



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

**DOTTORATO IN INGEGNERIA DEI MATERIALI
XX CICLO**

**SETTORE SCIENTIFICO DISCIPLINARE:
SCIENZA E TECNOLOGIA DEI MATERIALI**

ING-IND/22

**Realizzazione di riporti
funzionalizzanti su superfici ceramiche
per la produzione di energia elettrica
mediante effetto fotovoltaico**

Tesi di Dottorato di:
Ing. Sandra FAZIO

Relatore e Coordinatore:
Prof. Ing. Giorgio TIMELLINI

Correlatore:
Dott. Arturo SALOMONI

Esame finale anno 2008

Indice

Riassunto	Pag. 1
Summary	3
Capitolo 1 - Introduzione ed Obiettivi	5
Riassunto	5
1.1 Introduzione	5
1.2 Il laboratorio CECERBENCH	6
1.2.1 Filosofia del progetto	6
1.2.2 Impostazione del progetto	8
1.2.3 Principali attività svolte	10
1.3 Principali obiettivi perseguiti	12
1.4 Metodologia	13
1.5 Struttura della tesi	14
Capitolo 2 - Utilizzo di fonti energetiche rinnovabili – Integrazione tra Industria FOTOVOLTAICA ed Industria CERAMICA	Pag. 17
Riassunto	17
2.1 Introduzione	17
2.2 Breve panoramica sulle tecnologie fotovoltaiche	19
2.2.1 L'effetto fotovoltaico	19
2.2.2 Le tre generazioni del fotovoltaico	20
2.2.2.1 Celle di prima generazione	20
2.2.2.2 Celle di seconda generazione	21
2.2.2.3 Celle di terza generazione	24
2.3 Integrazione di elementi fotovoltaici negli edifici - BIPV	27
2.4 Conclusioni: un nuovo concetto di parete ventilata PV	28
2.5 Bibliografia	29
Capitolo 3 - Tecnica SERIGRAFICA – Aspetti generali	Pag. 31
Riassunto	31
3.1 Introduzione	31
3.2 La tecnica	32
3.2.1 Lo schermo o matrice	34
3.2.2 La racla	34
3.2.3 Inchiostri o paste serigrafiche	35
3.2.4 Diverse forme applicative	35
3.2.5 Dinamica del deposito	36
3.3 Impiego della serigrafia in ambito ceramico	38
3.4 Impiego in ambito elettronico	39
3.5 Utilizzo della serigrafia nell'industria fotovoltaica	39
3.6 Modello Matematico del Processo Serigrafico	41
3.6.1 Idrodinamica del processo serigrafico	42
3.6.2 Flusso dell'inchiostro davanti alla racla	49
3.6.3 Fase di distacco del retino	51
3.6.4 Adesione del retino dietro la racla	54

3.6.5	Elasticità dello schermo	58
3.6.6	Iniezione dell'inchiostro dentro le maglie	59
3.7	Serigrafia automatica vs. serigrafia manuale	59
3.8	Conclusioni	60
3.9	Bibliografia	61
Capitolo 4 - Reologia del processo serigrafico - Studio e caratterizzazione di paste serigrafiche conduttive a base di metalli		Pag. 65
	Riassunto	65
4.1	Introduzione	65
4.1.1	Descrizione del sistema "pasta serigrafica"	67
4.1.2	Correlazione tra reologia e processo serigrafico	70
4.1.2.1	Studio del comportamento visco-elastico	72
4.2	Parte sperimentale	79
4.2.1	Descrizione dei campioni	79
4.3	Risultati e discussione	81
4.3.1	Osservazione della microstruttura	81
4.3.2	Caratterizzazione reologica delle paste	82
4.3.3	Influenza dell'aggiunta di solvente sul comportamento reologico di paste serigrafiche	90
4.4	Conclusioni	92
4.5	Bibliografia	94
Capitolo 5 - Realizzazione di LAYER elettricamente CONDUTTIVI		Pag. 97
	Riassunto	97
5.1	Realizzazione di layer conduttivi mediante l'impiego di metalli	98
5.1.1	Introduzione	98
5.1.2	Metodologia sperimentale	101
5.1.2.1	Materiali impiegati	101
5.1.2.2	Messa a punto del trattamento termico	103
5.1.2.3	Realizzazione del prototipo di superficie conduttiva	105
5.1.2.4	Ottimizzazione dei layer conduttivi	106
5.1.2.5	Influenza del supporto ceramico sulle caratteristiche dello strato serigrafato	107
5.1.2.6	Impiego di paste a base d'argento che utilizzano una resina epossidica come legante	108
5.1.3	Risultati e discussione	109
5.1.3.1	Caratterizzazione delle paste serigrafiche	109
5.1.3.2	Effetti del trattamento termico su adesione e resistenza strato	110
5.1.3.3	Evoluzione della microstruttura in funzione del trattamento termico	113
5.1.3.4	Realizzazione del prototipo	116
5.1.3.5	Ottimizzazione dei layer conduttivi	117
5.1.3.6	Impiego di paste a base d'argento in cui la parte legante è una resina epossidica	120
5.1.4	Conclusioni relative alla realizzazione di layer conduttivi per mezzo di paste serigrafiche a base di metalli	122
5.2	Realizzazione di layer conduttivi mediante l'impiego di ossidi	123
5.2.1	Introduzione	123
5.2.2	Metodologia sperimentale	124

5.2.3	Risultati e discussione	128
5.2.3.1	Caratterizzazione delle polveri	128
5.2.3.2	Caratterizzazione delle paste serigrafiche	130
5.2.3.3	Caratterizzazione dei provini ottenuti	131
5.2.4	Conclusioni relative all'utilizzo di ossidi per la realizzazione dei layer conduttivi	133
5.3	Bibliografia	134
Capitolo 6 - Realizzazione di LAYER per conferire l'effetto FOTOVOLTAICO - Studio di sospensioni di nanopolveri di biossido di titanio		Pag. 137
	Riassunto	137
6.1	Introduzione	138
6.1.1	Stabilità delle sospensioni	139
6.2	Parte sperimentale	141
6.2.1	Caratterizzazione delle nanopolveri	141
6.2.2	Caratterizzazione delle sospensioni di nanopolveri	142
6.2.3	Studio reologico di sospensioni concentrate di TiO ₂ in forma anatasio	143
6.2.4	Slip casting di sospensioni concentrate di TiO ₂ in forma anatasio	144
6.3	Risultati e discussione	144
6.3.1	Caratterizzazione delle nanopolveri	144
6.3.2	Caratterizzazione delle sospensioni di nanopolveri	148
6.3.3	Reologia di sospensioni concentrate di TiO ₂ in forma anatasio	155
6.3.4	Slip casting di sospensioni concentrate di TiO ₂ in forma anatasio	158
6.4	Conclusioni	160
6.5	Bibliografia	161
Capitolo 7 - Realizzazione di strati elettricamente isolanti a base di fritte vetrose		Pag. 165
	Riassunto	165
7.1	Introduzione	166
7.2	Parte sperimentale	167
7.2.1	Descrizione dei materiali	167
7.2.2	Preparazione dei provini	168
7.2.3	Caratterizzazione dei provini	169
7.3	Risultati e discussione	170
7.3.1	Valutazione del comportamento elettrico e misura dello spessore dei layer isolanti	170
7.3.2	Bagnabilità delle fritte isolanti sui layer conduttivi	171
7.3.3	Osservazione della microstruttura	174
7.3.3.1	Osservazione della superficie	174
7.3.3.2	Osservazione della sezione	176
7.4	Conclusioni	177
7.5	Bibliografia	179
Capitolo 8 - Conclusioni		Pag. 181
Appendice I - Prototipo di superficie conduttiva		Pag. 184

Riassunto

La presente ricerca, frutto del lavoro svolto durante il Dottorato in Ingegneria dei materiali, riguarda la realizzazione di strati con diverse funzionalità, depositati in successione su un substrato ceramico, per contribuire all'ottenimento di celle fotovoltaiche per la produzione di energia elettrica.

Le attività di ricerca svolte sono inserite nell'ambito del progetto PRRIITT, Misura 4 (Sviluppo di rete), Azione A (Laboratori di ricerca e trasferimento tecnologico), Tematica di riferimento 3 (Sviluppo delle applicazioni dei materiali avanzati), cofinanziato dalla Regione Emilia Romagna, per la creazione del laboratorio CECERBENCH, che ha lo scopo di sviluppare "Piastrille con superficie funzionalizzata".

L'innovazione consiste nello studio di materiali e nello sviluppo di tecnologie per realizzare una "superficie fotovoltaica" direttamente nell'attuale processo produttivo delle piastrelle, così da preservarne le caratteristiche tecniche, e al tempo stesso da rendere disponibili nuove superfici in grado di sfruttare fonti energetiche rinnovabili. Questo approccio va nella direzione di integrare gli elementi fotovoltaici negli elementi da costruzione (*Building Integrated Photo Voltaic*), secondo una tendenza sempre più diffusa.

Le motivazioni che stanno alla base della ricerca sono essenzialmente legate alla necessità di diversificare l'attuale produzione di piastrelle ceramiche (che vanta una forte presenza nella Regione Emilia Romagna), e di farlo fornendo un alto valore aggiunto al prodotto piastrella.

L'importanza di identificare nello sfruttamento dell'energia solare l'obiettivo della funzionalizzazione ha risvolti ecologici importanti, e deriva dalla necessità di fare fronte ad una domanda energetica globale sempre più pressante.

Le attività specifiche svolte durante il Dottorato sono andate di pari passo con il raggiungimento degli obiettivi scientifici e tecnologici prefissati nell'ambito del laboratorio CECERBENCH, ed hanno riguardato la collaborazione alla ricerca delle soluzioni progettuali per l'ottenimento delle celle direttamente sulla superficie delle piastrelle, gestendo, in prima persona, una parte della ricerca stessa.

In particolare sono stati realizzati strati dalle funzionalità differenziate:

- layer elettricamente conduttivi, direttamente sulla superficie delle piastrelle ceramiche;
- layer con funzionalità fotovoltaica;

- layer elettricamente isolanti, e con funzione protettiva.

Per ciascuno degli strati in esame sono stati individuati i materiali più idonei. Tra le possibili tecniche applicative, si è scelto di impiegare la serigrafia. Tale tecnica, ampiamente utilizzata nell'industria ceramica, trova numerosi campi di applicazione anche per quanto riguarda l'industria elettronica e fotovoltaica: è infatti una tecnica poco costosa e facilmente industrializzabile, prestandosi bene per le produzioni in serie. La tecnica serigrafica è stata pertanto studiata ed approfondita mediante considerazioni teoriche, e mediante l'utilizzo della reologia.

Summary

This research, carried out during the PhD in Materials Engineering, deals with the creation of layers, with different functionality, deposited on a ceramic substrate, to obtain photovoltaic cells for electricity production.

The research activities are included in the project PRRIITT, Measure 4 (Development of Networks), Action A (Research and Technology Transfer Laboratories), Thematic reference 3 (Advanced materials applications development), co-financed by the Emilia Romagna Region, for the creation of CECERBENCH laboratory, which aims to develop "Tiles with a functionalised surface".

The innovation lies in the study of materials and in the development of technologies to achieve a "photovoltaic surface", directly in the tiles production process. The goal is to preserve the technical characteristics, and to make available new surfaces, exploiting renewable energy sources. The realization of Building Integrated PhotoVoltaic (BIPV) is nowadays a more and more spread tendency.

The aims of the research are essentially linked to the need to diversify the actual ceramic tile production (which is strongly present in the Emilia Romagna Region), and to provide a higher added value to the tiles.

Solar energy production is the primary objective of the functionalization, and has a relevant ecological impact, taking into account the overwhelming global energy demand.

The specific activities of the PhD were carried out according to the achievement of scientific and technological objectives of CECERBENCH laboratory, and involved the collaboration in design solutions, to obtain the cells directly on the tiles surface. The author has managed personally a part of the research project.

Layers with different features were made:

- Electrically conductive layers, directly on the ceramic tiles surface;
- Layers to obtain the photovoltaic functionality;
- Electrically insulating, protective layers (double function).

For each layer, the most suitable materials have been selected. Among the technical application, the screen printing was used. This technique, widely used in ceramics, has many application areas, including the electronics and photovoltaic industries. It is an inexpensive technique, easy to use in industrial production lines.

The screen printing technique was therefore studied in depth by theoretical considerations, and through the use of rheological measurements.

Capitolo 1 - Introduzione ed Obiettivi

Riassunto

Lo scopo di questo capitolo introduttivo è quello di fornire un filo conduttore tra le attività descritte nella presente tesi, frutto del lavoro svolto nel corso dei tre anni di Dottorato. Verranno delineati gli obiettivi perseguiti e la metodologia impiegata.

1.1 Introduzione

Il lavoro che verrà presentato è la descrizione delle attività svolte nell'ambito di un progetto di ricerca cofinanziato dalla Regione Emilia Romagna, ed è stato sviluppato all'interno di CECERBENCH, laboratorio per l'innovazione tecnologica rivolto alla funzionalizzazione di superfici ceramiche tradizionali, con lo scopo di conferire ad esse un alto valore aggiunto.

