiche funzionalità chimiche per promuovere l'adesione al polimero. Utilizzando la tecnica sol-gel, è stato fatto reagire un precursore della silice, l'aminopropiltrimetossisilano, con acetone ed è stata studiata l'evoluzione chimica della soluzione mediante spettroscopia NMR e FTIR. Il gel risultante è stato diluito in toluene e depositato per spin coating sui substrati polimerici e curato in stufa ad una temperatura compatibile con quella del polimero. Il silica-like ottenuto si presenta uniforme come risulta da osservazioni al SEM ed AFM, aderente e legato chimicamente al substrato e mostra delle proprietà di bagnabilità all'acqua con un sensibile abbassamento dell'angolo di contatto, dopo una esposizione a radiazione UV, che è migliore rispetto a quello del polimero trattato con plasma. Ulteriore studio è stato condotto mediante spettroscopia XPS e ATR per valutare l'effetto dell'esposizione alla radiazione UV sulla superficie dei campioni.

Le misure di nano indentazione sul silica-like mostrano una variazione delle proprietà elastiche e di durezza variabili con lo spessore che farebbero pensare ad un materiale probabilmente di densità variabile con la profondità, cioè più soft all'interfaccia con il polimero e più duro in superficie, a contatto con il metallo. Questa proprietà consentirebbe una graduale variazione delle proprietà meccaniche procedendo dal polimero al metallo.

Misure di permeabilità mostrano che il silica-like manifesta un effetto barriera migliore ( $3.8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ cm/m}^2 \text{ s atm}$ ) rispetto al polimero tal quale ( $6.6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ cm/m}^2 \text{ s atm}$ ), limitando così la diffusione di impurezze che potrebbero inficiare il funzionamento del dispositivo.

Il silica-like depositato presenta una rugosità dell'ordine del nanometro, quindi la sua bagnabilità all'acqua è dovuta alla sua specifica chimica superficiale e non alla presenza di rugosità.

Misure di adesione effettuate mediante pull-test sulla struttura polimero/silica-like/npF/Ag misurano una forza di  $72 \text{ Kg/cm}^2$  che confrontata con il risultato

ottenuto con argento depositato direttamente su polimero di  $12 \text{ kg/cm}^2$ , mostra un efficace miglioramento confermando la validità dell'approccio adottato.

Nei dispositivi fotovoltaici in configurazione nip il substrato fa da supporto al riflettore metallico posteriore. Le temperature relativamente basse richieste per la deposizione su polimero implicano un incremento della gap ottica dello strato intrinseco del silicio con il risultato di un basso valore della corrente di corto circuito ( $J_{sc}$ ). Allo scopo di compensare questo effetto, il back-reflector, realizzato in argento, deve avere proprietà di light-scattering.

Si è reso, quindi, necessario sviluppare processi di testurizzazione idonei ad ottenere substrati con superfici di appropriata rugosità al fine di migliorare le proprietà di multiriflessione della luce nel dispositivo. Sono state introdotte delle rugosità sullo strato di silica-like mediante metodi a basso costo quali lo spin coating di nanoparticelle di silice funzionalizzata e adottati metodi semplici di crescita ed aggregazione delle nanoparticelle per migliorare lo scattering del contatto metallico, valutato da misure ottiche di riflettanza diffusa. Il risultato è un miglioramento della riflettanza diffusa del 25% circa rispetto al contatto metallico flat.

La riflettanza diffusa ottenibile dalla silica testurizzata, costituita da aggregati di dimensioni micrometriche, per lunghezze d'onda superiori ad 800 nm è migliore rispetto a quelle ottenibili da strutture con rugosità di dimensioni nanometriche come l' $\text{SnO}_2$ . Da questa analisi ottica emerge che in contrasto alla comune tendenza ad utilizzare rugosità di dimensioni nanometriche come quella dell' $\text{SnO}_2$  per aumentare il cammino ottico della luce e quindi il suo assorbimento nella cella solare un miglior confinamento ottico è da aspettarsi da rugosità più larghe.

Infine è stato condotto uno studio del semiconduttore trasparente utilizzato per il contatto posteriore e frontale in ITO (ossido di indio e stagno) mediante ottimizzazione dei parametri di deposizione per sputtering.

La struttura ottimizzata silica-like / npF/Ag /ITO può essere valutata un appropriato back reflector capace di ottenere un elevato confinamento ottico della luce in celle solari a film sottile di silicio in configurazione nip.

## ***Bibliografia***

- [1] Chapin, *Fuller, Pearson*, J.Appl. Phys. 1954, 25, 676
- [2] **Recent developments in the study of the external Photoelectric Effect** , *Leon B. Linford*,  
Review of modern physics 1933, 5, 34
- [3] **Recent development of solar cells on low-cost plastic substrates**  
*J. Bailat, V. Terrazzoni-Daudrix et al.*  
20th EU Photovoltaic Solar Energy Conference, 2005, p. 1529-1532
- [4] **brevetto US 7,026,047 B2 11/04/2006**
- [5] **brevetto W00/10802 del 02/03/2000**
- [6] **Hot embossing of polymer substrates for thin silicon cell applications**  
*J. Escarré et al.*  
4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion 2006
- [7] **Flexible Protocrystalline Silicon Solar Cells with Amorphous Buffer Layer**  
*Yasuaki ISHIKAWA, Markus B. SCHUBERT*  
Japanese Journal of Applied Physics Vol. 45, No. 9A, 2006, pp. 6812–6822
- [8] **Potential of amorphous silicon for solar cells**  
*B. Rech, H. Wagner* Appl. Phys. A 69, 1999, 155–167
- [9] **Mechanics of thin-film transistors and solar cells  
on flexible substrates**  
*Helena Gleskova , I-Chun Cheng , Sigurd Wagner ,  
James C. Sturm , Zhigang Suo* Solar Energy 80 ,2006, 687–693
- [10] **Effect of Surface Structure on the Interfacial Adhesion of Polymeric Adhesive  
in the Fabrication of Optical Waveguide Devices** *W. F. Ho, M. A. Uddin & H. P. Chan*,  
Electronic Components and Technology Conference 2006
- [11] **Physical Polymer Surface Modification Methods and Applications in Food Packaging  
Polymers** *Murat Ozdemir, Caner U. Yurteri, and Hasan Sadikoglu* Critical Reviews in Food  
Science and Nutrition, 1999,39(5):457–477 .
- [12] **Characterisation of Rough reflecting substrates incorporated into thin-film  
Silicon Solar Cells** *V. Terrazzoni Daudrix et al.* Prog. Photovolt: Res. Appl. 2006; 14:485–498
- [13] **Chemical Surface Modification of Poly(ethylene terephthalate)**  
*Wei Chen and Thomas J. McCarthy* Macromolecules 1998, 31, 3648-3655
- [14] *C. J. Brinker, G. W. Scherer*, J. Non-Crystalline Solids 1985, 75, 301

