

Finestre intelligenti (smart windows) e tecnologie di processo relative

A.Y. 2017-2018

Alessandro Fraleoni Morgera
afraleoni@units.it

Finestre intelligenti (smart windows)

Definizione: finestre capaci di cambiare lo loro proprietà (opacità, colore) in risposta a stimoli ambientali (luce esterna, tensioni applicate, ecc).

Esempio di finestra intelligente:
occhiali da sole fotocromici



Proprietà della finestra che possono cambiare:

- colore;
- trasmittanza ottica a lunghezze d'onda selezionate;
- chiarezza ottica;
- capacità di polarizzazione della luce.

Nella definizione di “smart windows” rientrano finestre con capacità auto-pulenti e catalitiche (ovvero di distruggere fisicamente lo sporco che vi si accumula sopra).

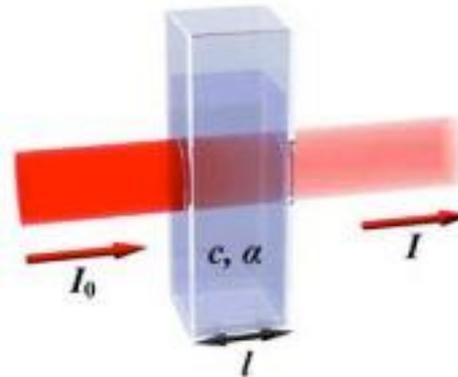
Riflessione spettrale selettiva (I)

Trasparenza ottica

- la trasparenza può essere modulata in intervalli spettrali selezionati (Visibile, IR) usando materiali appropriati; può essere quantificata usando la Trasmittanza.

La Trasmittanza Ottica è definita come rapporto tra l'intensità della radiazione (I) che attraversa un corpo e quella della radiazione incidente (I_0).

$$T = \frac{I_1}{I_0}$$

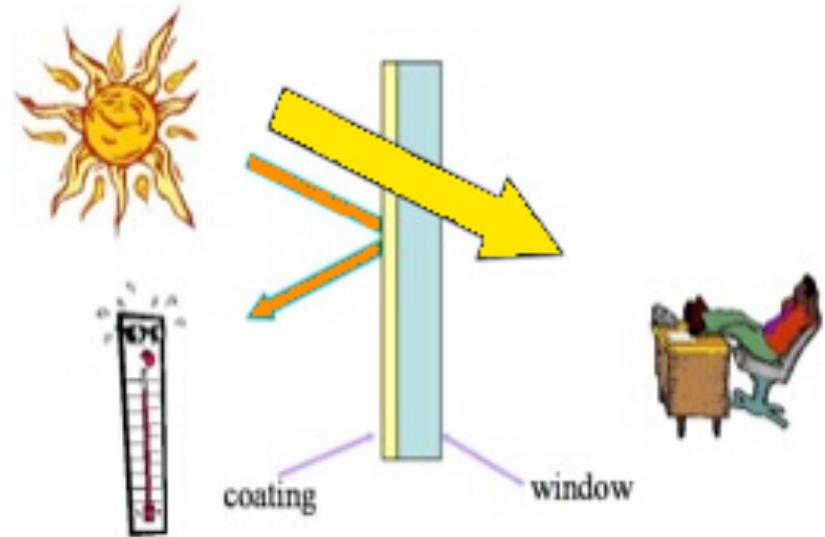
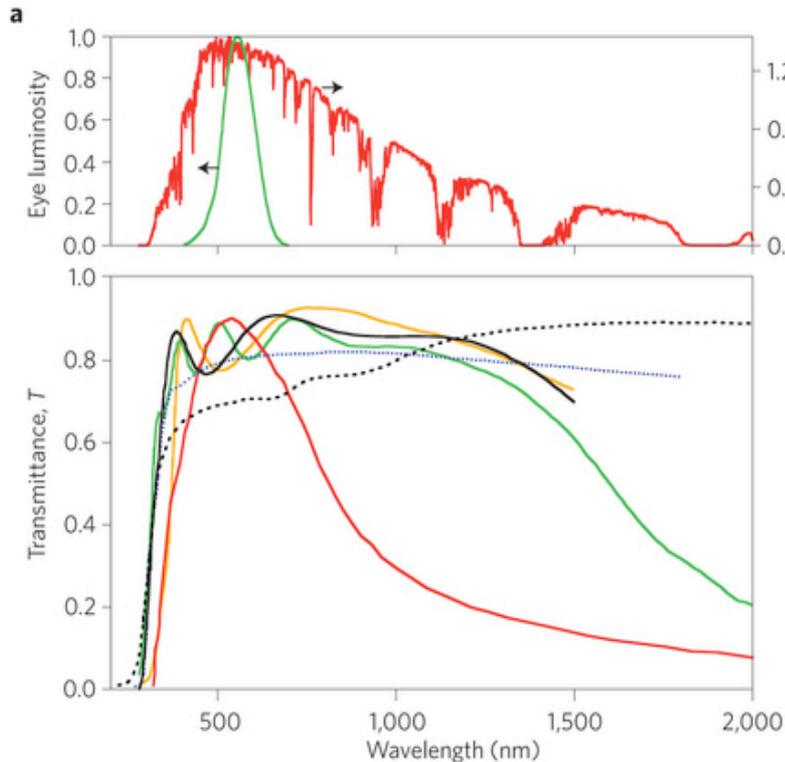


Una grandezza ottica correlata è l'Assorbanza, definita logaritmo negativo della Trasmittanza.

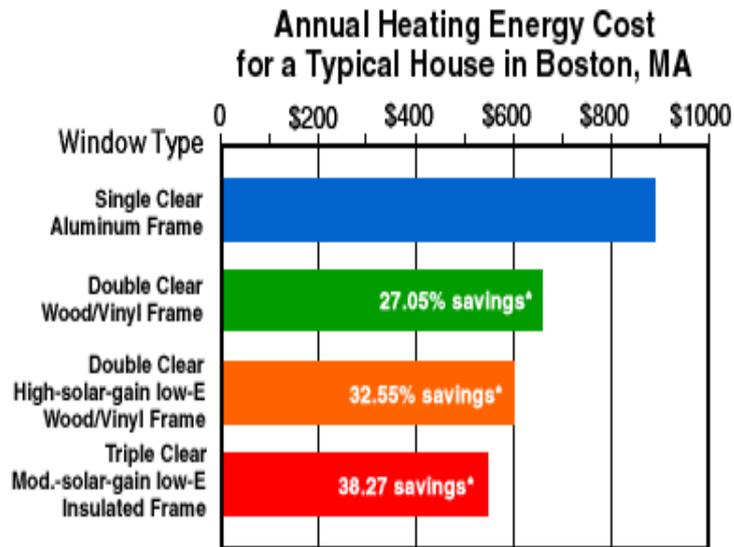
$$A = -\log T = \log I_0 - \log I_1$$

Riflessione spettrale selettiva (II)

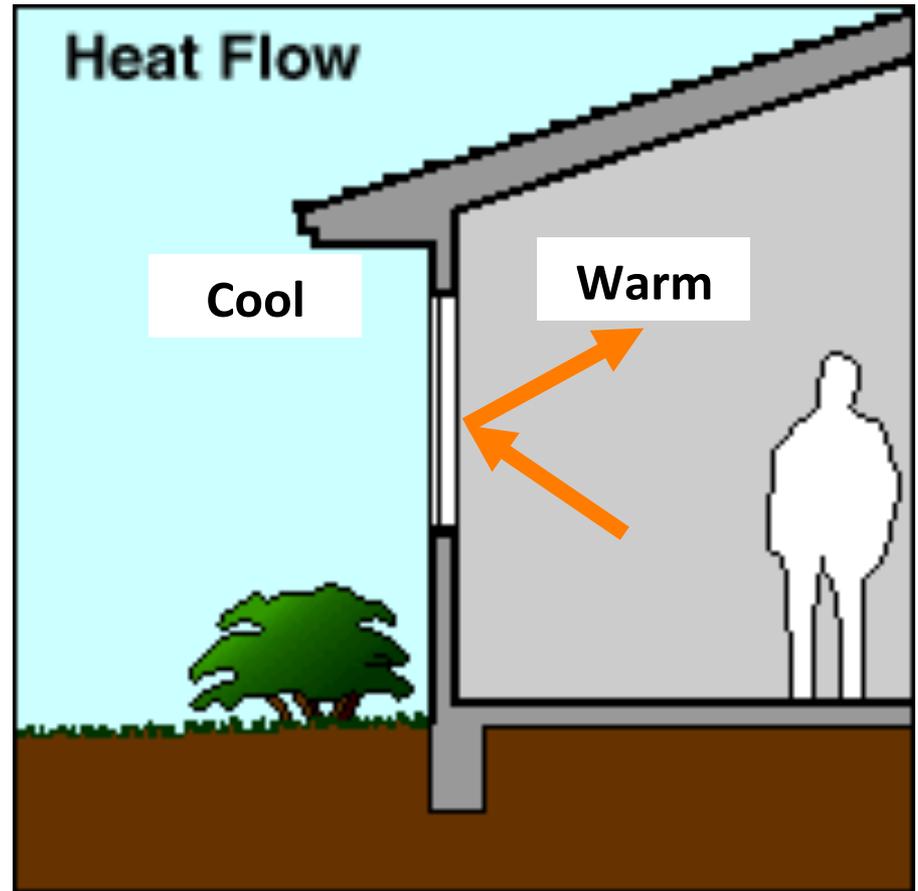
Una finestra generalmente richiede un'elevata trasparenza ottica (alta trasmittanza) nell'intervallo di luce visibile, se possibile accoppiata ad una ridotta trasmittanza nell'infrarosso.



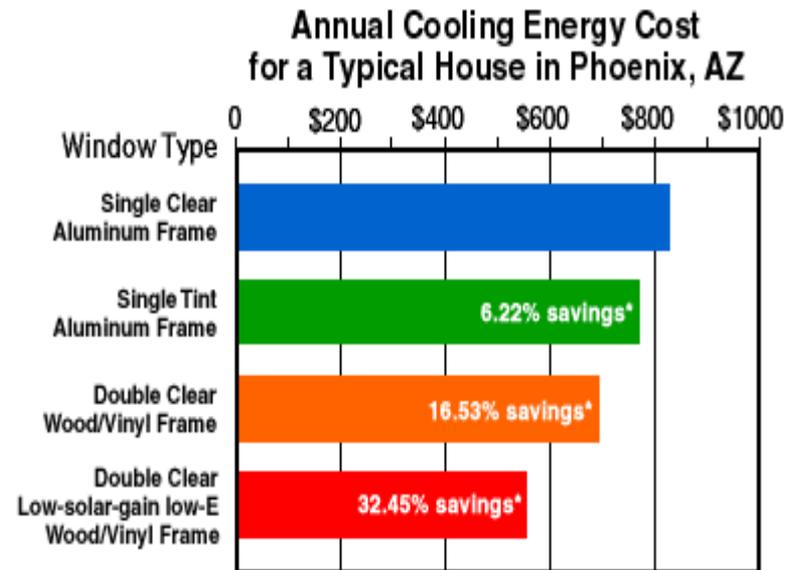
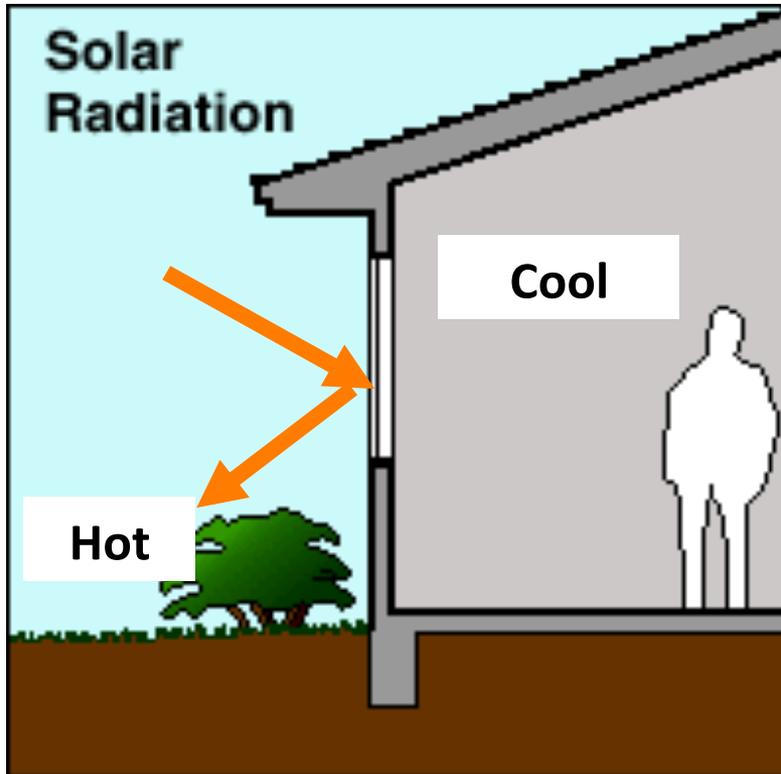
Comportamento delle finestre intelligenti in inverno



*Compared to the same 2000 sq. ft. house with clear single glazing in an aluminum frame.



Comportamento delle finestre intelligenti in estate



Finestre a selettività spettrale

Tecnologie passive:

- cambiamenti indotti dalla temperatura (termocromiche)
- cambiamenti indotti dalla luce (fotocromiche)

Tecnologie attive:

- cambiamenti indotti da elettricità

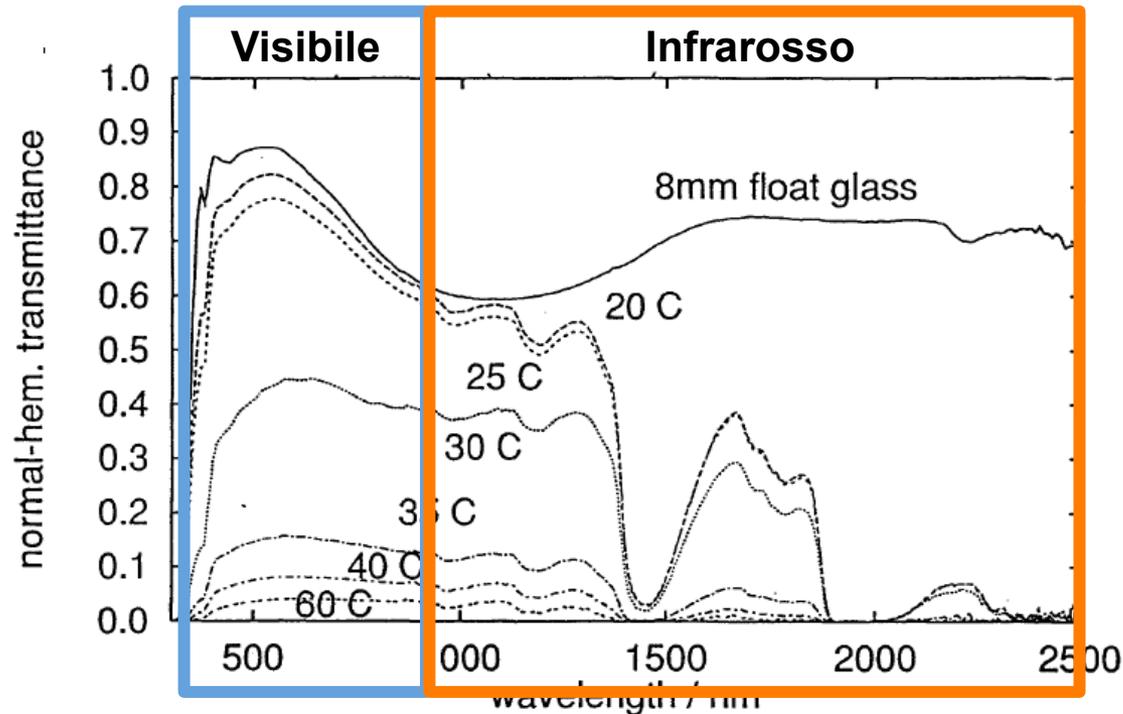
Costi: le tecnologie passive hanno costi del 10-15% più alti rispetto alle finestre standard; le tecnologie attive arrivano ad avere costi fino a 2-3 volte superiori a quelli di finestre std di uguali dimensioni (ma usano solo piccole quantità di elettricità; in genere ca. 100 finestre attive usano la stessa potenza elettrica di una lampadina ad incandescenza, quindi portano a notevoli risparmi di energia in termini assoluti).

Risparmi energetici: fino al 30% per tecnologie passive, fino al 60% per tecnologie attive.

Cambiamenti indotti dalla temperatura (I)

Un composto che mostra un cambiamento di colore reversibile in funzione della temperatura viene chiamato “termocromico”. Questo cambiamento può essere causato da:

- cambiamento nella geometria dei cristalli che compongono il materiale
- variazioni nei numeri di coordinazione dei materiali
- cambiamento nella formazione del reticolo cristallino



Cambiamenti indotti dalla temperatura (II)

PRODUCTS



Change According to **Weather**

What is Photochromic Smart Window Film?

Chameleon Photochromic Smart Window Film change reversibly colour with changes in light intensity. Practically, they are colourless in a dark environment (e.g. rainy day or night time), and when sunlight or ultraviolet radiation is applied molecular structure of the material changes and it exhibits colour. When the relevant light source is removed the colour disappears.

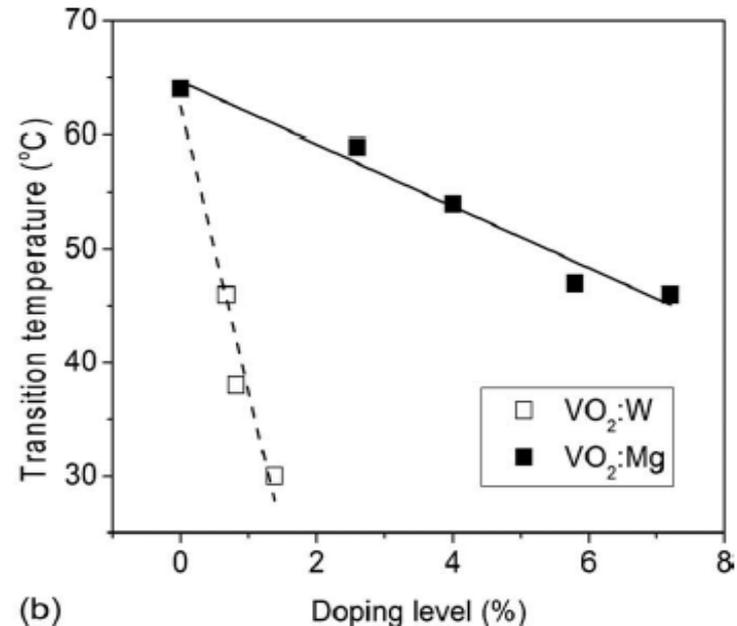
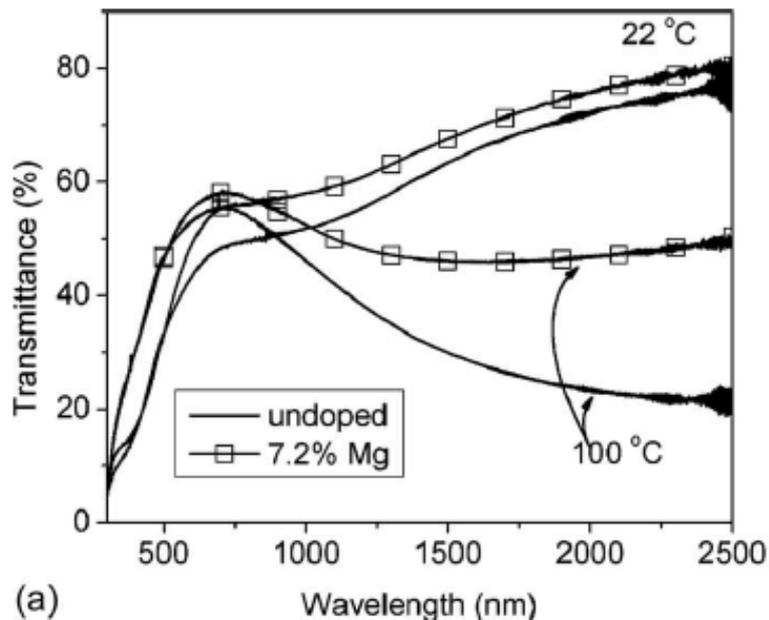
Weather Condition	Chameleon Photochromic Film Behavior
Rainy Day	reverse original colour. It provides you safe and better vision.
Sunny Day	turns transparent to darker and increase of infrared ray rejection. Keep you in a cooler and better driving condition.



Alcuni esempi di finestre termocromiche sono già sul mercato.

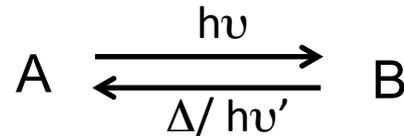
Cambiamenti indotti dalla temperatura (III)

- la temperatura a cui la trasmittanza cambia può essere modificata da un drogaggio appropriato (introducendo un'impurezza nella struttura del cristallo termocromico).
- Per esempio, il drogaggio del VO_2 con W o Mg può ridurre la temperatura di transizione dallo stato isolante a quello metallico, che a sua volta cambia la trasmittanza nell'infrarosso del materiale.

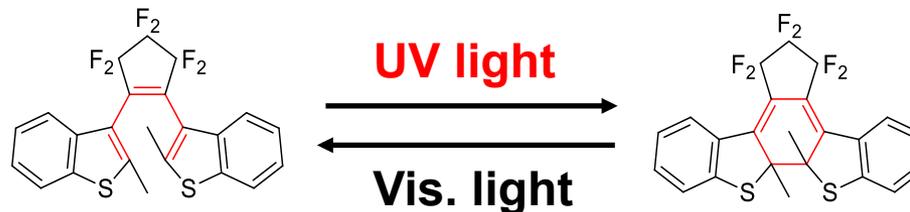


Cambiamenti indotti dalla luce (I)

Fotocromismo: trasformazione reversibile di una specie chimica tra due forme, A e B, aventi diversi spettri di assorbimento, indotta dall'assorbimento di luce.



Esempio (diarylethene in solution)



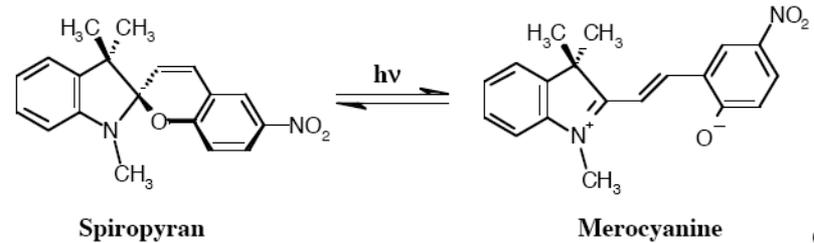
Cambiamenti indotti dalla luce (II)

Il fotocromismo si verifica in materiali sia organici che inorganici.

Tempi di risposta:

- ca. 1 min per l'oscuramento sotto UV
- ca. 5-10 min per il ritorno alla trasparenza sotto luce visibile (no UV)

Costo (materiale di partenza): 50-100 €/g

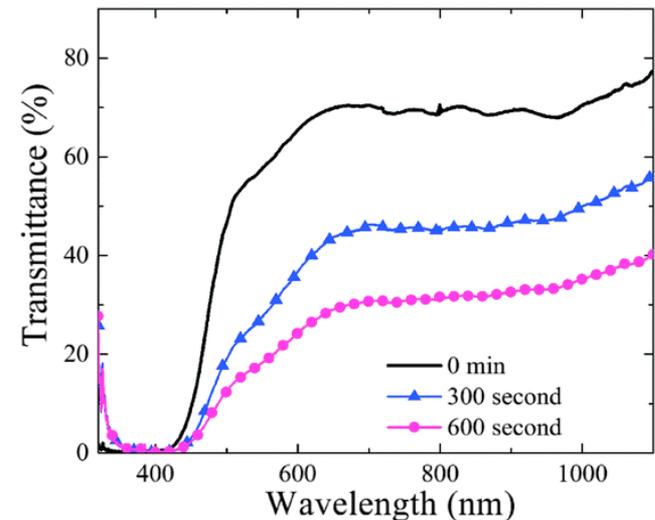


Ti-doped WO₃



Tecnologia potenzialmente adatta alle finestre, ma:

- reversibilità ancora limitata (dopo ca. 10.000 cicli di oscuramento/trasparenza il materiale rimane permanentemente scuro);
- non è facile trovare materiali con soglia di oscuramento precisamente tarabile (una finestra fotocromica può oscurarsi in giorno soleggiato ma freddo, quando invece è desiderabile avere più calore solare).

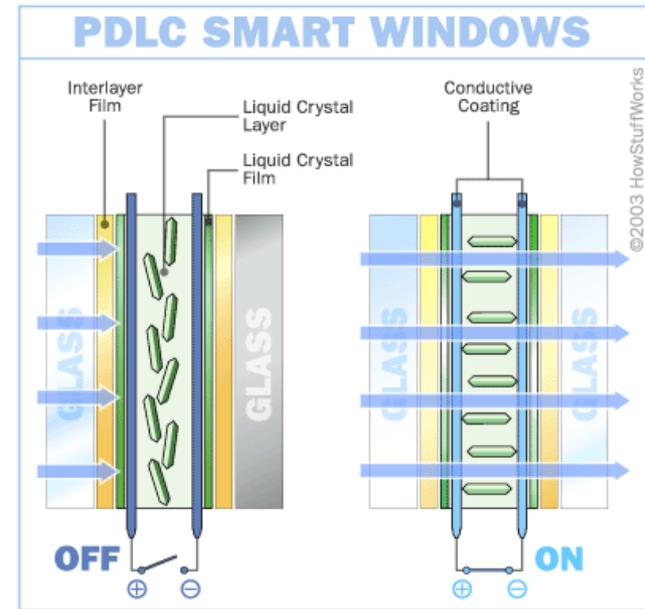


Obiettivi delle tecnologie attive

- Contrast ratio (CR) di almeno 5 a 1;
- tempi di colorazione (bleaching/debleaching times; switching speeds) di pochi minuti;
- switching con voltaggi applicati bassi (1–5 V);
- colore neutro accettabile;
- funzionante su larghe aree con chiarezza ottica eccellente;
- performance ottimale per almeno 20–30 anni;
- costi accettabili (<100 \$/m²).

Cristalli liquidi

- Due strati di film elettricamente conduttore racchiudono uno strato di film contenente cristalli liquidi (LCs).
- Quando l'interruttore è spento gli LCs sono orientati casualmente. La luce che passa attraverso il dispositivo è quindi opaca e opalescente a causa dello scattering diffuso.
- Quando viene applicata tensione i cristalli si allineano lungo il campo e la luce può passare attraverso in modo agevole (vetrata trasparente).

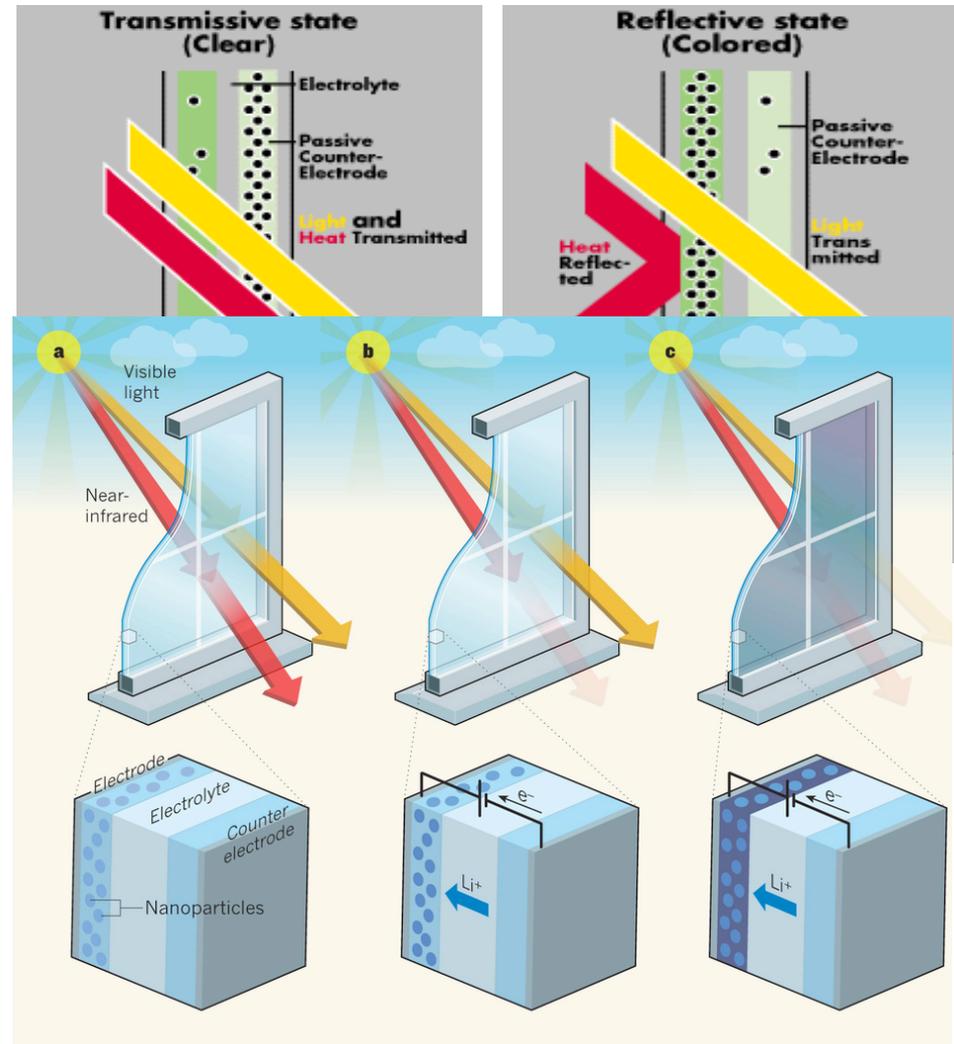


<https://www.youtube.com/watch?v=w5iYeiHT2FM>



Vetro elettrocromico (I)

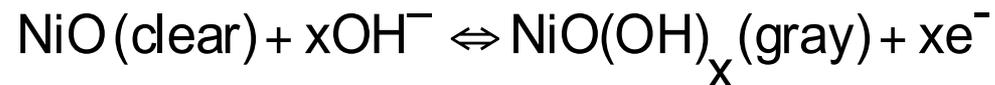
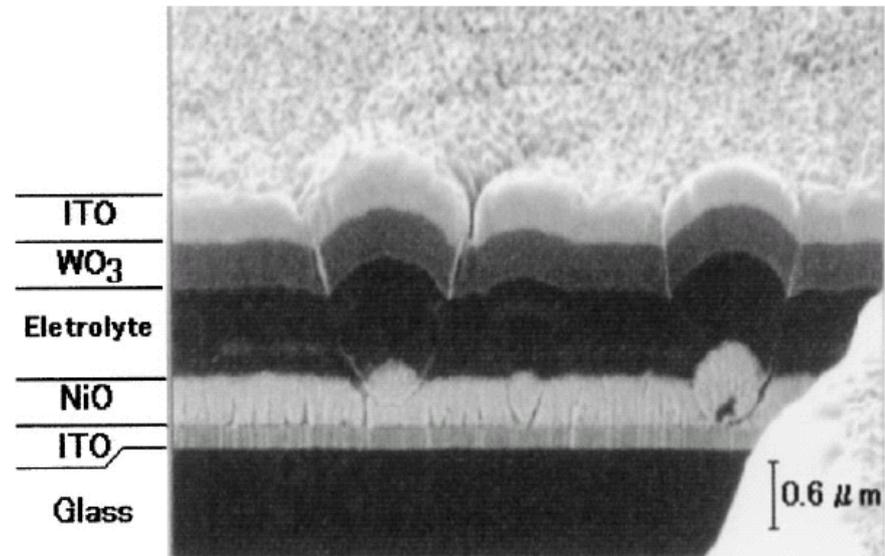
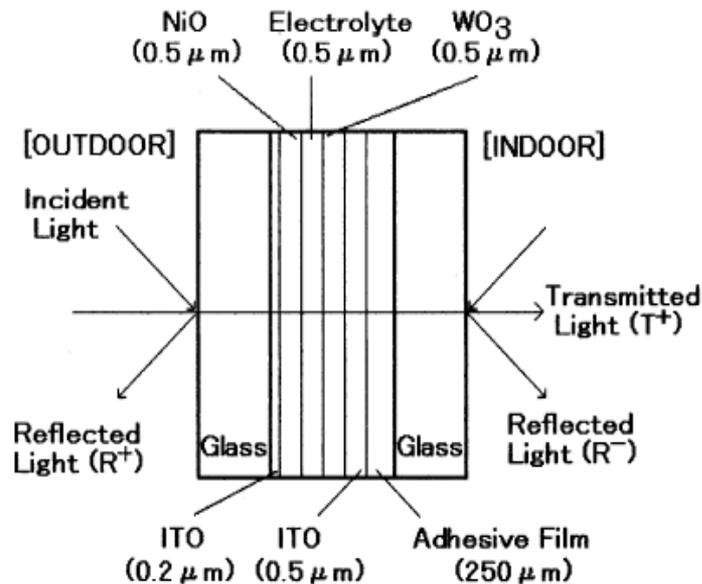
- Un potenziale viene applicato a due elettrodi trasparenti affacciati l'uno sull'altro.
- Tra gli elettrodi è contenuto un elettrolita, che in genere contiene ioni di Litio; questi migrano con il campo applicato da un elettrodo a quello opposto (su cui è applicato il materiale elettrocromico vero e proprio).
- Avviene una reazione elettrochimica reversibile, che permette una trasmittanza spettralmente selettiva.
- Il riaggiustamento del potenziale causa il ritorno degli ioni nell'elettrolita, ripristinando il colore originale del dispositivo.