D'accordo con i relatori, il lavoro di Dottorato è stato sviluppato in maniera tale da perseguire gli obiettivi del progetto. Ciò ha fatto sì che le attività svolte spaziassero da quelle di laboratorio e di approfondimento tecnico-scientifico, tipiche di una impostazione più "tradizionale" di un Dottorato, ad attività di carattere prettamente gestionale.

Il lavoro è stato condotto all'interno di un gruppo di ricerca, e questo è stato considerato un aspetto formativo di fondamentale importanza, nell'ottica che un "buon ricercatore", se da un lato deve possedere una solida preparazione scientifica, con un approccio metodico e sistematico ai problemi, d'altra parte deve essere in grado di lavorare sinergicamente per perseguire obiettivi comuni, gestendo inoltre in prima persona una parte delle attività di ricerca.

Nei capitoli successivi verrà descritto il lavoro svolto per soddisfare alcuni obiettivi realizzativi del progetto. Bisogna tenere presente che spesso le attività hanno dovuto tener conto delle esigenze tecnico-gestionali per la conduzione del progetto nella sua interezza, con tutti i vantaggi e limiti correlati. Per cui non è spesso stato possibile o necessario approfondire alcune linee di ricerca o eseguire prove troppo dispendiose in termini di tempo e di risorse.

D'altro canto, l'esperienza di condividere obiettivi comuni, lavorando in sinergia all'interno di un team di ricerca, ha permesso di sviluppare un approccio ai problemi che tenesse conto del lavoro di squadra, conseguendo risultati spesso non solo personali, ma piuttosto condivisi da un gruppo.

1.2 Il laboratorio CECERBENCH

1.2.1 Filosofia del progetto

Il laboratorio CECERBENCH, inserito nella Rete Alta Tecnologia dell'Emilia Romagna, nasce nel 2005 nell'ambito del Programma Regionale per la Ricerca Industriale, l'Innovazione ed il Trasferimento Tecnologico (PRRIITT), Misura 4 (Sviluppo di rete), Azione A (Laboratori di ricerca e trasferimento tecnologico), Tematica di riferimento 3 (Sviluppo delle applicazioni dei materiali avanzati), in seno al Centro Ceramico di Bologna. Ed è proprio nel Centro Ceramico che tale laboratorio trova le sue radici e la sua naturale evoluzione, espressione della volontà della Regione di creare una rete di laboratori con competenze fortemente integrate, per fornire una consulenza sempre più specialistica al tessuto industriale regionale.

Il laboratorio partecipa infatti ad una serie di iniziative promosse dalla Regione Emilia Romagna, ed è inserito in alcuni importanti cluster sia a livello regionale che nazionale, come ad esempio la Rete Alta Tecnologia dell'Emilia Romagna, il Cluster Costruzioni regionale e la Piattaforma nazionale delle Costruzioni.

L'obiettivo del laboratorio è quello di studiare e sviluppare piastrelle con superficie funzionalizzata, in modo da offrire ai produttori di piastrelle ceramiche dell'Emilia Romagna (ma non solo) un'assistenza tecnica altamente qualificata, unitamente a risultati di innovazione tecnologica per la fabbricazione di prodotti ad alto valore aggiunto.

“Funzionalizzare” è un termine largamente diffuso negli ultimi tempi. Significa impartire a qualcosa, ad un oggetto, funzioni e caratteristiche diverse da quelle intrinseche, inizialmente possedute.

Funzionalizzare una superficie ceramica tradizionale, una piastrella nella fattispecie, ha un significato ancora più rivoluzionario, perché vuol dire prendere un elemento di larghissimo utilizzo, e dal relativamente basso valore economico, e conferire ad esso proprietà molto diverse da quelle abituali.

La piastrella ceramica, materiale tradizionalmente da arredo degli ambienti residenziali, negli ultimi anni ha visto un'espansione dei suoi campi di impiego verso gli ambienti pubblici e l'arredo urbano con lo sviluppo del grès porcellanato, che ha permesso di realizzare prodotti che uniscono eccellenti livelli prestazionali a caratteristiche estetiche prestigiose. In questa prospettiva, la funzionalizzazione della superficie si configura come un'implementazione delle caratteristiche del prodotto che ne accresce il potenziale di mercato.

Le funzionalità che possono essere impartite sono le più svariate: vanno da quella antibatterica a quella catalitica, dalla fotovoltaica al miglioramento delle caratteristiche meccaniche.

Il primo progetto in cui si è cimentato il neo-laboratorio è stato quello della realizzazione di piastrelle con superficie fotovoltaica, cioè con una superficie in grado di produrre energia elettrica per effetto fotovoltaico, prendendo spunto da una sempre maggiore richiesta di incrementare i contenuti tecnologici del prodotto "piastrella", e coniugandola con una sensibilità sempre più orientata verso il problema ambientale e l'utilizzo di energie rinnovabili.

I vantaggi che si hanno da un tale tipo di applicazione vanno dall'approvvigionamento energetico da fonti alternative, con una conseguente riduzione del consumo di idrocarburi ed abbattimento di CO₂, alla possibilità, per le aziende produttrici di piastrelle ceramiche, di diversificare la propria produzione, senza rinunciare all'esperienza acquisita.

Il carattere innovativo della ricerca consiste nello studio dei materiali e nello sviluppo di tecnologie per realizzare una "superficie fotovoltaica" direttamente nell'attuale processo produttivo delle piastrelle, così da preservarne gli effetti estetici e le altre caratteristiche tecniche, e da rendere disponibili nuove superfici all'uso di energie rinnovabili.

Le piastrelle che verranno realizzate avranno come particolare destinazione d'uso le "pareti ventilate", saranno pertanto da utilizzarsi come rivestimento di superfici esterne di edifici. Con questa scelta vengono ulteriormente valorizzati gli aspetti relativi al risparmio energetico, oggi tema cruciale nel settore delle costruzioni: basti pensare alla recente normativa che impone la certificazione energetica degli edifici (D. Lgs. 192/05 e sue correzioni e integrazioni apportate dal D. Lgs. 311/06). Le pareti ventilate costituiscono già di per sé una soluzione progettuale che permette un consistente risparmio energetico, garantendo un comfort ideale all'interno delle abitazioni, limitando le dispersioni termiche ed assicurando un adeguato isolamento, tanto in condizioni di elevata temperatura esterna,

nei mesi estivi, quanto con le rigide temperature invernali. L'ulteriore funzionalizzazione delle piastrelle per le pareti ventilate fornisce un plus-valore, oltre ai già citati benefici.

1.2.2 Impostazione del progetto

Il progetto di funzionalizzazione della superficie delle piastrelle ha uno sviluppo temporale di tre anni (maggio 2005 - maggio 2008), e si articola in cinque sottoprogetti e nove obiettivi realizzativi.

Come si evince dal *flow sheet*, riportato in Figura 1.1, il progetto prevede fasi di ricerca di base, con la realizzazione di riporti dalle caratteristiche funzionali differenziate, e fasi di ricerca industriale, con la realizzazione di prototipi per una successiva industrializzazione.

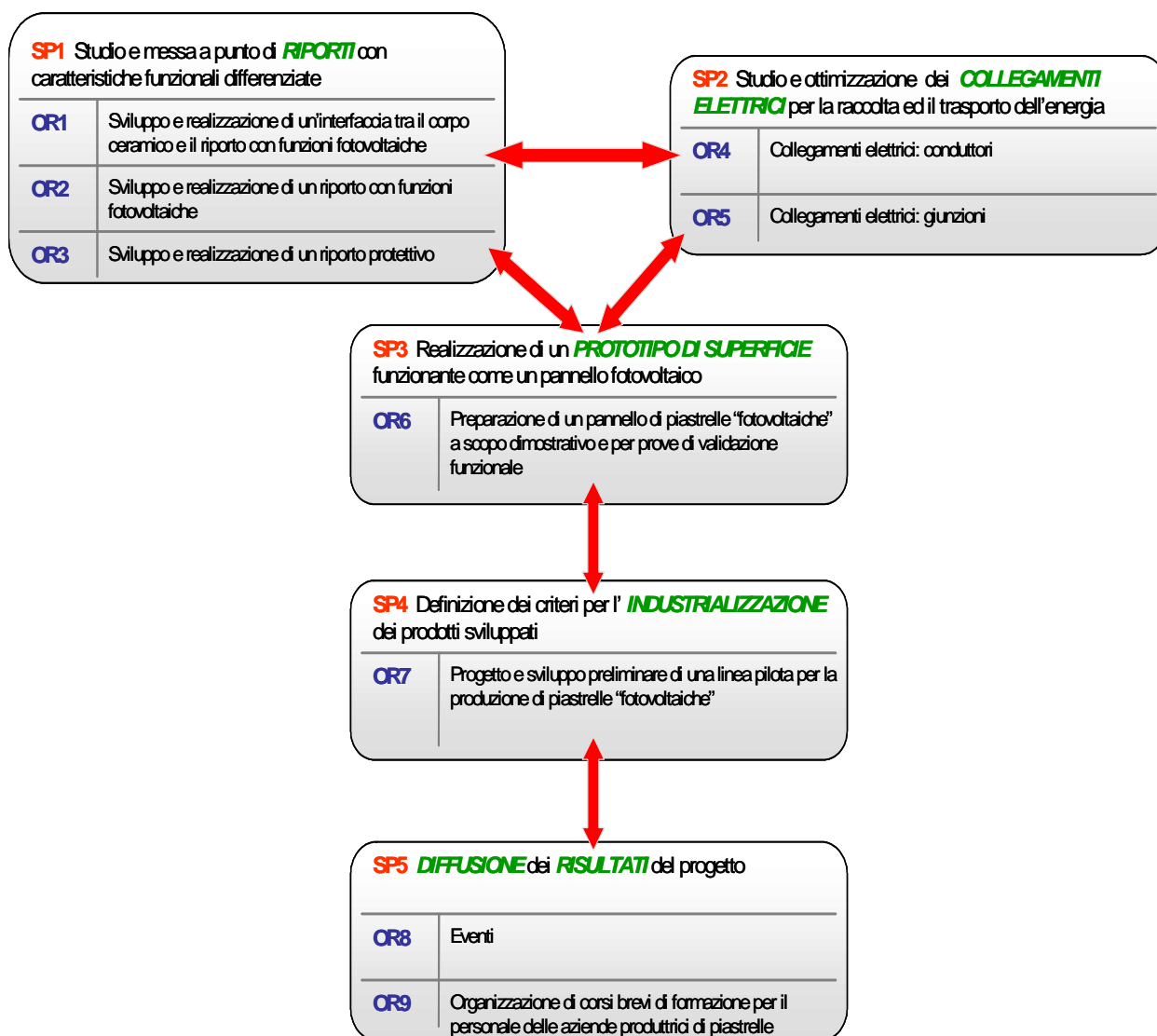


Figura 1.1 - Flow sheet del progetto

L'idea innovativa di realizzare la cella fotovoltaica direttamente sulla superficie della piastrina ha previsto una serie di soluzioni progettuali che in parte sono state ridefinite rispetto all'idea originale.

L'idea progettuale di per sé molto complessa, ha richiesto competenze specifiche differenziate, in ambiti molto diversi. A questo scopo sono state individuate aziende ed istituti di ricerca, con cui il laboratorio CECERBENCH ha collaborato, per garantire l'integrazione di tutte le competenze necessarie allo sviluppo del progetto, in modo da creare tutte le possibili sinergie nell'ottica di ottimizzare le attività di ricerca.

In Tabella 1.1 viene riportato l'elenco dei partners del progetto.

Partner di progetto	Settore di attività per cui sono stati coinvolti nel progetto
Panaria Group SpA	Produttore di piastrelle ceramiche
CNR - IMM	Ricerca nel campo delle celle fotovoltaiche a base di Silicio amorfo
SACMI	Produttore di impianti per la ceramica
FERRO ITALIA	Produttore di smalti ceramici
ELETTRONICA SANTERNO	Progettazione impianti per la raccolta dell'energia elettrica
UNIBO - DICASM	Ricerca nel campo dei polimeri
CNR - ISMN	Ricerca nel campo di celle fotovoltaiche CIGS

Tabella 1. 1 - Elenco delle aziende e dei centri di ricerca inizialmente coinvolti nel progetto

Rispetto alle collaborazioni iniziali altre se ne sono aggiunte, man mano che se ne è presentata la necessità.

Infatti, rispetto all'elenco iniziale sono state ricercate, talvolta si sono proposte, ulteriori collaborazioni, come:

- PEMCO EUROINKS, fornitore di paste serigrafiche conduttive a base di metalli.
- ISTITUTO PHYSICS OF DEVICES, Università di Utrecht, subentrato al CNR IMM per la realizzazione di celle solari a base di silicio amorfo.

1.2.3 Principali attività svolte

Ci limiteremo, in questa esposizione, al sottoprogetto 1, che, con i suoi tre obiettivi realizzativi, rappresenta la parte della ricerca più attinente all'Ingegneria dei materiali. Nell'ambito di questo sottoprogetto, infatti, sono stati ricercati i materiali ed i processi più adatti per una integrazione tra tecnologia ceramica e tecnologia fotovoltaica.