- [15] *R. Aelion, A. Loebel, F. Firich*, J. Am. Chem. Soc. 1950, 72, 5705
- [16] *K. D. Keefer*, in Better ceramics through chemistry, Mat. Res. Soc. Symp., Vol. 32 Elsevier 1984, pp. 15.
- [17] *R. K. Iler*, The chemistry of silica, Wiley, New York, 1979.
- [18] *L. Mascia, A. Kioul*, Polymer 1995, 36, 3649
- [19] *J. Cihlar*, Colloids and Surfaces A, Phys. Eng. Asp. 1993, 70, 239.
- [20] *R. A. Assink, B. D. Kay*, Polym. Preprints 1991, 32, 506.
- [21] *M. F. Bechtold, R. D. Vest, L. J. Plambeck*, J. Am. Chem. Soc. 1968, 90, 4590
- [22] *B. E. Yoldas*, J. Non-Crystalline Solids 1986, 83, 375.
- [23] *C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Schaefer*, J. Non-Crystalline Solids 1982, 48, 47.
- [24] *J. Sanchez, McConnick*, in chem. proc. of adv. mater. (Eds.: L. L. Hench, J. K. West), Wiley, New York, 1992, pp. 43.
- [25] *H. Schmidt, H. Scholze, A. Keizer*, J. Non-Crystalline Solids 1984, 63
- [26] *S. Sakka, H. Kozuka, S. Kim*, Ultrastructure. Proc. of Adv. Cer. (Eds.: J. D. McKenzie, D. R. Ulrich), Wiley, New York, 1988, pp. 159
- [27] *I. Atraki, T. W. Zerda, J. Jonas*, J. Non-Crystalline Solids 1986, 81, 381.
- [28] *A. H. Boonstra, J. M. E. Baken*, J. Non-Crystalline Solids 1980, 122, 181
- [29] *I. Hasegawa, S. Sakka*, J. Non-Crystalline Solids 1988, 100, 171
- [30] *Brinker et al*, J of Non-Crystalline Solids 70, 301-322 (1985).
- [31] *M. Yamane, S. Aso, T. Sakaino*, J. Mat. Sci. 1978, 13, 865.
- [32] *M. Yamane, S. Inoue, A. Yasumori*, J. Non-Crystalline Solids, 63, 13, 1984
- [33] *T. Adachi, S. Sakka*, J. Mat. Sci., 22, 4407, 1987
- [34] *L. L. Hench, G. Orcel*, J. Non-Crystalline Solids 1986, 82, 1.
- [35] **Nanoindentation and adhesion of sol-gel-derived hard coatings on polyester**  
*C.M. Chan, G.Z. Cao H. Fong, and M. Sarikaya* Journal of Material Research, 1999

- [36] **Nano/Micro patterning of inorganic thin films**  
*Koumoto et al. Bull.Chem. Soc.Jpm Vol 81, 11,1337-1376 ,2008*
- [37] **Surface Modification of the Biomedical Polymer Poly(ethylene terephthalate)**  
*N. Bui and M. Thompson , ANALYST, May1993, VOL. 118*
- [38] **Surface Modification of Poly(ethylene terephthalate) To Prepare Surfaces with Silica-Like Reactivity**  
*Alexander Y. Fadeev1 and Thomas J. McCarthy Langmuir 14, 5586-5593 , 1998*
- [39] **A novel process to form a silica-like thin layer on polyethylene terephthalate film and its application for gas barrier** *Thin Solid Films 473, 351– 356 , 2005*
- [40] *S. Sakka and H. Kozuka: J. Non-Cryst. Solids 100 (1988), p. 142.*
- [41] **Plasmonics for improved photovoltaic devices**  
*H.A. Atwater and A. Polman Nature Materials vol 9, 2010*
- [42] **3D photonic structures by sol-gel imprinting lithography**  
*M.A. Verschuuren Mater Res.Soc.Symp.Proc.1002,1002-N03-5 (2007)*
- [43] **Thin-film Silicon Solar Cell Technology**  
*A. V. Shah, H. Schade, M. Vanecek, J. Meier1, E. Vallat-Sauvain, N.Wyrsh, U. Kroll, C. Droz and J. Bailat Prog. Photovolt: Res. Appl. 2004; 12:113–142*
- [44] **Influence of post-annealing temperature on the properties exhibited by ITO, IZO and GZO thin films**  
*G. Gonçalves , E. Elangovan, P. Barquinha, L. Pereira, R. Martins, E. Fortunato Thin Solid Films 515 (2007) 8562–8566*