Vetro elettrocromico (II)

Reazione redox in strati molto sottili

Vetro/ITO/NiO/Elettrolita inorganico/WO₃/ITO/Vetro

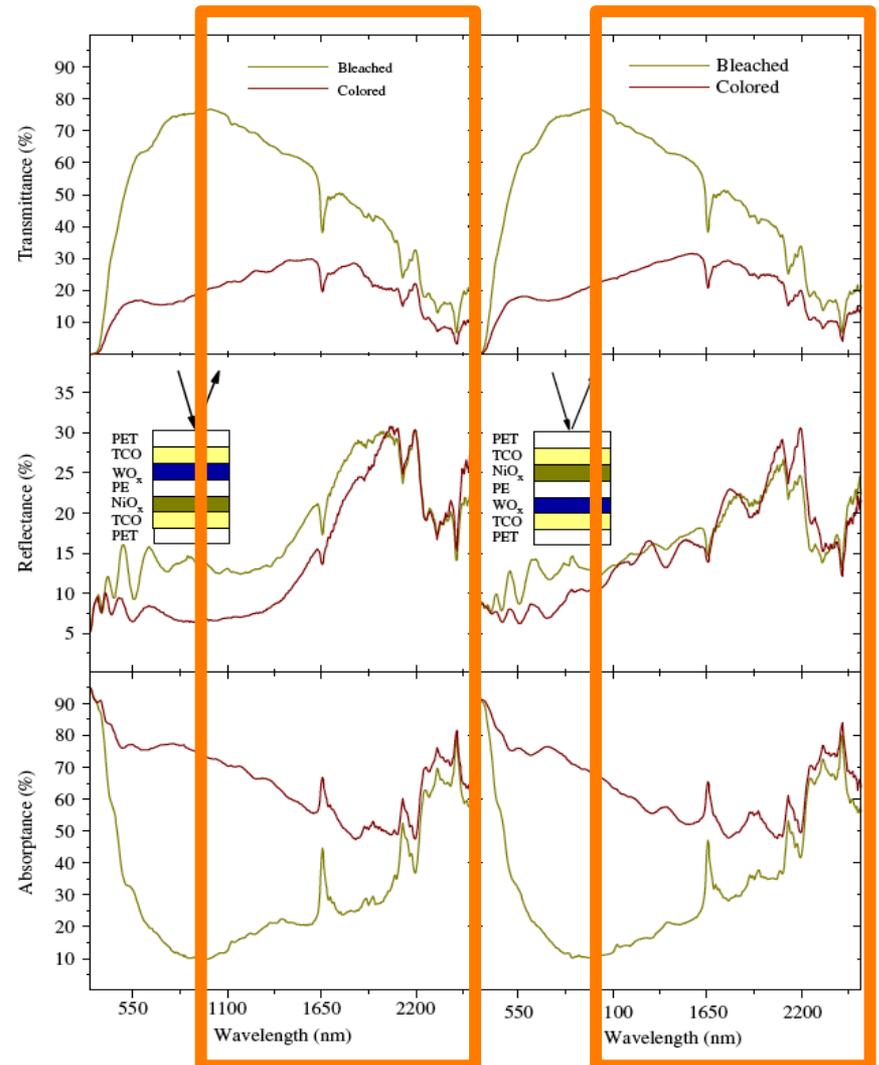


Vetro elettrocromico (III)

Cambi drastici delle proprietà ottiche a seguito della reazione redox

A seguito della reazione redox avvengono modifiche marcate delle caratteristiche di trasmittanza, riflessione ed assorbanza a diverse lunghezze d'onda.

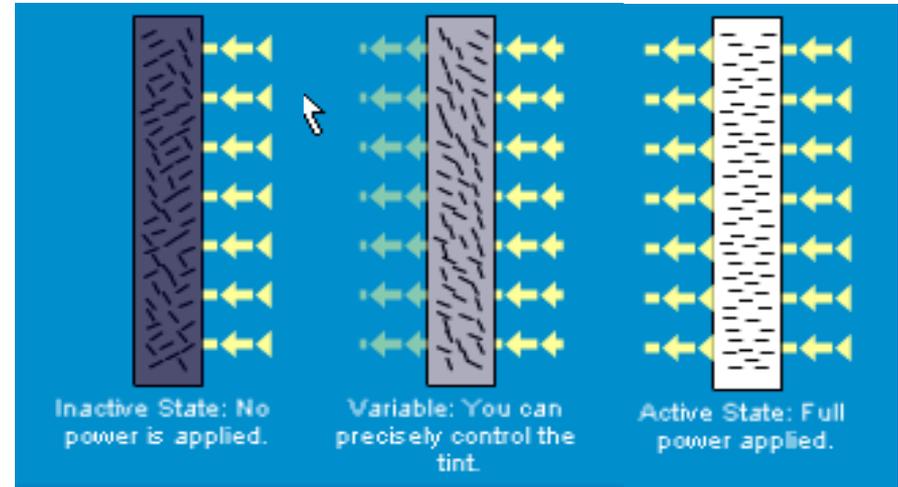
Per applicazioni di risparmio energetico si mira ad ottenere un incremento in riflettività IR.



Vetro/ITO/NiO/Elettrolita inorganico/WO₃/ITO/Vetro

Films di particelle sospese

- Stesso principio di funzionamento degli LCs, ma implementato con particelle microscopiche (tipicamente qualche decina di micron).
- Le particelle sono disperse all'interno di un film gelatinoso.
- Stato "Off" (nessuna tensione applicata): le particelle sono sospese con orientazione casuale e assorbono la luce, rendendo il film scuro.
- Stato "On": (tensione applicata): le particelle si allineano con il campo e permettono il passaggio della luce. Variando il voltaggio si possono ottenere valori di trasmissione ottica intermedi.

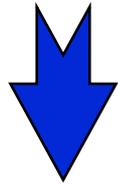


Comparazione tra tecnologie attive

	Liquid Crystals	Electrochromic	Suspended Particles
Power off	White	Slight yellow or green tint	Dark Blue or Black
Power applied	Clear (slight haze)	Dark Blue	Light Blue
Variable State	No	Yes	Yes
Memory	No	Yes (for a few days)	No
Power	1.44 watt/sq.ft	0.32 watt/sq.ft	.06 watt/sq.ft
Response time	.1 sec on, 4 sec off	1 to 40 min	.5 sec on, 1 sec off
T _v when off	58% (diffused)	60%	.5% to 10%
T _v when on	77%	.05%	35% to 55%
Temperature	-4°F to 158°F	14°F to 204°F	-22°F to 194°F
Cost (std ES window: about 1000\$/m ²)	about 2000 \$/m ²	about 2000 \$/m ²	300 \$/m ² (only SP film, not whole window; projected, not yet on the market)

Finestre auto-pulenti e catalitiche (I)

Le superfici esterne delle finestre possono essere rese sia super-idrofobe che super-idrofile, e contemporaneamente almeno parzialmente in grado di decomporre sporcizia organica.



Auto-pulenti e antinebbia



Minori costi e tempi per la pulizia.

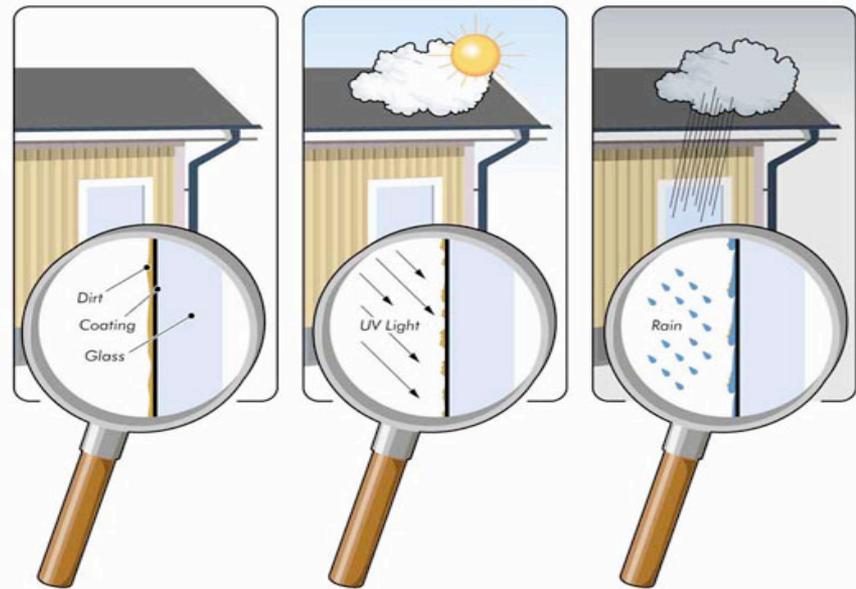


Figure 1:
Coating is activated by UV light
After installation the special coating needs 5 to 7 days exposure to daylight to activate

Figure 2:
Organic dirt is broken down
The coating breaks down organic dirt and also reduces the adherence of inorganic dirt

Figure 3:
Rain washes dirt away
Water droplets spread out to form a 'sheet', dirt particles on surface are picked up by water and washed off glass

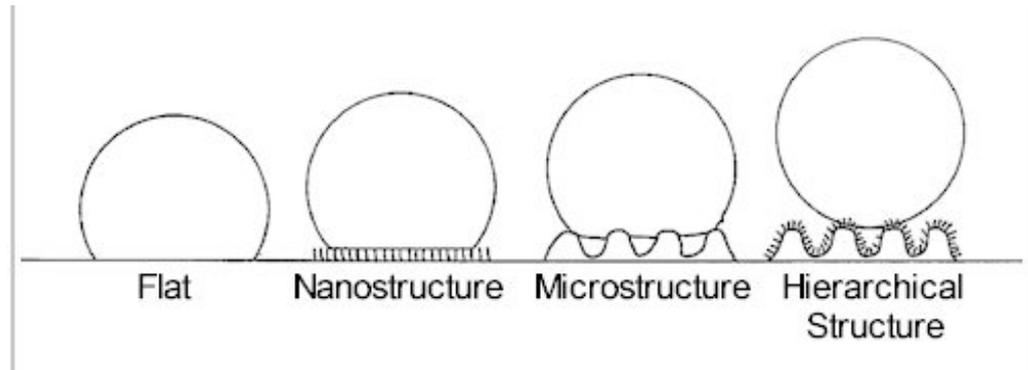
Finestre auto-pulenti e catalitiche (II)

Fotocatalisi: accelerazione del rate di una fotoreazione grazie alla presenza di un catalizzatore (particella semiconduttiva).

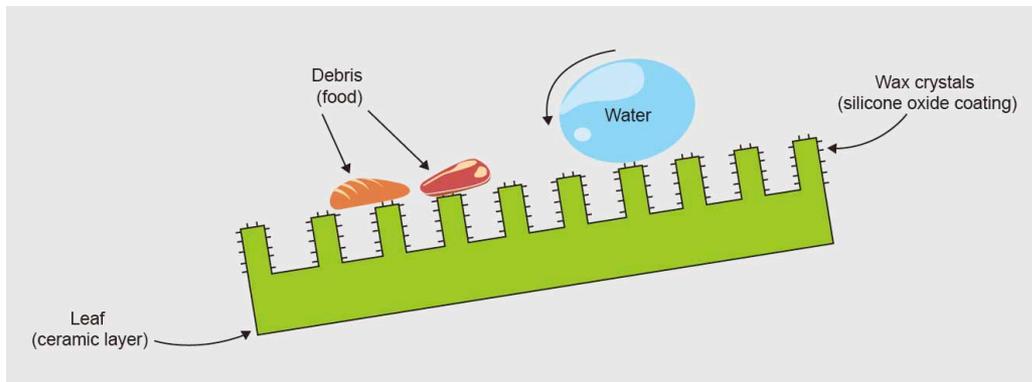
Per vetri fotocatalitici: catalizzatori a base di TiO_x depositati sul vetro.

Uso di nanostrutture per incrementare la superficie fotoattiva, quindi l'attività catalitica.

L'effetto auto-pulente viene ottenuto attraverso la realizzazione di una nanostruttura gerarchica e multi-scala (micro/nano) sulla superficie del vetro.

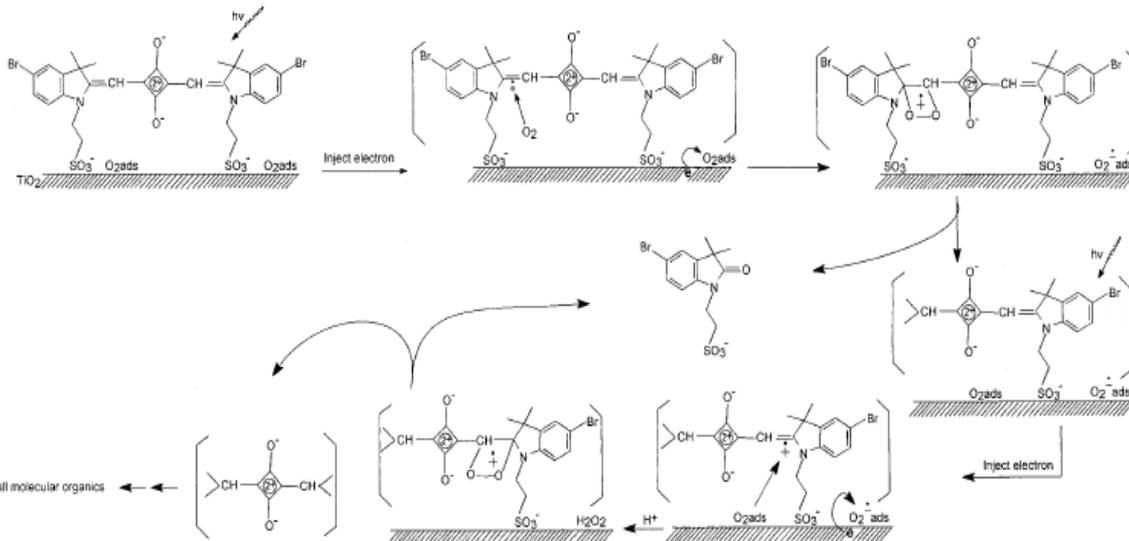
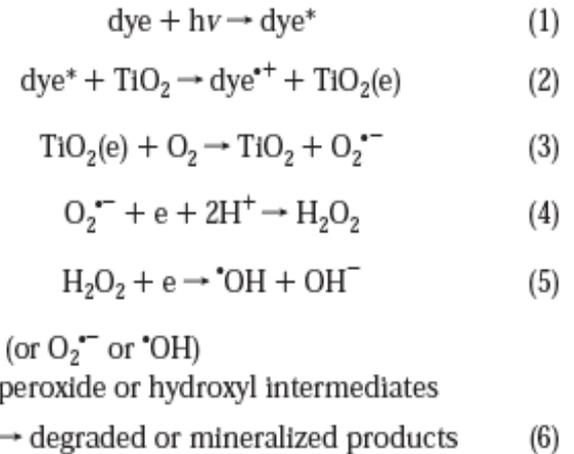
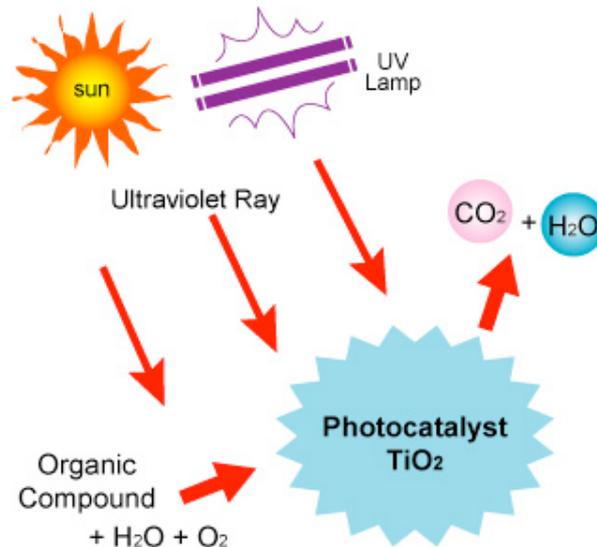
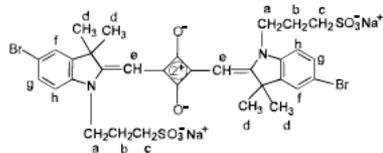


<https://www.youtube.com/watch?v=BvTkefJHfCO>

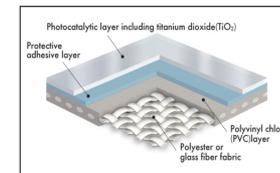


Finestre auto-pulenti e catalitiche (III)

Meccanismo di degradazione



PVC coated fabric with TiO₂



PVC-coated fabric with TiO₂ is a combination of standard base cloth material coated in PVC, with TiO₂ photocatalytic treatment added to the fabric surface. Due to the oxidation decomposition and highly hydrophilic nature caused by the TiO₂, dirt can be easily washed off. As this photocatalytic coating lasts as long as the membrane life, the fabric structure will always appear clean and new. Also, its high heat reflectivity avoids solar heat gain inside the building or structure. There are variations of strength and light transmission. Custom-ordered colors are also available. Light reflectance and transmission are changed by the color.

Self-cleaning

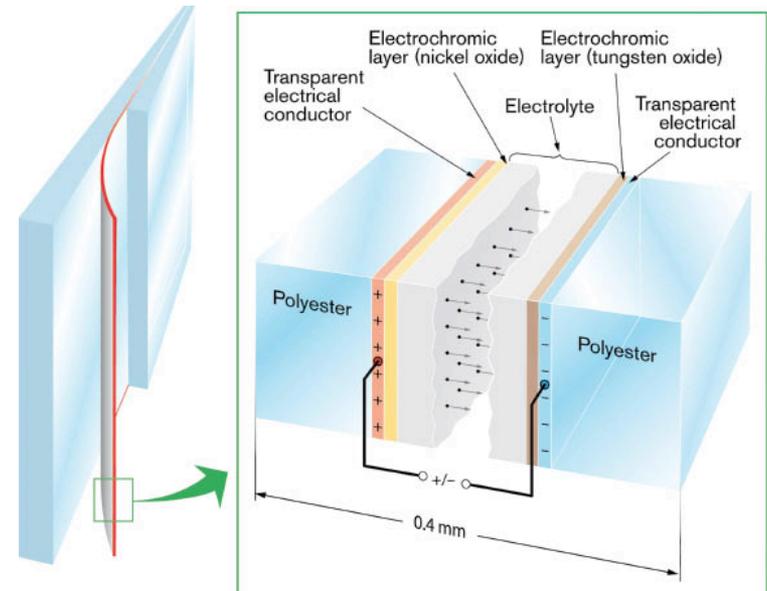
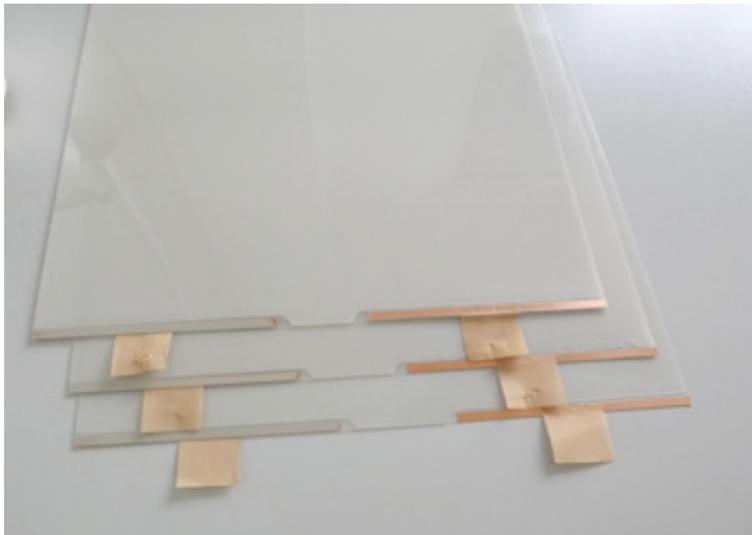


Exposure Test

PVC-coated fabric		Non-TiO ₂	With-TiO ₂
Period: 2000 Jun. - 2002 Jun			
Location: Osaka			
Tested by: R&D, Teijin Kogyo			
2 years color difference (%)	45°	21.2	2.7
	90°	21.4	3.9

Materiali abilitanti per le finestre intelligenti

Le finestre vengono rese “intelligenti” applicando sul vetro film sottili basati su ceramiche (ossidi metallici) o polimeri, in genere sullo strato interno per prevenire graffi, degradazione, crepe.

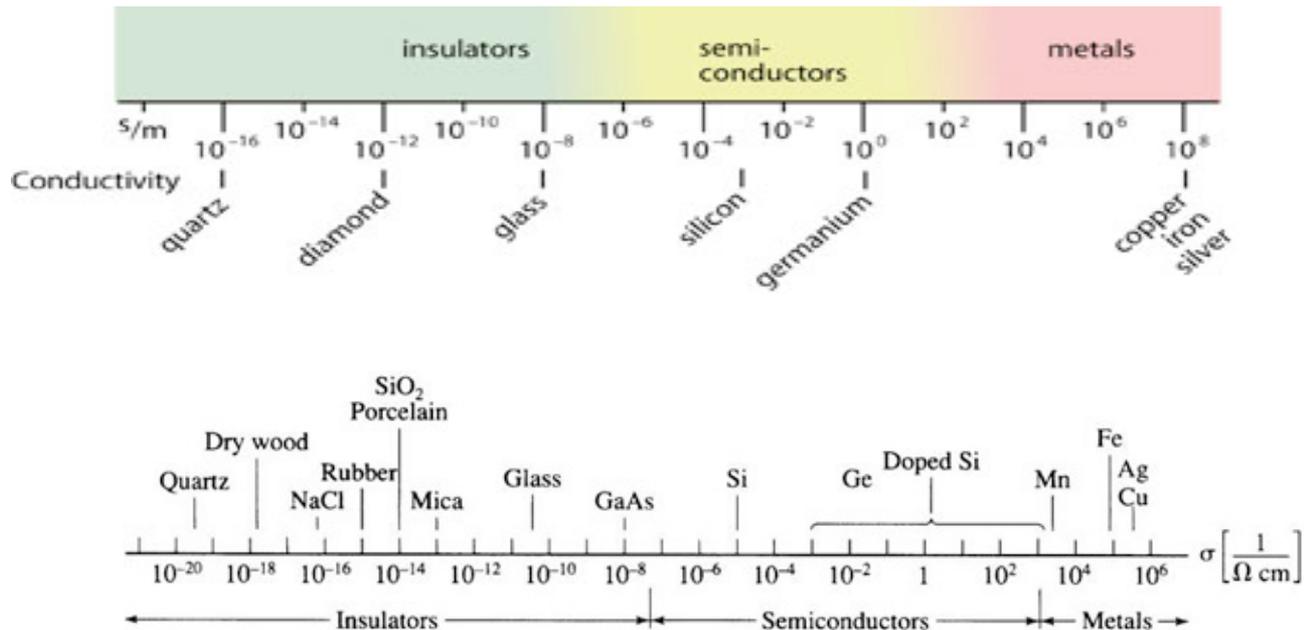


Self-standing plastic film based on SPs:
https://www.youtube.com/watch?v=KH_cRve6SX0

Parametri rilevanti per la scelta dei TCs (I)

Conduttività

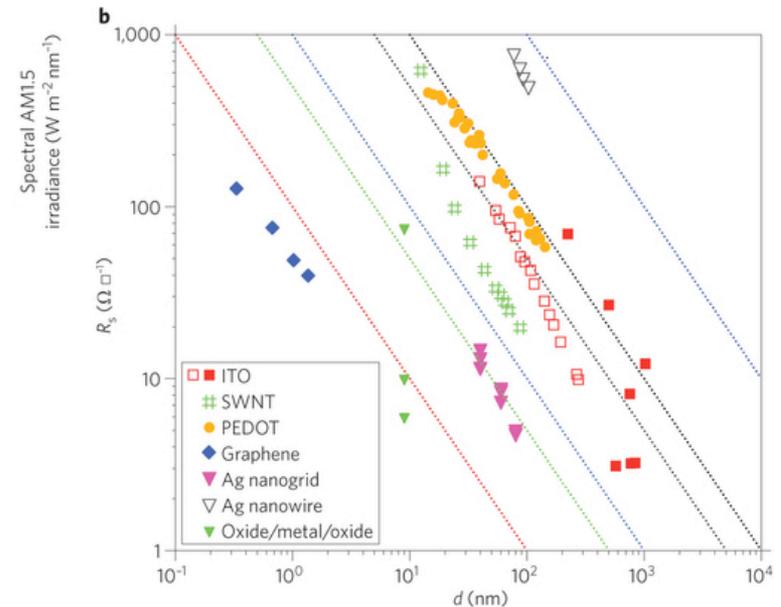
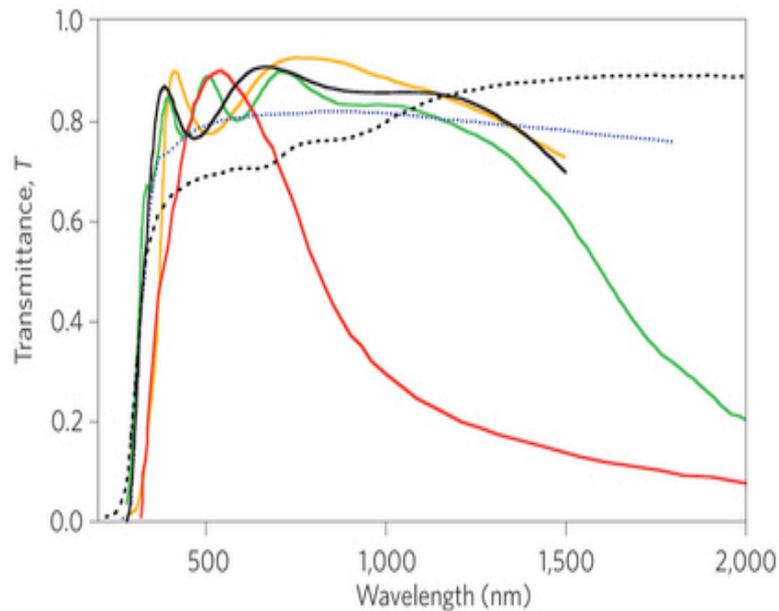
- applicazione selezionata: la conduttività necessaria può variare da 10 S/m (for applicazioni di antistatica) a 10^6 - 10^7 S/m (per applicazioni fotovoltaiche).
- impatto della conduttività su altre funzionalità richieste (trasparenza ottica, flessibilità, durata del prodotto, ecc)
- resistenza alla temperatura/condizioni operative.



Parametri rilevanti per la scelta dei TCs (II)

Trasparenza ottica

- intervallo di lunghezze d'onda selezionato (Visibile, IR) dipendente dall'applicazione (PV, touch panels, telecomunicazioni, etc)
- compromesso con le proprietà di conduzione e con le altre funzionalità richieste (flessibilità, resistenza ai graffi, ecc)



Parametri rilevanti per la scelta dei TCs (II)

Costi

- dipendenti dall'applicazione (alto/basso valore aggiunto)
- meno paghi, meno ottieni (robustezza, performances, versatilità)
- considerazioni su durata del dispositivo robustezza meccanica, modifiche morfologiche dipendenti dal tempo, ecc)

Durata/Robustezza

- robustezza a graffi, sfregamento
- resistenza a sostanze chimiche (per esempio pulizia con etanolo, ambiente con vapori acidi, ambiente marino, ecc))
- stabilità della struttura chimica rispetto al tempo e all'ambiente circostante (per es. sbalzi di temperatura, ambiente umido, ecc)
- costanza della trasmissione ottica (minimizzazione dell'ingiallimento) e della conduttività).

Parametri rilevanti per la scelta dei TCs (II)

Necessità tecniche specifiche

- flessibilità, arrotolabilità
- trasparenza spettrale specifica (per esempio solo nel visibile o in finestre IR circoscritte)
- inerzia chimica rispetto a materiali/composti/ambienti chimici particolari (per esempio applicazioni marine)

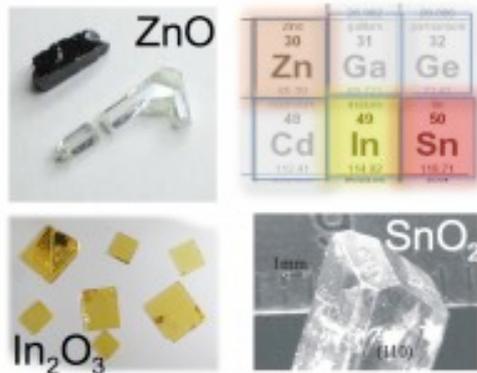
Disponibilità di mercato, affidabilità, regolamentazioni di legge e standards

- eventuali vincoli sull'approvvigionamento (per esempio a causa di eventi politici, chiusure di miniere o simili)
- numero di fornitori qualificati
- conformità dei materiali agli standard e alle regolamentazioni del settore per un dato mercato (per esempio la normativa REACH)

Tipi di TCs (I)

Conduttori ad Ossidi Trasparenti (Transparent Conducting Oxides, TCOs)

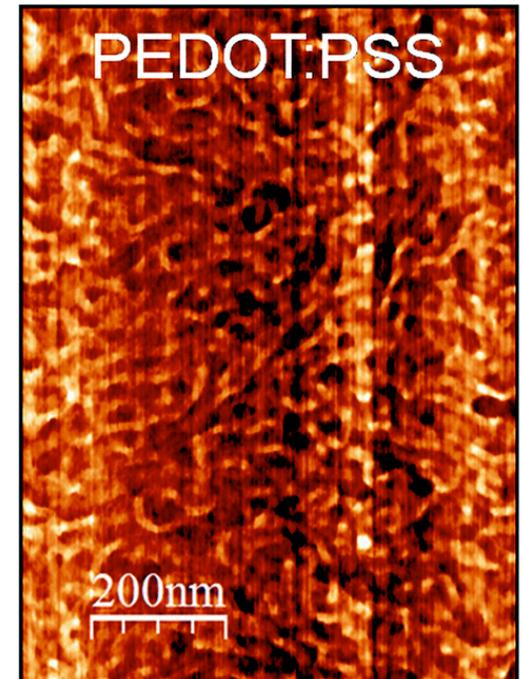
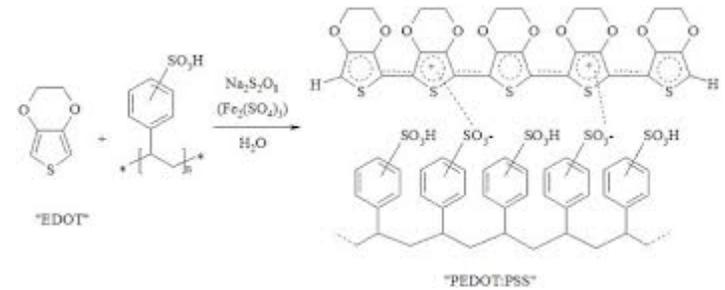
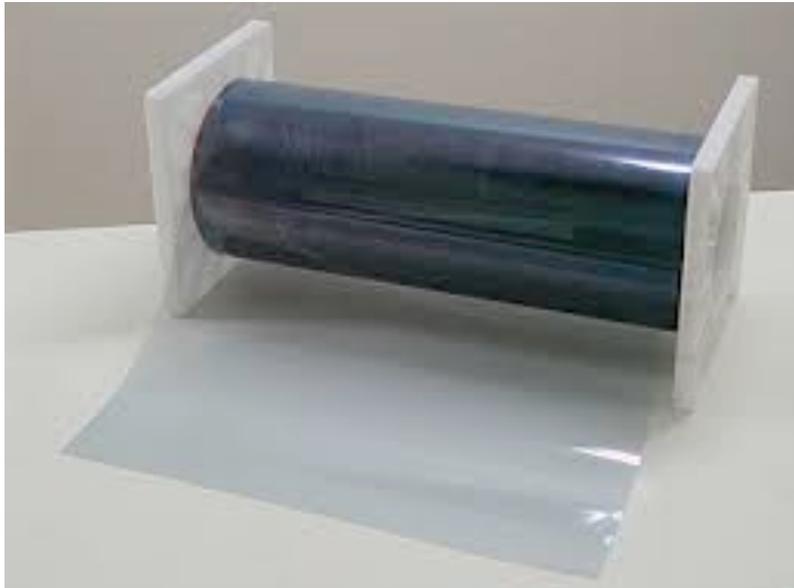
Materiali ceramici basati su Indio, Zinco, Stagno, Gallio, etc.
Buone conduttività ma fragili e non flessibili ripetutamente.
Buona trasparenza ottica nel visibile (400-800 nm) e alta riflettività nell'IR (ottimale per finestre a risparmio energetico).