In Figura 1.2 viene riportato lo schema degli strati depositati in successione sulla piastrella.

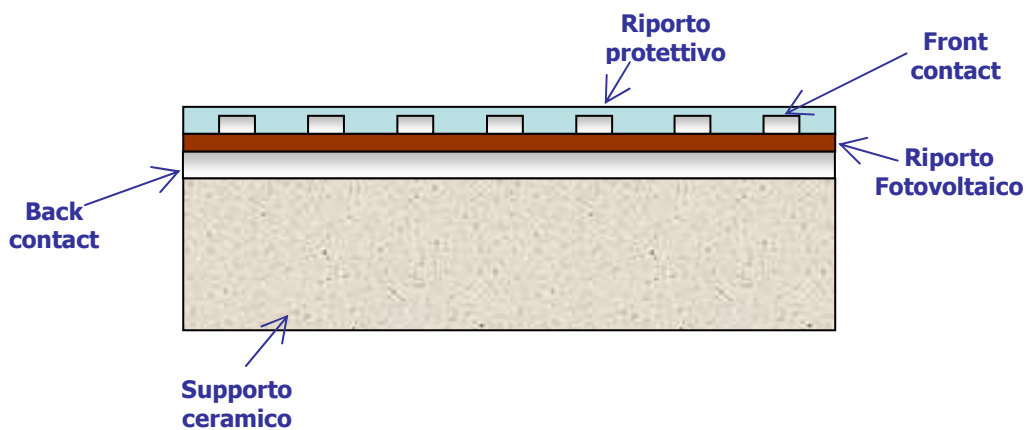


Figura 1.2 - Schema dei riporti realizzati sulla piastrella

Il primo passo della ricerca è stato quello di individuare un appropriato supporto ceramico che potesse essere impiegato per la realizzazione di pareti ventilate. Pertanto in linea di massima, la scelta è stata indirizzata verso il grès porcellanato, le cui caratteristiche di resistenza meccanica, e soprattutto di assorbimento d'acqua, e quindi resistenza al gelo, ne fanno il candidato ideale per applicazioni da esterno.

Il particolare utilizzo per scopi fotovoltaici, ha però fatto sì che il supporto ceramico da impiegare possedesse altre caratteristiche. Un particolare aspetto su cui ci si è concentrati è stata la rugosità superficiale. A tale scopo è stata avviata un'attività, insieme al partner industriale produttore di piastrelle ceramiche, Panariagroup, volta alla individuazione di prodotti commerciali con differenti rugosità superficiali, eseguendo una serie di prove per correlare la rugosità superficiale alle performance degli strati successivi, per poi selezionare un prodotto che rispondesse alle esigenze di progetto.

L'Obiettivo Realizzativo 1 (OR1) riguarda la deposizione di uno strato conduttivo tra supporto ceramico e ripporto con funzionalità fotovoltaica. Nella scelta delle metodologie di deposizione di film conduttivi si è cercato di coniugare le necessità legate alle tecnologie

fotovoltaiche impiegate, con l'intento di rimanere quanto più possibile vicini alle tecniche produttive adottate nell'industria ceramica.

A questo scopo sono state confrontate ed analizzate le potenzialità offerte da differenti tecniche applicative: evaporazione termica, *sputtering* e serigrafia.

Il lavoro di Dottorato si è concentrato specialmente sulla serigrafia, tecnica ampiamente diffusa in ambito ceramico tradizionale, per conferire effetti estetici ai supporti ceramici, ma che trova largo impiego anche in campo elettronico e fotovoltaico. Tale tecnica è facilmente industrializzabile e, data la sua grande versatilità, ha consentito che venisse impiegata non solo per la realizzazione del *back contact* delle celle fotovoltaiche, ma è stata valutata anche la possibilità di poterla utilizzare per la realizzazione degli strati successivi, nonché dei collegamenti elettrici tra le celle.

Alla scelta della tecnica serigrafica ha fatto seguito lo studio dei materiali impiegati, partendo da paste serigrafiche già in uso nell'industria fotovoltaica delle celle al silicio cristallino (paste serigrafiche conduttive a base di argento, alluminio e miscele dei due), per poi iniziare una sperimentazione relativa alla formulazione di paste serigrafiche a base di ossidi già in uso in ambito elettronico e fotovoltaico (ZnO , e $In_2O_3-SnO_2$, meglio noto come ITO).

Relativamente all'Obiettivo Realizzativo 2 (OR2) sono state intraprese due differenti strade per l'ottenimento dell'effetto fotovoltaico: una prima che prevede la deposizione di silicio amorfo mediante *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (PECVD), ed una seconda in cui vengono impiegate miscele di biossido di titanio, TiO_2 , e disolfuro di rame ed indio, $CuInS_2$, ovvero CIS.

Il contributo dato nel corso del Dottorato, relativamente a tale OR, riguarda quest'ultima strada, ed è stato quello di studiare il comportamento colloidale di polveri nanometriche in *medium* acquoso, cominciando anche una sperimentazione con veicoli organici, allo scopo di realizzare *layer* di nanopolveri mediante *slip casting* e serigrafia.

L'ultimo strato che viene realizzato sulla piastrina è un *layer* trasparente con funzione protettiva. Le attività, che rientrano nell'Obiettivo Realizzativo 3 (OR3), si sono prefissate il compito di valutare le potenzialità di diversi materiali, tenendo presente che le caratteristiche desiderate sono: trasparenza ai raggi solari, elevata trasmittanza, resistenza agli agenti atmosferici, resistenza meccanica, e che le temperature necessarie per il processamento di tali riporti devono essere compatibili con il resto del dispositivo.

Sono così state selezionate due categorie di materiali: organici a base di resine polimeriche, ed inorganici a base di fritte vetrose comunemente impiegate in ambito ceramico, nonché una serie di paste serigrafiche dielettriche utilizzate in ambito elettronico.

Relativamente a quest'ultimo OR, le attività di Dottorato hanno riguardato lo studio della formulazione di paste serigrafiche a base di fritte, e la realizzazione di *layer* vetrosi. Questo studio è stato impiegato anche nella fase di realizzazione dei collegamenti elettrici tra le celle, dal momento che, secondo una prima configurazione del modulo su piastrella, era stato necessario realizzare strati elettricamente isolanti su strati conduttivi, per evitare l'insorgere di corto circuiti tra le celle. A questo scopo è stato volto particolare interesse allo studio dell'interfaccia tra vetro e substrato e alla presenza di fenomeni diffusivi che pregiudicherebbero il mantenimento delle caratteristiche elettriche dei due strati.

A fianco delle attività tecnico-scientifiche, sono inoltre state svolte attività di carattere più gestionale: dalla fase di collaborazione alla stesura dei documenti progettuali e degli allegati tecnici, alla redazione dei contratti con i partners industriali ed alla successiva gestione dei contatti con alcuni di essi; dalla redazione delle relazioni tecniche semestrali da consegnare alla Regione, alla rendicontazione economica. Sono inoltre state condotte attività di collaborazione alla diffusione dei risultati, mediante la partecipazione a fiere e convegni, e pubblicazioni.

1.3 Principali obiettivi perseguiti

Si vogliono qui definire gli obiettivi del laboratorio CECERBENCH, gli obiettivi del committente del progetto (Regione Emilia Romagna), e gli obiettivi del Dottorato.

Gli obiettivi scientifici che stanno alla base della nascita del laboratorio CECERBENCH, e del progetto di funzionalizzare piastrelle in ceramica per ottenere la produzione di energia elettrica con tecnologia fotovoltaica, si possono riassumere in:

- Studio delle proprietà dei materiali più idonei per realizzare una serie di riporti per l'ottenimento di celle fotovoltaiche direttamente sulla superficie delle piastrelle.
- Sviluppo e messa a punto della tecnologia per realizzare tali riporti già negli attuali processi produttivi.

Tutto questo tenendo inoltre presente la necessità di incontrare il gusto estetico degli utilizzatori finali (fattore di grande importanza per i produttori di piastrelle ceramiche), abbinando così all'estetica le nuove funzionalità acquisite dalle piastrelle.

L'obiettivo, da parte della Regione Emilia Romagna, che ha cofinanziato il progetto è stato quello di spingere nella direzione di creare una rete di collaborazioni tra i centri di ricerca e le aziende, in maniera tale da trasferire la ricerca dai laboratori alle imprese (ricerca industriale). L'integrazione delle competenze rappresenta infatti un punto cruciale per favorire il progresso ed il miglioramento delle prestazioni dei prodotti, in modo da rafforzare la competitività delle imprese.

Gli obiettivi del Dottorato si integrano con gli obiettivi precedenti, dal momento che è stato perseguito lo scopo principale riguardante la conduzione di una parte del progetto di ricerca. In particolare si è contribuito all'individuazione di una tecnica applicativa "ceramica", approntabile nei laboratori del Centro Ceramico, per la realizzazione di *layer* con caratteristiche differenziate. A tale scopo la serigrafia è stata studiata mediante approfondimenti teorici e prove sperimentali, e per mezzo della reologia è stato esaminato il comportamento delle paste serigrafiche durante il processo applicativo.

1.4 Metodologia

Nell'ambito del progetto di ricerca, e conseguentemente del Dottorato, è stato effettuato uno studio sistematico delle correlazioni tra le proprietà dei materiali e le tecniche produttive.

Le problematiche sorte durante lo svolgimento delle attività di ricerca sono state affrontate, confrontandosi con il gruppo di ricerca, con i ricercatori del Centro Ceramico esperti del settore, e con le aziende esterne partner.

Bisogna tener presente che un progetto di questo tipo, se pur con contenuti di ricerca di base, è fortemente orientato verso la ricerca industriale, e l'obiettivo dell'industrializzazione è alla base del finanziamento erogato da parte del committente.

L'attività di ricerca e sviluppo svolta è stata quindi affrontata in questa fase a livello di laboratorio, ma con un occhio anche alla futura industrializzazione dei prodotti ottenuti, cercando soluzioni che fossero praticabili, in prospettiva, anche nel passaggio dal laboratorio al livello industriale, ed avviando un processo di valutazione costi-benefici, in cui sono state coinvolte le aziende partner.

1.5 *Struttura della tesi*

In questo paragrafo si intende fornire una sorta di “sommario esecutivo” per spiegare in che modo si articola la tesi.

Ogni capitolo è stato sviluppato in maniera a se stante, con una presentazione dello stato dell’arte, in genere nel paragrafo introduttivo, una sezione riguardante i materiali ed i metodi, una fase di presentazione ed analisi dei risultati, un paragrafo conclusivo, in cui vengono tirate le somme relativamente al lavoro presentato, ed una sezione che raccoglie i riferimenti della bibliografia analizzata.

Nei vari capitoli vengono pertanto sviluppate le tematiche trattate esclusivamente nel corso del Dottorato, che rappresentano, a loro volta, un contributo al lavoro complessivo di progetto.

Nella stesura della tesi è stato fatto uno sforzo di essenzialità, cercando di non dilungarsi troppo sugli aspetti teorici, se non funzionali al lavoro presentato, tralasciando, inoltre, la sperimentazione ed i relativi approfondimenti, qualora questi non rientrassero nell’economia del discorso.

La tesi si articola in complessivi otto capitoli. Oltre questo primo capitolo introduttivo, necessario per definire gli obiettivi e la metodologia adottata, vi sono:

- Capitolo 2: viene esposta una panoramica sull’effetto fotovoltaico e sulle tecnologie impiegabili. Particolare interesse è stato dato all’integrazione tra fotovoltaico e mondo delle costruzioni, per inquadrare meglio la filosofia del progetto.
- Capitolo 3: rappresenta il capitolo in cui si sono concentrati maggiormente gli aspetti teorici. Viene descritta la tecnica serigrafica, impiegata nel corso del Dottorato per la realizzazione degli strati funzionalizzanti; è stato affrontato, in questa fase, uno studio della tecnica, ponendo particolare attenzione all’analisi dei fenomeni, con l’ausilio di modelli matematici che descrivono il processo nelle sue varie fasi. Per mezzo delle considerazioni presentate, è stato possibile individuare i parametri che influenzano il processo e che, quindi, sono da tenere sotto controllo.
- Capitolo 4: in questo capitolo viene esposto lo studio del comportamento reologico di paste serigrafiche, individuando le proprietà che è auspicabile che queste possiedano. Viene utilizzata la reologia per studiare il comportamento delle paste durante il processo di stampa, confrontando quattro

paste a base di argento, abitualmente utilizzate in ambito fotovoltaico. I concetti teorici sono stati correlati all'applicazione serigrafica.

- Capitolo 5: viene qui descritta la realizzazione di *layer* elettricamente conduttivi. Nel capitolo, diviso in due sezioni, viene presentato lo studio e la sperimentazione relativa alla realizzazione di strati che devono fungere da *back contact* delle celle solari, depositati direttamente su piastrelle. Le due sezioni riguardano, una, l'utilizzo di paste serigrafiche a base di metalli, e l'altra, l'impiego di paste serigrafiche a base di ossidi, ITO e ZnO.

- Capitolo 6: viene presentato lo studio preliminare per la realizzazione di *layer* di titania, necessari per la fabbricazione di dispositivi fotovoltaici a base di CIS. Viene qui descritta la procedura per individuare le condizioni di maggiore stabilità di sospensioni acquose di nanopolveri di TiO₂. Viene inoltre dedicata una sezione al processamento mediante *slip casting* (tecnica ceramica) di sospensioni concentrate di nanopolveri.

- Capitolo 7: in questo capitolo vengono presentate la attività che hanno riguardato la realizzazione di *layer* vetrosi, mediante paste serigrafiche a base di fritte, con funzione protettiva ed elettricamente isolante.

- Capitolo 8: capitolo conclusivo in cui vengono riassunti i risultati ottenuti nell'ambito del Dottorato, e vengono sommariamente presentati i risultati di progetto.

Capitolo 2 - Utilizzo di fonti energetiche rinnovabili

Integrazione tra Industria FOTOVOLTAICA ed Industria CERAMICA

Riassunto

L'utilizzo di fonti energetiche rinnovabili, come quella fotovoltaica, rappresenta una potenziale, se pur non definitiva, soluzione alla diminuzione di gas serra e alla richiesta sempre maggiore di energia da parte dei paesi industrializzati ed in via di sviluppo.

In questo capitolo viene fatta una breve panoramica sulle tecnologie fotovoltaiche più diffuse, comprese quelle impiegate dal laboratorio CECERBENCH per la realizzazione delle piastrelle con superficie funzionalizzata, ovvero *thin film* di silicio amorfo e CIS.

Particolare attenzione viene posta, inoltre, alla sempre maggiore integrazione di elementi fotovoltaici in elementi architettonici, per la realizzazione di quelli che sono noti come *Building Integrated Photo Voltaic* (BIPV). In questa prospettiva, il rivestimento di edifici con pareti ventilate, realizzate utilizzando piastrelle con superficie funzionalizzata mediante celle fotovoltaiche, costituisce una possibile soluzione.

2.1 Introduzione

Gli impianti fotovoltaici consentono di trasformare, direttamente ed istantaneamente, l'energia solare in energia elettrica senza l'uso di alcun combustibile. Producono elettricità là dove serve, non richiedono praticamente manutenzione, non danneggiano l'ambiente e offrono il vantaggio di essere costruiti "su misura", secondo le reali necessità dell'utente.

Il costo per la realizzazione di un impianto è ancora piuttosto elevato, ma installare un impianto fotovoltaico diventa economicamente conveniente quando intervengono forme di incentivazione finanziaria da parte dello Stato, come è avvenuto negli anni passati con il programma "Tetti fotovoltaici" e come sta avvenendo adesso con il "Conto energia"[1].

La tecnologia fotovoltaica presenta un elevato grado di versatilità, con numerosi campi di applicazione, passando da minisistemi da milliwatt (ad es. le calcolatrici solari) a sistemi di

Megawatt, nel caso delle centrali fotovoltaiche, e ancora, dall'alimentazione di satelliti nello spazio a utenze isolate nel deserto.

L'applicazione che però sembra più promettente è quella dell'integrazione del fotovoltaico negli edifici [2-3]. Infatti i moduli fotovoltaici integrati in un edificio non richiedono spazio addizionale, riducendo quindi costi ed utilizzo del suolo e, qualora vengano integrati in un edificio, ad esempio una facciata fotovoltaica, gli elementi convenzionali dell'edificio stesso possono essere omessi.

Un inserimento degli elementi ben progettato architettonicamente può migliorare l'aspetto dell'edificio, e rappresentare una caratteristica pregevole dal punto di vista estetico. Generalmente un edificio con elementi fotovoltaici integrati è immediatamente percepibile, stimolando spesso discussioni ed imitazioni. L'uso di sistemi fotovoltaici in un edificio è un segnale visibile dell'interesse, da parte dei proprietari, verso i temi del risparmio energetico e della difesa dell'ambiente.

Negli ultimi anni si è assistito ad una crescente tendenza all'integrazione di elementi fotovoltaici nell'edilizia, ed agli elementi ceramici in particolare. Basti pensare alle tegole fotovoltaiche dell'australiana PV Solar Energy [4] e alle piastrelle della spagnola Isofotón [5-6], che utilizzano celle al silicio cristallino applicate su di esse.

Sempre in Australia, l'industria del fotovoltaico si lega al mondo delle costruzioni, utilizzando tecnologie molto diverse da quelle tradizionali, come le celle *dye-sensitised* (celle tipo Grätzel). La STI (Sustainable Technologies International) lavora infatti alla realizzazione di celle a base di titania su piastrelle e pannelli da parete [7-8], sfruttando una licenza sviluppata dalla Greatcell Solar in Svizzera, e implementando e brevettando essa stessa i processi di progettazione e fabbricazione.

E ancora, i tedeschi della Walther Dachziegel [9] impiegano la tecnologia delle celle CIS per dispositivi fotovoltaici su tegole.

Questa è la filosofia del CECERBENCH, che si propone come punto di raccordo tra industria ceramica ed industria fotovoltaica [10-11-12], tenendo comunque presente che integrare elementi fotovoltaici in un edificio significa progettare elementi da costruzione con un approccio completamente nuovo rispetto a chi produce "solo" elementi fotovoltaici o "solo" elementi per l'edilizia.

2.2 Breve panoramica sulle tecnologie fotovoltaiche

2.2.1 Effetto fotovoltaico

L'effetto fotovoltaico è un processo attraverso il quale si ha la conversione diretta della luce incidente in elettricità mediante un dispositivo con una giunzione a semiconduttore p-n (o p-i-n) [13-14-15].

I fotoni, di cui è composta la luce solare, contengono differenti quantità di energia, che corrispondono a differenti lunghezze d'onda dello spettro solare. Quando i fotoni colpiscono una cella fotovoltaica, possono essere riflessi, assorbiti o possono passarle attraverso.

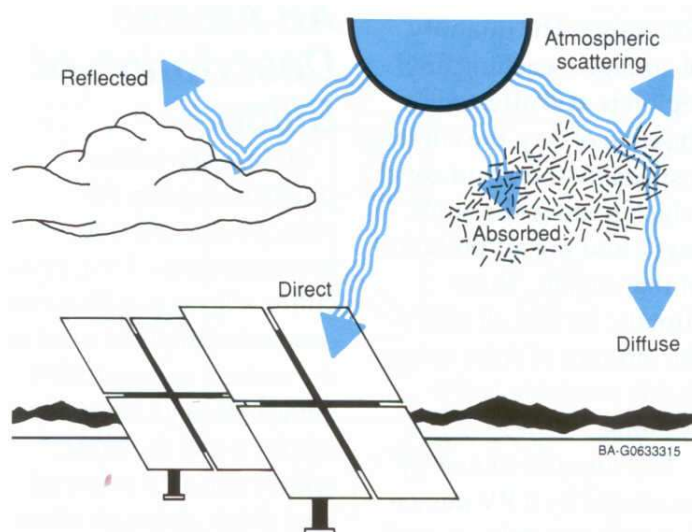


Figura 2.1 - Solo una frazione della luce solare arriva direttamente sulla superficie terrestre. [13]

La quantità di energia prodotta da un dispositivo dipende dall'energia solare disponibile e dall'efficienza del dispositivo di convertire l'energia solare in energia elettrica.

Quando i fotoni colpiscono una cella, solo quelli con un certo livello di energia sono in grado di liberare elettroni dai loro legami atomici per produrre una corrente elettrica. Questo livello di energia, noto come *gap* energetico, rappresenta la quantità di energia richiesta per muovere un elettrone dalla banda di valenza alla banda di conduzione. È differente per ciascun materiale e per le differenti strutture atomiche dello stesso materiale.

Il silicio, per esempio, richiede fotoni con una energia almeno di 1,1 eV per essere assorbito e creare coppie di portatori di carica. I fotoni con minore energia passano attraverso il silicio o vengono assorbiti come calore.

In Figura 2.2 è mostrata la sezione trasversale di una tipica cella solare. In funzione delle proprietà del materiale, la luce viene assorbita in una regione più o meno prossima alla superficie. Quando la luce viene assorbita, vengono generate coppie elettrone-lacuna e, se viene prevenuta la loro ricombinazione, queste possono raggiungere la giunzione, dove vengono separate da un campo elettrico.

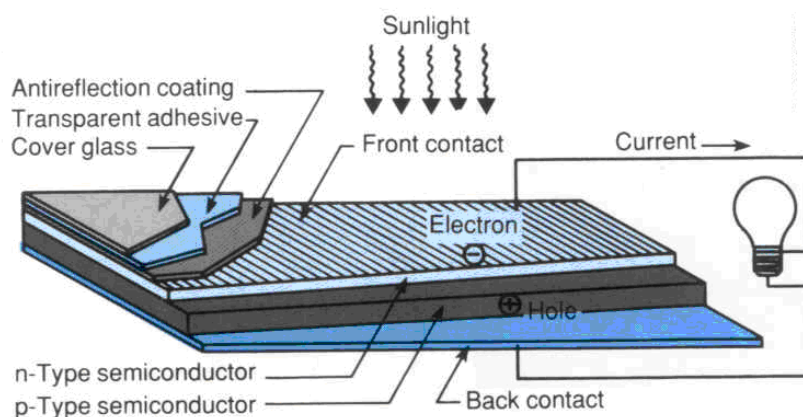


Figura 2.2 - Tipica cella solare [13]

2.2.2 Le tre generazioni del fotovoltaico

La tecnologia del fotovoltaico si è sviluppata alla fine degli anni '50 con i primi programmi spaziali per i quali occorreva una fonte di energia affidabile ed inesauribile. I primi moduli fotovoltaici fanno la loro comparsa nel 1963. Da allora sono stati fatti numerosi progressi volti, soprattutto, a ricercare soluzioni alternative ed ottenere efficienze sempre maggiori. Sostanzialmente, le generazioni di sviluppo [16] delle celle fotovoltaiche sono tre.

2.2.2.1 Celle di prima generazione

La prima generazione del fotovoltaico comprende un diodo a giunzione p-n mono *layer* a larga area, in grado di generare energia elettrica utilizzabile dalle sorgenti luminose con le lunghezze d'onda della luce solare. Queste celle sono costituite da wafer di silicio cristallino, e rappresentano la tecnologia dominante nella produzione di celle solari, con una fetta di mercato maggiore dell'86 %.

Il materiale *bulk* prevalente per le celle solari è il silicio cristallino (c-Si), detto anche "silicio di grado solare" [16]. Il silicio *bulk* è classificato in vario modo in base alla cristallinità

ed alla dimensione dei cristalli: silicio monocristallino (c-Si) (fabbricato mediante il processo Czochralski), silicio poli o multi cristallino (poli-Si o mc-Si) (queste ultime celle sono meno costose da produrre rispetto al monocristallino, ma anche meno efficienti).

Le efficienze tipicamente ottenibili sono dell'ordine del 10-16 %, anche se in laboratorio si riescono ad ottenere efficienze superiori al 20 %. Questa tecnologia ha dalla sua parte una comprovata stabilità (maggiore di 25 anni), tuttavia i costi, essenzialmente dovuti alla complessità delle operazioni necessarie per la fabbricazione dei wafer, ed alle elevate energie in gioco [16-17], non sono competitivi se comparati con quelli delle convenzionali fonti energetiche. Questo spinge la ricerca verso una diminuzione di costi di produzione, mediante l'utilizzo di concentratori e wafer sempre più sottili, per diminuire la quantità di silicio impiegata.

2.2.2.2 *Celle di seconda generazione*

La seconda generazione di materiali fotovoltaici è basata sull'impiego di *thin-film* di semiconduttori. Questi dispositivi hanno l'enorme vantaggio di essere realizzati con un film sottile di materiale, riducendo la quantità di materie prime necessarie e di conseguenza i costi di fabbricazione.

La produzione di celle a film sottile nasce negli anni '90, il metodo usato è l'applicazione di uno sottile strato di materiale semiconduttore su un substrato (nella maggior parte dei casi vetro) attraverso processi di vaporizzazione, spruzzo, o vasche elettrolitiche. La motivazione principale dell'uso della tecnologia a film sottile è il minor impiego di materiale semiconduttore, 1-2 μm contro i 200-250 μm del silicio cristallino, e la possibilità di avere moduli trasparenti per coperture e facciate.

Ad oggi esistono differenti tecnologie e materiali semiconduttori allo studio, come il silicio amorfo, il silicio policristallino e microcristallino, il telluriuro di cadmio, il solfuro/seleniuro di rame e indio.

Andersson et al. [18] fecero uno studio relativamente alla disponibilità dei materiali per le celle *thin film*, analizzandone le tipologie principali, ed arrivando alla conclusione che la maggior parte delle celle *thin film*, se pur promettenti in quanto ad efficienza e costi, possono incontrare severi vincoli, in termini di tossicità e disponibilità, che vengono invece superati dalle celle al Si-a.