Tipi di TCs (I)

Plastiche conduttive

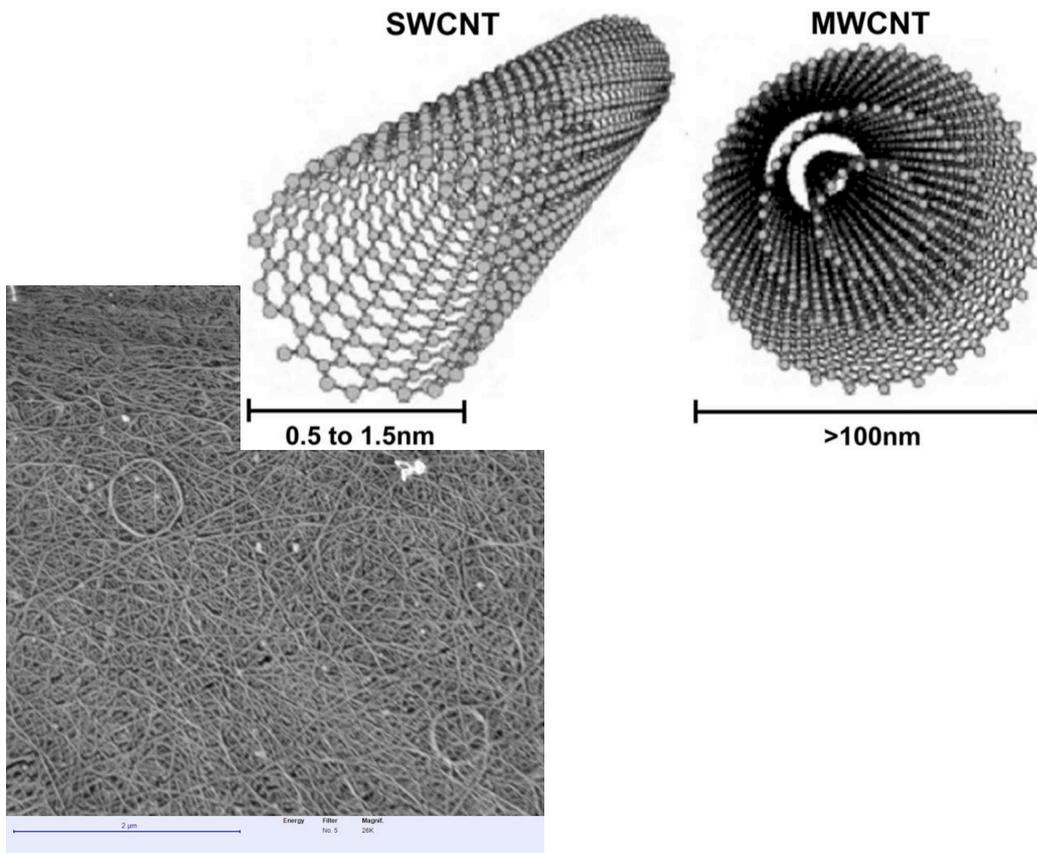
Polimeri altamente coniugati con conduttività relativamente buone, altamente e ripetutamente flessibili, buona trasparenza ottica nel visibile.



Tipi di TCs (I)

Nanotubi di carbonio (Carbon NanoTubes, CNTs)

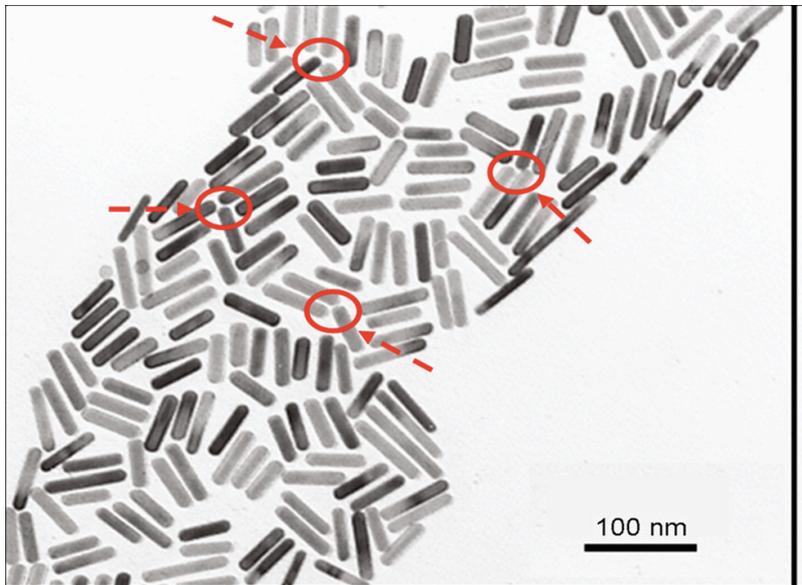
Buone conduttività, trasparenza ottica soddisfacente, flessibilità.



Tipi di TCs (I)

Nanoparticelle/nanobarrette (nanorods) metalliche (tipicamente a base di argento)

Buone conduttività, buona trasparenza ottica, limitata flessibilità.



Transparent Conducting Oxides (I)

TCOs binari, ternari e quaternari

Molte **combinazioni binarie di ossidi di metalli/semimetalli**:

- CdO
- CuO
- In₂O₃
- ZnO
- Ga₂O₃
- ...

Questi composti possono essere miscelati tra loro per ottenere **ossidi ternari**, come :

- In₂O₃:Sn (Tin-doped Indium Oxide, ITO)
- SnO:F (Fluorin-doped Tin Oxide, FTO)
- ZnO:Al (Aluminum-doped Zinc Oxide, AZO)
- CdSnO₃ (Cadmium Tin Oxide, CTO)
- ...

Anche **composti quaternari** possono essere ottenuti nello stesso modo:

- ZnO:Ga,Al (Gallium-Aluminum-doped Zinc Oxide, GAZO)
- ZnO:Ga,In (Gallium-Aluminum-doped Zinc Oxide, GIZO)
- ...

Transparent Conducting Oxides (I)

Performances di trasporto dei TCOs

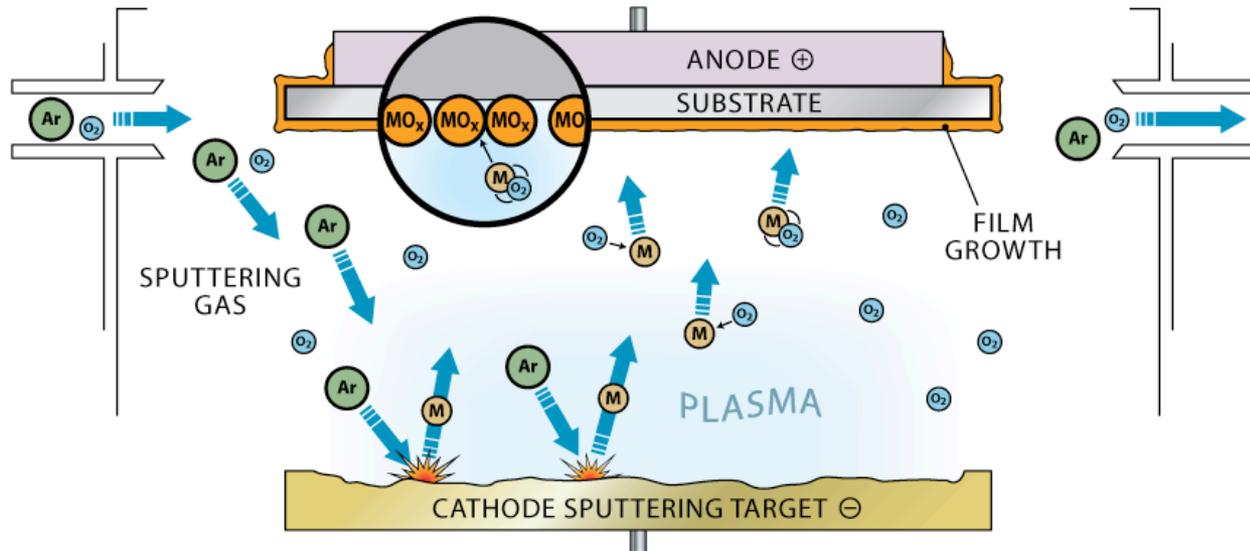


Impossibile visualizzare l'immagine. La memoria del computer potrebbe essere insufficiente per aprire l'immagine oppure l'immagine potrebbe essere danneggiata. Riavviare il computer e aprire di nuovo il file. Se viene visualizzata di nuovo la x rossa, potrebbe essere necessario eliminare l'immagine e inserirla di nuovo.

Le conduttività dei TCOS non sono buone come quelle dei metalli, ma sono accettabili per molte applicazioni.

Transparent Conducting Oxides (II)

Metodi di preparazione: Sputtering

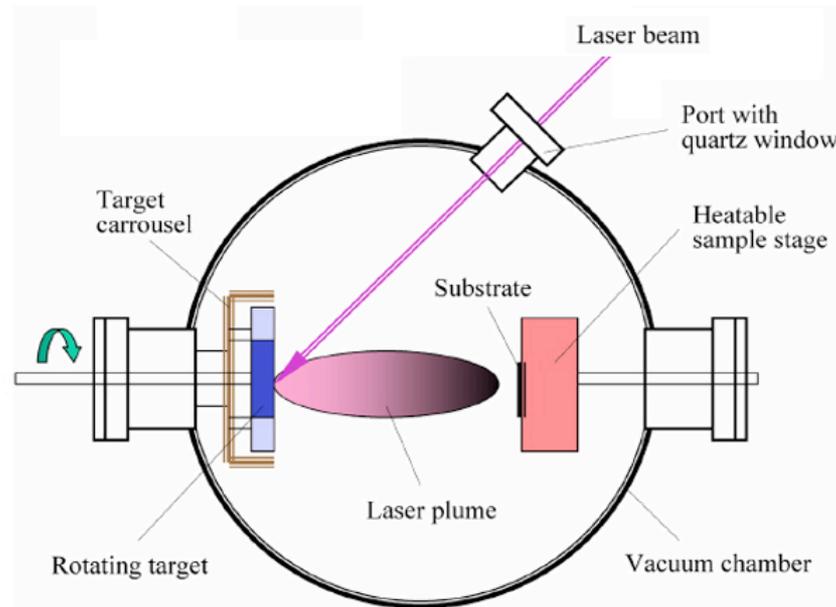


Lo **Sputtering** consiste nell'inviare atomi o ioni ad alta energia su un bersaglio (target). In questo modo gli ioni scalzano alcuni atomi dal bersaglio. Gli atomi così espulsi hanno energia sufficiente a raggiungere un substrato opportunamente posizionato nelle vicinanze del target.

Per molti TCOs in genere si utilizzano più targets, per esempio per realizzare strati di ITO si usano un target di In_2O_3 ed uno di SnO . Il processo avviene in una camera a vuoto, eventualmente in presenza di gas che aiutano ad ottenere il risultato desiderato (tipicamente ossigeno).

Transparent Conducting Oxides (III)

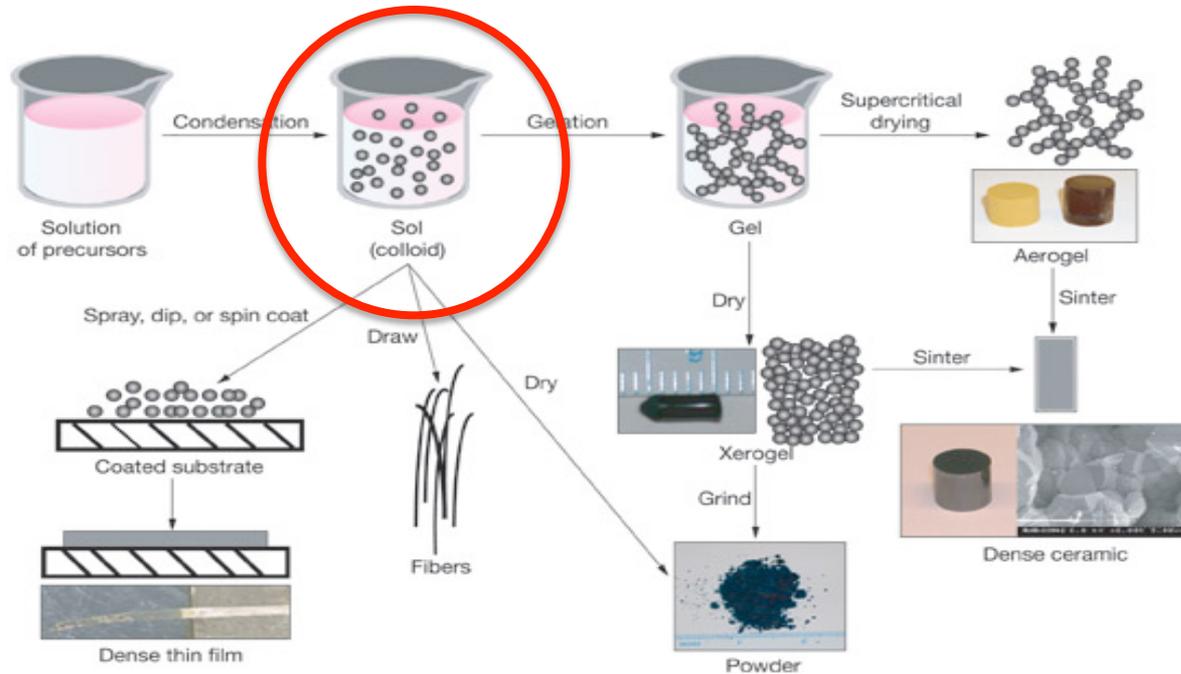
Metodi di preparazione: Pulsed laser deposition



La **Pulsed laser deposition** (PLD) consiste nell'inviare su un target una radiazione laser impulsata ad alta potenza. Il materiale del target viene così vaporizzato formando un "pennacchio" (plume). Il substrato da ricoprire viene posto ad opportuna distanza ed angolo rispetto al target, ed il pennacchio deposita il materiale eiettato dal target sul substrato. La PLD per i TCOs è di solito effettuata in presenza di ossigeno.

Transparent Conducting Oxides (IV)

Metodi di preparazione: Sol-gel

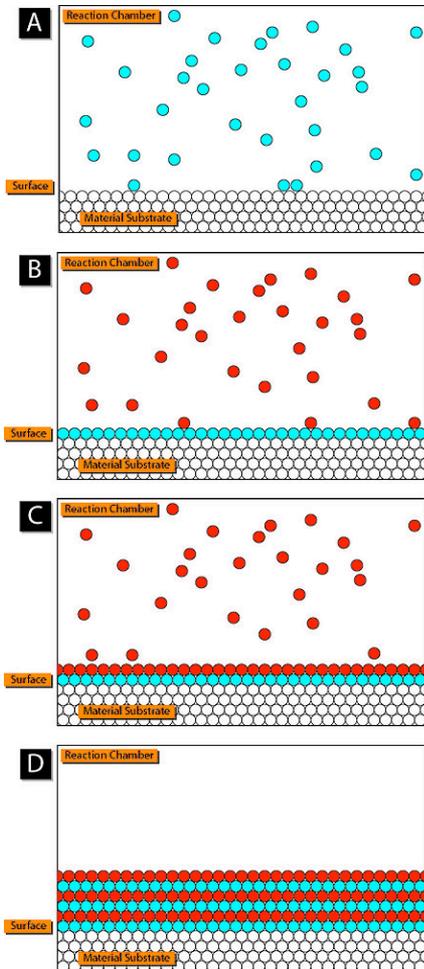


La **tecnica Sol-Gel** parte da precursori organometallici del materiale da depositare, disciolti in opportuno solvente. In soluzione vengono fatte avvenire reazioni di condensazione/idrolisi, da cui si ottiene un colloide (cioè un solido estremamente fine, che tende a rimanere in sospensione). La dispersione così realizzata prende il nome di Sol.

Proseguendo la reazione si forma un vero e proprio gel (un network polimerico tridimensionale che include quantità rilevanti di solvente al suo interno). In genere per formare TCOs la reazione viene fermata allo stato di Sol, che viene depositato come film continuo sul substrato desiderato, e trattato termicamente fino ad ottenere il film solido.

Transparent Conducting Oxides (V)

Metodi di preparazione: Atomic Layer Deposition (ALD)



L'Atomic Layer Deposition (ALD) consiste nell'esporre il substrato a specie molecolari/atomiche in condizioni per cui solo la reazione chimica tra il substrato e la specie chimica considerata (e non quella tra due molecole/ atomi della stessa specie) può avvenire. In questo modo la reazione è auto-limitata, e al termine della ricopertura del substrato cessa.

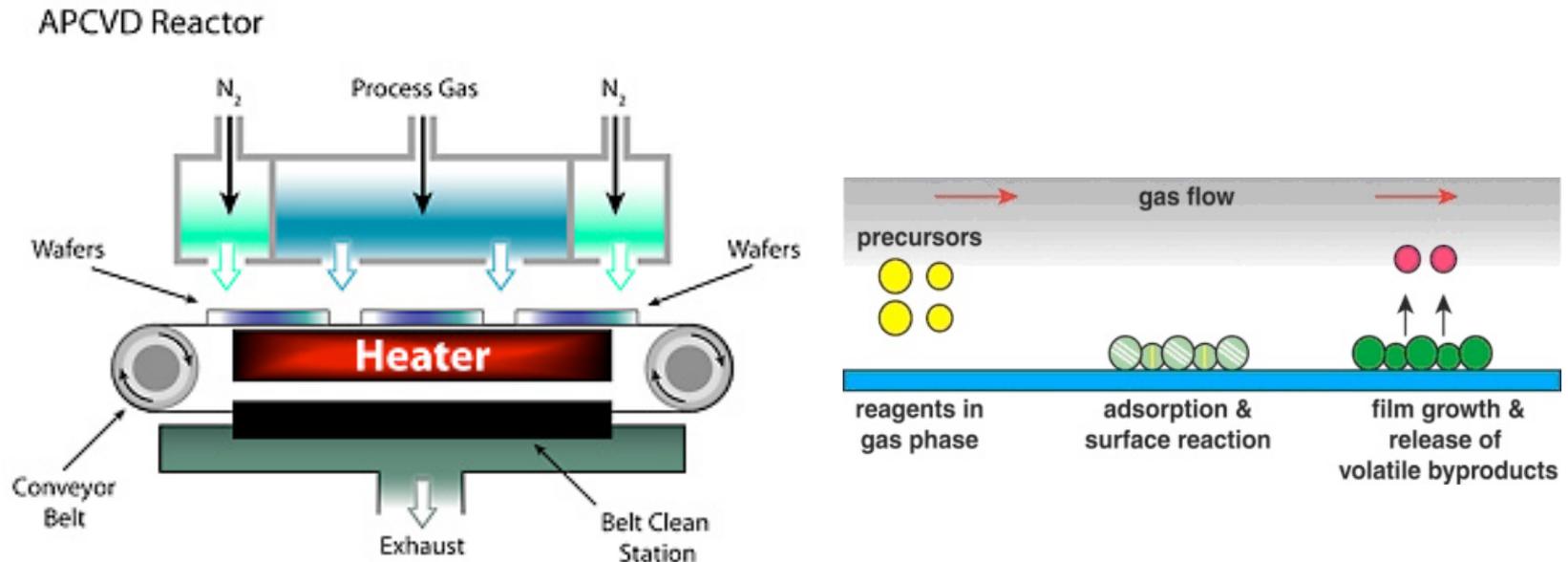
La specie non reagita viene quindi allontanata dalla camera di reazione, e il processo viene ripetuto con un'altra specie chimica che a sua volta può reagire solo con quella precedentemente depositata, e non con se' stessa.

La sequenza di deposizione viene replicata fino ad ottenere lo strato di spessore e composizione voluti.

L'ALD finora è utilizzata solo a scopi scientifici, poiché la tecnica è troppo lenta in termini di throughput (poche centinaia di nm all'ora di spessore realizzato). In genere si svolge in fase gassosa, in camera sotto vuoto con bassa pressione dei gas che andranno a depositarsi.

Transparent Conducting Oxides (VII)

Metodi di preparazione: Chemical Vapor Deposition (CVD)



Nella **Chemical vapor deposition (CVD)** il substrato viene esposto a vapori di uno o più composti precursori (via reazioni e semplice decomposizione) del materiale da depositare come film. I precursori formano quindi sul substrato un deposito solido del materiale desiderato.

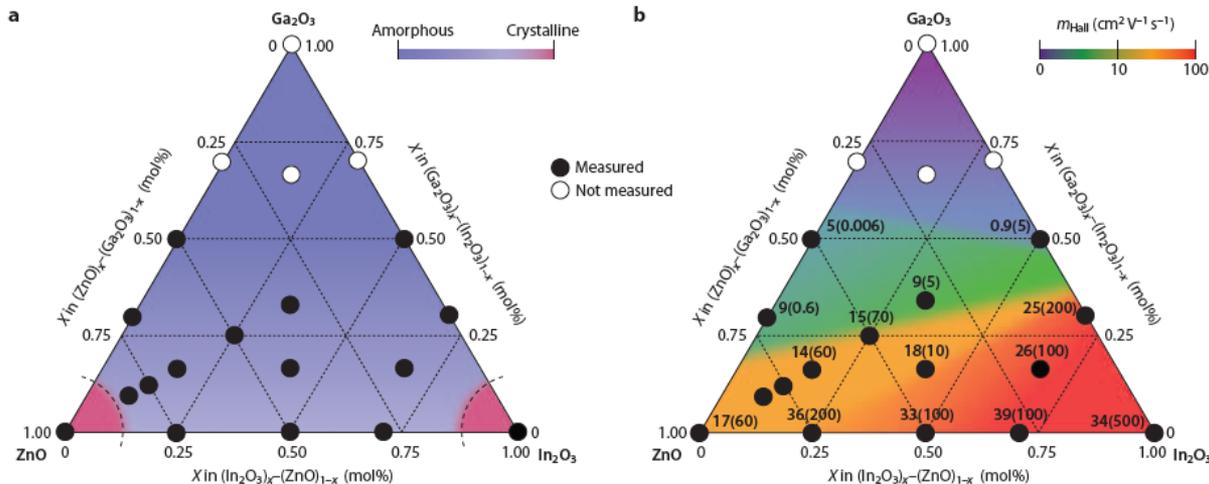
In genere i prodotti di decomposizione, volatili, sono espulsi dalla camera attraverso il flusso di un gas inerte di trasporto (carrier gas, tipicamente azoto).

Transparent Conducting Oxides (VIII)

TCOs amorfì e cristallini

I materiali cristallini hanno in genere proprietà elettriche molto migliori delle loro controparti amorfe; ciononostante i TCOs amorfì possono avere proprietà di conduzione migliori rispetto ai loro analoghi cristallini. Ciò è dovuto alla composizione particolare della banda di trasporto di questi materiali, per i quali la sovrapposizione degli orbitali 5s sferici e isotropi dei metalli non cambia molto tra lo stato amorfo e quello cristallino.

E' possibile ingegnerizzare in modo preciso la natura amorfa/cristallina del TCO selezionando il tipo (dimensioni e raggi ionici) e la quantità dei vari cationi inseriti nel composto finale.



Transparent Conducting Oxides (IX)

Trattamenti post-deposizione: ricottura (thermal annealing)

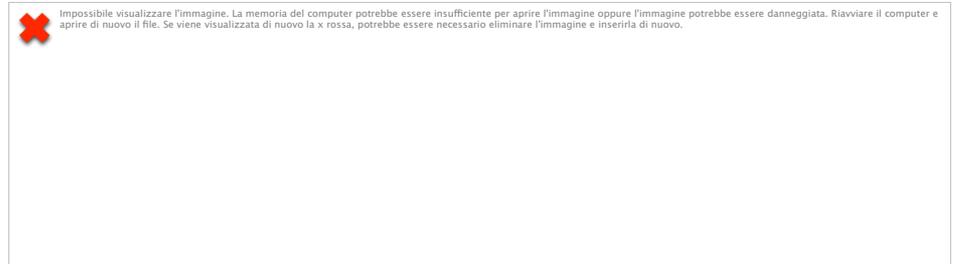
Per migliorare la conduttività dei TCOs cristallini è possibile effettuare trattamenti di ricottura. Poichè TCOs cristallini sono in effetti policristallini, la ricottura **aumenta la dimensione dei cristalliti**, riducendo il numero dei bordi di grano, aumentando così la conduttività. Spesso questi trattamenti aumentano anche la trasmittanza del TCO.

In genere un annealing efficace richiede temperature di 400-600°C, che non sono compatibili substrati plastici/flessibili. Temperature di annealing più basse possono essere ottenute utilizzando tecniche di deposizione appropriate, come sol-gel. La ricottura può avvenire anche in presenza di gas specifici (ossigeno, argon, ecc.), allo scopo di incorporarli nel film in formazione o per limitare un'eccessiva incorporazione di ossigeno.



SEM images of ZnO thin films annealed in Ar atmosphere at different temperatures: a) 450 °C, b) 550 °C, c) 650 °C.

Evolution of the specific resistivity of an ITO film during annealing at different temperatures.



Transparent Conducting Oxides (X)

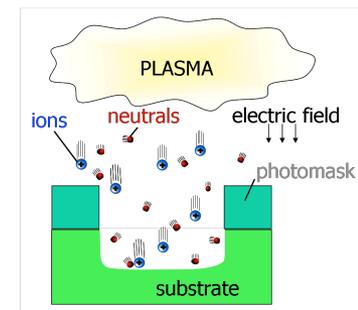
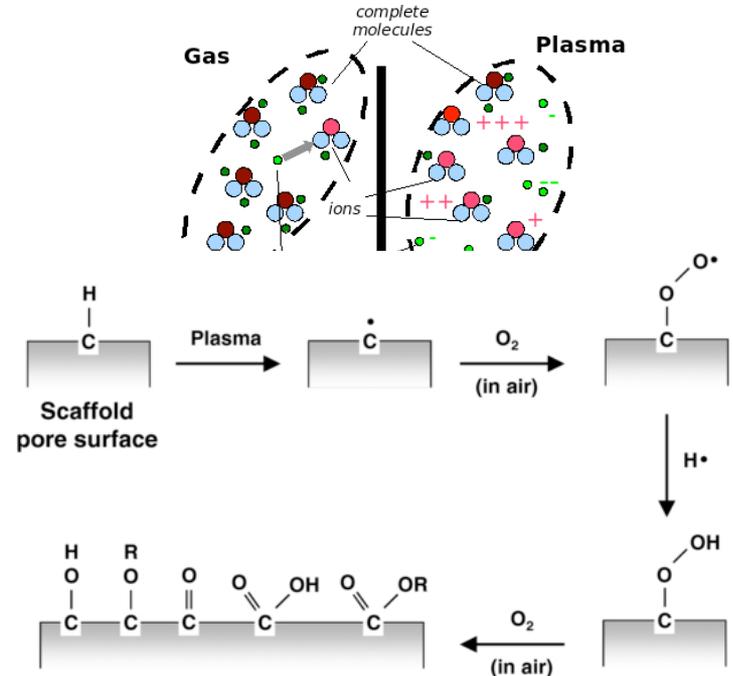
Trattamenti post-deposizione: plasma

Molto spesso la superficie dei TCO appena depositati è idrofobica. a causa dei legami metallo/semimetallo-ossigeno, ma una certa idrofilicità può essere utile in molti processi successivi alla deposizione.

A questo scopo è possibile trattare la superficie dei TCOs con un processo fisico chiamato "plasma". Il "plasma" vero e proprio è uno stato della materia in cui vengono formati atomi e ioni ad alta energia, in genere attraverso calore e/o scariche elettriche e/o radiofrequenza. Per estensione viene chiamato "plasma" anche il trattamento con cui si espone al plasma il TCO.

Questa esposizione fa sì che gli atomi/ioni energetici vadano a corrodere la superficie del TCO in modo abbastanza omogeneo, in modo da esporre radicali metallici altamente reattivi. Quando questi radicali sono esposti all'atmosfera o a gas opportuni reagiscono formando gruppi idrossilici o di altra natura.

Il trattamento al plasma può essere usato anche per creare patterns nei TCO, previo opportuno mascheramento.

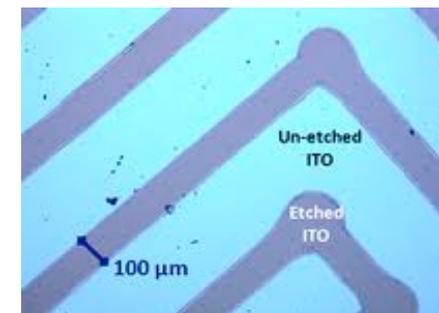
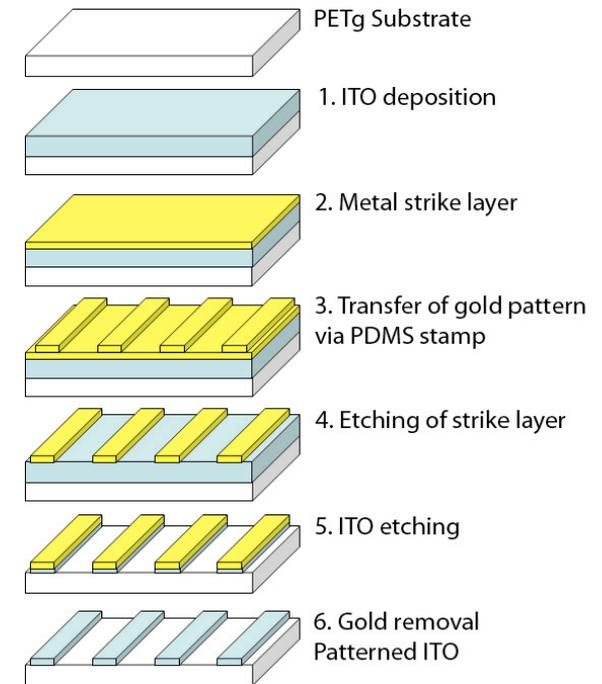
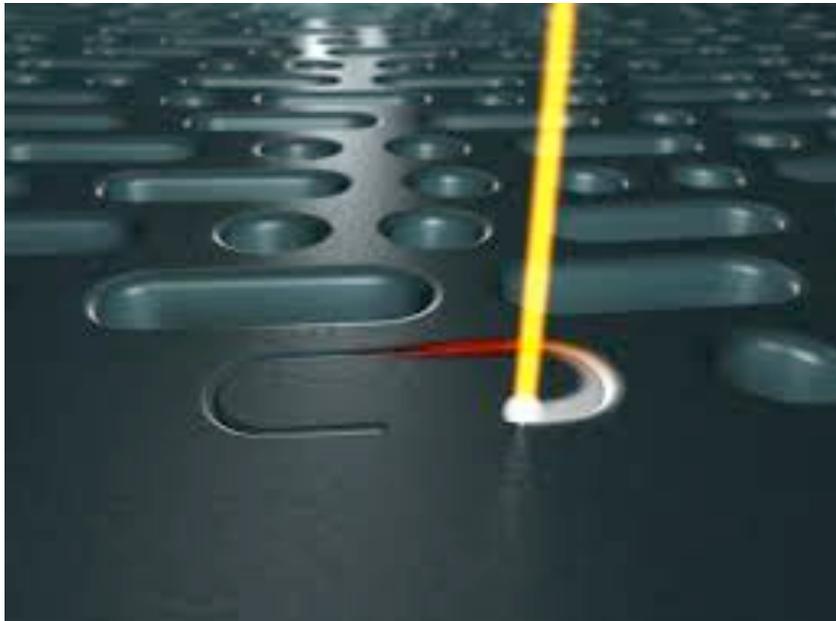


Transparent Conducting Oxides (XI)

Trattamenti post-deposizione: patterning

Spesso i TCO devono essere “patterinati” (modellati in tracce conduttive, piazzole, e così via) per l'utilizzo pratico. Questo patterning può essere ottenuto in modi diversi:

- tecniche litografiche tradizionali (masking&etching);
- trattamenti fisici con il plasma o il reactive ion etching (RIE);
- etching con laser o fascio elettronico (electron beam lithography).

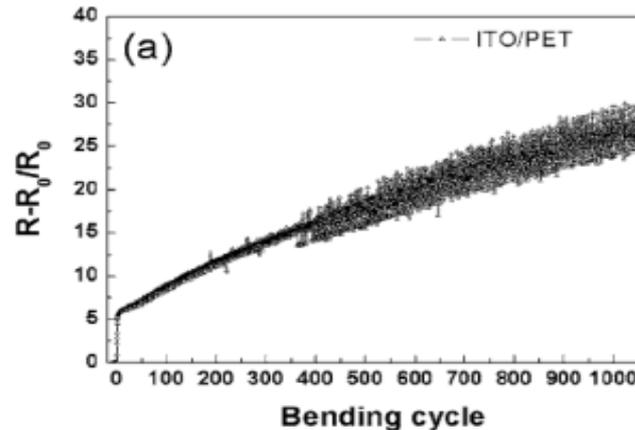


Transparent Conducting Oxides (XII)

Problemi di stabilità

I TCOs sono molto stabili, ma presentano alcune limitazioni rispetto alle loro performances elettriche:

- problemi di **migrazione atomica/ionica**, sia in contatto con composti acidi/ossidanti che a seguito di prolungata operazione elettrica. Queste migrazioni avvengono alle interfacce con i contatti metallici cosiddetti “bus”), e possono significativamente alterarne le proprietà di trasporto, specie se il dispositivo è operato ad alte temperature (>70-80°C);
- **flessione/piiegamento ripetuto di film sottili di TCO porta alla formazione di crepe**, che nuociono alle performances elettriche.