Tipicamente, le efficienze delle celle solari a film sottile sono inferiori a quelle a base di silicio (wafer), ma, d'altro canto, anche i costi di fabbricazione sono inferiori.

- Celle al Silicio amorfo

Il silicio amorfo è caratterizzato dal modo disordinato in cui gli atomi o le molecole sono legati tra di loro [19]. Il silicio amorfo (a-Si) rappresenta, oggi, il materiale più utilizzato per la realizzazione delle celle solari, dopo il silicio cristallino. Il costo per ogni Watt producibile con questa tecnologia è del 25-40 % inferiore rispetto alle altre tecnologie fotovoltaiche [20]. L'efficienza dei moduli a film sottile di silicio amorfo è ancora molto bassa (4-7%), sono tuttavia stati sviluppati prodotti a struttura mista, celle multi-giunzione (microcristallino + amorfo), con efficienze incrementate.

I *thin-film* di silicio vengono principalmente depositati mediante *Chemical Vapor Deposition* (generalmente *Plasma Enhanced: PECVD*) di silani e idrogeno, in spessori dell'ordine di circa 2 μm , ovvero oltre 100 volte più sottile dello strato ottenuto con celle di silicio cristallino. In funzione dei parametri di deposizione si può avere:

- Silicio amorfo (a-Si)
- Silicio proto cristallino
- Silicio nano cristallino (nc-Si)

Il silicio amorfo ha una *bandgap* maggiore (1,7 eV) rispetto al silicio cristallino (c-Si) (1,1 eV), ciò significa che è più efficiente nell'assorbire la parte visibile dello spettro della luce solare, ma fallisce nel raccoglierne la parte infrarossa.

L'utilizzo di questi moduli sta crescendo enormemente e, oggi, vengono prodotti su scala industriale. I vantaggi legati al silicio amorfo sono:

- non richiede un'inclinazione ottimale, come il cristallino, ed è quindi più adattabile alle superfici: può essere installato in orizzontale ed in verticale (coperture architettoniche);
- sfrutta meglio la luce diffusa e riflessa, producendo energia anche con cielo nuvoloso, e per più ore durante il giorno (inizia a produrre prima al mattino e termina più tardi la sera);
- la produzione di energia elettrica non è influenzata negativamente dall'aumento della temperatura;
- dopo un degrado iniziale, immediatamente dopo l'installazione, la produzione di energia si stabilizza e rimane abbastanza costante nel tempo.

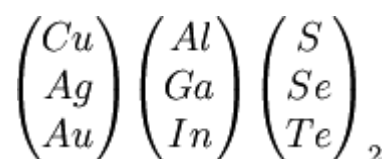
- Celle CdTe

Il telluriuro di cadmio è un efficiente materiale *light-absorber* per le celle solari *thin-film*. Comparato con altri materiali impiegati per le celle a film sottile, il CdTe è più semplice da

depositare e più adatto per la produzione su larga scala. Nonostante molte discussioni riguardo la tossicità delle celle solari a base di CdTe, questa è la sola tecnologia (a parte il silicio amorfo) che può essere prodotta su larga scala, come mostrato da First Solar e Antec Solar [21], nonché dalla italiana Marcegaglia, che ha in programma per il 2009 la realizzazione di una linea produttiva di moduli a base di CdTe [22].

- Celle CIS e CIGS

Possibili combinazioni degli elementi del I, III e VI gruppo della tavola periodica possiedono effetto fotovoltaico.



Materiali basati sul $CuInSe_2$ sono di interesse per le applicazioni fotovoltaiche, dal momento che possiedono alti coefficienti di assorbimento ottico.

I materiali utilizzati per la deposizione dello strato *thin film* possono essere CIS (*Copper Indium Selenide*) o CIGS (*Copper Indium Gallium Selenide*). CIS è un'abbreviazione per film generici di calcopirite di seleniuro di rame e indio ($CuInSe_2$), CIGS è una variazione di CIS. I limiti di questa tecnologia sono legati alla scarsa disponibilità, alla tossicità di alcuni componenti ed agli elevati costi di produzione.

Infatti, mentre le efficienze raggiungibili dai film CIS possono arrivare al 13,5 %, i loro costi di produzione, ad oggi, sono elevati, se comparati con le celle solari di silicio, per cui il lavoro continuo di ricerca è volto ad un'effettiva diminuzione dei costi di produzione.

CIGS sono composti *thin-film* multistrato. Queste celle possono essere descritte da un complesso modello ad etero-giunzione. L'utilizzo del gallio aumenta la *bandgap* del CIGS rispetto al CIS; il gallio viene, tra l'altro, aggiunto per sostituire quanto più possibile l'indio, data la minore disponibilità di quest'ultimo. Le migliori efficienze ottenute sono state di 19,5 %, nel dicembre del 2005. Mediante sistemi a concentrazione è possibile incrementare l'efficienza, arrivando intorno al 30 %.

- Celle GaAs multigiunzione

Queste celle multi giunzione consistono di *thin film* multipli (es. tripla giunzione: GaAs, Ge e $GaInP_2$), in cui ogni tipo di semiconduttore ha una propria *bandgap* energetica, che permette di assorbire la radiazione elettromagnetica in una certa porzione dello spettro. I semiconduttori vengono scelti attentamente per assorbire all'incirca in tutto lo spettro solare,

in modo da generare più energia possibile. I dispositivi GaAs multi giunzione, che vengono impiegati e sviluppati soprattutto per applicazioni speciali nell'industria aerospaziale, sono le celle solari ad efficienza più alta, raggiungendo il 39 %, ma sono anche le più costose per unità d'area (fino a US\$ 40/cm²).

2.2.2.3 Celle di terza generazione

Le celle fotovoltaiche di terza generazione sono molto differenti rispetto alle altre due tipologie, definite come dispositivi a semiconduttore, in quanto non utilizzano una giunzione p-n tradizionale per separare le cariche foto generate. Questi nuovi dispositivi includono le celle foto elettrochimiche, le celle solari polimeriche, e le celle solari nano cristalline.

- Celle solari dye-sensitized

Le celle solari *dye-sensitized* sono costituite da un *layer* mesoporoso di biossido di titanio nanoparticellare, un *dye*, un elettrolita ed un catalizzatore tra due vetri piani conduttivi trasparenti. Questa tipologia di celle ha un grande potenziale di riduzione dei costi di processo, rispetto alle altre tipologie di celle fotovoltaiche, infatti permette un più flessibile utilizzo dei materiali, che possono essere processati con tecnologie relativamente semplici e facilmente industrializzabili (serigrafia). I limiti di questa tecnologia sono legati al fatto che i coloranti impiegati soffrono della degradazione per effetto del calore e dei raggi UV, ed alla difficoltà di sigillare queste celle, dato l'utilizzo di solventi al loro interno. Nonostante ciò, questa tecnologia emergente è molto promettente con impatti commerciali importanti, previsti nella prossima decade.

- Celle solari organiche/polimeriche

Le celle solari organiche e le celle polimeriche sono realizzate da film sottili (tipicamente 100 nm) di semiconduttori organici, come polimeri e composti di piccole molecole, come PPV (*polyphenylene vinylene*), CuPc (*copper phthalocyanine*) a pigmento organico blu o verde, e i fullereni di carbonio. Le efficienze di conversione energetica raggiunte con queste tecnologie sono ancora piuttosto basse, d'altro canto potrebbero essere preferite ad altre tecniche per applicazioni in cui flessibilità meccanica e disponibilità rappresentano fattori importanti.

L'invenzione di polimeri conduttivi (per cui Alan Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa vennero insigniti del premio Nobel nel 2000) può portare allo sviluppo di celle basate su materie plastiche molto economiche. Comunque tutte le celle solari organiche realizzate soffrono della degradazione ai raggi UV, ed hanno pertanto tempi di vita troppo corti. Inoltre, sono fortemente sensibili all'umidità atmosferica ed all'ossidazione, rendendo difficile lo sfruttamento commerciale.

- Celle solari nanocristalline

Queste strutture fanno uso di alcuni materiali *thin-film light absorber*. I pannelli solari possono essere realizzati con eterostrutture "quantum", per esempio i nanotubi di carbonio o i *quantum dots*, imbevuti in polimeri conduttivi o ossidi metallici mesoporosi. Inoltre, film sottili di questi materiali, posti su celle convenzionali di silicio, possono incrementarne l'efficienza. Variando le dimensioni dei *quantum dots*, le celle possono essere messe a punto per assorbire differenti lunghezze d'onda.

In Tabella 2.1 vengono riportati i dati relativi alle migliori efficienze riscontrate per le differenti tipologie di tecnologie fotovoltaiche [14], ottenuti nel 2005. Mentre in Figura 2.3 sono riportati i *trend* di aumento delle efficienze nel corso degli ultimi 30 anni, per le diverse tecnologie fotovoltaiche.

Tipologia di cella	Maggiori efficienze di celle conseguite in laboratorio	Maggiori efficienze di modulo
Silicio cristallino (c-Si)	24,7% (UNSW, PERL)	22,7% (UNSW/Gochermann)
Multi-c-Si	20,3% (FhG-ISE)	15,3% (Sandia/HEM)
Silicio amorfo a-Si:H	10,1% (Kaneka)	Tripla giunzione. Efficienza stabilizzata: 10,4%
mc-Si/a-Si:H	11,7% (Kaneka)	11,7% (Kaneka)
Silicio microcrist. e amorfo	N.B. minimodulo	N.B. minimodulo
HIT	21% (Sanyo)	18,4% (Sanyo)
GaAs	25,1% (Kopin)	Non rilevante
InP	21,9% (Spire)	Non rilevante
GaInP/GaAs/Ge multigiunzione	32% (Spectolab). N.B. 37,3% sotto concentrazione	Non rilevante
CdTe	16,5% (NREL)	10,7% (BP Solarex)
CIGS	19,5% (NREL)	13,4% (Showa Shell)
Dye sensitised	8,2% (ECN)	4,7% (INAP)

Tabella 2.1 – Migliori efficienze riscontrate per le diverse tipologie di celle fotovoltaiche [14]

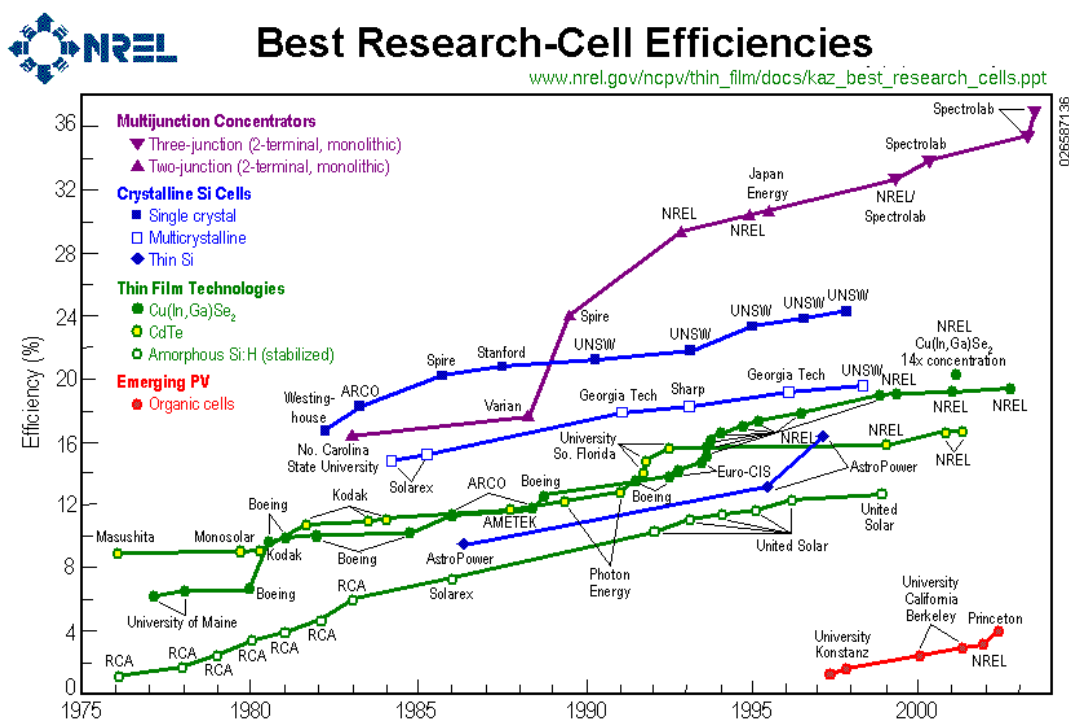


Figura 2.3 – Trend di incremento delle efficienze delle varie tecnologie fotovoltaiche [23]

2.3 Integrazione di elementi fotovoltaici negli edifici - BIPV

Le tematiche della qualità ambientale e del risparmio energetico sono sempre più rivolte agli spazi abitativi, con azioni per limitare le emissioni inquinanti e per contenere i consumi energetici dei fabbricati (oltre il 40% dei consumi energetici totali).

In Italia, con l'approvazione del D.L. che recepisce la direttiva 2002/91/CE relativa al rendimento energetico degli edifici (un parametro di efficienza che tiene conto, sia della capacità degli immobili di limitare i consumi, che della loro capacità di "produrre" energia grazie all'impiego di fonti di energia rinnovabili, fotovoltaica *in primis*), si prevede che nel prossimo futuro si assisterà ad un sensibile e rapido processo di integrazione di moduli fotovoltaici nei fabbricati.

Già negli ultimi anni abbiamo assistito ad una tendenza sempre maggiore di integrare i dispositivi fotovoltaici negli edifici [24], unendo gli effetti estetici all'utilizzo di fonti energetiche rinnovabili per la produzione di energia elettrica.

Nelle installazioni *Building Integrated PhotoVoltaic* (BIPV) i moduli solari vengono assemblati, diventando elementi degli edifici, combinando varie funzioni, come la generazione di corrente elettrica, l'isolamento termico, l'ombreggiamento, nonché gli aspetti legati alla progettazione architettonica.

La prima installazione di elementi fotovoltaici integrati negli edifici (BIPV) venne realizzata nel 1991 ad Aachen, Germania [25]. Oggigiorno, i moduli fotovoltaici per l'integrazione negli edifici vengono prodotti come elementi standard per le costruzioni, dal momento che l'integrazione negli edifici rappresenta uno dei segmenti in maggiore crescita nel mercato del fotovoltaico [26].

Per la produzione di energia elettrica per effetto fotovoltaico possono essere impiegate varie tecnologie, così come esistono svariati modi per integrare i dispositivi fotovoltaici agli elementi architettonici.

L'integrazione avviene preferibilmente su tetti o facciate. Focalizzando l'attenzione su queste ultime, le facciate ventilate fotovoltaiche sono costruzioni "a doppia facciata", che combinano il vantaggio del raffreddamento dei moduli fotovoltaici, utilizzando la circolazione d'aria nell'intercapedine tra edificio e facciata, e sfruttando la possibilità di utilizzare l'aria calda prodotta, per altri servizi di riscaldamento e raffreddamento degli edifici. Il primo edificio europeo che ha utilizzato tale approccio è stata la libreria di Matarò, nei pressi di Barcellona [27].

A proposito delle tecnologie fotovoltaiche impiegabili, per le costruzioni BIPV può essere utilizzato il silicio mono o multi-cristallino [28-29], ma anche la tecnologia dei film sottili (*thin film*) basata sul silicio amorfo viene ampiamente utilizzata e vanta numerosi esempi [30].

Battisti et al. (2005) [31] fecero uno studio comparativo degli studi realizzati sul profilo energetico ed ambientale di sistemi fotovoltaici, esaminando le fasi critiche ed i colli di bottiglia dell'intero ciclo di vita, e riassumendoli in termini di tempi di *pay-back* energetico-ambientali. Considerando che la vita attesa per i sistemi fotovoltaici è di 15-30 anni, notarono che, in tutti i casi analizzati, il tempo di *pay-back* è di un ordine di grandezza inferiore a quello della vita. Questo è dovuto ai significativi vantaggi ottenuti dalla sostituzione delle convenzionali sorgenti energetiche. L'analisi ha però evidenziato anche che le performance energetiche ed ambientali dei sistemi fotovoltaici diventano più interessanti quanto più il progetto di tali sistemi è integrato con l'intero progetto dell'edificio.

2.4 Conclusioni: un nuovo concetto di parete ventilata PV

Attualmente, le principali barriere alla penetrazione nel mercato da parte del fotovoltaico sono costituite dall'alto costo dell'energia prodotta (essenzialmente per i costi di produzione delle celle solari) e dall'impatto estetico dei pannelli fotovoltaici tradizionali (che si presentano spesso come elementi scorporati dall'edificio). Si avverte quindi l'esigenza di sviluppare nuovi materiali e tecnologie per la produzione su ampia scala di celle solari a basso costo e basso impatto architettonico.

L'idea progettuale portata avanti dal laboratorio CECERBENCH ha voluto contribuire a creare la base scientifica e tecnologica necessaria per sviluppare una nuova generazione di componenti per esterni (piastrelle per pareti ventilate) aventi una "superficie fotovoltaica" realizzata direttamente negli attuali processi produttivi dei componenti, così da preservarne gli effetti estetici e le altre caratteristiche tecniche.

Si può ipotizzare che le pareti ventilate realizzate utilizzando come materiali da costruzione ceramici fotovoltaici, possano essere impiegate per la ricopertura di costruzioni che necessitano di interventi di riqualificazione, come ad es. le costruzioni delle periferie urbane di città europee, costruite a partire dalla seconda metà del XX secolo.

2.5 Bibliografia

- [1] Pubblicazioni ENEA Op22 L'energia fotovoltaica, da sito www.enea.it/com/web/pubblicazioni/Op22.pdf
- [2] www.heliotechnology.com
- [3] M. Oliver , T. Jackson. Energy and economic evaluation of building-integrated photovoltaics. *Energy* 26 (2001) 431-439.
- [4] AUSTRALIAN PHOTOVOLTAIC SOLAR ROOF TILE. SOLAR PHOTOVOLTAICS. <http://www.greenhouse.gov.au/renewable/recp/pv/eleven.html>
- [5] Revestimento generador de energia fotovoltaica. Oficina Espanola de Patentes y Marcas. Publ.: 2153796, solic. 9901929 (1999).
- [6] Mejoras introducidas en la patente principal No P-9901929/9 por: Revestimento generador de energia fotovoltaica Oficina Espanola de Patentes y Marcas. Publ.: 2158830, solic. 200000552, 2000.
- [7] Establishment of the titania solar tiles and wall panels manufacturing facility. Solar photovoltaics. <http://www.greenhouse.gov.au/renewable/recp/pv/twelve.html>
- [8] National Status Report 2003 Implementation of PV systems. <http://www.iea-pvps.org/countries/australia/index.htm>
- [9] Bundesrepublik Deutschland (I0) Deutsches Patent- und Markenamt. DE 103 58 851 Al 2005.01 . I 3
- [10] D. Iencinella, E. Centurioni, A. Salomoni, B. Mazzanti, M.G. Busana, A. Fregni, S. Fazio. Solar cells on porcelain stoneware tiles. 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition - Dresden 4-8 September 2006
- [11] D. Iencinella, E. Centurioni, M.G. Busana, A. Salomoni, A. Fregni, S. Fazio, B. Mazzanti. Deep integration of photovoltaic on porcelain stoneware tiles for the built environment. 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition - Milano 3-7 September 2007.
- [12] S.Fazio, B. Mazzanti, G. Ridolfi, A. Salomoni, I. Stamenkovic. Ceramic tiles surface functionalisation by photovoltaic cells. 10th edition QUALICER , Castellon 9-13 February 2008.
- [13] www.sandia.gov/pv

[14] Adolf Goetzberger, Christopher Hebling, Hans-Werner Schock. Photovoltaic materials, history, status and outlook. *Materials Science and Engineering R* 40 (2003) 1-46

[15] R.W. Miles, K.M. Hynes, I. Forbes. Photovoltaic solar cells: An overview of state-of-the-art cell development and environmental issues. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 51 (2005) 1e42

[16] Solar cell - Wikipedia, the free encyclopedia

[17] http://etd.adm.unipi.it/theses/available/etd-07022003-105514/unrestricted/II-2.1.PRIMA_ANALISI.pdf

[18] B.A.Andersson, C.Azar, J.Holmberg, S.Karlsson. Material Constrains for thin film solar cells. *Energy* Vol.23, No. 5, pp. 407-411, 1998.

[19] "Energie rinnovabili - Fotovoltaico" Sharp. Edizione Settembre 2007.

[20] Fotovoltaico a film sottile silicio amorfo .

http://www.kensan.it/articoli/Energia_Solare_Fotovoltaica_Amorfo.php

[21] <http://www.solar-sse.com/energiapulita.htm>

[22] http://www.marcegaglia.com/energy/it/pannelli_telluro.html

[23]http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/4f/Nrel_best_research_pv_cell_efficiencies.png

[24] B.Mazzanti, S.Fazio, A.Salomoni, S.Dei Svaldi, C.Zevi, G.Rotunno. External Building Facades by Photovoltaic Ceramic Tiles. QUALICER'08. Castellon, 10-13 febrero 2008.

[25] Benemann et al., *Adv. Sol. Energy* 13 (1999) 317

[26] Joachim Benemann, Oussama Chehab, Eric Schaar-Gabr. Building-integrated PV modules. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 67 (2001) 345-354.

[27] Li Mei, David Infield, Ursula Eicker, Volker Fux. Thermal Modeling for Building Integrating Ventilated PV Façade; Matarò (Spain). *Photovoltaic. Energie.Cités* 2000.

[28] H. Yang , G. Zheng, C. Lou , D. An, J. Burnett. Grid-connected building-integrated photovoltaics: a Hong Kong case study; *Solar Energy*, 76 (2004) 55-59.

[29] S.A. Omer, R. Wilson, S.B. Riffat. Monitoring results of two examples of building integrated PV (BIPV) systems in the UK; *Renewable Energy* 28 (2003) 1387-1399.

[30] H. Maurus, M. Schmid, B. Blerch, P. Lechner, and H. Schade, RWE SCHOTT Solar GmbH, Germany report. PV FOR BUILDINGS, November/December 2004 reFOCUS.

[31] Riccardo Battisti, Annalisa Corrado. Evaluation of technical improvements of photovoltaic systems through life cycle assessment methodology . *Energy* 30 (2005) 952-967

Capitolo 3 - Tecnica SERIGRAFICA

Aspetti generali

Riassunto

La tecnica serigrafica è stata impiegata nell'ambito del progetto, quale tecnica realizzativa di riporti funzionalizzanti. La serigrafia, ampiamente utilizzata nell'industria ceramica per conferire effetti estetici alle piastrelle, trova ampi campi di applicazione anche in ambito fotovoltaico e, soprattutto, elettronico. Infatti la maggior parte degli aspetti teorici sono stati, in passato, sviluppati a proposito di paste serigrafiche saldanti e di paste conduttive per la realizzazione di circuiti stampati.

In questo capitolo vengono ripresi i concetti fondamentali relativi allo studio teorico delle tecniche serigrafiche e viene data una panoramica sull'impiego della serigrafia in diversi ambiti, compreso quello fotovoltaico.

3.1 Introduzione

Il processo di stampa serigrafica affonda le sue radici nell'antica arte cinese. La serigrafia come tecnica artigianale e industriale è stata adottata anche in ambiti artistici e commerciali sin dai primi del Novecento, ed oggi è una tecnica ampiamente utilizzata per le più svariate applicazioni [1].

Il termine "serigrafia" deriva dal latino "seta" e dal greco "γραφειν" (scrivere o disegnare), dato che i primi tessuti che fungevano da *stencil* erano di seta.

La serigrafia, con le sue radici nell'arte, è stata trattata a sua volta come un'arte. Per cui sono spesso state fatte valutazioni di tipo empirico, senza i benefici di modelli concettuali, che ne guidassero ed indirizzassero lo studio e l'impiego.

Un approfondito studio del processo serigrafico risulta difficile, dato il gran numero di variabili in gioco. Kobs e Voight (1970) [2] individuarono più di 50 variabili, selezionarono le 7 principali, e, mediante test comparativi, valutarono gli effetti di 288 differenti combinazioni dei parametri.

In definitiva, non possono essere formulate delle regole di validità generale, ma è necessario considerare la particolare applicazione.

Il processo di stampa serigrafica è un processo complesso, in cui intervengono numerosi fattori, che contribuiscono, in diversa misura, alla bontà di una stampa. Lomas e Short (1999) [3] valutarono le variabili che intervengono nel processo di stampa, ed il loro effetto sul consumo di pasta serigrafica, importante per minimizzare gli sprechi.

Nonostante la serigrafia sia una tecnica ampiamente diffusa nell'industria ceramica, le basi teoriche di tale processo sono state formulate in ambito elettronico, dove la serigrafia è stata ed è tutt'oggi utilizzata per la realizzazione di dispositivi e circuiti stampati.

Un inchiostro serigrafico è costituito da una fase liquida ed una fase solida. Il veicolo organico ha importanza durante il processo di stampa, mentre la quantità della fase solida è un parametro critico che deve essere noto per poter controllare lo spessore del film dopo cottura.

3.2 *La tecnica*

Sia che venga impiegata in ambito elettronico, o in ambito ceramico, o, ancora, nel campo delle arti grafiche, la tecnica serigrafica si basa essenzialmente sullo stesso principio, che viene rappresentato nello schema di Figura 3.1.

Gli elementi fondamentali consistono in una **racla** in movimento rispetto allo schermo e nello **schermo** sostenuto da un telaio [4].

Tale schermo è una lastra flessibile ed elastica, in parte permeabile all'inchiostro ed in parte impermeabile, in cui l'immagine da riprodurre è raffigurata in negativo (come nel processo fotografico).

Lo schermo flessibile è vincolato ai bordi ad un **telaio**. Inferiormente ad esso, ad una certa distanza, viene posto l'oggetto sul quale si vuole riprodurre l'immagine. Superiormente allo schermo si trova una racla, anch'essa dotata di una certa flessibilità, che può essere pressata contro lo schermo e può muoversi nella direzione indicata dalla freccia. Sullo schermo dal lato della racla è disposta una certa quantità d'inchiostro.