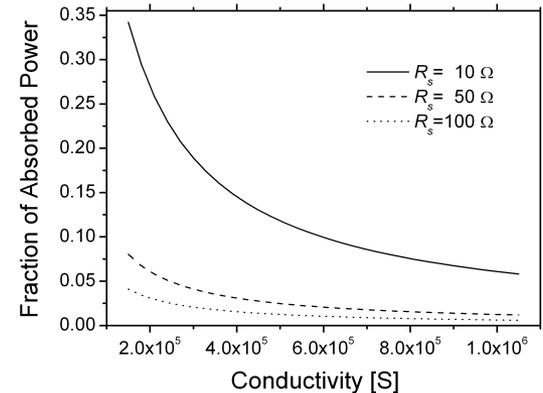


Normalized resistance change after repeated Bending as a function of the number of cycles.
Standard: normalized resistance change rate < 10%

Transparent Conducting Oxides (XIII)

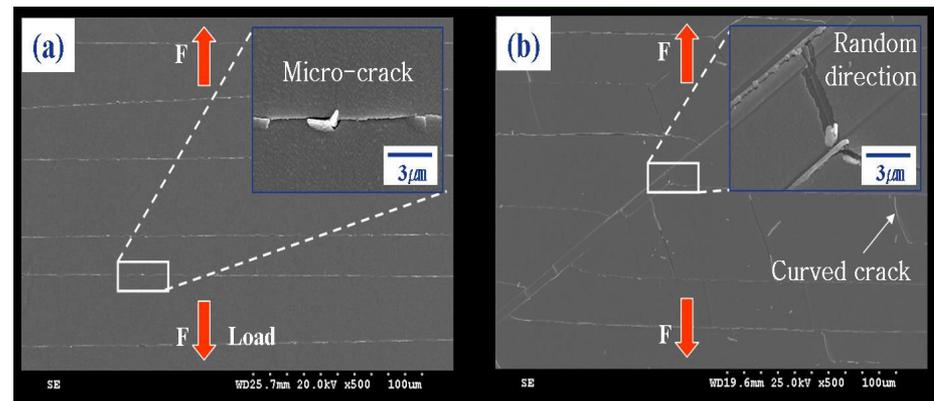
Limitazioni pratiche

E' necessario accettare un compromesso tra conduttività e molti altri parametri (spessore del film, assorbimento ottico, ecc) per avere un materiale soddisfacente. Per esempio, per aumentare la conduttività lo spessore dovrebbe essere aumentato, ma ciò diminuisce la trasmittanza.



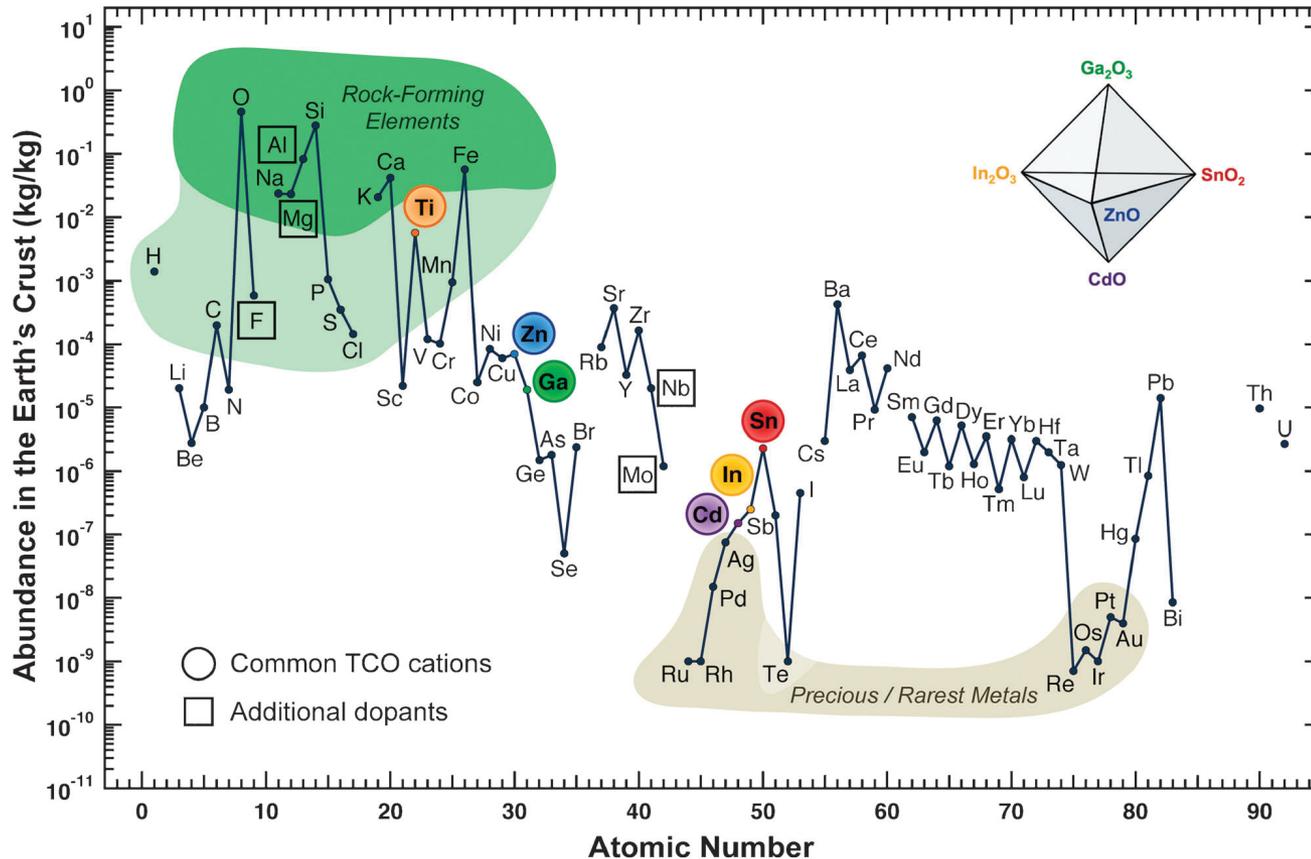
I TCOs hanno conduttività uno o due ordini di grandezza inferiori a quelle dei metalli (TCOs: about 100-2000 S/cm; metals: about 10000 S/cm).

Inoltre i TCOs sono composti minerali, quindi non sono completamente flessibili (anche se possono essere curvati), e dopo cicli ripetuti di questo tipo di stress si sviluppano crepe a seguito sia della loro rigidità intrinseca che del mismatch tra il loro modulo di Young e quello del substrato.



Transparent Conducting Oxides (XIV)

Limitazioni pratiche (II)

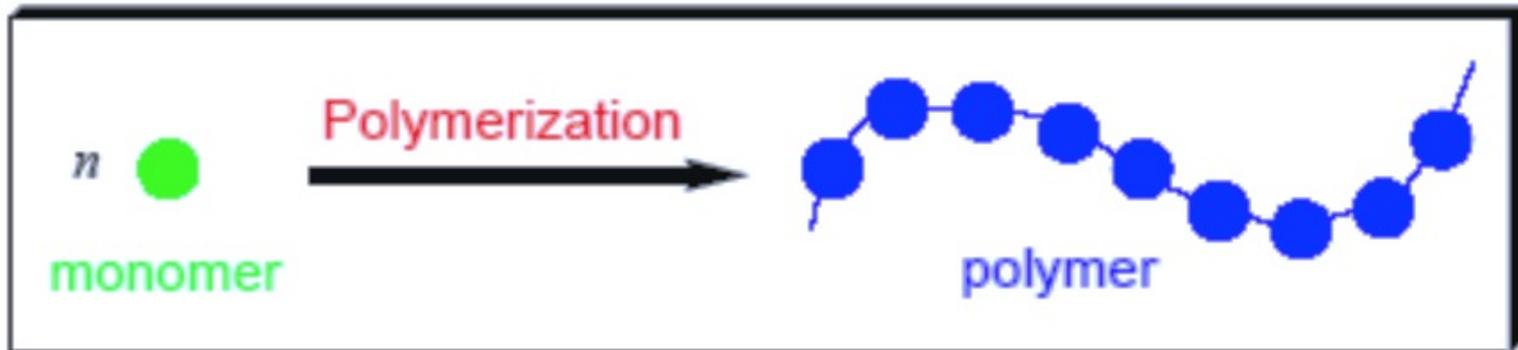


Molti composti dei più performanti TCOs sono poco diffusi in natura, e difficili da reperire.

Plastiche conduttive (I)

Le plastiche conduttive sono costituite da polimeri organici.

Polimero: macromolecola in cui è possibile riconoscere una o più unità che si ripetono (monomeri). Le unità ripetitive sono collegate da legami, in genere covalenti.

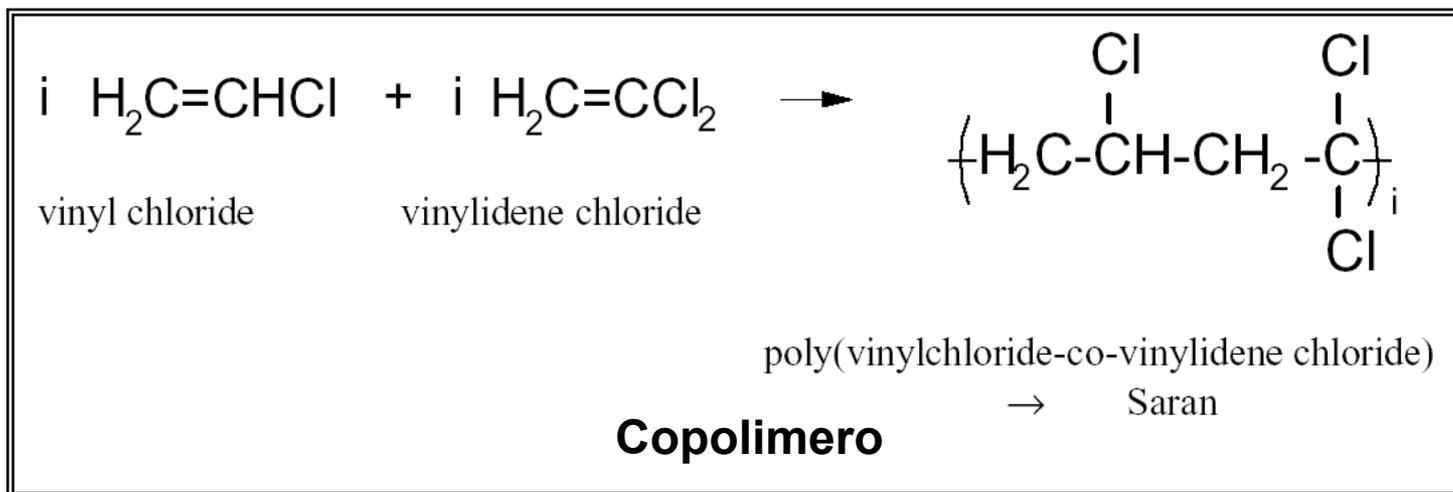


I polimeri sono nella maggior parte dei casi basati sul Carbonio (esempi di polimeri : DNA, amido, polietilene, Kevlar, cellulosa, ...)
Ciononostante esistono anche polimeri inorganici (polifosfazeni, ...).

Plastiche conduttive (II)

Terminologia tecnica

- **omopolimero** (spesso chiamato semplicemente “polimero”): polimero costituito da un solo tipo di monomero
- **copolimero**: polimero costituito da due tipi di monomero:
 - casuale (random) · · · -B-A-A-B-A-B-B-A-A-A-B-A-B-B-B- · · ·
 - alternato · · · -A-B-A-B-A-B-A- · · ·
 - a blocchi · · · -A-A-A-A-B-B-B-B-A-A-A-A- · · ·
- **eteropolimero**: polimeri contenenti molti monomeri diversi (a volte il termine viene usato anche per indicare polimeri contenenti atomi diversi dal carbonio)



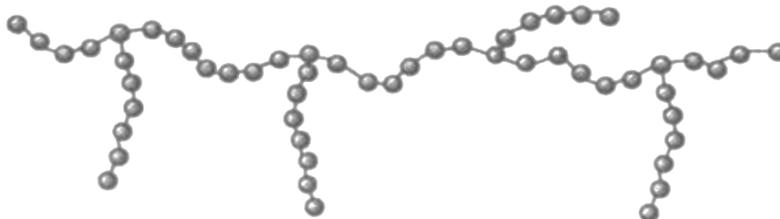
Plastiche conduttive (III)

Tipi di polimero

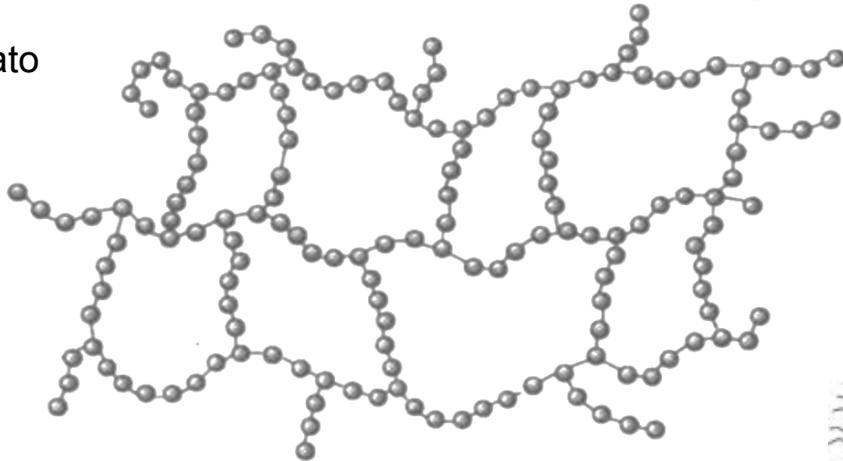
Lineare



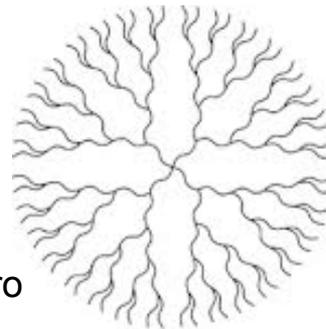
Ramificato



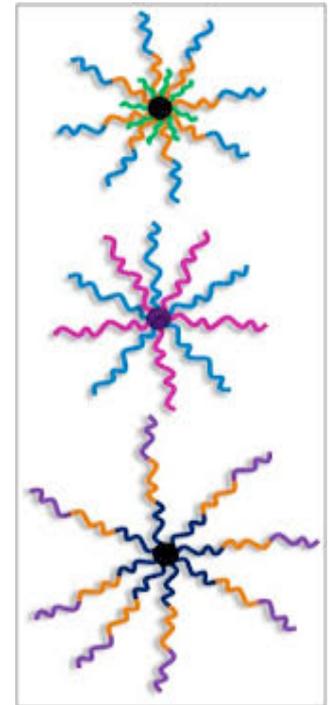
Reticolato



Dendrimero



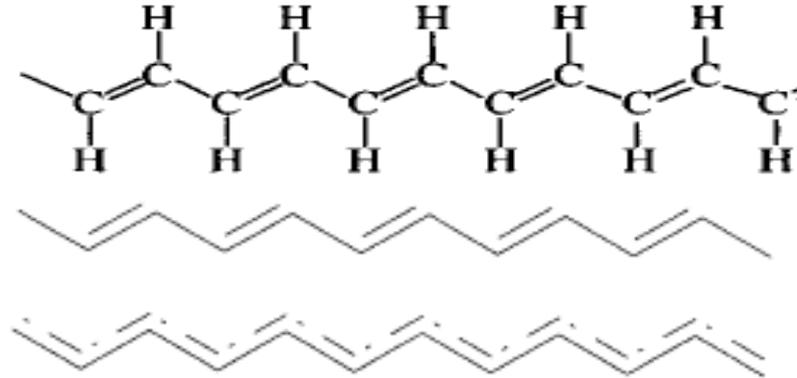
A stella



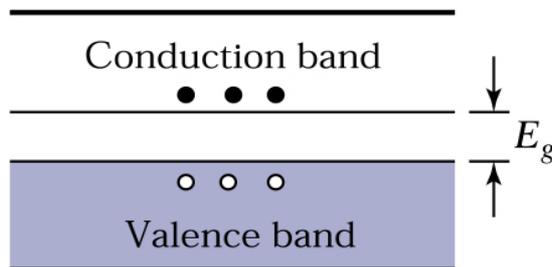
Plastiche conduttive (IV)

Legami coniugati e bande elettroniche

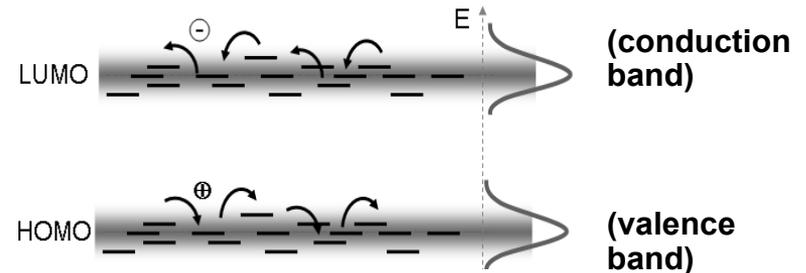
Nei polimeri conduttori i legami coniugati (legami covalenti in cui legami singoli e doppi si alternano regolarmente) permettono il trasporto degli elettroni da un atomo della catena a quello successivo.



In questo modo si viene a creare un set di livelli elettronici quasi continui, che vengono chiamati “bande” e permettono il passaggio di cariche attraverso la catena polimerica.



Materiali inorganici:
sistema elettronico a bande



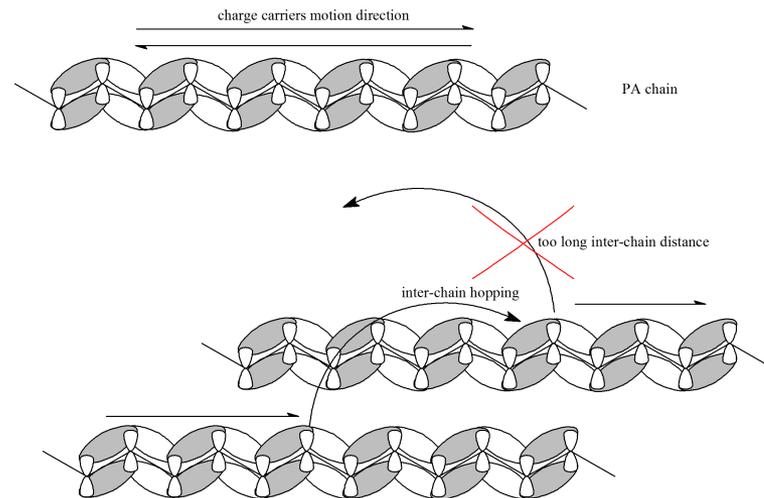
Materiali organici:
trasporto basato principalmente su hopping,
a basse T possibilità di trasporto a bande

Plastiche conduttive (V)

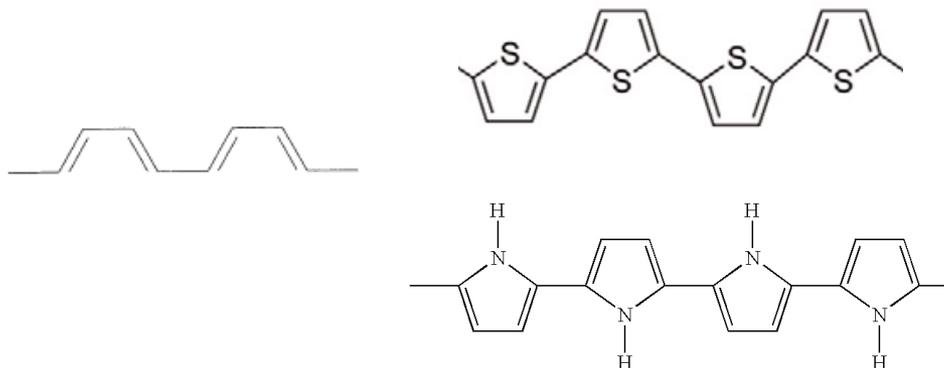
Trasporto elettrico in polimeri coniugati (I)

Il sistema coniugato permette ai polimeri coniugati due modalità di trasporto:

- 1) **trasporto intramolecolare**, lungo la catena principale coniugata (quasi mono-dimensionale, efficace);
- 2) **trasporto intermolecolare**, attraverso salto (hopping) delle cariche tra catene vicine.



In genere i legami coniugati sono tra atomi di carbonio, ma anche eteroatomi (atomi diversi dal carbonio) possono essere coinvolti nel sistema coniugato.



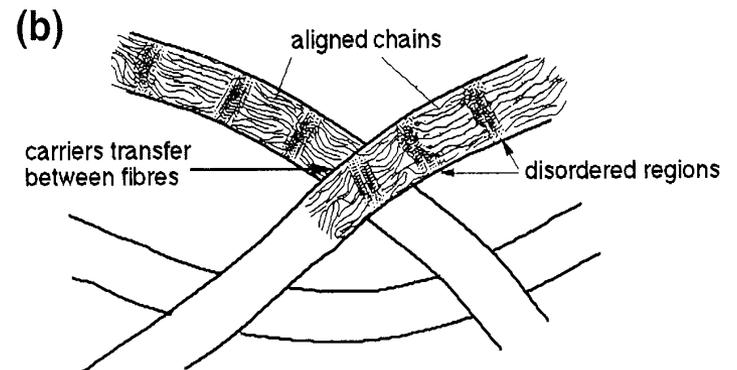
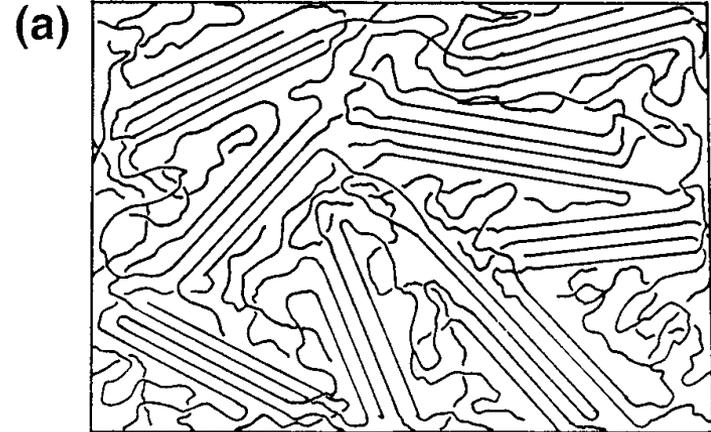
Plastiche conduttive (VI)

Trasporto elettrico in polimeri coniugati(II)

In generale le catene polimeriche sono morfologicamente difettose (diversi pesi molecolari, ramificazioni non desiderate, ecc).

Questi difetti portano ad un'organizzazione supramolecolare peculiare, che origina la formazione di strutture lamellari disperse in zone amorphe, nelle quali viene confinata la maggior parte dei difetti.

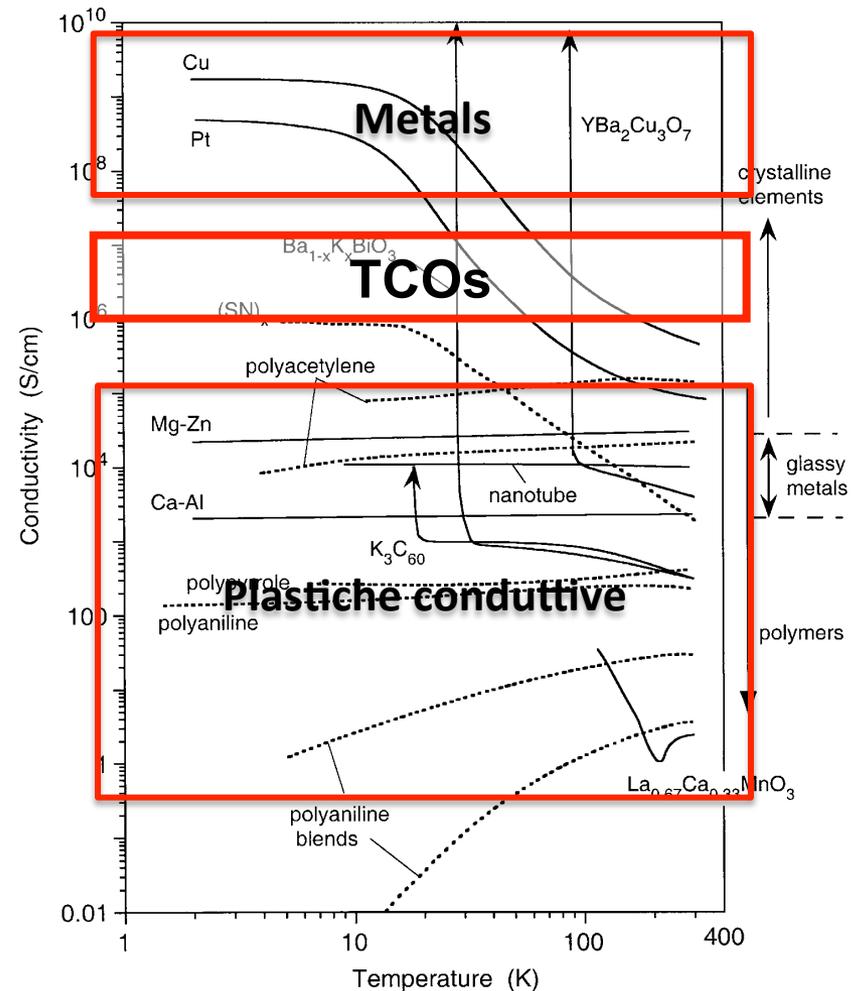
Inoltre alla macroscale (da micron in su) il materiale polimerico può organizzarsi in microfibrille, a loro volta composte da catene assemblate in strutture lamellari. In questa situazione la carica è trasportata facilmente nella singola fibra, più difficilmente tra fibra e fibra.



Plastiche conduttive (VII)

Caratteristiche di conduttività nei polimeri coniugati

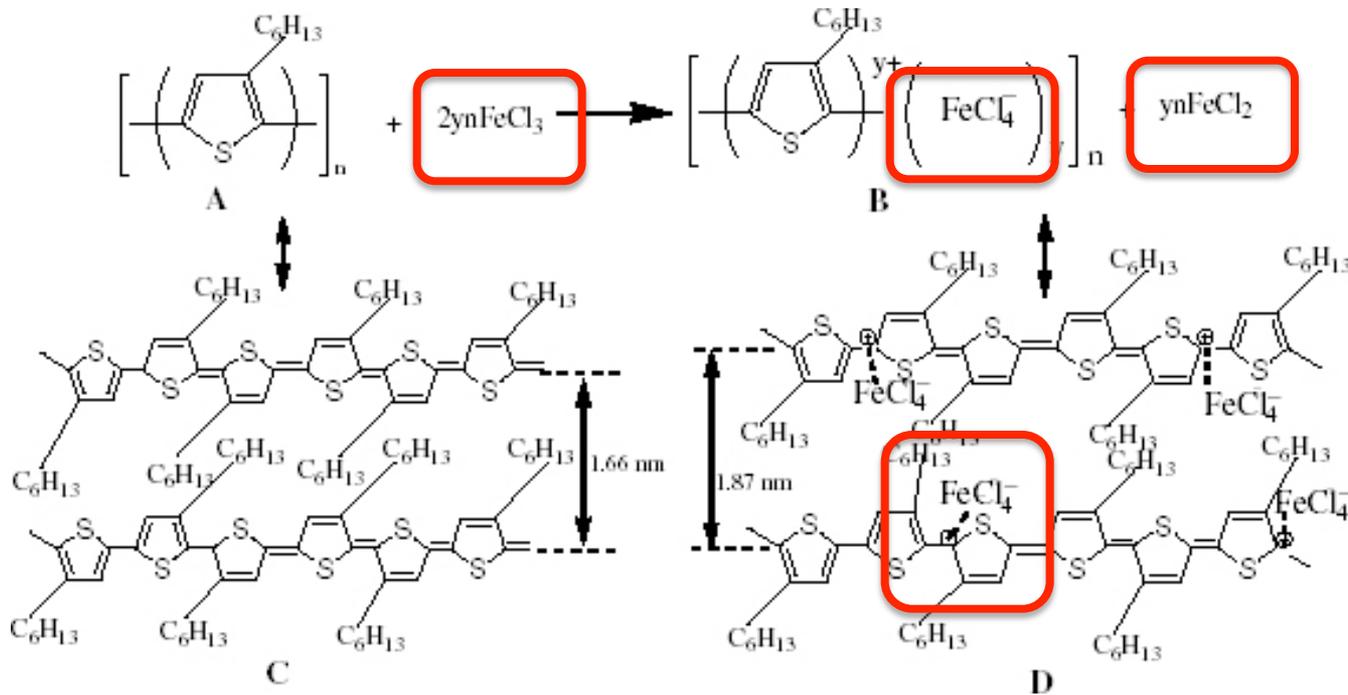
I polimeri coniugati possono essere drogati (doping) in modo da diventare conduttivi, mediante molecole (ossidanti/riducenti o acidi/basi), per passare da semiconduttori a conduttori. Un tipico esempio di doping è costituito dal poliacetilene, che se drogato in modo appropriato può raggiungere conduttività fino a 1000 S/cm.



Plastiche conduttive (VIII)

Trasporto elettrico in polimeri coniugati(III)

Il meccanismo chimico del doping coinvolge l'intercalazione fisica delle molecole di drogante all'interno delle catene polimeriche.



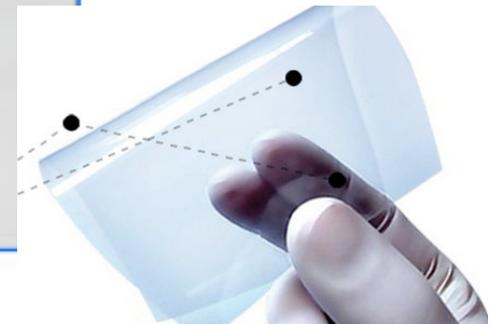
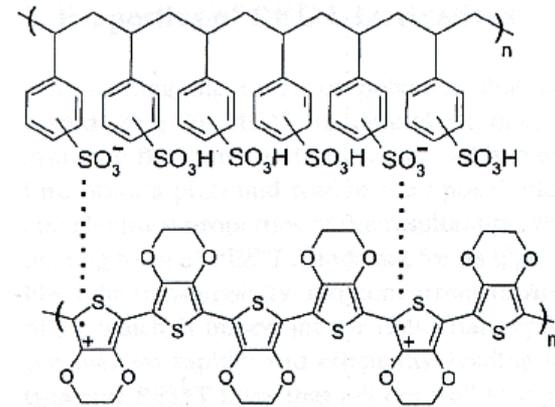
Problema pratico: l'ossigeno atmosferico tende a de-drogare il polimero, causandone la progressiva perdita delle proprietà elettriche nel tempo.

Plastiche conduttive (IX)

Polimeri coniugati drogati e stabili

Per migliorare la stabilità dei polimeri coniugati drogati, il drogante può essere costituito a sua volta da un polimero.

Per esempio, il poli(etilendiossitiófene) (PEDOT) può essere drogato con l'acido polistirensolfonico (PSS) per originare una miscela polimerica stabile, che è disponibile a livello commerciale (PEDOT:PSS).

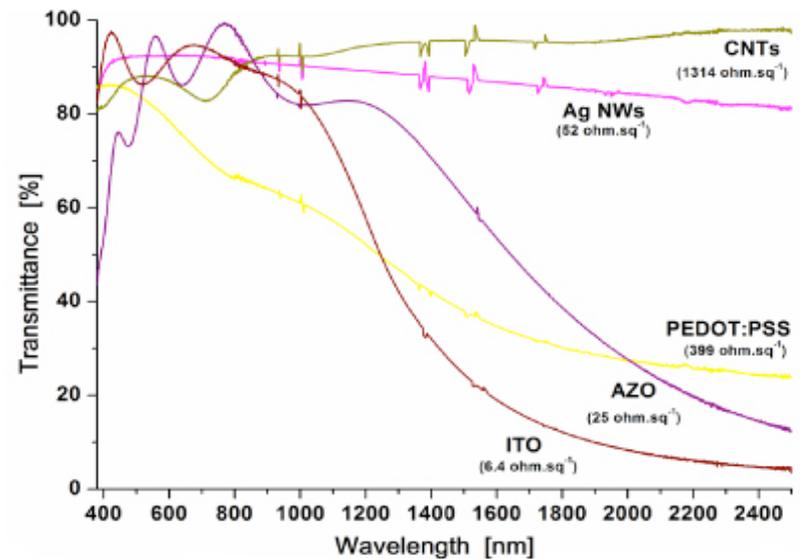
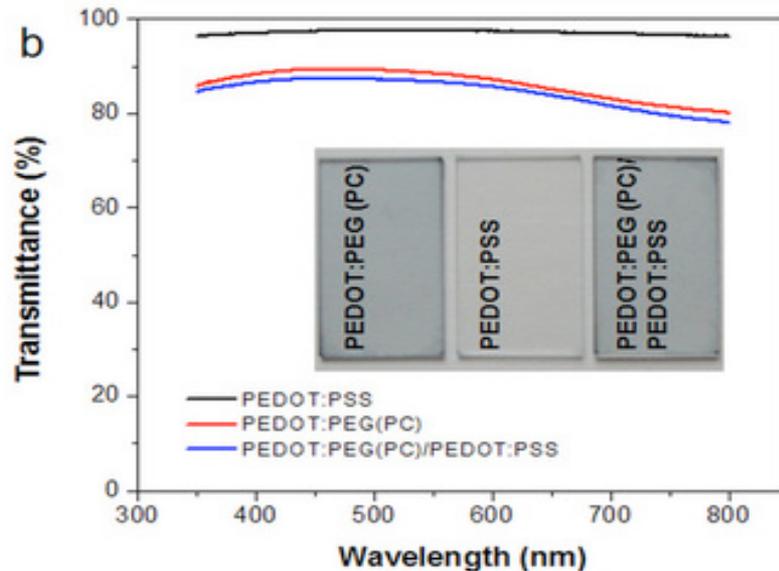


Plastiche conduttive (X)

Trasparenza ottica

I polimeri conduttori hanno una buona trasparenza ottica nel campo **UV-Vis**, mentre tendono ad essere opachi nell'infrarosso.

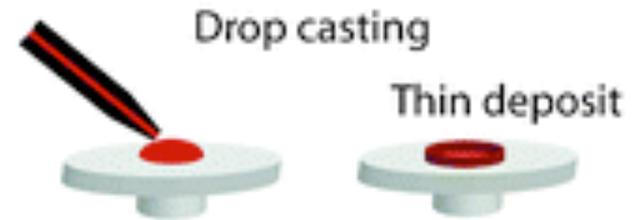
Ciò è positivo per applicazioni nel campo di fotovoltaico, diodi emettitori di luce (LEDs), e anche per finestre a risparmio energetico (in teoria. Ma... vedremo tra poco).



Plastiche conduttive (XI)

Metodi di deposizione: Drop Casting

Il **Drop casting** è il metodo di deposizione più semplice. consiste nel depositare una goccia di soluzione su un substrato, e attendere l'evaporazione del solvente, che lascia un sottile film solido del polimero, in genere scarsamente omogeneo.



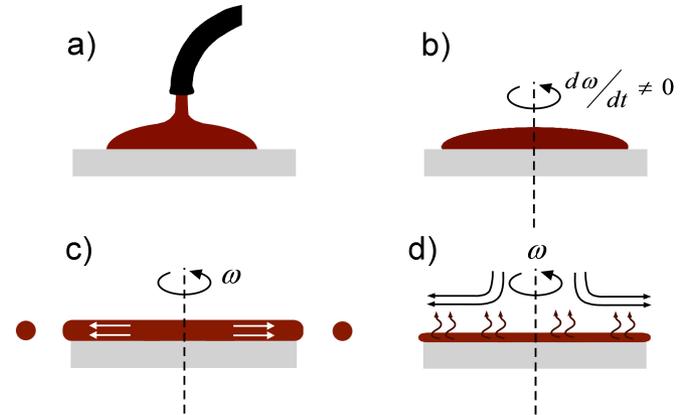
Vantaggi: non richiede attrezzature o strumenti particolari, ne' particolare esperienza o competenza, ed è molto rapido. Si presta per valutazioni sommarie della filmabilità del materiale.

Svantaggi: è una tecnica "batch", cioè non continua, ed è efficace solo per superfici molto piccole (pochi cm² al massimo). Inoltre i film così realizzati sono in genere molto disomogenei, e non permette patterning.

Plastiche conduttive (XII)

Metodi di deposizione: Spin Coating

Lo **Spin Coating** consiste nel depositare poche gocce di soluzione su un substrato posto su un mandrino rotante a velocità controllabile. I parametri di rotazione (velocità, accelerazione, tempo di rotazione) vengono calibrati in modo da permettere l'evaporazione del solvente durante il processo, portando così alla formazione di un film solido e uniforme.



Lo Spin Coating è una delle tecniche più utilizzate in laboratorio per fabbricare films di buona qualità, e trova applicazione anche in ambito industriale (microelettronica).

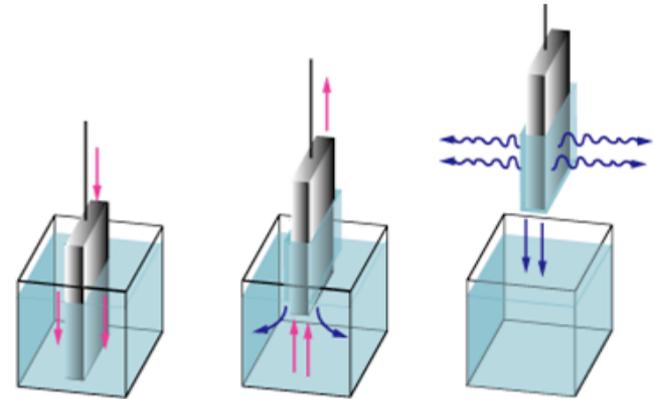
Vantaggi: veloce, semplice, permette di fabbricare films molto sottili (fino a 10-20 nm) di ottima qualità, con un elevatissimo controllo sullo spessore.

Svantaggi: è una tecnica batch, quindi di difficile applicazione pratica (eccetto nell'industria dei semiconduttori). Efficace solo per aree limitate, non permette patterning, solo films omogenei.

Plastiche conduttive (XIII)

Metodi di deposizione: Dip Coating

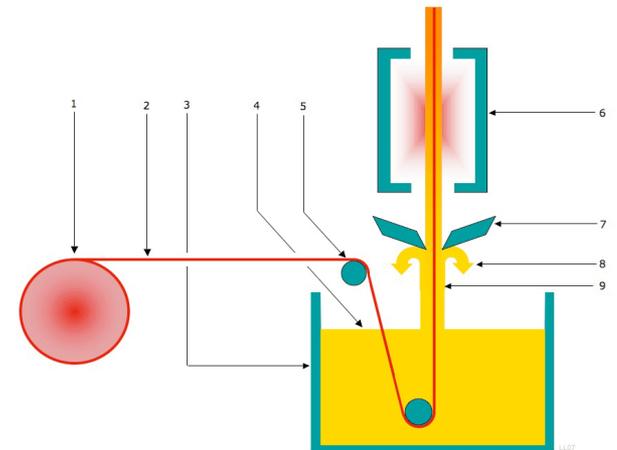
Il **Dip Coating** consiste nell'immergere il substrato da ricoprire in una soluzione del polimero conduttore, e nella successiva estrazione del substrato a velocità controllata. Lo spessore del film così ottenuto è funzione di viscosità della soluzione, velocità di estrazione, punto di ebollizione del solvente.



Il Dip Coating è principalmente usato nei laboratori, ma è utilizzabile anche in ambito industriale.

Vantaggi: veloce, semplice, permette di ottenere films molto omogenei con un ottimo controllo sullo spessore. Permette di arrivare a spessori omogenei di 5-10 nm.

Svantaggi: è una tecnica batch, ma può essere trasformata in tecnica continua indirizzando un substrato flessibile all'interno di una vasca contenente la soluzione del polimero. Applicabile solo a aree limitate, non permette patterning.



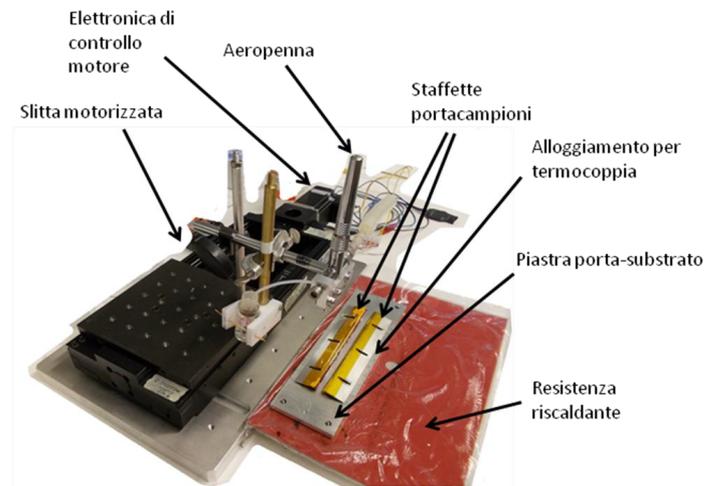
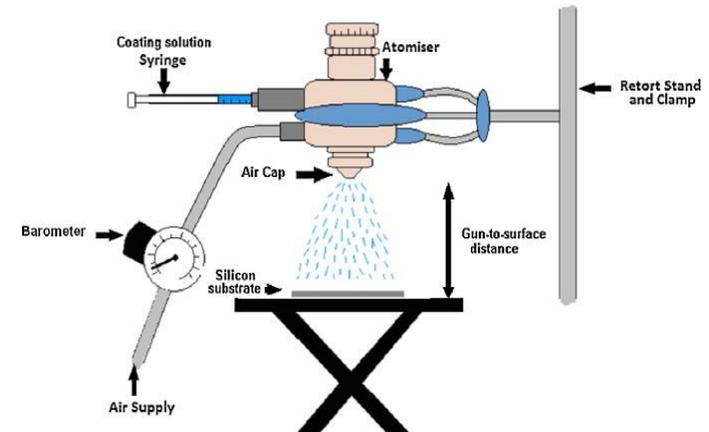
Plastiche conduttive (XIV)

Metodi di deposizione: Spray Coating

Nello **Spray Coating** la soluzione contenente il polimero viene spruzzata su un substrato attraverso uno o più ugelli che la atomizzano a seguito della pressione di un carrier gas. Il substrato o lo spruzzatore possono essere traslabili, in modo da permettere la copertura di larghe aree. Lo Spray Coating è adattabile anche alla tecnologia roll-to-roll. I principali parametri che regolano lo spessore e la qualità del film ottenuto sono quelli di atomizzazione (pressione del carrier gas, diametro e caratteristiche degli ugelli, viscosità della soluzione).

Vantaggi: ottimale per molte applicazioni industriali, potenziale per altissimo throughput. Semplice da implementare. Se il substrato è appropriatamente mascherato, permette patterning..

Svantaggi: non permette un controllo preciso dello spessore, poiché la soluzione è deposta come minuscole gocce che tendono ad asciugare rapidamente una volta raggiunto il substrato, formando così "grumi" di materiale già durante il volo dall'ugello al substrato. A seguito di queste dinamiche, gli ugelli tendono ad otturarsi nel tempo, richiedendo manutenzioni corpose.



Plastiche conduttive (XV)

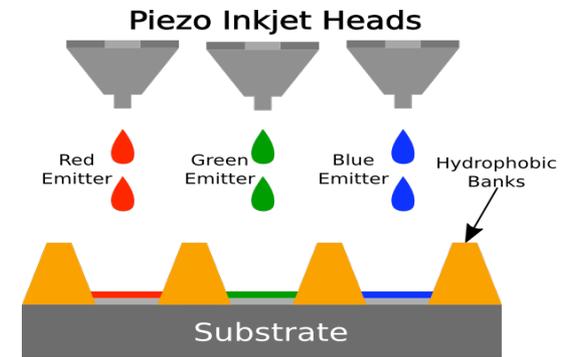
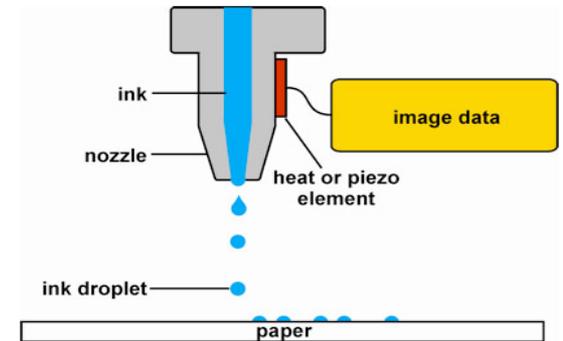
Metodi di deposizione: Inkjet Printing

La stampa **Inkjet** permette la deposizione controllata di soluzioni a bassa-moderata viscosità, mediante uno o più ugelli connessi ad una riserva di inchiostro (soluzione del polimero da depositare). L'ugello può essere singolo, o molteplice ed integrato con una testina di stampa. In genere il funzionamento è di tipo piezoelettrico o termico.

Nel piezoelettrico un sistema elettronico genera un'onda di pressione nell'ugello mediante un microattuatore piezoelettrico, mentre nell'inkjet termico l'onda di pressione è creata da un microriscaldatore, sempre posto nell'ugello.

Vantaggi: ottimo controllo sul risultato di stampa quando la testina è connessa ad un computer. Permette la realizzazione di patterns complessi, anche su aree molto larghe, con elevato throughput. E' anche possibile stampare contemporaneamente più soluzioni diverse (testina multicolore), e può essere applicata a tecnologia roll-to-roll.

Svantaggi: non permette elevata omogeneità del film su larga area perché la soluzione asciuga man mano che viene deposta. Non permette di depositare soluzioni molto viscosi, a meno di non utilizzare tecnologie di stampa particolari (per esempio testina riscaldata).



Plastiche conduttive (XVI)

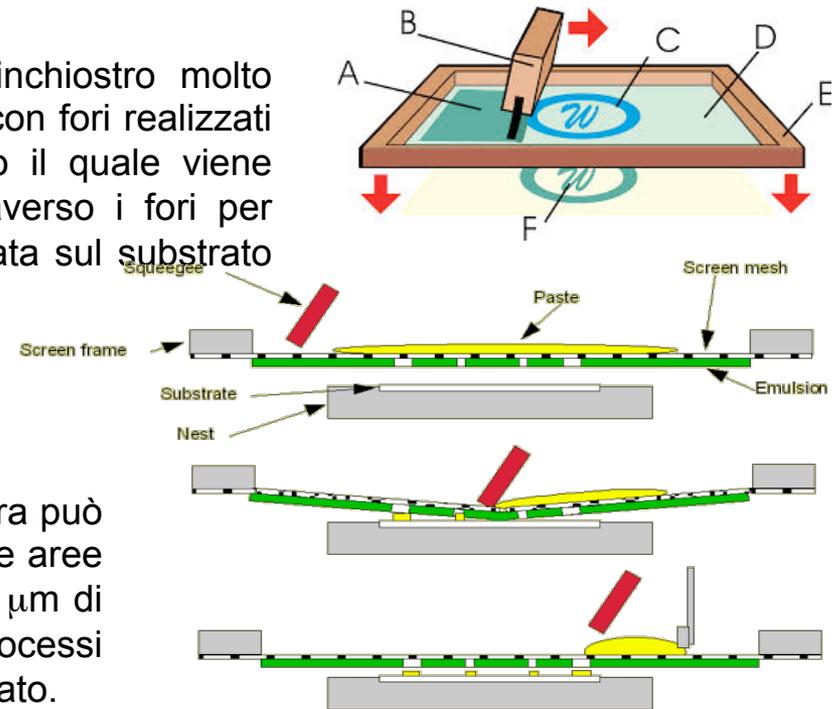
Metodi di deposizione: Screen Printing

Lo **Screen Printing** consiste nel forzare un inchiostro molto denso (di fatto una pasta) attraverso un reticolo con fori realizzati in genere secondo un patterning preciso, sotto il quale viene posto il substrato. La pasta viene forzata attraverso i fori per mezzo di una paletta gommata, e viene depositata sul substrato solo in corrispondenza dei fori.

I principali parametri che influenzano il risultato dello Screen Printing sono la viscosità della pasta e la dimensione dei fori.

Vantaggi: molto semplice, anche se la sua taratura può essere molto complessa. Molto efficace per larghe aree di patterns relativamente ben risolti (fino a 30-50 μm di risoluzione laterale). Può essere incorporato in processi industriali automatizzando il movimento del substrato.

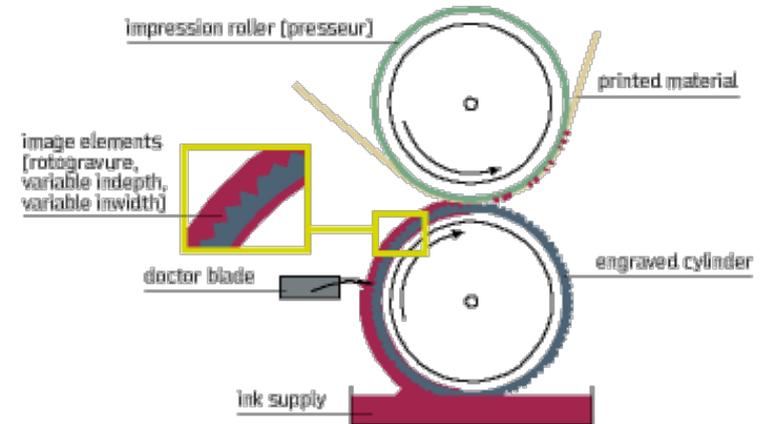
Svantaggi: richiede paste ad alta viscosità di formulazione dedicata, non applicabile a qualsiasi materiale. Inoltre la maschera viene a contatto con il substrato, che non deve essere fragile e/o soggetto a danneggiamenti per contatto. L'alta viscosità della pasta porta spesso ad otturazione dei fori della maschera, con scarsa definizione dei patterns e necessità di frequenti fermate per manutenzione. La pressione della paletta può distorcere i patterns.



Plastiche conduttive (XVII)

Metodi di deposizione: Gravure printing

Nel **Gravure Printing** un rullo patternato (gravure roll) viene parzialmente immerso in una soluzione polimerica formulata appropriatamente (inchiostro). Il gravure roll si impregna così di inchiostro nelle zone patternate, mentre l'eccesso viene eliminato da una lama. L'inchiostro rimasto nei patterns viene trasferito sul substrato, che viene premuto contro il gravure roll da un rullo di impressione (impression roll).



I principali parametri che influenzano il Gravure Printing sono le proprietà viscosive dell'inchiostro (incluse quelle dinamiche), le velocità dei rulli e le interazioni inchiostro/substrato.

Vantaggi: throughputs estremamente alti (fino a molti metri quadri di substrato al minuto), con risoluzioni laterali che possono arrivare fino a pochi microns. E' possibile definire anche patterns molto complessi, ed è una tecnica facilmente applicabile all'industria.

Svantaggi: Il gravure roll è molto costoso, ed i patterns si consumano progressivamente con l'uso. La formulazione dell'inchiostro per riuscire a riempire compiutamente tutte le depressioni dei pattern del gravure roll è lunga e complessa. In generale la regolazione fine di tutto il processo di stampa può essere estremamente lunga e costosa, prima di dare risultati soddisfacenti.



Plastiche conduttive (XVIII)

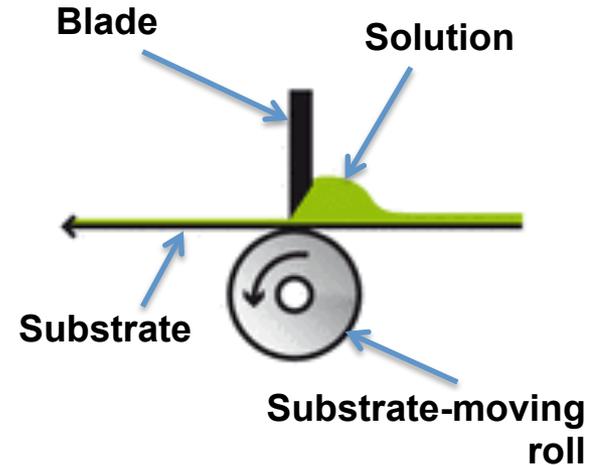
Metodi di deposizione: Doctor Blading

Nel **Doctor Blading** la soluzione polimerica è depositata sul substrato ed una lama parallela a quest'ultimo è usata per livellare la soluzione e formare un film di altezza definita. Sia la lama che il substrato possono essere mossi in modo da ottenere una deposizione uniforme del film.

I parametri che governano la deposizione sono principalmente la viscosità della soluzione, l'altezza della lama sul substrato e la velocità relativa tra lama e substrato.

Vantaggi: facilmente applicabile in processi industriali, alto throughput, adatto a processi roll-to-roll. Con appropriata implementazione permette anche a buon controllo su spessore e omogeneità del film formato.

Svantaggi: non permette il patterning, e non è adatto a soluzioni a bassa viscosità (diluite oppure che sfruttano solventi a bassa temperatura di ebollizione).



Plastiche conduttive (XIX)

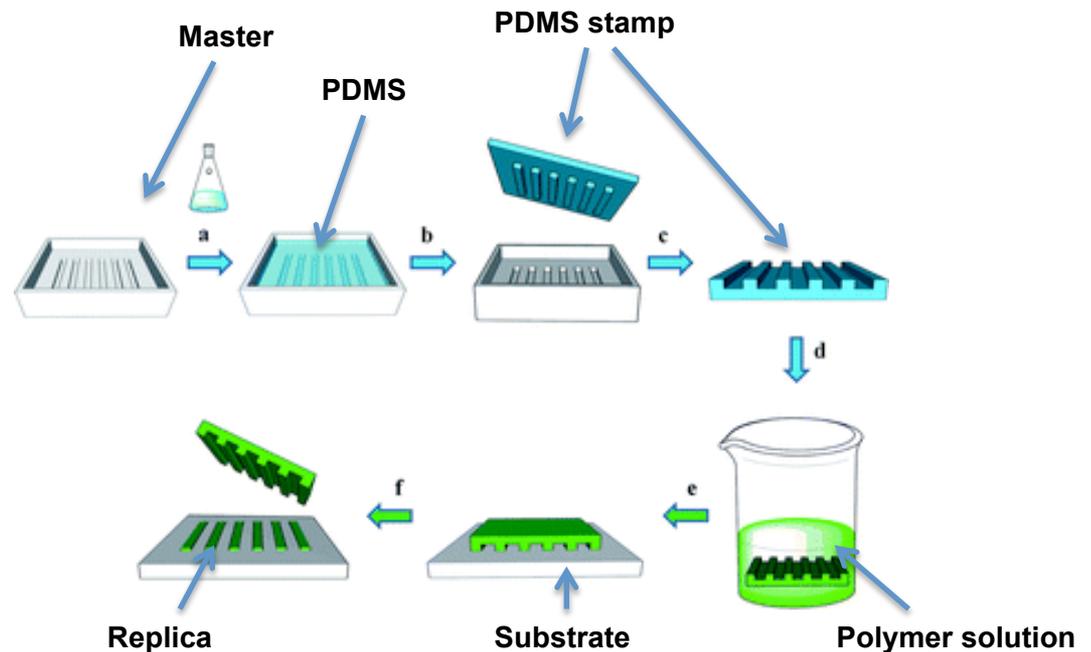
Metodi di deposizione: Contact printing

Nel **Contact Printing** la soluzione viene depositata sul substrato mediante uno “stampino” soffice, tipicamente basato su una gomma siliconica, come il PDMS. A sua volta lo stampino è in genere preparato a partire da processi litografici. Lo stampino viene fatto dapprima bagnare dalla soluzione di polimero conduttore, che viene poi trasferita per impressione al substrato.

I principali parametri che influenzano il Contact Printing sono la viscosità della soluzione, le proprietà della superficie e l'uniformità della pressione applicata sullo stampino.

Vantaggi: risoluzione laterale raggiungibile estremamente bassa (fino a 10 nm), facile e poco costoso, molto rapido.

Svantaggi: non è conveniente per fabbricazione di films omogenei, e funziona solo per piccole aree (a seconda della planarità del substrato e dello stampino può raggiungere al massimo qualche cm² di patterning uniforme).

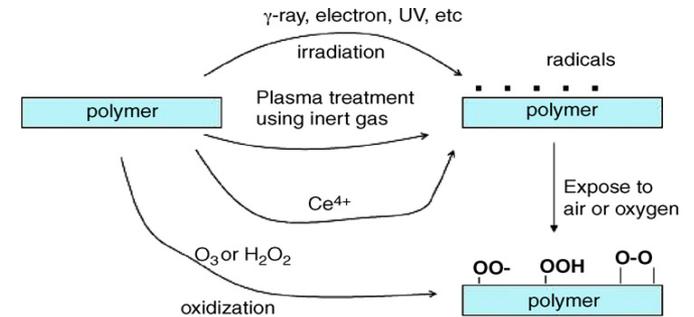


Plastiche conduttive (XX)

Trattamenti del substrato pre-deposizione

Per ottenere un buon film o un pattern ben definito su un substrato è fondamentale che questo sia ben bagnabile (ovvero che interagisca in modo positivo con la soluzione), in modo da evitare disomogeneità e/o deformazioni. D'altra parte, spesso il substrato non è chimicamente affine alla soluzione usata.

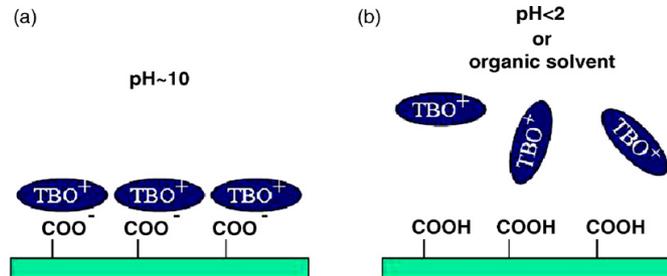
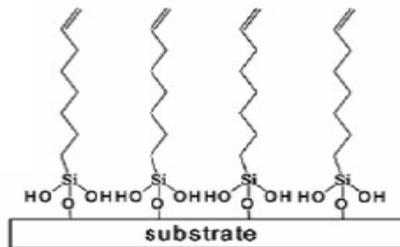
In questi casi è possibile effettuare trattamenti per "attivare" la bagnabilità della superficie. In particolare si possono creare siti attivi capaci di stabilire legami chimici (covalenti) o fisici (interazioni elettrostatiche) con le speci presenti in soluzione.



Questi trattamenti possono essere effettuati mediante mezzi fisici o chimici.

Mezzi fisici: trattamenti al plasma, differenti tipi di fasci di fotoni e/o particelle (laser, EBL, FIB, etc).

Mezzi chimici: etching (corrosione mediante acidi e/o basi), applicazione di Self-Assembled Monolayers (SAMs).

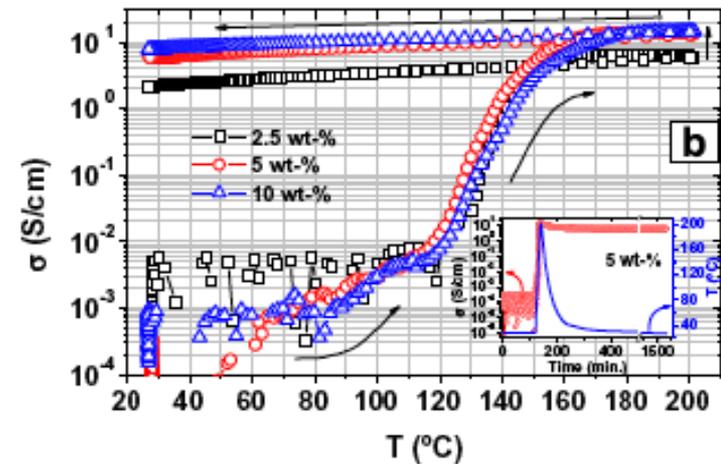
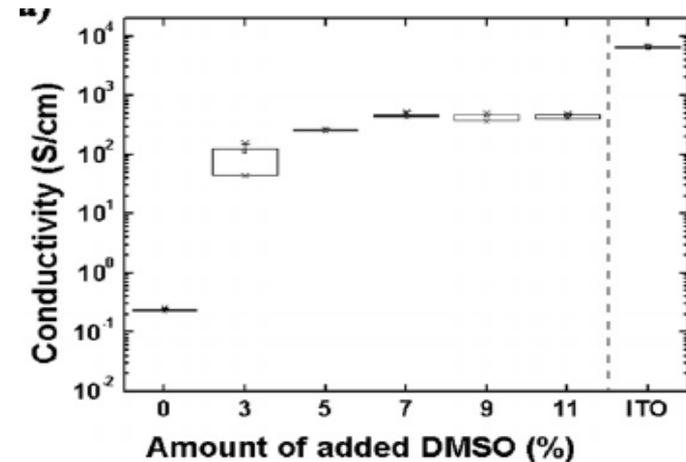


Plastiche conduttive (XXI)

Trattamenti per incrementare la conduttività

Per aumentare la conduttività di un polimero conduttore si possono seguire diverse strategie:

- **aggiunta di composti appropriati** (additivi) che promuovono un migliore impaccamento delle catene, che a sua volta prouove un miglior trasporto di carica e quindi maggiore conduttività. Un tipico esempio di questo approccio è l'aggiunta di dimetilsolfossido (DMSO) al PEDOT:PSS, che permette l'incremento della conduttività del 60-80% rispetto al valore di base;
- **annealing** del polimero depositato: l'effetto di questo trattamento è lo stesso di quello precedente, ovvero un miglior impaccamento delle catene, che porta ad una migliore conduttività. Rispetto al trattamento con composti chimici, tuttavia, il trattamento termico può presentare problemi dovuti alla sensibilità termica sia dei polimeri utilizzati che del substrato.

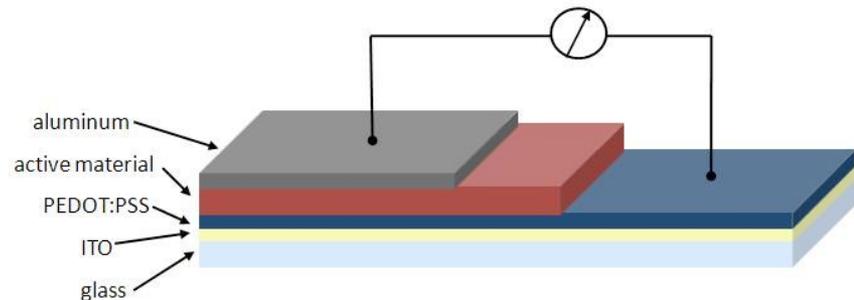
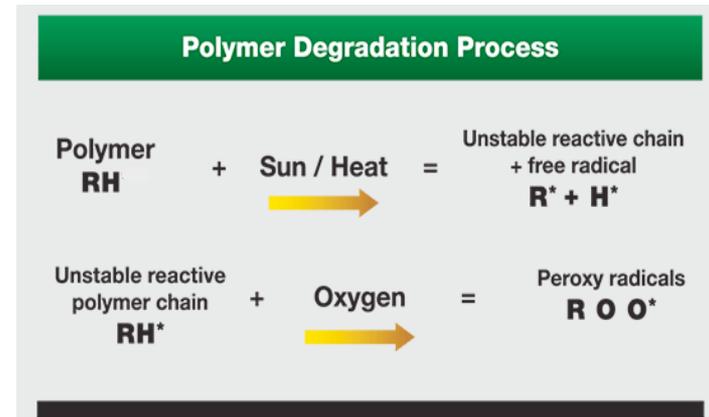


Plastiche conduttive (XXII)

Limitazioni pratiche

Come tutti i polimeri, le miscele polimeriche conduttive sono **sensibili alla foto-ossidazione** per opera di fotoni ad alta energia (UV, gamma, X-rays, etc) -> è ancora difficile usarle in contesti con esposizione solare intensa e diretta, sebbene sia possibile ridurre la foto-ossidazione con un incapsulamento adeguato, che prevenga il contatto con l'ossigeno.

I materiali polimerici sono anche scarsamente resistenti all'abrasione -> sono spesso usati come strati sottili racchiusi tra altri strati in strutture complesse, in modo da essere protetti.

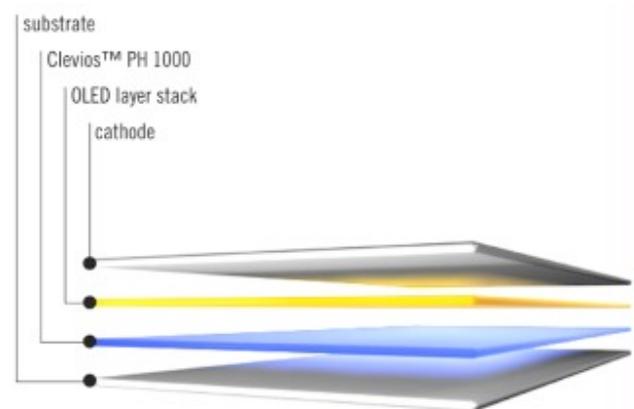


Plastiche conduttive (XXIII)

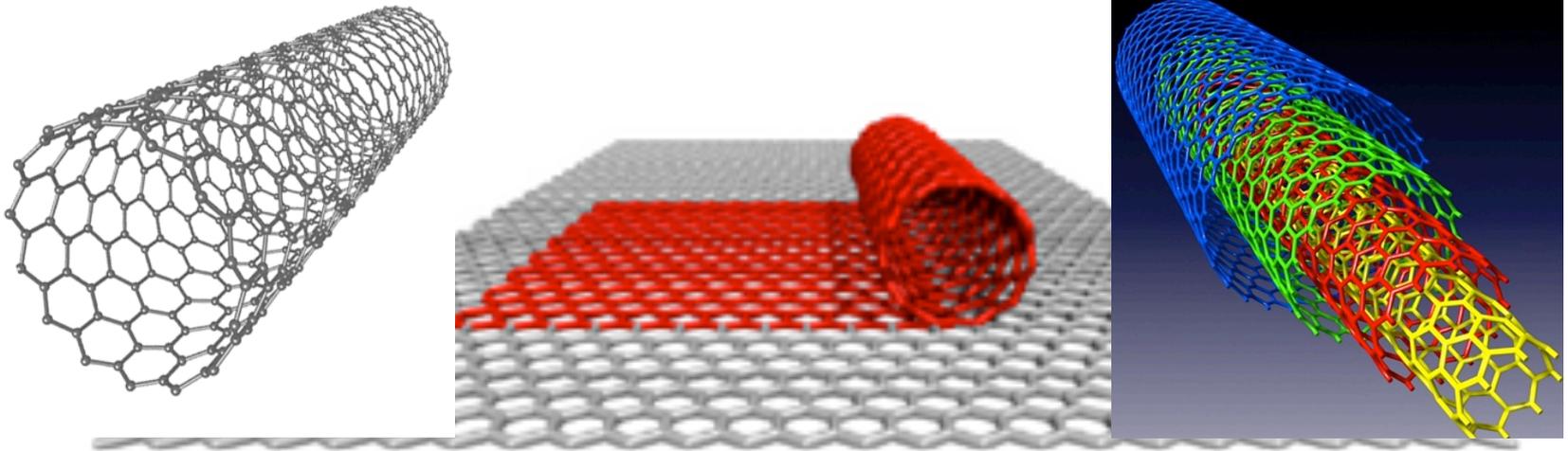
Applicazioni – Sul mercato attualmente

Le reali applicazioni di miscele polimeriche conduttive al momento sono limitate a:

- **films antistatici per packaging di composti elettronici**
- **electroliti solidi sottili per capacitori**



Nanotubi di Carbonio (I)

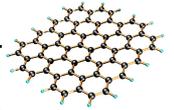
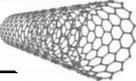
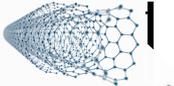
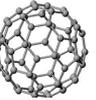


- Simili alla grafite ma arrotolati
- Diametro di ca 10 Angstroms (1 nm)
- **Possono essere elettricamente conduttivi o semiconduttivi**
- A singola parete (Single Walled, SWNT) o a parete multipla (Multi Walled, MWNT)

Nanotubi di Carbonio (II)

Breve storia delle nanostrutture di carbonio

When	Who	Events
1970s	Harry Kroto & Dave Walton	Tentativi di sintetizzare catene di carbonio lunghe
Late 1980s	Scientists around the world	Sintesi e conferma della struttura del buckminsterfullerene C ₆₀
1991	Japanese Scientist, Sumio Iijima	Scoperta dei Nanotubi di Carbonio multiparete
1993	S, Iijima and T, Ichihashi	Sintesi di Nanotubi di Carbonio a singola parete
1996	Robert F. Curl, Harry Kroto, Richard E. Smalley	Premio Nobel per la Chimica per la scoperta del Fullerene
1999	Samsung	Prototype di flat panel display che usa CNTs
2001	IBM	Primo circuito che usa un singolo CNT
2004	Andre Geim, Kostya Novoselov	Scoperta del grafene
ca. 2005	all over the world	Inizio della produzione di massa dei CNTs (CVD, HiPco, laser ablation)
2010	Andre Geim, Kostya Novoselov	Premio Nobel per la scoperta del grafene



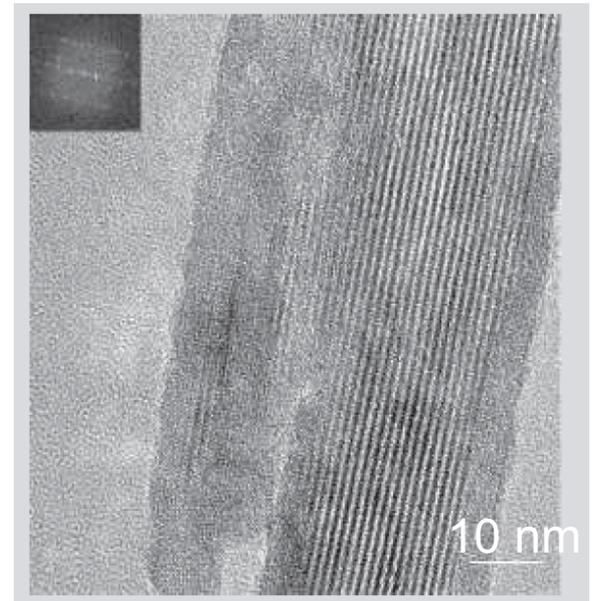
Nanotubi di Carbonio (III)

Storia antica delle nanostrutture di carbonio

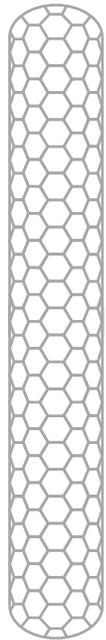
Le nanostrutture di carbonio sono naturalmente presenti nei residui solidi di combustione di legna (fuliggine).