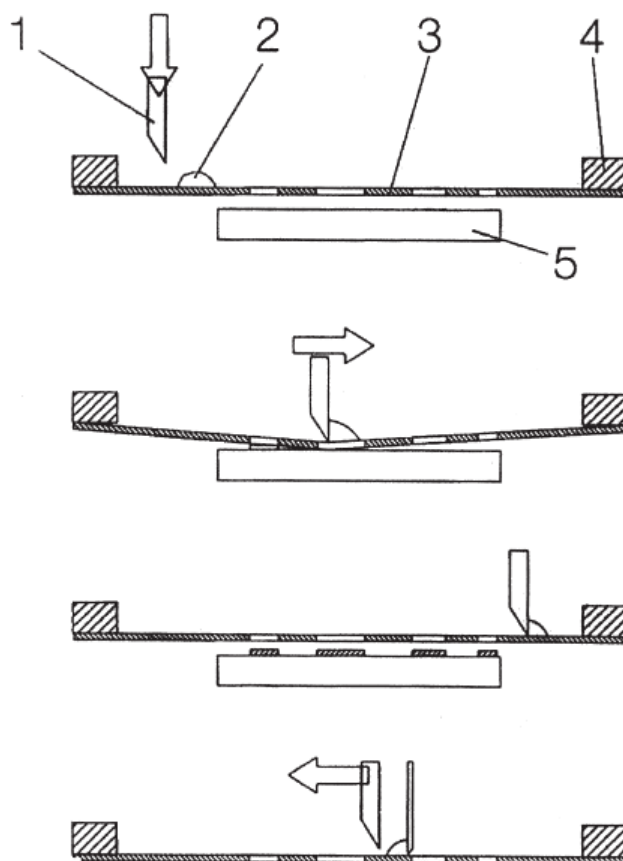


Figura 3.1 – Rappresentazione delle operazioni di stampa

Dove:

- 1: racla
- 2: inchiostro
- 3: schermo o retino
- 4: telaio
- 5: oggetto da stampare

Dopo aver posizionato l'oggetto, la racla viene premuta contro lo schermo che a causa della sua flessibilità viene a contatto con l'oggetto. La racla viene poi fatta traslare parallelamente allo schermo, trascinando nel suo moto la quantità d'inchiostro che si trova sullo schermo. Quando l'inchiostro, sospinto dalla racla, trova una zona permeabile, viene a contatto con l'oggetto sottostante, e rimane depositato su di esso in quantità pari allo spessore dello schermo.

Terminata la corsa, la racla viene sollevata e lo schermo assume la sua configurazione a riposo. La quantità d'inchiostro che rimane sull'oggetto viene chiamata "**deposito**".

3.2.1 Lo schermo o matrice

Lo schermo serigrafico presenta delle zone impermeabili all'inchiostro, permettendo una schermatura delle parti dell'oggetto in cui non si vuole ottenere il deposito.

Talvolta viene usato il termine "retino": è questo un particolare mezzo che permette la descrizione dell'immagine mediante una serie, più o meno fitta di punti, le cui dimensioni sono più o meno ampie. Più elevato è il numero di punti per unità di superficie e più dettagliata risulterà l'immagine.

Con il termine "tessuto" si intende il supporto dello schermo, su cui verrà riprodotta l'immagine in negativo del disegno da stampare.

Con il termine "schermo" si intende il complesso finito, costituito dal tessuto e dalla massa gelatinosa (emulsione fotosensibile polimerizzata) che la rende parzialmente impermeabile. Lo schermo è costituito da un tessuto i cui bordi sono vincolati ad un telaio, in modo tale che esso risulti opportunamente tensionato.

Per produrre uno schermo serigrafico, il disegno che si vuole realizzare viene sviluppato su pellicola fotografica, che viene fissata, attraverso un sistema di sotto vuoto, sul tessuto tensionato e cosparso di una emulsione fotosensibile. Il sistema viene illuminato con una potente sorgente luminosa (5000W), l'emulsione solidifica alla luce UV, e viene successivamente lavato con un getto d'acqua tiepida a pressione, con l'obiettivo di rimuovere l'emulsione gelatinosa delle parti che non hanno ricevuto luce, e che coincidono con le aree dell'immagine da riprodurre.

I tessuti serigrafici sono realizzati con filato finissimo e regolare. Originariamente di seta, dagli anni '40 vengono utilizzati in nylon o poliestere, o in metallo. I tipi di filato differiscono per diametro del filo, dell'area di passaggio, per inclinazione dei fili.

In questa ricerca viene utilizzato in maniera indifferente il termine retino, schermo o tessuto, per indicare quello che è stato definito schermo.

3.2.2 La racla

È costituita da una lastra flessibile, detta lama, incastrata ad una estremità ad un supporto rigido. Nella maggior parte delle applicazioni la lama della racla è costituita da materiali polimerici, aventi una certa flessibilità ed elasticità. L'estremità della racla, che viene a trovarsi a contatto con lo schermo, prende il nome di "filo della lama" o "filo della racla". La forza con cui la racla viene premuta contro lo schermo è chiamata "pressione di

racla". Per effetto della pressione questa assume una forma più o meno curvata, come indicato in Figura 3.2.

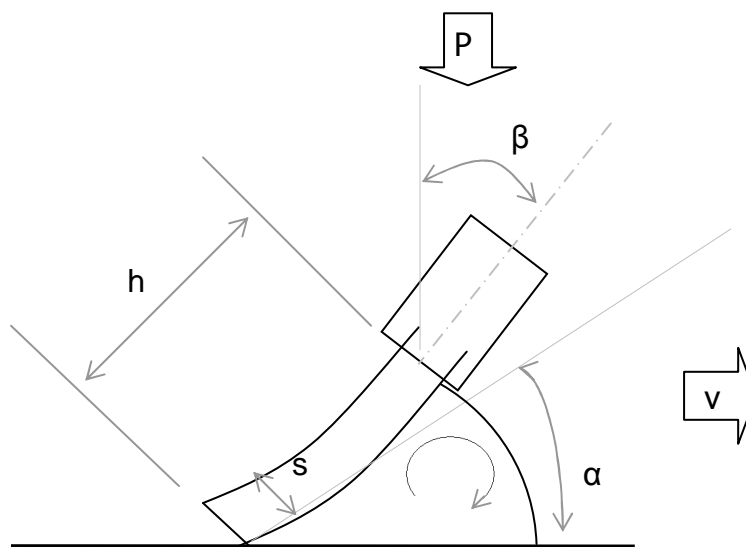


Figura 3.2 - Schematizzazione della racla

L'angolo α è normalmente chiamato "angolo d'attacco", e rappresenta un parametro molto significativo di cui si discuterà in seguito.

3.2.3 Inchiostri o paste serigrafiche

Con il termine inchiostro si individua un insieme di sostanze disciolte in un solvente, ma è spesso usato anche per individuare quegli impasti dove i diversi componenti si presentano sotto forma di particelle solide finemente macinate e disperse nella massa fluida. In quest'ultimo caso, si usa anche il termine di "pasta serigrafica".

Lo spessore del deposito dovrebbe corrispondere allo spessore dello schermo, ma per effetto dello spazio occupato dai fili del tessuto, esso risulta inferiore.

3.2.4 Diverse forme applicative

Tra le diverse forme applicative che sfruttano il principio serigrafico ricordiamo:

- Serigrafia piana tradizionale: la racla si sposta (manualmente o meccanicamente) sullo schermo piano e fisso.
- Serigrafia rotativa: viene impiegato uno schermo cilindrico anziché piano. Nell'interno dello schermo è disposta la racla fissa ed il dispositivo di alimentazione dell'inchiostro.

3.2.5 Dinamica del deposito

Consideriamo la racla che scorre sullo schermo con velocità di avanzamento V , ed è premuta contro lo schermo da una forza P ; nel punto di contatto risulta inclinata di un angolo α rispetto allo schermo (Figura 3.3).

Per effetto della propria viscosità l'inchiostro tende a mantenersi in aderenza sia allo schermo che alla racla; quest'ultima lo costringe a muoversi. A causa di questo movimento, ostacolato dall'aderenza, si crea nella massa del liquido un gioco di forze contrastanti che generano una pressione nell'inchiostro.

Detta pressione non ha nulla a che vedere con la pressione esercitata dalla racla sullo schermo e per distinguerla, in seguito, verrà definita con il termine di "pressione idrodinamica". È appunto la pressione idrodinamica che spinge l'inchiostro dentro le maglie aperte del tessuto, e non la pressione della racla. Quest'ultima infatti si scarica in massima parte sulla superficie da stampare, assicurando il contatto tra schermo ed oggetto da stampare. Solo una limitata quantità di inchiostro penetra nelle maglie dello schermo; il resto rimane sulla superficie superiore e viene sospinto dalla racla.

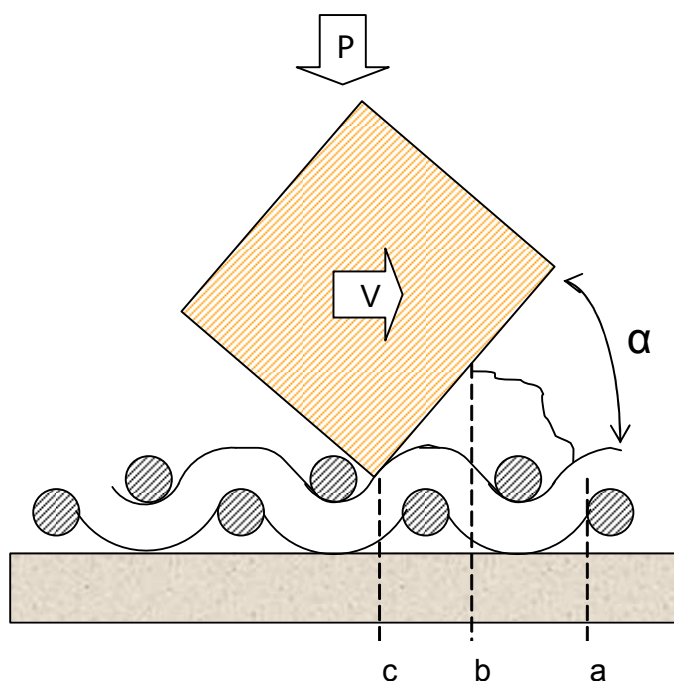


Figura 3.3 - Schema dell' operazione di stampa

Facendo riferimento alla Figura 3.3, prendiamo in esame gli intervalli (a,b) e (b,c), e valutiamo l'andamento della pressione idrodinamica:

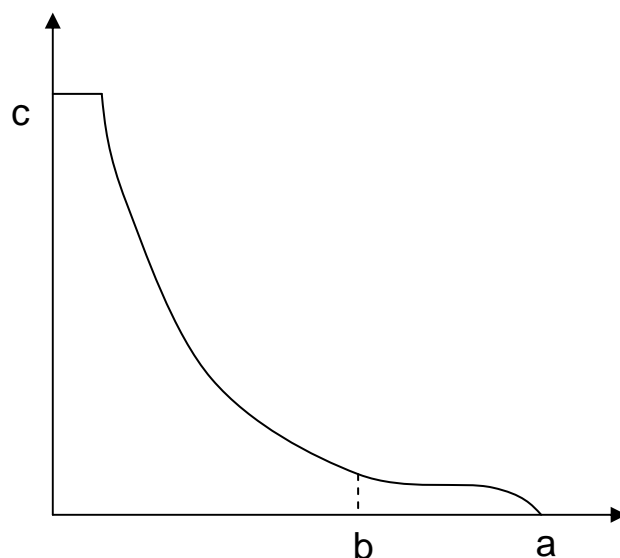


Figura 3.4 - Andamento della pressione idrodinamica

In corrispondenza del tratto (b,c) avviene il riempimento delle maglie, ed il deposito.

Il passaggio del filo della racla livella le quantità d'inchiostro penetrato nelle singole maglie, uniformando lo spessore del deposito.

Le maglie del tessuto possono essere assimilate a piccoli tubi di sezione uguale all'apertura della maglia e di altezza pari allo spessore del tessuto stesso. Le estremità inferiori dei tubi sono a contatto con la superficie da stampare, mentre su quelle superiori scorre l'estremità della racla, che trascina l'inchiostro. Al passaggio della racla una certa quantità di inchiostro penetra, per effetto della pressione idrodinamica, entro i tubi attraverso le estremità superiori aperte, il filo tagliente della racla asporta la quantità di inchiostro in eccesso e tutti i tubi risulteranno così riempiti allo stesso modo. L'inchiostro contenuto nei tubi va poi a depositarsi, attraverso l'estremità inferiore, sulla sottostante superficie da stampare.

Durante il processo di stampa, le maglie dello schermo davanti alla racla vengono riempite, per poi essere vuotate dopo il passaggio della racla. Ciascuna maglia deposita un piccolo volume di inchiostro sul substrato.