Nanotubi di Carbonio multiparete sono presenti nelle spade di Damasco del 17° secolo (e probabilmente anche nell'Alabarda di Trieste).

Questi nanotubi si formano durante il processo di tempra e sono molto probabilmente l'ingrediente chiave per le proprietà meccaniche fenomenali di queste lame.



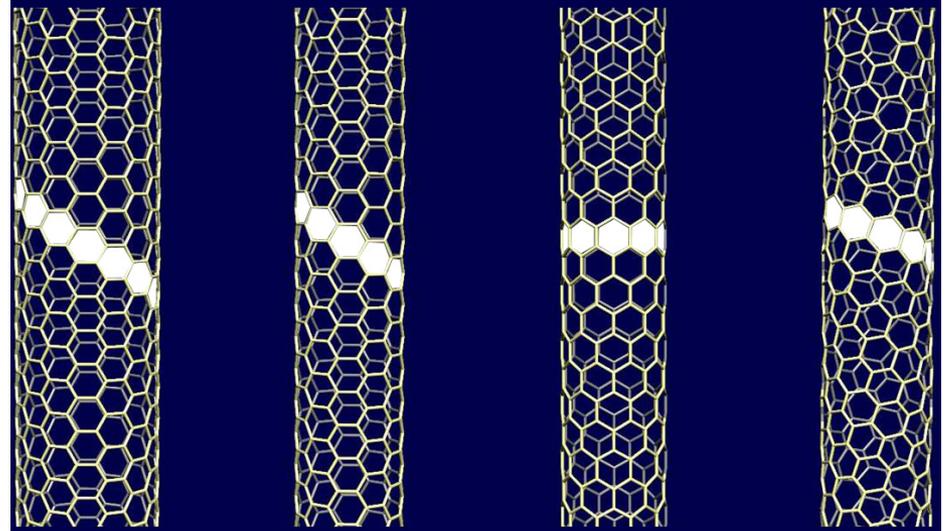
Nanotubi di Carbonio (IV)



Lunghezza:
 $\mu\text{m} - \text{cm}$



Diametro:
1 - 2 nm

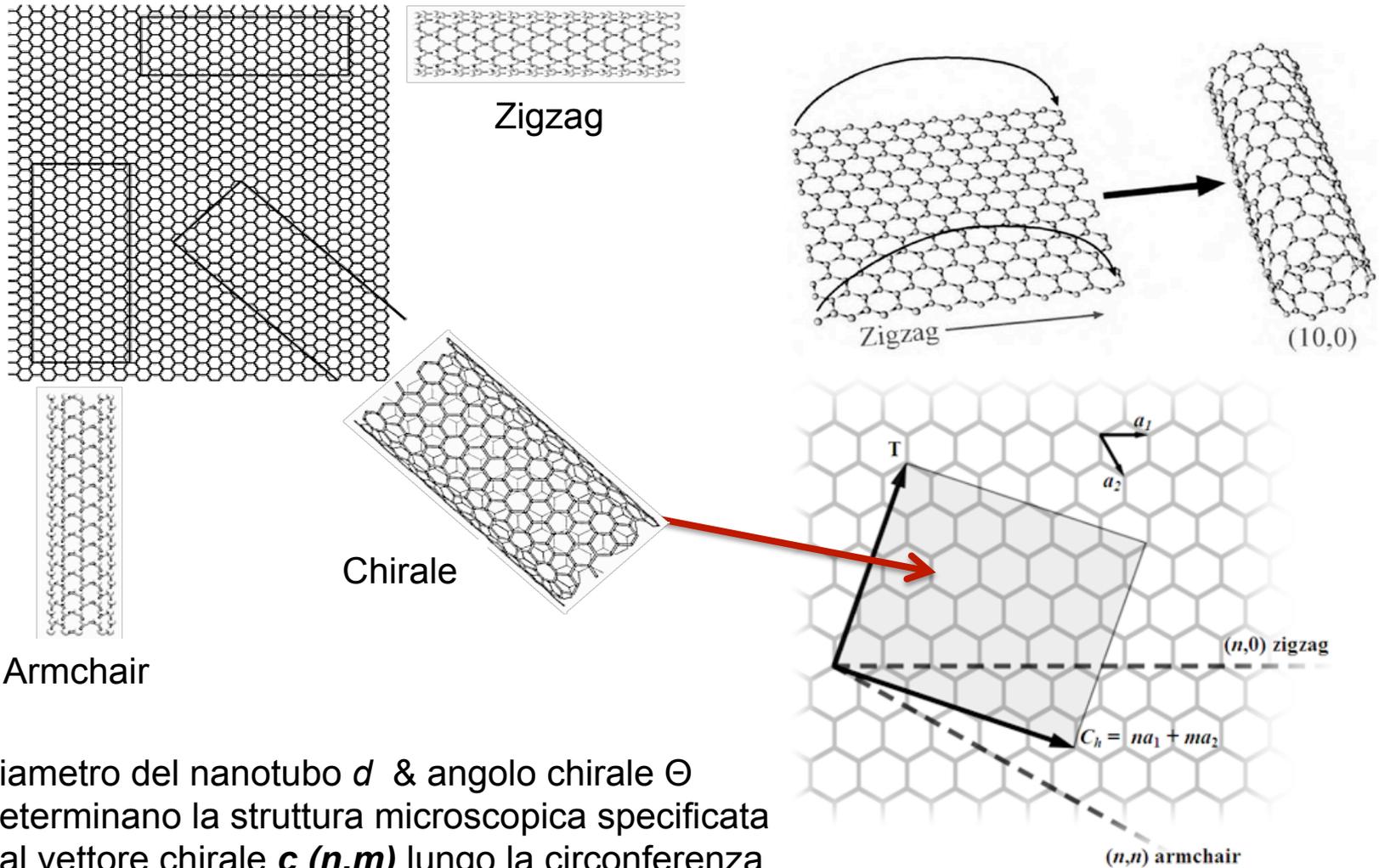


**I CNTs sono solidi quasi
mono-dimensionali**

**Differenti configurazioni geometriche
-> differenti proprietà elettroniche**

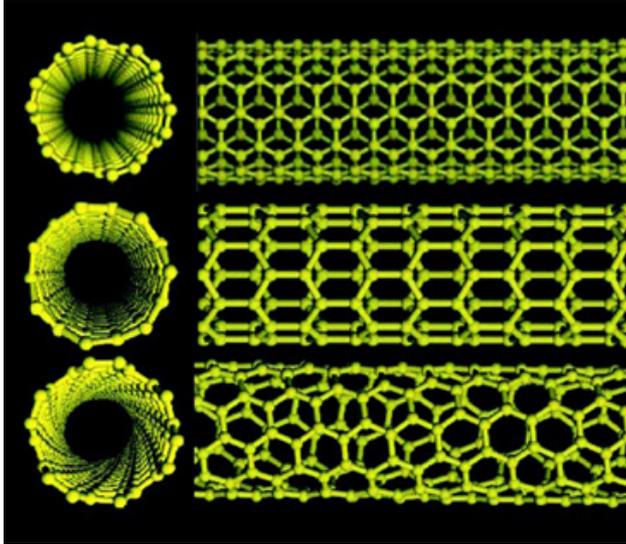
Nanotubi di Carbonio (V)

Chiralità



diametro del nanotubo d & angolo chirale Θ
determinano la struttura microscopica specificata
dal vettore chirale c (n,m) lungo la circonferenza

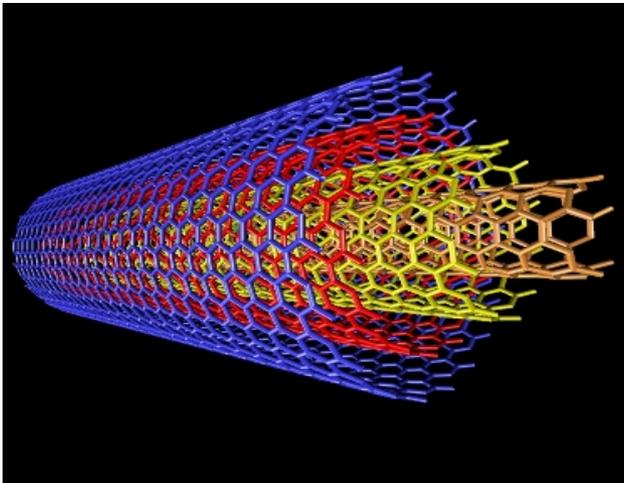
Nanotubi di Carbonio (VI)



Armchair -> comportamento metallico

Zigzag -> 1 tubo su 3 ha un bandgap molto piccolo (comportamento quasi metallico) dovuto alla curvatura del foglio di grafene, mentre i restanti 2/3 sono semiconduttori, con un bandgap approssimativamente proporzionale all'inverso del raggio.

Chirale -> Come per lo Zigzag



CNTs multiparete in genere hanno differenti chiralità, e sono quindi sempre metallici.

Nanotubi di Carbonio (VII)

Proprietà elettriche e termiche

- Capacità di trasporto corrente

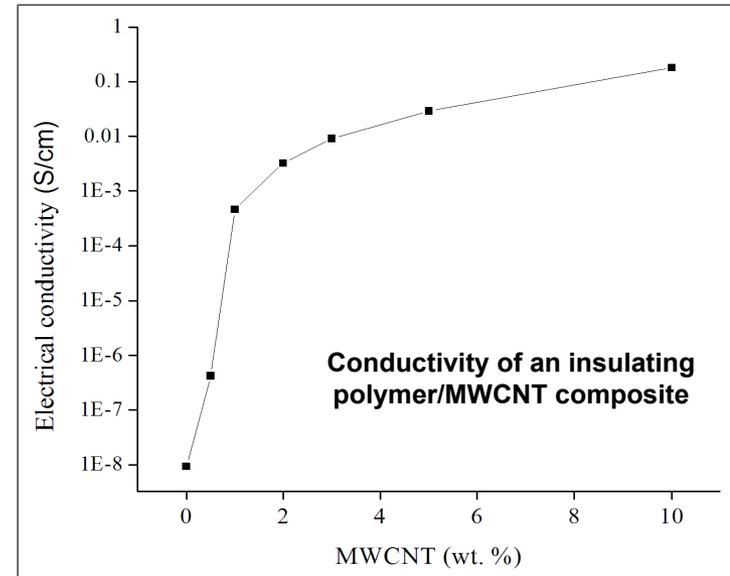
CNT 1 GA / cm²
Cavo di rame 1 MA / cm²

- Conduttività termica

Comparabile al diamante (3320 W / m·K)

- Stabilità alla temperatura

CNT 750 °C (in air)
Cavi metallici in microchips 600 – 1000 °C



- Il trasporto elettronico nel singolo nanotubo è monodimensionale lungo il tubo ⇒ assenza di charge scattering.
- Anche piccolissime quantità di MWCNTs in un composito sono sufficienti a conferire conducibilità elettrica importante
- Alta stabilità meccanica e termica e resistenza all'elettromigrazione ⇒ i CNTs sostengono densità di corrente fino a 10⁹ A/cm².
- Poiché si possono avere CNTs sia semiconduttori che conduttori, è possibile in teoria ottenere dispositivi elettronici completi basati sui soli CNTs (tracce conduttive e ponti verticali per il trasporto corrente, strati semiconduttori per transistors, diodi, ecc).

Nanotubi di Carbonio (VIII)

Proprietà meccaniche

- **Modulo di Young (durezza):**

Nanotubi di Carbonio	1250 GPa
Fibre di Carbonio	425 GPa (max.)
Acciaio ad alta resistenza	200 GPa

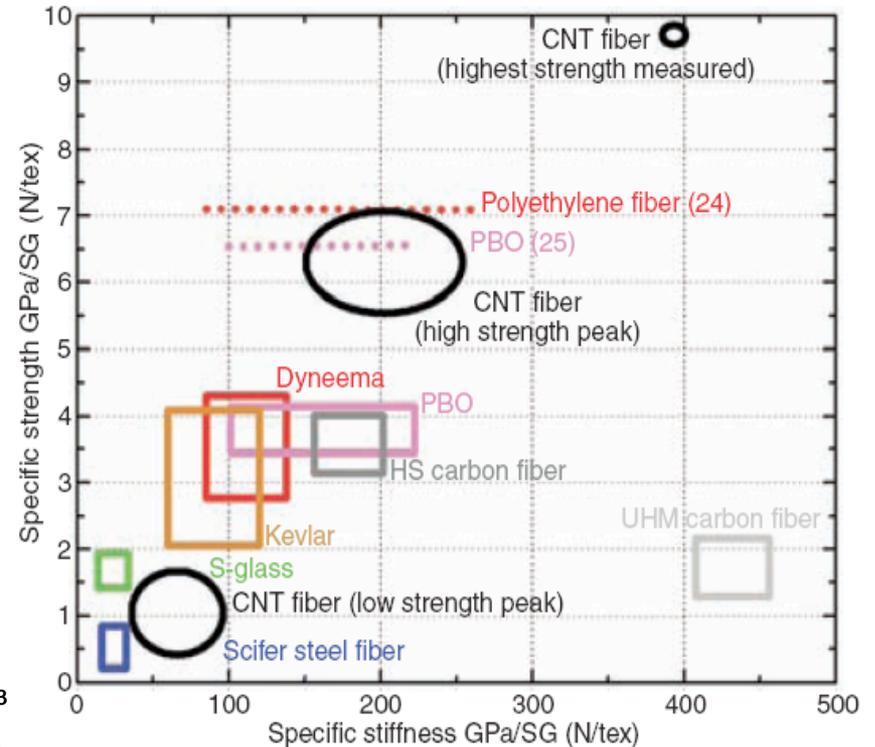
- **Forza tensile (resistenza a rottura)**

Nanotubi di Carbonio	11- 63 GPa
Fibre di Carbonio	3.5 - 6 GPa
Acciaio ad alta resistenza	~ 2 GPa

- **Allungamento a rottura: ~ 20-30 %**

- **Densità:**

Nanotubi di Carbonio (SW)	1.33 – 1.40 gram / cm³
Alluminio	2.7 gram / cm³



Nel 2000 un MWCNT è stato misurato avere una resistenza a rottura di 63 gigapascals (ovvero la capacità di resistere alla trazione di 6300 kg in un cavo di sezione 1 mm².)

I CNTs sono il materiale meccanicamente più resistente conosciuto all'uomo.

Nanotubi di Carbonio (IX)

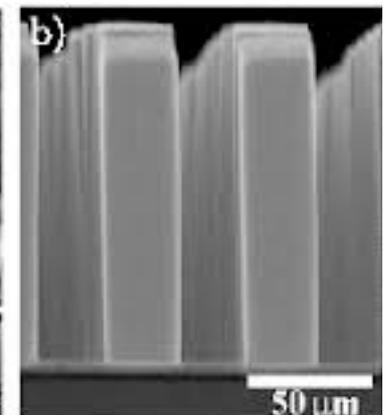
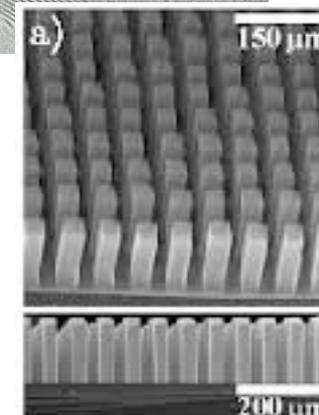
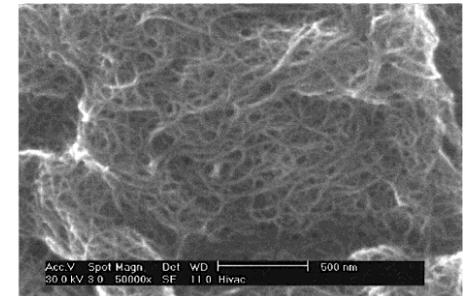
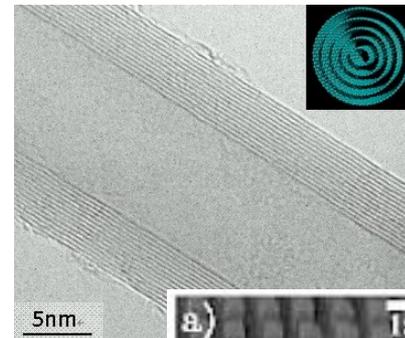
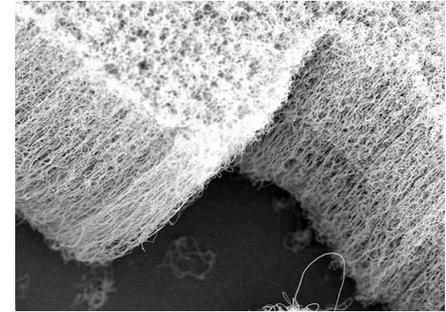
Tecniche di fabbricazione

Quattro metodi principali:

- Laser Ablation (Pulsed Laser Vaporization)
- Arc Discharge (Carbon Arc)
- Chemical Vapor Deposition (CVD)
- High pressure (HiPCO)

Esistono anche altri metodi (flame pyrolysis, ball milling, etc), ma sono molto meno usati. In ogni caso i metodi per la crescita di CNTs si basano sull'utilizzo di quantità elevate di energia ad un sistema che include un substrato ed una fonte di carbonio e che sviluppa in genere consistenti quantità di calore (molte centinaia di °C), non compatibile con substrati flessibili ne' con molti substrati rigidi.

La crescita diretta di CNTs per realizzare films conduttivi e trasparenti non è ancora stata riportata. Films conduttivi di CNTs sono attualmente realizzati a partire da CNTs cresciuti separatamente (pratica industriale ormai consolidata) e quindi disposti a formare films.



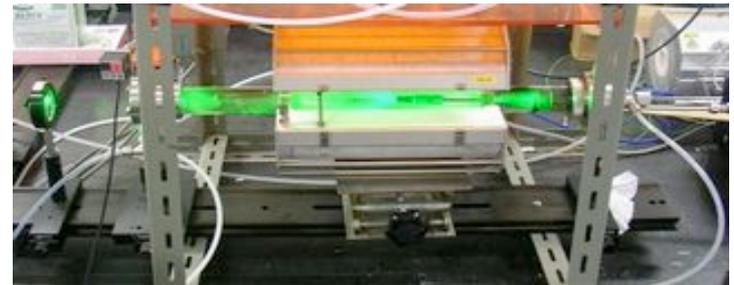
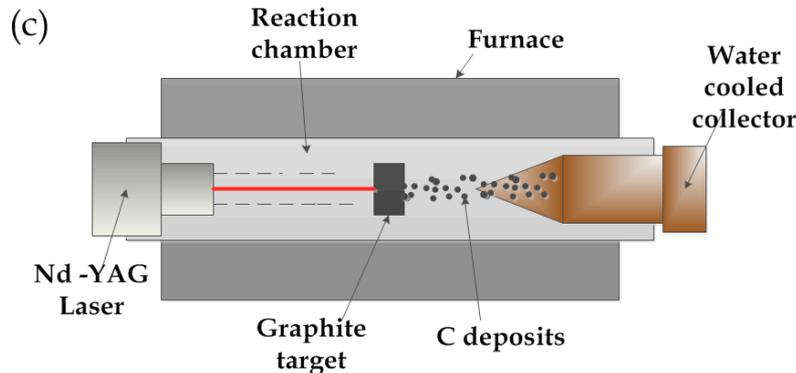
Nanotubi di Carbonio (X)

Tecniche di Fabbricazione: Laser Ablation (Pulsed-Laser Deposition)

Il processo di Laser Ablation genera principalmente SWCNTs, anche se può generare in condizioni appropriate anche MWCNTs.

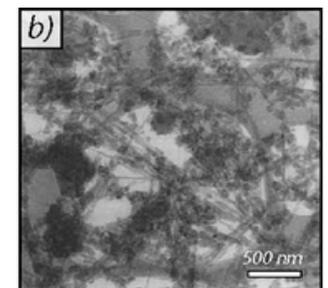
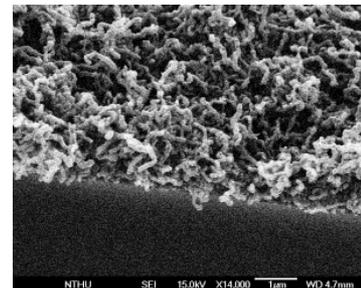
Processo:

- un pellet di grafite contenente un catalizzatore (Ni, Co, etc) viene inserito in un tubo di quarzo, in atmosfera inerte, e mantenuto ad una temperatura di ca. 1200 °C;
- un fascio laser viene focalizzato sul pellet (target);
- il target viene vaporizzato e la grafite sublima per ricondensarsi sulle pareti (raffreddate) del collettore (tipicamente rame), ed in parte su quelle del tubo in quarzo.



Vantaggi: rese accettabili (fino al 70%), prodotti puri, buon controllo sul diametro, pochi difetti nei CNTs prodotti.

Svantaggi: costoso (sono richiesti laser ad alta potenza), lento (0.5 g/ora).



Nanotubi di Carbonio (XI)

Tecniche di Fabbricazione: Scarica ad Arco (Arc Discharge)

L'Arc discharge può generare sia SW che MW CNTs.

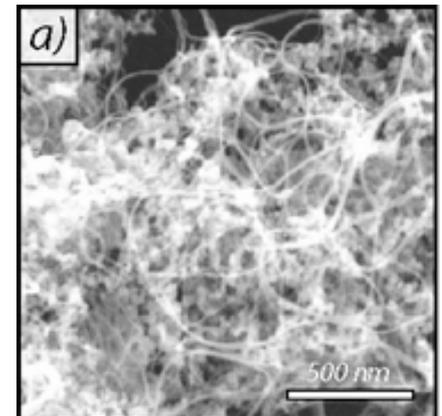
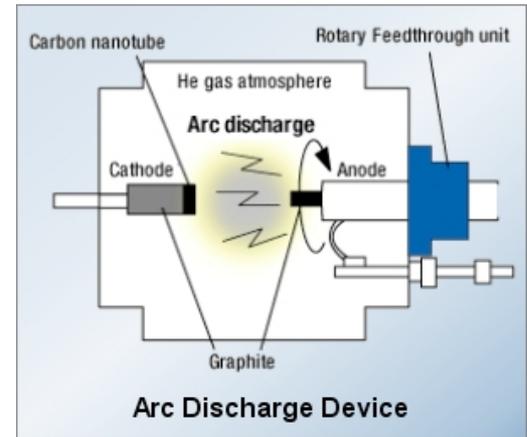
Processo:

- formazione di un arco voltaico tra due elettrodi, realizzando un plasma che consiste in una miscela di vapori di carbonio, gas inerte (elio o argon), e catalizzatore;
- i CNTs si formano sul catodo.

Il processo può essere portato avanti con o senza il catalizzatore.

Vantaggi: il processo non è molto costoso, ha una resa buona, (fino al 90%) e produce SWCNTs con pochi difetti.

Svantaggi: i CNTs prodotti tendono ad essere corti e con molta sporcizia, per cui richiedono una laboriosa purificazione.



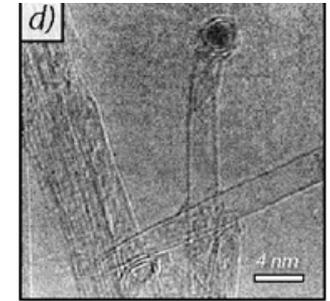
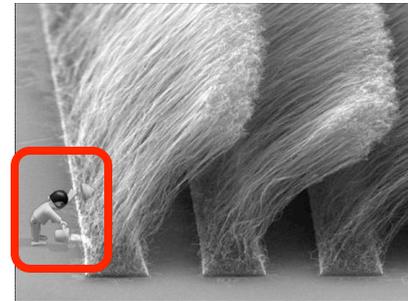
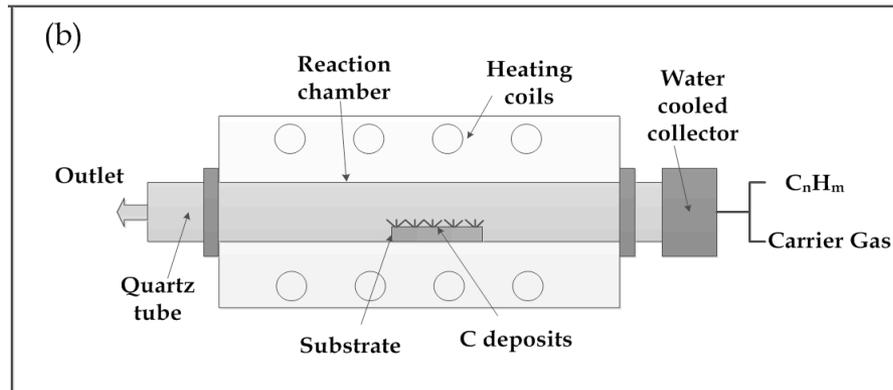
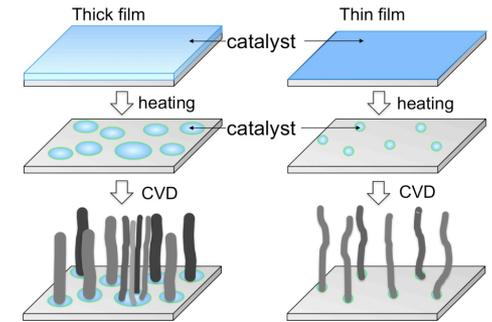
Nanotubi di Carbonio (XII)

Tecniche di Fabbricazione: Chemical Vapor Deposition

La Chemical Vapor Deposition per i CNTs è particolarmente adatta all'applicazione industriale.

Processo:

- deposizione di un catalizzatore su un substrato adatto;
- il substrato con il catalizzatore è posto in un forno (T media di ca. 700-800°C) in cui è iniettato un gas ricco di carbonio (tipicamente metano o acetilene)
- i CNTs crescono sul substrato in presenza del catalizzatore



Vantaggi: è possibile patternare il substrato con il catalizzatore, ottenendo i CNTs dove si vuole; il diametro (specialmente per i SW) è controllabile attraverso i parametri di processo (T, pressione e tipo di gas, tipo e caratteristiche del catalizzatore).

Svantaggi: i CNTs così sintetizzati sono molto sporchi di catalizzatore (richiedono purificazione laboriosa), è difficile ottenere SWCNTs. Crescono CNTs verticali (non direttamente utili per films conduttivi).

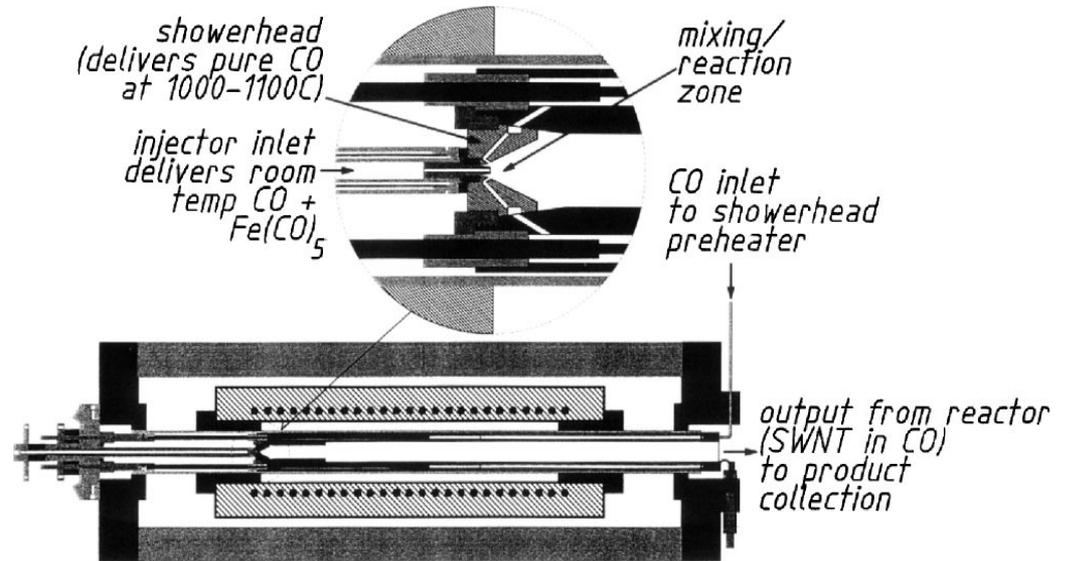
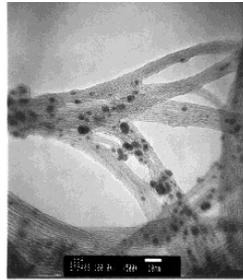
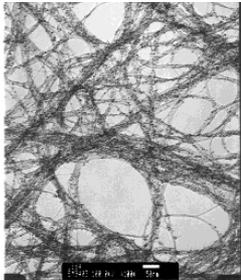
Nanotubi di Carbonio (XIII)

Tecniche di Fabbricazione: High Pressure Carbon Oxide (HiPco)

HiPco è usato principalmente per i SWCNTs.

Processo:

- iniezione simultanea di CO (gas) a temperatura ambiente, ferrocene (gas), CO molto calda (ca 1100°C) nel reattore sotto alta pressione (ca. 10 atm);
- la miscela si muove lungo il reattore tubolare ed i CNTs si formano lungo il percorso;
- all'uscita dal reattore si recuperano i CNTs (quasi solo SW).



Vantaggi: alta produttività (potenzialmente fino a 1 Kg/giorno per reattore) di SWCNTs, con pochi difetti. Processo facilmente scalabile.

Svantaggi: i SWCNTs risultanti mantengono residui di catalizzatore e necessitano uno step di purificazione.

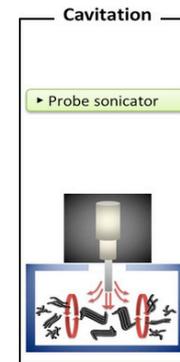
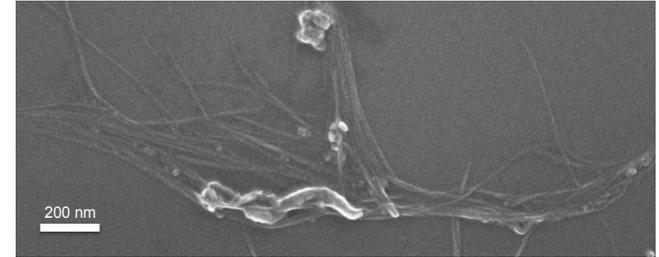
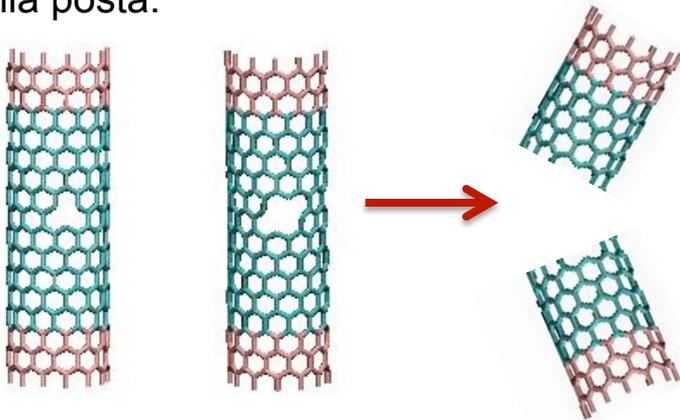
Nanotubi di Carbonio (XIV)

Unbundling/solubilizzazione/dispersione (I)

I CNTs appena sintetizzati sono quasi insolubili in qualsiasi solvente e tendono a formare aggregati molto fitti e non processabili (**bundles**).

Per sbrogliarli è necessaria uno step di ultrasonificazione in fase liquida in presenza di opportuni agenti disperdenti.

Esistono anche altri metodi per ottenere questo risultato, basati sulla forza meccanica (ball milling, rotor grinding, etc) ma in genere causano degradazione delle proprietà dei CNTs (tagli e buchi nelle pareti, accorciamenti dei tubi; a volte questi processi sono effettuati a bella posta).

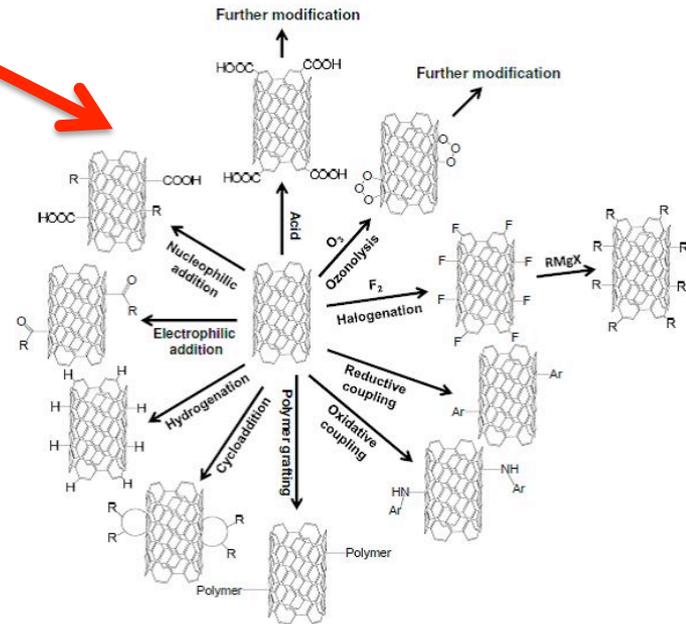
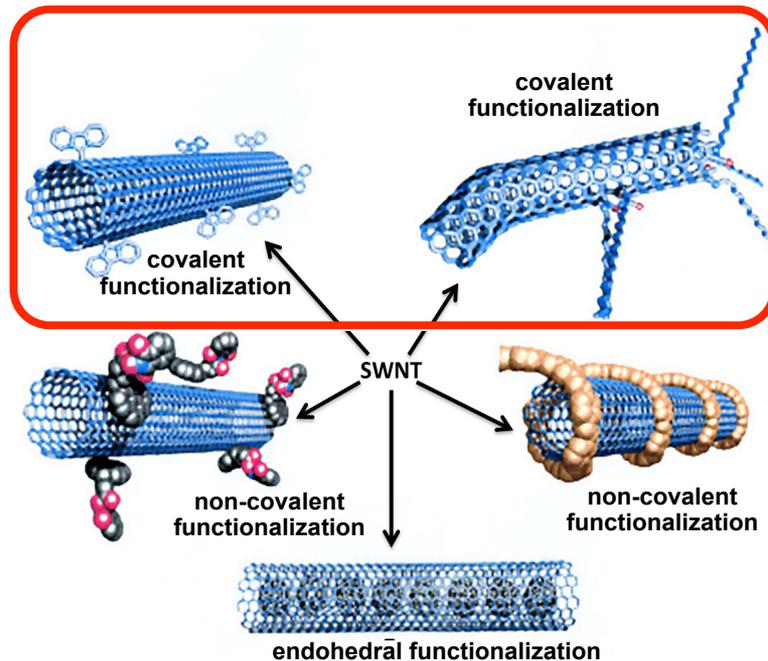


Nanotubi di Carbonio (XV)

Unbundling/solubilizzazione/dispersione (II)

Per migliorare la dispersione è possibile lavorare su diversi aspetti::

- funzionalizzazione chimica (covalente)
- funzionalizzazione fisica (elettrostatica, non-covalente)
- induzione di difetti fisici nelle pareti dei CNTs che possano promuovere solubilità (con metodi chimici o fisici).



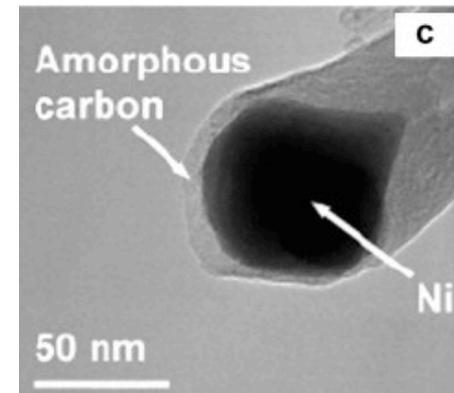
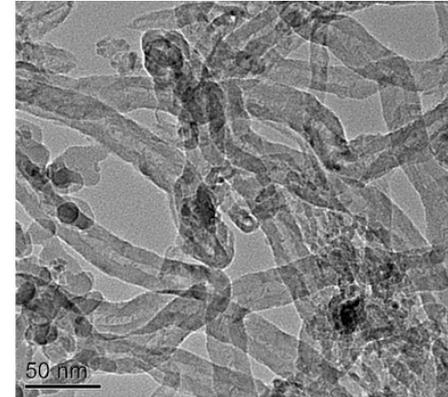
Nanotubi di Carbonio (XVI)

Purificazione (I)

I CNTs appena prodotti contengono residui carboniosi e di catalizzatore, che devono essere eliminati per migliorare le capacità di trasporto elettrico.

Trattamenti chimici

- ossidazione in fase gassosa utilizzando aria, O₂, Cl₂, H₂O, etc: efficace e rapida, rimuove principalmente depositi carboniosi, quindi rende necessario un ulteriore step per eliminare residui metallici;
- ossidazione in fase liquida usando trattamenti acidi e reflusso: efficace e veloce;
- ossidazione elettrochimica, di solito svolta in ambiente acido per sciogliere residui metallici: efficace ma un po' più lenta dei due processi precedenti



Svantaggi: spesso questi metodi creano danni fisici ai CNTs (aperture delle punte e delle pareti, funzionalizzazioni con composti ossigenati non volute, tagli dei nanotubi).

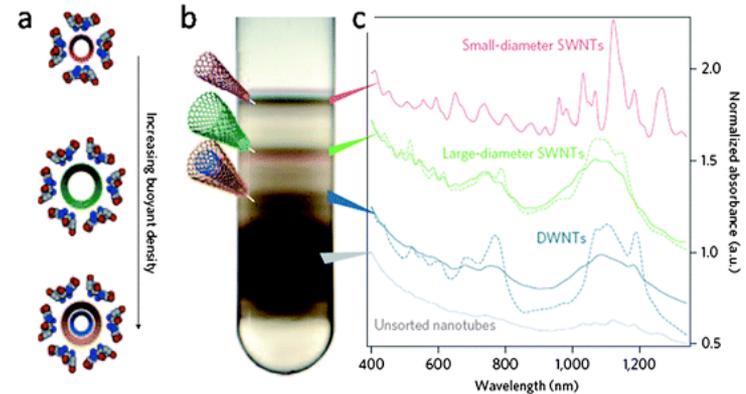
Vantaggi: se correttamente svolte queste procedure portano a CNTs molto puliti, che possono essere usati come base di partenza per processi successivi.

Nanotubi di Carbonio (XVII)

Purificazione (II)

Trattamenti fisici

- sospensione: si utilizzano surfattanti per unbundling e sospensione vera e propria; efficace solo quando le impurità non sono presenti in grande quantità, assistita da sonicazione, veloce, in genere seguita da ulteriori trattamenti.
- filtrazione: CNTs di diverse dimensioni, nanoparticelle di carbonio amorfo e di metallo possono essere filtrate con membrane appropriate. Le filtrazioni vengono effettuate sotto pressione, assistite da sonicazione e surfattanti. Metodo moderatamente efficace (le particelle all'interno dei CNTs non riescono ad essere eliminate) e molto lento.
- centrifugazione: si basa sul fatto che due particelle di masse diverse in un liquido si posizionano in punti diversi di un contenitore tubolare quando sottoposte a gravità. Richiede una preventiva dispersione dei CNTs in un liquido. Può essere usata per separare CNTs semiconduttori dai conduttori. Efficace per rimuovere residui carboniosi ma non per quelli metallici, e molto lenta.
- riscaldamento: alte T (sopra i 1400 °C) in atmosfera inerte o vuoto possono sia evaporare i residui metallici che rigenerare difetti nelle pareti dei CNTs. Questo approccio non è però efficace rispetto ai residui carboniosi, perché tende a grafitizzarli, rendendoli più resistenti verso ulteriori tentativi di eliminazione. Inoltre è molto energy-intensive.
- elettroforesi: campi elettrici possono separare i CNTs da particelle cariche (metalli). È utilizzabile solo per quantità piccole di materiale, che deve essere comunque avere i bandoli sbrogliati prima del trattamento.

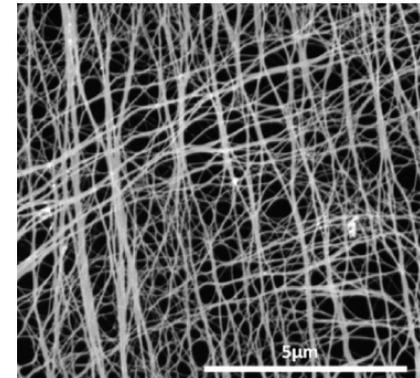
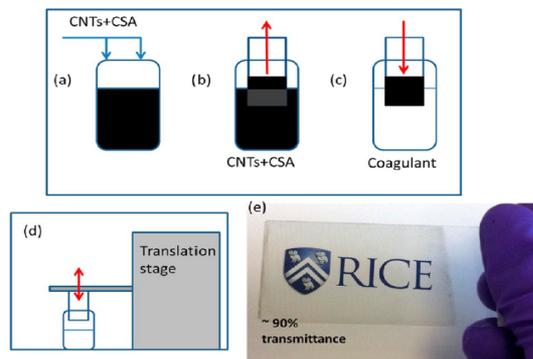


Nanotubi di Carbonio (XVIII)

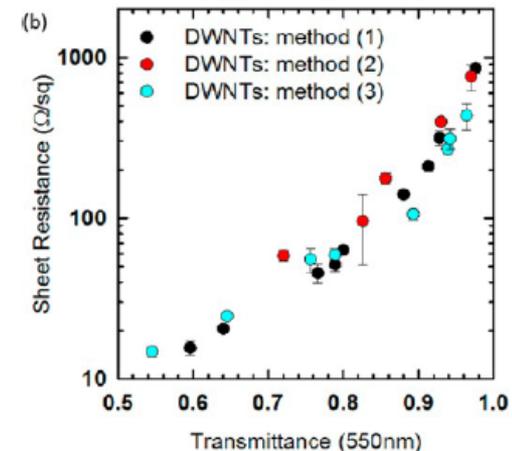
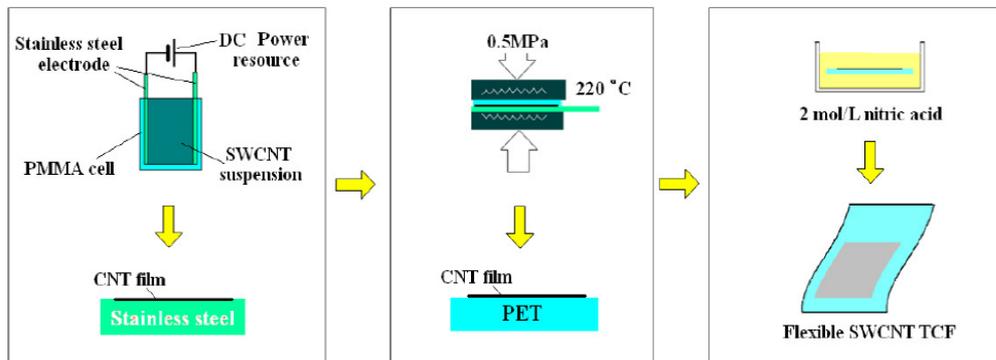
Deposizione di films sottili (I)

Una volta ottenuta una soluzione/dispersione, la fabbricazione di un film trasparente conduttivo si può svolgere con gli stessi metodi utilizzati per le plastiche conduttive:

- spin coating;
- blade coating;
- spray coating;
- inkjet printing;
- dip coating;
- etc.



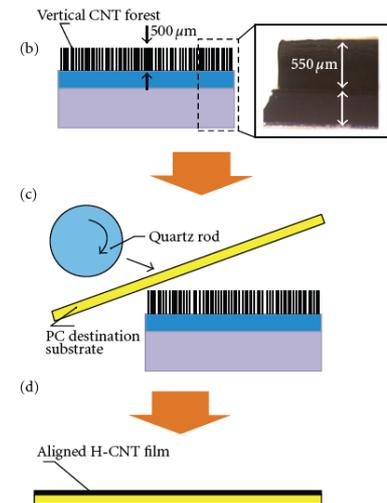
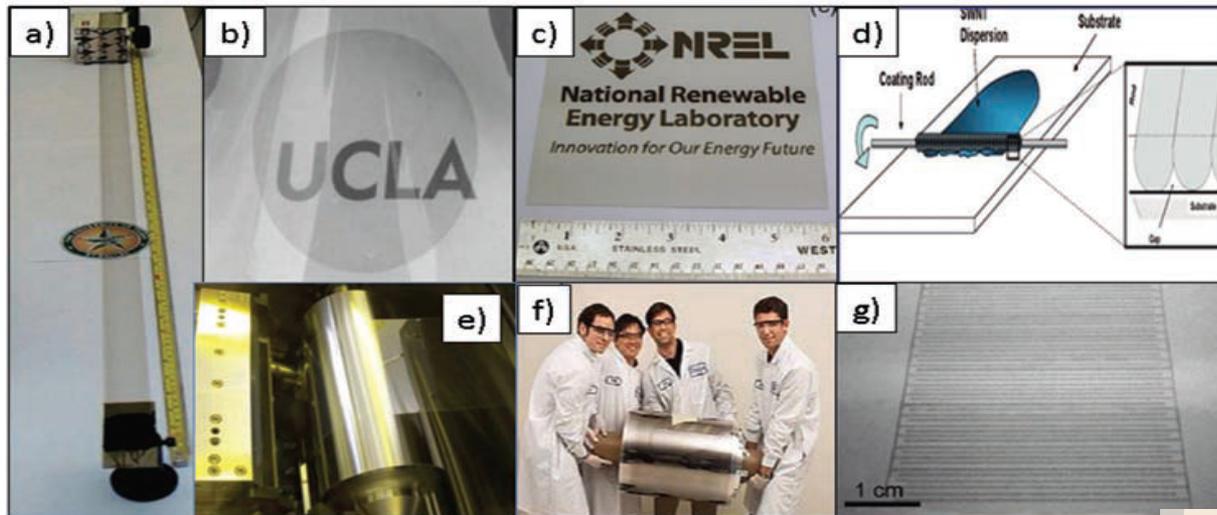
Si possono usare anche altri metodi, per esempio basati sull'elettrochimica.



Nanotubi di Carbonio (XIX)

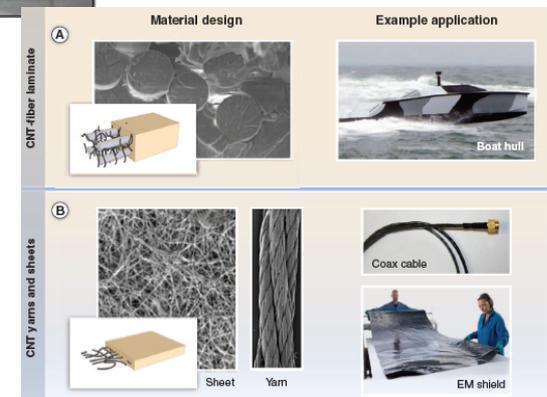
Deposizione di films sottili (II)

Poiché i CNTs sono quasi monodimensionali, possono essere depositi sul substrato con orientazioni preferenziali. Diversi metodi disponibili: elettroforesi, stiramento, allineamento via flusso, sfregamento meccanico, ecc.



Finora films trasparenti e conduttivi a base di CNTs sono stati prodotti in laboratorio e scalati per produzioni industriali, ma per ora non sono arrivati sul mercato. Alcune applicazioni stanno venendo testate sul campo (principalmente applicazioni militari).

<http://www.plasan-na.com/tortech-carbon-nano-tube-technologies/>



Nanotubi di Carbonio (XX)

Non è facile essere una meraviglia scientifica e tecnologica

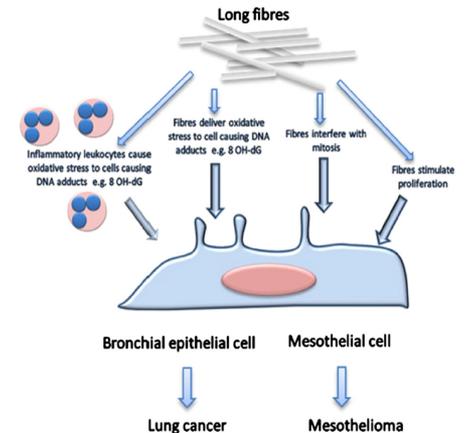
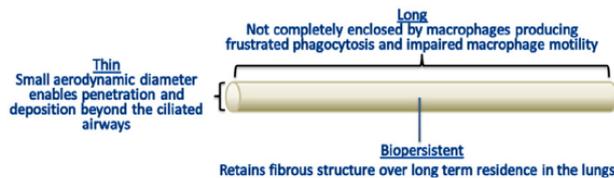
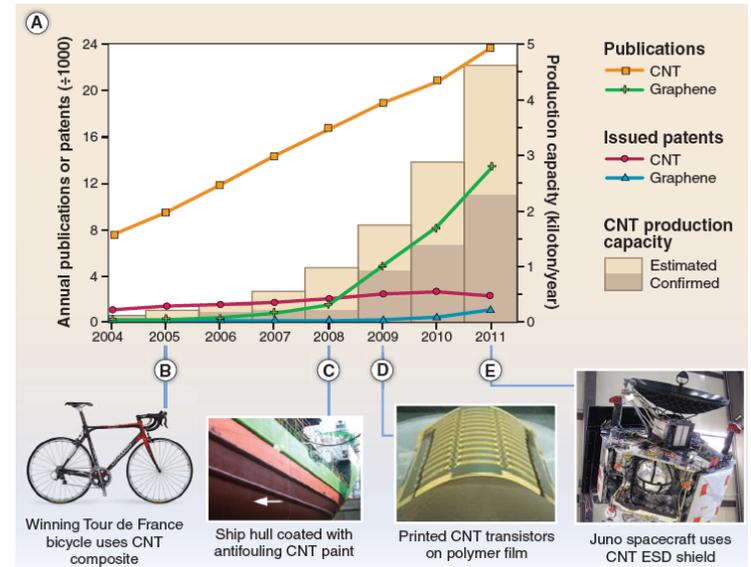
Nonostante gli sforzi profusi in ricerca, i CNTs hanno ancora alcuni problemi per l'applicazione pratica in elettrodi trasparenti:

- resistenza superiore rispetto ai TCOs (centinaia di Ohm/square rispetto alle decine per i TCOs);
- l'elevato aspect ratio porta spesso alcuni tubi a protrudere dalla superficie su cui sono depositati, causando fortissimi campi elettrici locali che danneggiano l'operatività del dispositivo;
- In generale la rugosità dei films di CNTs limita l'omogeneità dei films stessi, riducendo le performances dei dispositivi.

Ulteriori applicazioni prospettate:

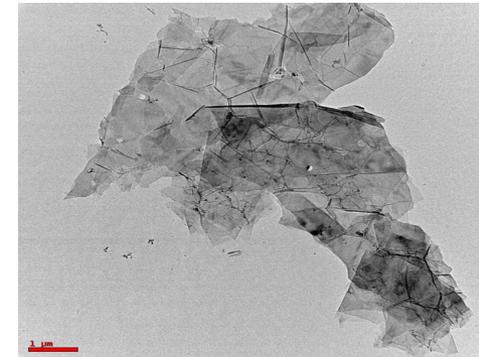
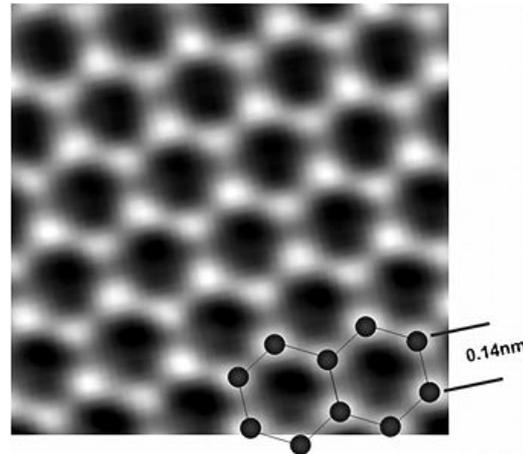
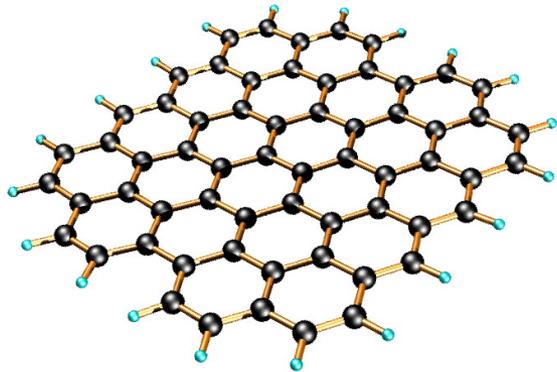
Cavi, Batterie e Capacitori, Adesivi, Circuiti Flessibili, Compositi (già sul mercato), Sensori.

A margine: **problemi sanitari**. I bandoli di CNTs sono molto simili alle fibre di asbesto (amianto), e alcuni studi hanno mostrato che bandoli con lunghezze > 15 μm) possono in effetti indurre infiammazioni e tumori polmonari.

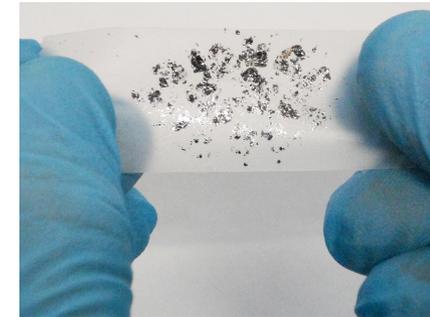
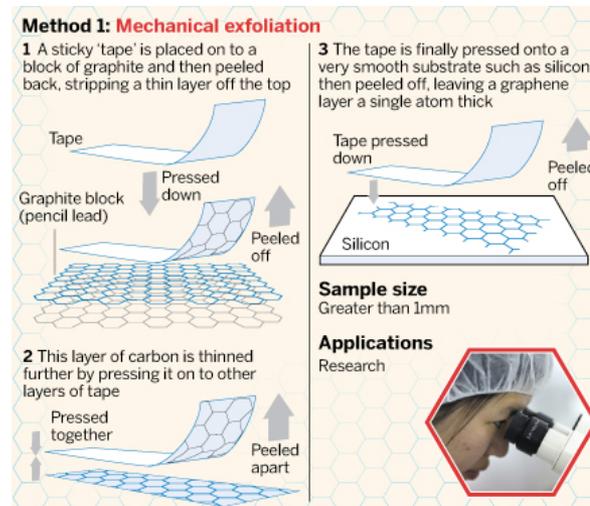


Grafene (I)

Il **Grafene** è una lamina planare di spessore monoatomico costituita da atomi di carbonio ibridati sp²



Nel **2004** Andre Geim e Kostya Novoselov, dell'Università di Manchester, sono riusciti ad estrarre dei cristalliti di Grafene a spessore monoatomico dalla grafite.



Grafene (II)

Proprietà elettroniche

Material	Conduttività elettrica (S·m ⁻¹)	Notes
Grafene	~ 10⁸	
CNTs	~ 10 ⁶ -10 ⁷	
Silver	63.0 × 10 ⁶	Miglior conduttore metallico conosciuto
Copper	59.6 × 10 ⁶	Comunemente usato in applicazioni pratiche grazie al basso costo e all'alta conduttività.
Gold	45.2 × 10 ⁶	Spesso usato per contatti elettrici perché non si ossida
Aluminium	37.8 × 10 ⁶	Usato per cavi elettrici ad alto voltaggio
Sea water	4.8	
Drinking water	0.0005 to 0.05	
Deionized water	5.5 × 10 ⁻⁶	
Air	0.3 to 0.8 × 10 ⁻¹⁴	

La conduttività elettrica di un singolo foglio di grafene è più alta di quella dei CNTs.

Grafene (III)

Proprietà termiche

La conduttività termica di un singolo foglio di grafene è più alta di quella dei CNTs (ca. 5000 W/(m*K) contro i 3300 W/(m*K) dei CNTs).

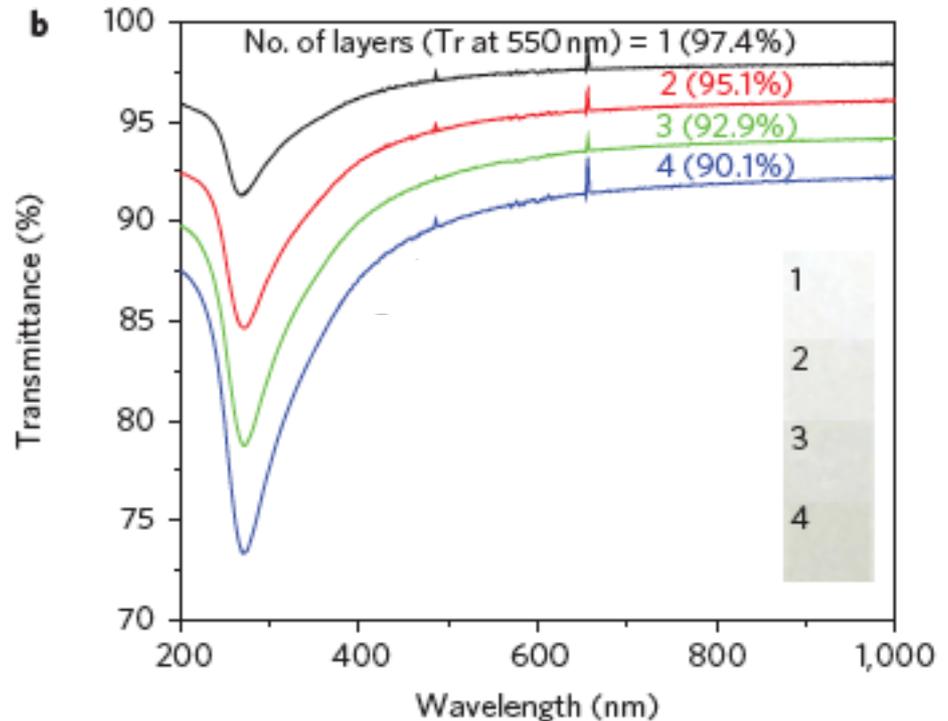
<u>Material</u>	Thermal conductivity <u>W/(m·K)</u>
Silica <u>Aerogel</u>	0.004 - 0.04
<u>Air</u>	0.025
<u>Wood</u>	0.04 - 0.4
<u>Alcohols</u> and <u>oils</u>	0.1 - 0.21
<u>Polypropylene</u>	0.25 ^[6]
<u>Mineral oil</u>	0.138
<u>Rubber</u>	0.16
<u>LPG</u>	0.23 - 0.26
<u>Cement</u> , Portland	0.29
<u>Water</u> (liquid)	0.6
Thermal <u>epoxy</u>	1 - 7
<u>Glass</u>	1.1
<u>Soil</u>	1.5
<u>Concrete</u> , stone	1.7
<u>Ice</u>	2
<u>Stainless steel</u>	12.11 ~ 45.0
<u>Lead</u>	35.3
<u>Aluminium</u>	237 (pure) 120—180 (alloys)
<u>Gold</u>	318
<u>Copper</u>	401
<u>Silver</u>	429
<u>Diamond</u>	900 - 2320
<u>Grafene</u>	(4840±440) - (5300±480)

Grafene (IV)

Proprietà ottiche e meccaniche

- Modulo di Young: ~ 1.100 GPa (CNTs: 1.260 GPa)
- Resistenza a rottura: 125 GPa (CNTs: 63 GPa)

- Un monolayer di Grafene assorbe ca. il 2.3% di luce bianca (97.7% di trasmittanza).



Grafene (V)

Metodi di fabbricazione

Top-down (Dalla grafite)



- Esfoliazione micromeccanica della grafite (Scotch tape)
- Esfoliazione elettrochimicamente assistita
- Creazione di sospensioni colloidali da grafite ossido o grafite con composti di intercalazione (GICs)

Bottom-up (da precursori a base di carbonio)

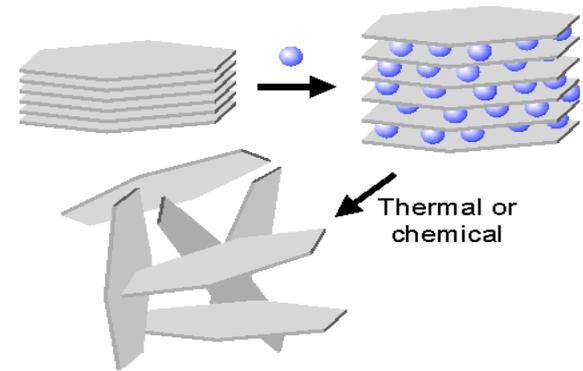


- Chemical vapour deposition (CVD) o crescita epitassiale;
- Sintesi chimica diretta

Grafene (VI)

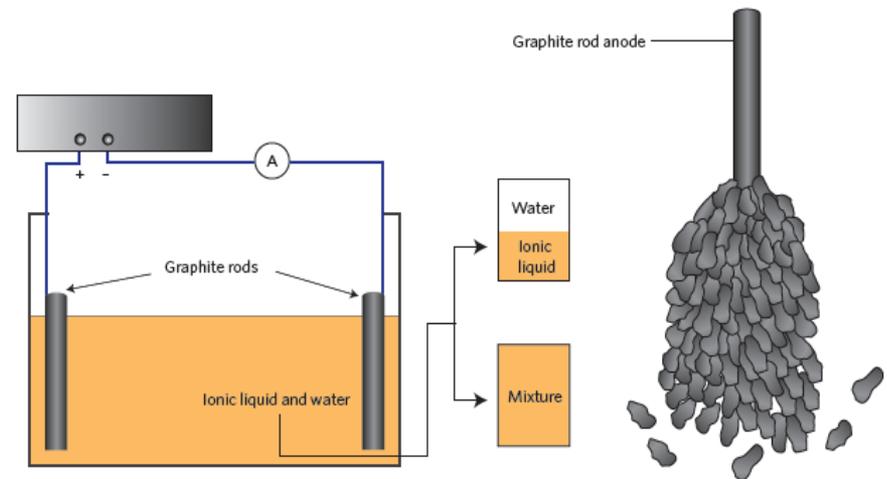
Esfolazione: Meccano-chimica

Composti chimici in grado di intercalarsi tra gli strati di grafite vengono aggiunti ad una sospensione di grafite; al contempo viene somministrata energia (termica, chimica, vibrazionale – ultrasuoni) al sistema.



Esfolazione: Elettrochimica

Elettrodi di grafite vengono esfoliati attraverso l'applicazione di tensione ad elettrodi grafite, con l'ausilio di composti di intercalazione.

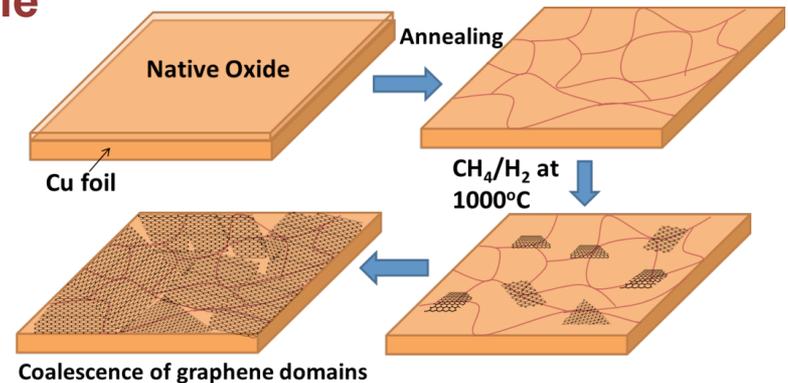


In generale i metodi di esfoliazione sono semplici e a basso costo, ma ultrasonicazione prolungata e composti di intercalazione aggressivi (acidi, agenti ossidanti) possono danneggiare il grafene risultante.

Grafene (VII)

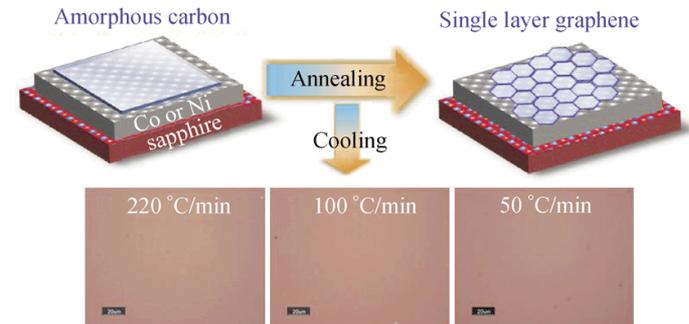
Crescita diretta: CVD/crescita epitassiale

Il grafene può essere cresciuto in modo simile ai CNTs, iniettando gas a base di carbonio (CH_4 , C_2H_6) in camere a vuoto riscaldate, nelle quali è inserito un apposito substrato (tipicamente rame monocristallino).



Crescita diretta: ricottura ad alta T di carbonio amorfo

Strati di carbonio amorfo possono essere trasformati in grafene attraverso la deposizione su appropriati substrati ed il successivo riscaldamento a temperature sufficientemente alte (700-800 °C).

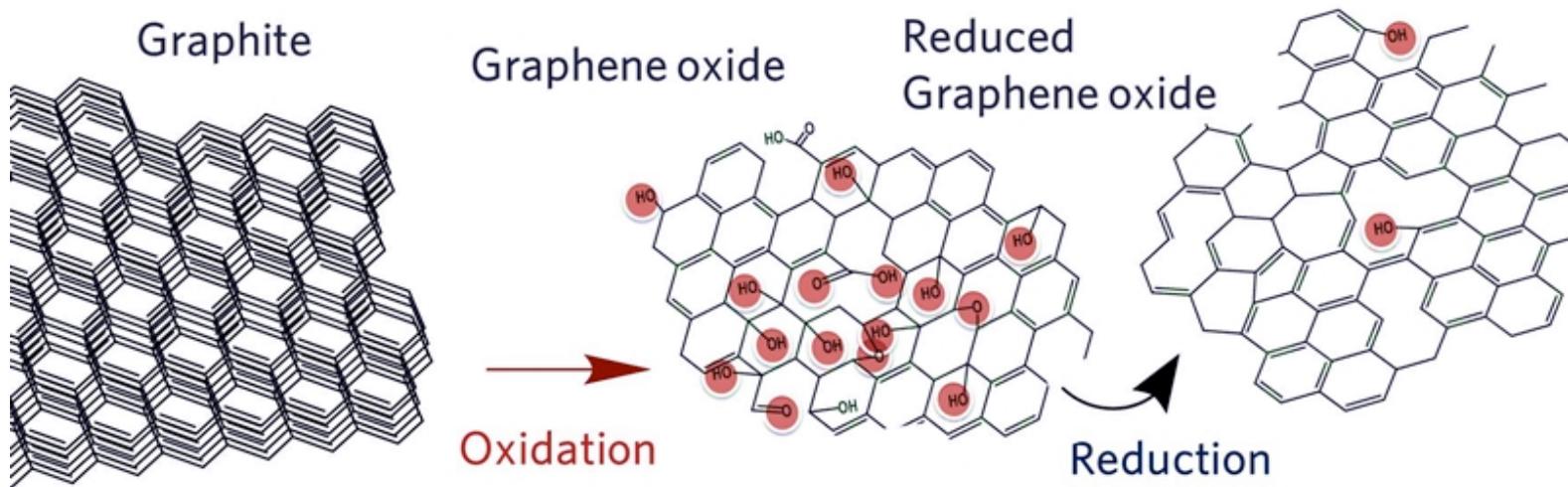


I metodi per la crescita diretta possono portare alla realizzazione di strati di grafene molto grandi (wafers fino a 8"), che possono essere trasferiti su altri substrati per ulteriori fasi di processo; d'altra parte questi metodi richiedono molta energia (energy-intensive), quindi sono costosi.

Grafene (VIII)

Metodi chimici: ossidazione e riduzione

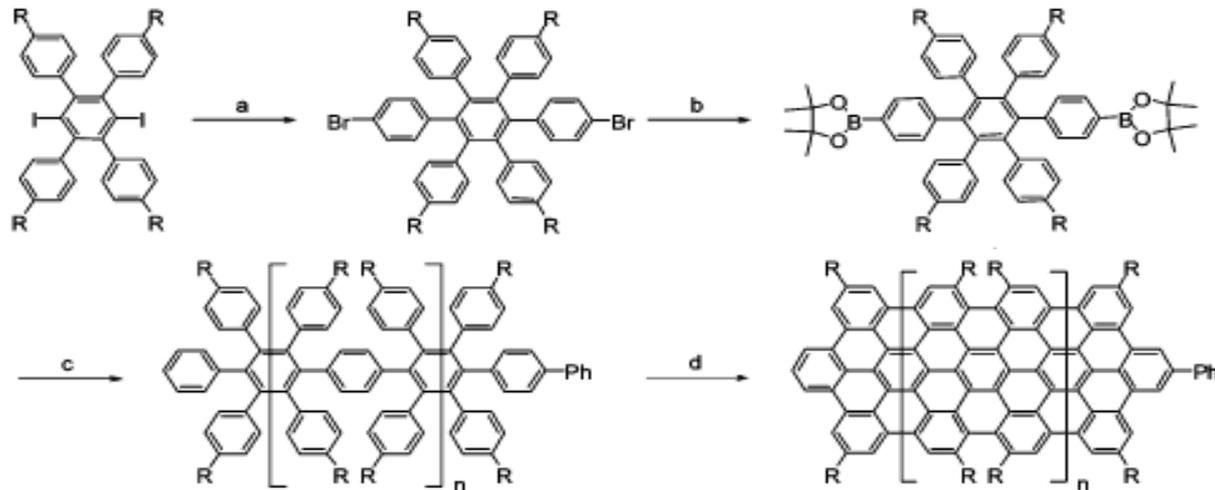
La grafite può essere ossidata con composti chimici di uso comune (H_2SO_4 , NaNO_3 , KMnO_4). Gli strati ossidati vengono chiamati Graphene Oxide (GO), e sono facilmente disperdibili in acqua. Il GO può essere poi nuovamente ridotto a grafene con pochi difetti attraverso riscaldamento ($700\text{-}1100\text{ }^\circ\text{C}$ sotto vuoto), uso di riducenti chimici (per es. idrazina) o altri metodi meno usati (per es. elettrochimica).



Grafene (IX)

Metodi chimici: sintesi diretta

Porzioni abbastanza grandi di strutture grafeniche possono essere sintetizzate attraverso chimica di sintesi. Questi metodi sono molto adatti a realizzare i cd. “graphene nanoribbons”, ovvero nano-nastri di grafene.



In generale la sintesi diretta è costosa e può realizzare quantità ridotte di materiale. I nano-nastri di grafene richiedono molto tempo per essere sintetizzati.

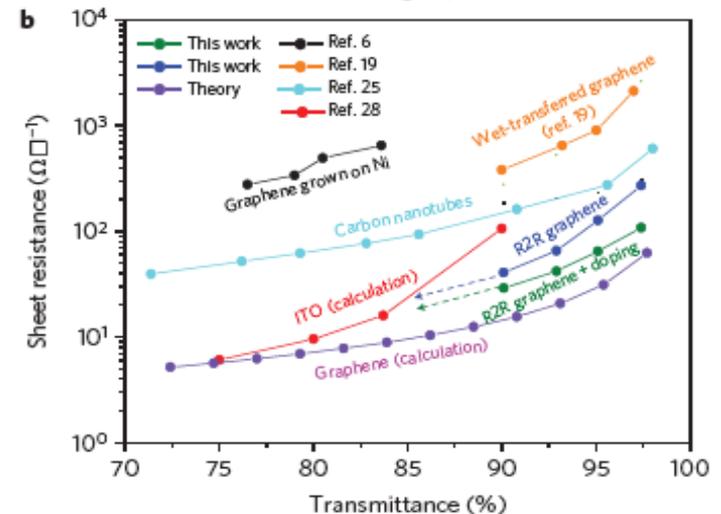
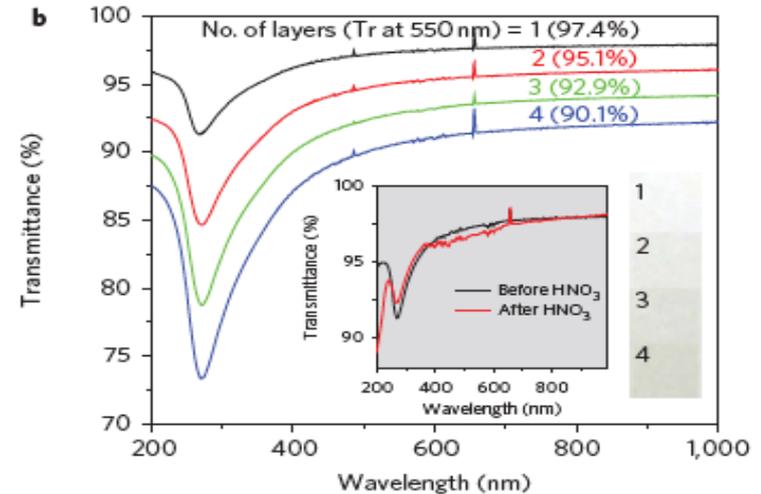
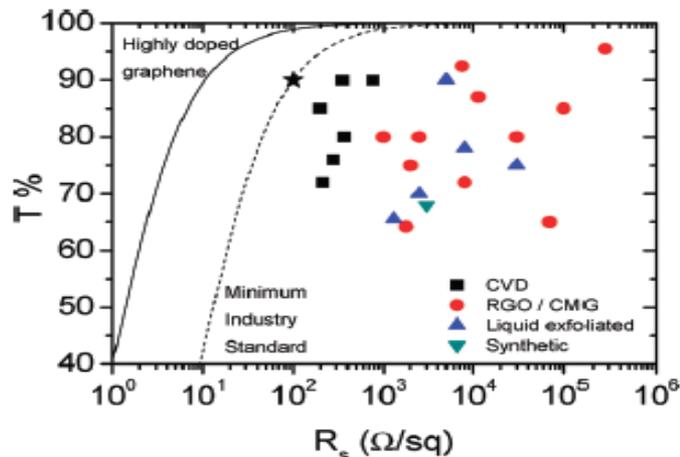
Grafene (X)

Applicazioni del grafene: elettrodi trasparenti (I)

Il grafene ha una buona trasparenza ottica...

... ma ha ancora resistività troppo alte rispetto ai TCOs.

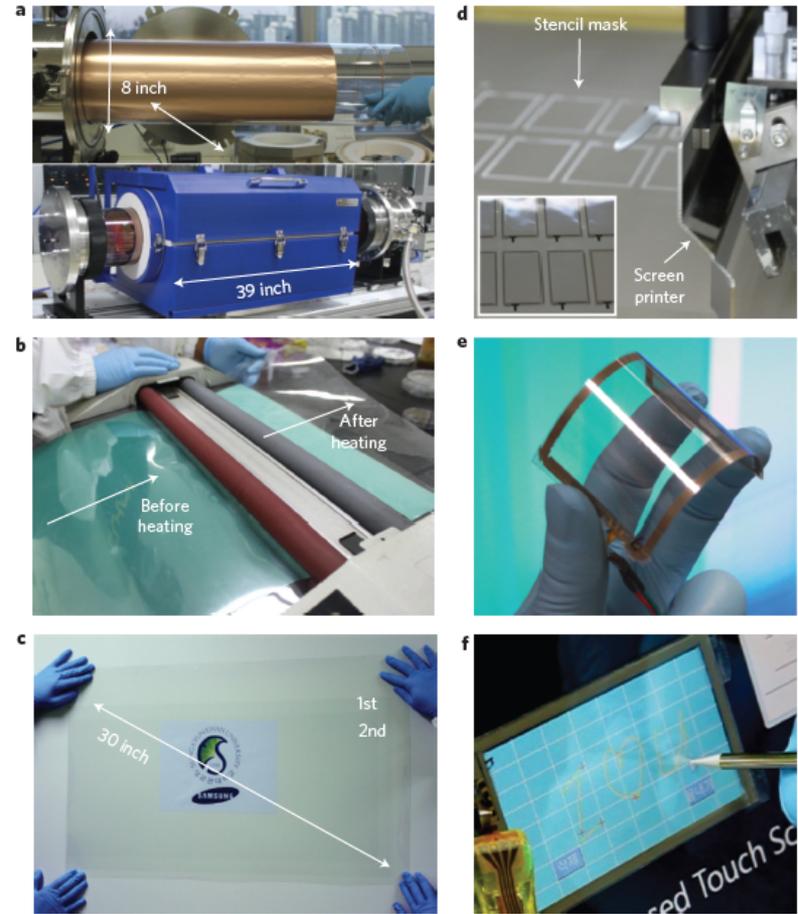
Le performances del grafene si stanno comunque alzando, anche grazie allo sviluppo di efficaci tecniche di doping.



Grafene (XI)

Applicazioni del grafene: elettrodi trasparenti (II)

Nonostante lo scarso successo del grafene finora, molte aziende (specie Samsung, LG) stanno lavorando su elettrodi trasparenti a base di grafene. Tra queste, un'azienda italiana di recente costituzione, G-Next (<http://www.graphene-xt.com/>).



Grafene (XII)

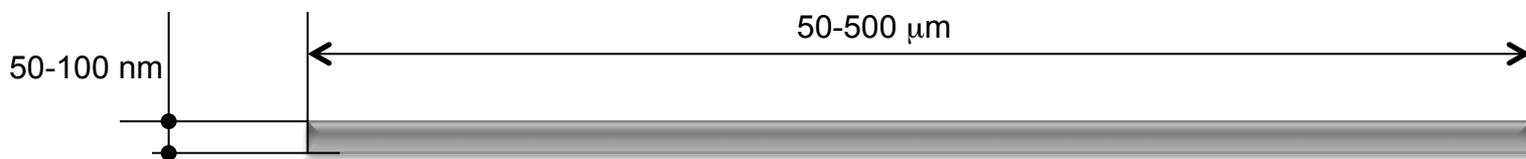
Finora il miglior successo commerciale del grafene è stato...

Il tennis!!!



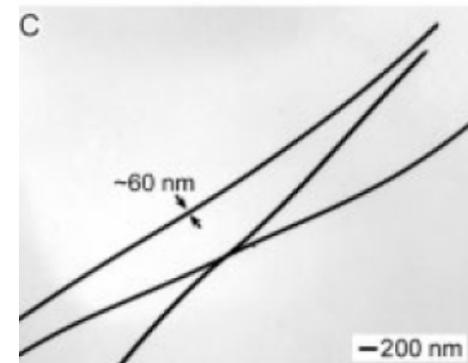
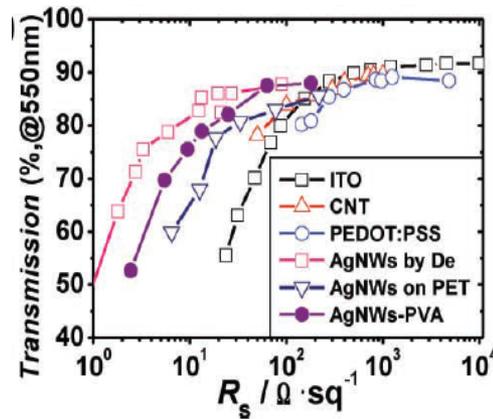
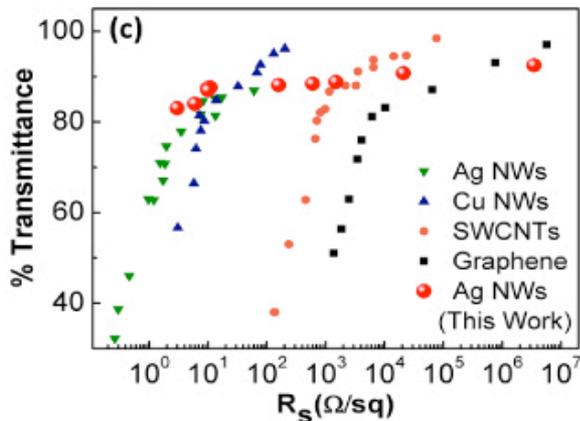
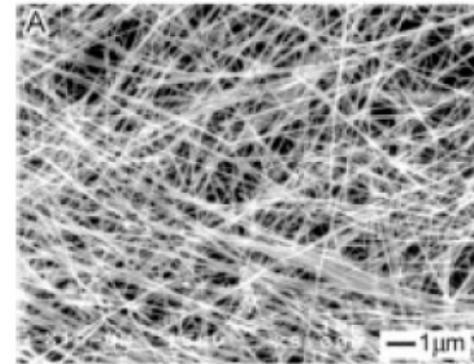
Nanofili metallici (I)

I nanofili metallici (metallic nanowires, MNWs) sono simili ai CNTs in termini di dimensionalità: rappresentano infatti conduttori quasi-monodimensionali.



Sono in genere fabbricati a partire dai metalli più conduttivi, cioè Ag e Cu, attraverso metodi chimici o fisici.

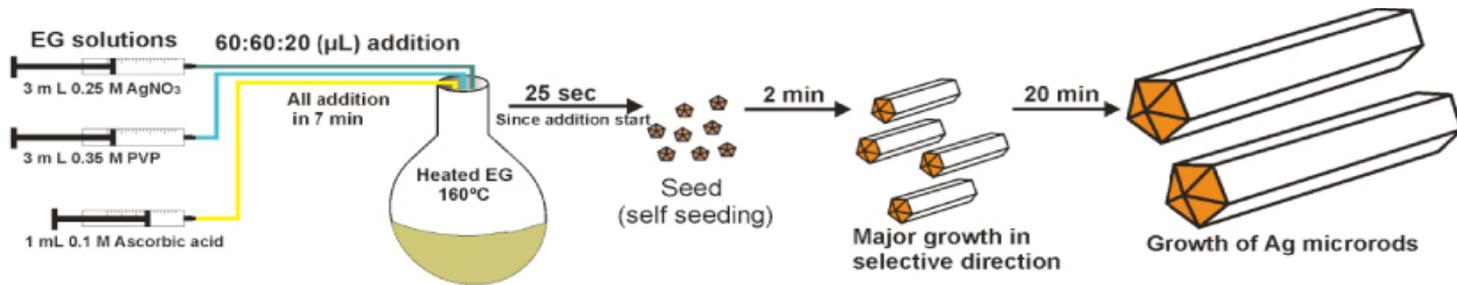
Permettono di ottenere conduttività molto buone, simili o anche migliori rispetto ai TCOs (resistività tipiche intorno ai 30-50 Ohms/sq).



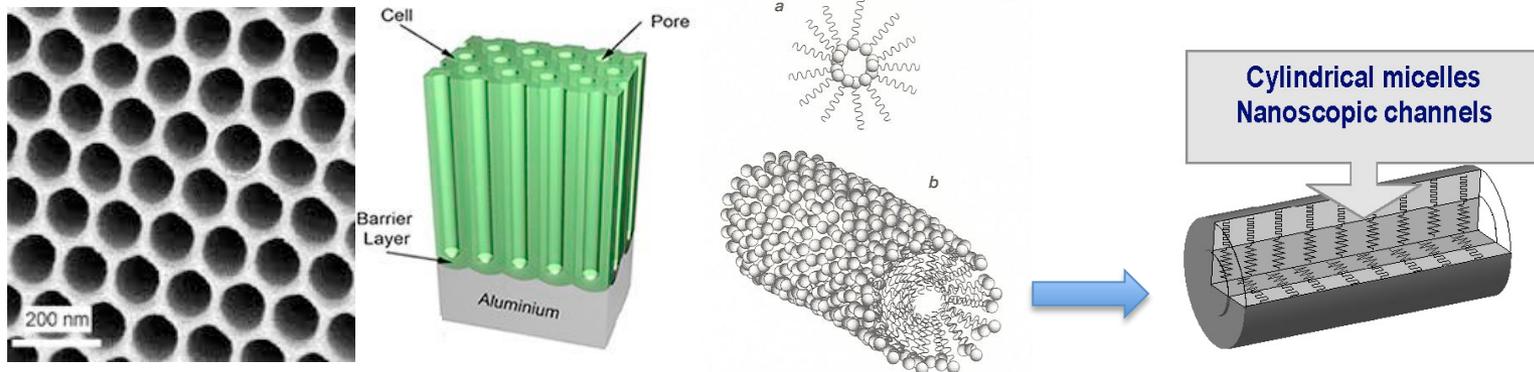
Nanofili metallici (II)

Metodi chimici: sintesi diretta

I MNWs possono essere sintetizzati attraverso la sintesi chimica standard (“in pentola”). Tipico esempio per MNWs di Ag:



Si possono crescere anche a partire da templanti (rigidi – tipicamente alluminio ossido anodizzato, AAO, o soffici – surfattanti):



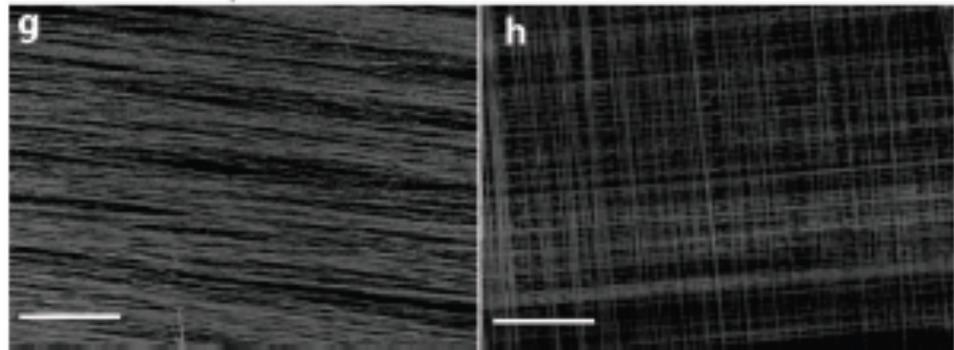
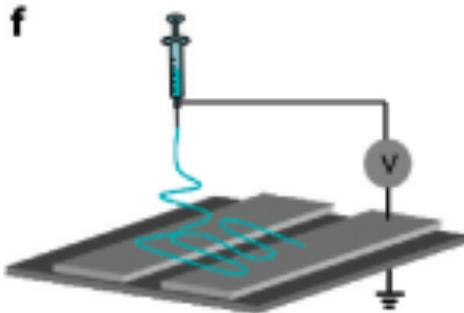
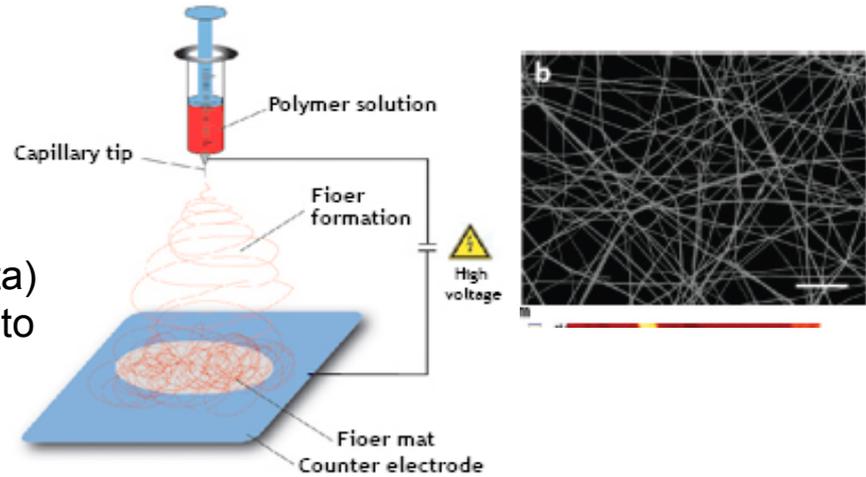
Nanofili metallici (III)

Elettrospinning

Nell'elettrospinning una soluzione contenente il precursore di un MNW viene messa in una siringa avente ago metallico.

Un elettrodo planare (elettrodo di raccolta) viene posto di fronte alla siringa e caricato in modo opposto all'ago, in modo da generare un campo elettrico nel quale il fluido espulso dalla siringa si muove, portando alla formazione di fibre sull'elettrodo di raccolta.

L'elettrospinning può generare anche fibre allineate.

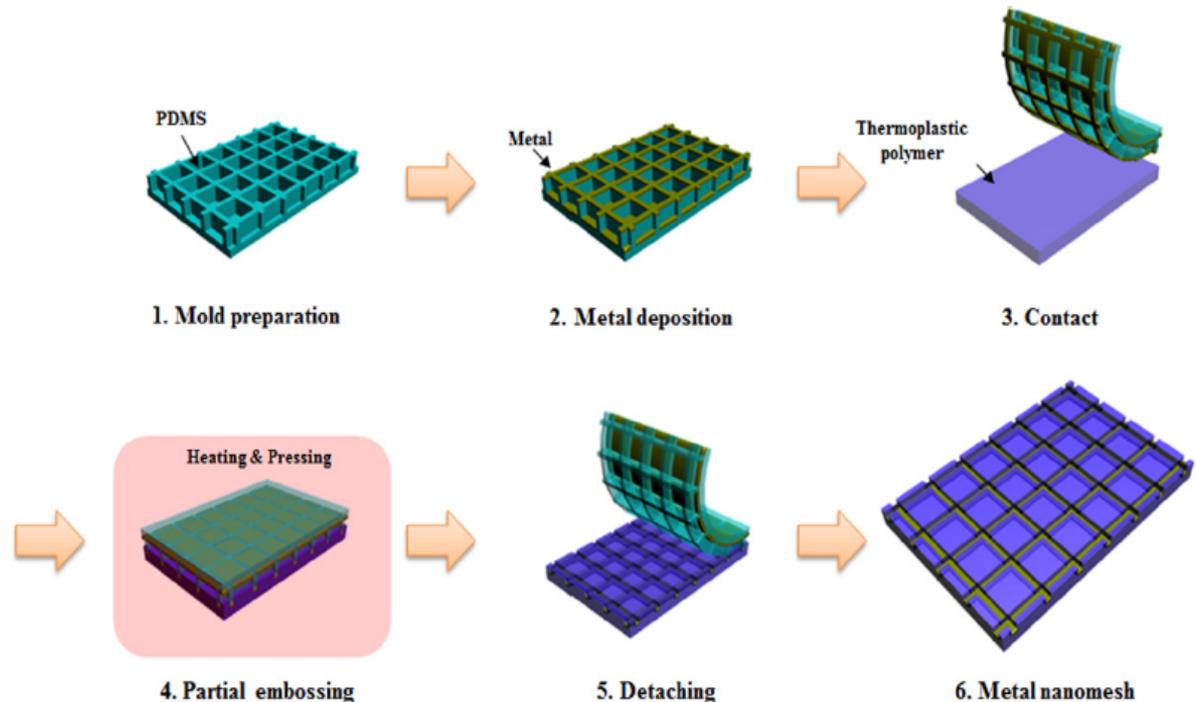


Nanofili metallici (IV)

Deposizione diretta

MNWs già formati e dispersi in liquido possono essere depositi su substrati esattamente come avviene per i CNTs (drop casting, spin coating, inkjet printing, ecc).

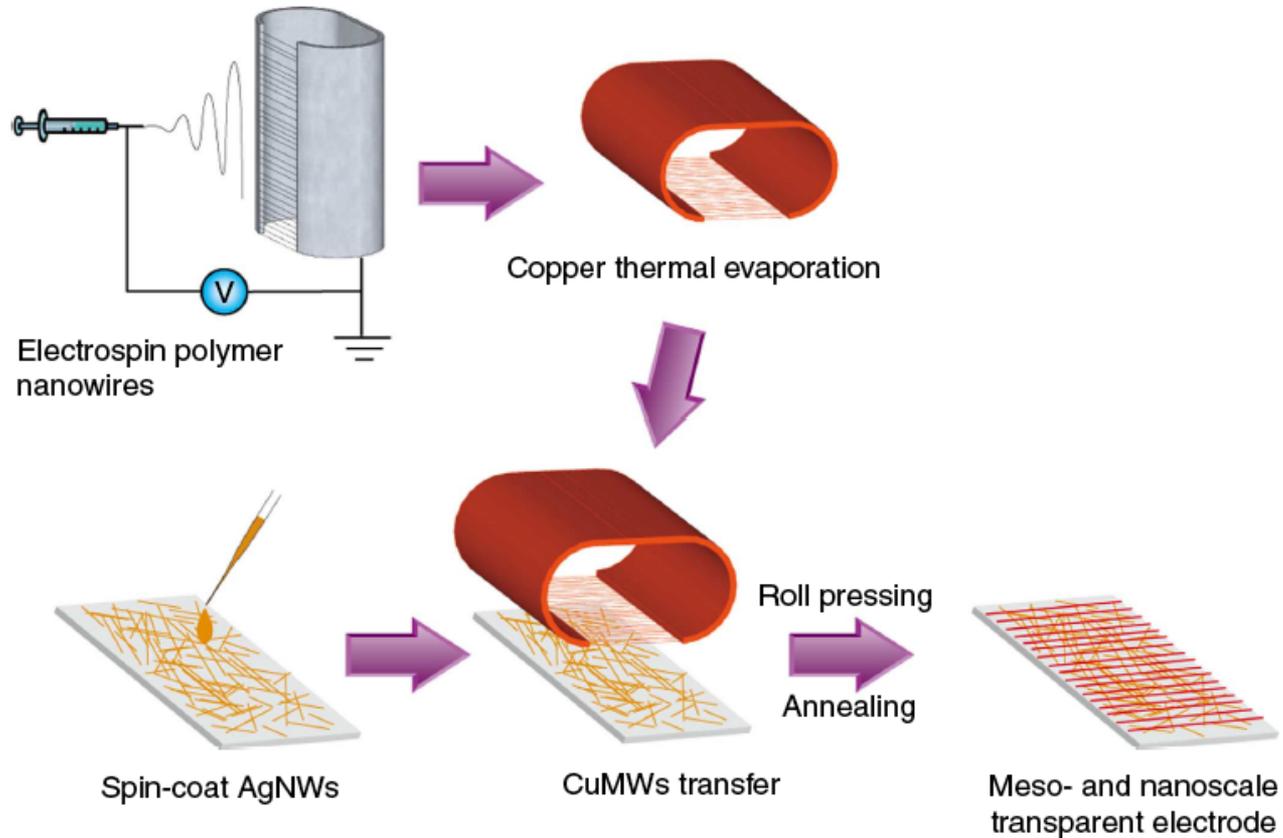
E' anche possibile depositare uno strato metallico per evaporazione o sputtering su un substrato patternato temporaneo usato per trasferire il pattern sul substrato finale, con la tecnica del contact printing.



Nanofili metallici (V)

Approcci misti

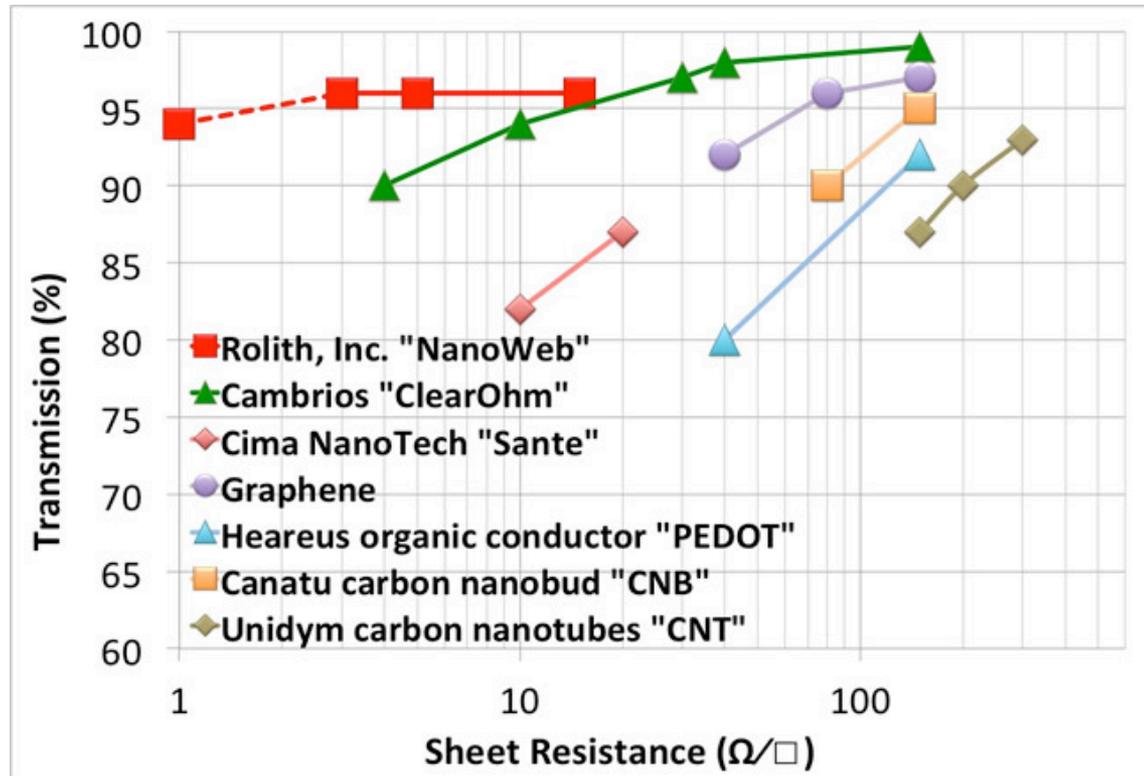
E' anche possibile miscelare diversi approcci per realizzare strutture di MNWs complesse.



Nanofili metallici (VI)

Performances dei MNWs

Le performances dei MNWs in elettrodi trasparenti sono già ora abbastanza buone. La 3M già commercializza un film flessibile trasparente basato su Ag NWs.



Nanofili metallici (VII)

Limitazioni dei MNWs

- I MNWs più performanti sono basati su Ag, piuttosto costoso, anche se facilmente disponibile.
- I MNWs sono soggetti ad ossidazione superficiale, il che riduce le loro performances (resistenze di giunzione tra i MNWs che si sovrappongono).

Inoltre i MNWs soffrono degli stessi problemi di fattore di forma dei CNTs (elevati campi elettrici alle punte).

Per questi motivi compositi tra MNWs e CPs stanno venendo testati (PEDOT:PSS/MNWs, PAA/MNWs, etc).