Martin (1974) [5] misurò la quantità di inchiostro depositato e quella rimasta nelle maglie, con il risultato che, dopo il passaggio della racla, solo il 70 % dell'inchiostro viene depositato sul substrato, mentre il 25-30 % rimane all'interno del volume della maglia.

Lo spessore del deposito può essere determinato tramite il peso. L'utilizzo di strumenti ottici o a contatto per la misura dello spessore fornisce una minore accuratezza nel controllo del processo.

Lo spessore del film umido può essere determinato dalla relazione (1), che tiene conto del fatto che viene trasferito sul substrato solo il 70% dell'inchiostro:

$$h_w = 1.3 h_s k_r \quad (1)$$

dove:

h_s = spessore del tessuto (generalmente = $2d_w$)

d_w = diametro del filo del tessuto

k_r = apertura relativa della maglia = $[(m-d_w)/m]^2$

$m = 1/M$

M = numero di maglie per unità di lunghezza

L'equazione (1) viene generalmente semplificata in:

$$h_w = h_s k_r \quad (1a)$$

Possono essere impiegati dei retini con uno spessore maggiorato (cosiddetti "spessorati") per aumentare l'altezza del deposito. Durante la stampa, la pressione della racla deflette il tessuto ed introduce una dipendenza dello spessore del film dalla geometria. Per raggiungere un buon compromesso tra caratteristiche di tenuta desiderate ed effetti di geometria indesiderati, dovrebbero essere impiegati schermi dello spessore di 8 μm [11].

Durante il set-up della macchina, devono essere presi in considerazione 4 parametri: la distanza di *snap-off* (ovvero la distanza tra retino e substrato da stampare), l'angolo della racla, la velocità della racla e la forza esercitata sulla racla, che fa sì che lo schermo venga a contatto con il substrato.

3.3 Impiego della serigrafia in ambito ceramico

La serigrafia è una tecnica largamente diffusa in ambito ceramico, rappresenta infatti uno dei sistemi di decorazione industriale più utilizzati, laddove vengono richiesti decori uguali su un gran numero di pezzi, in tempi rapidi [6-7]. È inoltre una tecnica di stampa versatile, infatti si presta bene ad applicazioni su biscotto, smaltato, argilla fresca, manufatto

invetriato, permette effetti diversificati, adattandosi rapidamente alle tecniche di lavorazione e di decorazione.

In ambito ceramico tale tecnica viene impiegata soprattutto per motivi estetici, dal momento che il mercato delle piastrelle ceramiche dipende in gran parte dall'aspetto estetico, secondo i gusti e le tendenze del momento. In quest'ottica, vengono sviluppate le varie formulazioni di paste per serigrafia su piastrelle [8-9]. Tra le diverse tecniche di stampa, la serigrafia piana ha avuto un ruolo dominante fino, in pratica, a prima del 2000, mentre già altre tecniche, come la serigrafia rotativa o *l'ink-jet printing* [10] venivano ulteriormente sviluppate, perché in grado di aumentare la produttività e ridurre i costi.

3.4 Impiego in ambito elettronico

La serigrafia venne utilizzata per la prima volta nel campo dell'elettronica, durante la Seconda Guerra Mondiale [11-12], per facilitare la produzione in massa di circuiti elettronici. La serigrafia venne scelta per sostituire la realizzazione manuale dei conduttori, perché permetteva di depositare uno spessore uniforme di materiale conduttivo, per il trasporto della corrente senza eccessive cadute di tensione.

Negli anni '60, nelle prime fasi del programma spaziale, la necessità di miniaturizzare i dispositivi elettronici, fornì un ulteriore stimolo per l'utilizzo della serigrafia. Le applicazioni furono ampliate, fino ad includere resistori e dielettrici, e la tecnica fu sviluppata nella branca associata alla produzione di dispositivi elettronici che prende il nome di "*thick film*".

3.5 Utilizzo della serigrafia nell'industria fotovoltaica

La tecnica serigrafica, per le sue caratteristiche peculiari che permettono un'estrema facilità di industrializzazione per la produzione in serie, per la sua economicità e relativa semplicità di utilizzo, trova, fra i vari campi di applicazione, largo impiego anche nell'industria fotovoltaica.

La possibilità di ridurre i prezzi dei moduli fotovoltaici è principalmente legata all'ottimizzazione della fase di fabbricazione dei dispositivi [13]. La semplificazione dei processi produttivi e l'automazione permette infatti una significativa riduzione dei costi legati alla manodopera.

Nella tecnologia dei wafer di silicio cristallino, la serigrafia viene utilizzata per la realizzazione dei contatti delle celle solari, sia il *front* che il *back contact* [14]. Vengono

impiegate a tale scopo paste serigrafiche a base di argento, alluminio o miscele dei due, contenenti una fritta, per promuovere l'adesione in cottura (dai 600 °C ai 900 °C), ed un *medium* organico.

Olaisen et al. (2005) [15], realizzarono i *front contact* di mini-moduli CIGS mediante serigrafia di paste serigrafiche a base d'argento, con lo scopo di ridurre i costi ed aumentare la produttività del processo di metallizzazione. In quel caso non era stato possibile utilizzare paste serigrafiche convenzionali, con una temperatura di processamento intorno ai 700 °C, poiché la tipologia di celle realizzate non sopravvive a temperature superiori ai 300 °C, per cui impiegarono una pasta serigrafica a base d'argento, in cui la parte legante era rappresentata da una resina epossidica, a bassa temperatura di consolidamento.

Tale tipologia di connessioni, che sfruttano una pasta d'argento in resina epossidica, vengono realizzate anche per le celle organiche [16-17].

A proposito della tecnologia CIS [18], film policristallini di CuInSe_2 possono essere prodotti mediante serigrafia di paste a base di seleniuro di rame e indio, e successiva sinterizzazione in atmosfera inerte a 700 °C. I film ottenuti rappresentano il semiconduttore di tipo-p del dispositivo.

La tecnica serigrafica, per le sue sopracitate caratteristiche, si presta anche per altre tecnologie fotovoltaiche, come nel caso delle celle *dye-sensitized*, [19-20-21-22], in cui vengono realizzati per serigrafia i *layer* porosi di ossidi semiconduttori, tipicamente biossido di titanio in fase cristallina anatasio. Il *layer* di TiO_2 , una volta "sensibilizzato", funziona come foto elettrodo. Mediante serigrafia possono essere realizzati inoltre altri componenti di questo tipo di celle [19], come strati di zirconia, che fungono da inerti, e *layer* di grafite come contro elettrodi.

Coating di TiO_2 nanocristallino serigrafato vengono impiegati per la conversione foto elettrochimica dell'energia solare, anche in celle *thin film* di CdSe [23].

Dal momento che la ricerca di tecniche produttive economiche rappresenta un'importante area di ricerca nel fotovoltaico, e che la serigrafia è una tecnica poco costosa se comparata con le tecniche di deposizione sotto vuoto, Clemminck et al. (1998) la applicarono [24] con successo alla produzione di alcune celle solari a base di CdS , come le CdTe-CdS e le celle $\text{CuInSe}_2\text{-CdS}$, impiegando alcune paste a base di CdS con varie composizioni.

Tomar et al. [25], già nel 1984, prepararono una cella solare ad etero giunzione n- CdS /p- CdTe impiegando la serigrafia per realizzare celle con area di circa 1 cm^2 , e raggiungendo un'efficienza del 4,5 %.

L'impiego di soluzioni di processo economiche, come nel caso della serigrafia, può permettere un ulteriore abbattimento dei costi, anche nel caso dei dispositivi basati su materiali organici e polimerici, che utilizzano già di per sé materiali a basso costo. La produzione di moduli, impiegando la serigrafia industriale, permette un forte incremento della produttività, ipotizzando produzioni giornaliere in linea, da 1000 a 100.000 m² [17].

La serigrafia può essere impiegata per la realizzazione di elettrodi trasparenti, basati su PEDOT (*Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)*) [26], e per realizzare i *layer* attivi delle celle polimeriche, come diodi *light-emitting* MEH-PPV (*poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene]*) [27].

3.6 Modello Matematico del Processo Serigrafico

Un'intensa e completa attività di ricerca a proposito della tecnica serigrafica è stata portata avanti da Riemer (1988) [11-12], che sviluppò un modello analitico ingegneristico della stampa.

Owczarek e Howland (1990) [28-29] svilupparono un modello del processo serigrafico, effettuando una serie di test, in cui la stampa veniva improvvisamente stoppata a diversi valori della distanza tra il punto di contatto dello schermo col substrato e il telaio, per ottenere le informazioni necessarie per il flusso nella pasta durante il processo di deposizione. La regione del flusso davanti alla racla è stata divisa in tre regioni: una prima regione di pressurizzazione, in cui il flusso è influenzato principalmente dalle forze viscosive e di pressione, e da queste dipende essenzialmente la deposizione della pasta; una seconda regione di flusso, influenzata soprattutto dalle forze viscosive, di gravità e di pressione; una terza regione di raccolta della pasta, influenzata principalmente dalle forze d'inerzia e gravitazionali. Il modello sviluppato tiene conto che la racla, durante la stampa, si deforma, ed il suo angolo d'attacco diminuisce, per cui l'entità della deformazione è correlata al tipo di materiale usato per la racla.

Nel modello sviluppato compaiono le equazioni che permettono di calcolare lo spessore della pasta sul substrato, che dipende dal rapporto tra la velocità del flusso della pasta, spinta dalla racla, e la velocità della racla.

Glinski et al. (2000 e 2001) [30-31] applicarono avanzati metodi CFD (Computational Fluid Dynamics) per modellare il processo di stampa serigrafica di paste saldanti, impiegate in elettronica. Investigarono il fenomeno sia su scala macroscopica, per studiare le caratteristiche del flusso in movimento (mediante metodi CFD a volume finito, che

assimilano la pasta ad un continuo), che microscopica, in cui algoritmi tipo DEM (Discrete Element Method) sono stati impiegati per controllare le collisioni tra le particelle.

White et al. (2006) [32] svilupparono un modello matematico che descrive la tecnica serigrafica di fluidi Newtoniani.

3.6.1 Idrodinamica del processo serigrafico

Da un punto di vista puramente qualitativo, oltre all'aspetto del deposito serigrafato sul substrato, possono essere utilizzati i seguenti criteri visivi per verificare l'esistenza di appropriate condizioni idrodinamiche nell'inchiostro, quando questo viene mosso dalla racla:

- l'inchiostro deve "rotolare" di fronte alla racla;
- il retino deve essere separato dal substrato da una piccola distanza dietro la racla (lo schermo non si dovrebbe incollare al substrato);
- l'inchiostro deve essere rimosso dal centro delle maglie durante il distacco del retino (il substrato dovrebbe essere visibile attraverso il retino dietro la racla).

L'inchiostro che rotola davanti alla racla si comporta come una pompa idraulica che genera la pressione necessaria per essere iniettato dentro le maglie aperte del retino.

Passando alla trattazione teorica, bisogna considerare che le condizioni di flusso dell'inchiostro non possono essere rappresentate da una singola massa concentrata nel centro di gravità.

Viene richiesta l'applicazione della legge di Newton ($F=ma^2$) alle singole particelle di fluido, un trattamento che risulta nell'equazione differenziale di Navier-Stokes. Questa equazione, troppo complessa per una soluzione generale, fu semplificata da Stokes per fluidi altamente viscosi (flusso di "creeping"). Trascurando i termini dovuti a forza di gravità, forza centrifuga, inerzia, e tenendo in considerazione solo le forze viscosse e le cadute di pressione, si ha un'equazione che esprime la relazione di equilibrio tra le forze che agiscono sulla particella di fluido in condizioni semplificate (principio di conservazione della massa):

$$-\text{grad } p + \eta \Delta \mathbf{v} = 0 \quad (2)$$

dove:

p = pressione idrodinamica nel fluido (scalare)

\mathbf{v} = velocità del fluido (vettore)

η = viscosità

$$\Delta = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2$$

$$\text{grad} = \partial / \partial x \mathbf{i} + \partial / \partial y \mathbf{j}$$

L'equazione di Stokes in coordinate polari cilindriche è stata risolta da Taylor per condizioni al contorno appropriate ad una racla che si muove su un retino serigrafico.

La soluzione di Taylor genera una funzione ψ che descrive il movimento dell'inchiostro davanti alla racla.

In coordinate cilindriche polari di raggio α e fase φ :

$$\psi = rVT(\varphi, \alpha) \quad (3)$$

La funzione di Taylor $T(\varphi, \alpha)$ è formata dalla somma di tre espressioni contenenti funzioni trigonometriche dell'angolo della racla α , e della coordinata cilindrica φ :

$$T(\varphi, \alpha) = [B \sin \varphi + C \varphi \cos \varphi + D \varphi \sin \varphi] \quad (3a)$$

dove:

r, φ = coordinate cilindriche (raggio e fase)

V = velocità della racla

$$B = -\alpha^2 / (\alpha^2 - \sin^2 \alpha)$$

$$C = \sin^2 \alpha / (\alpha^2 - \sin^2 \alpha)$$

$$D = (\alpha + \sin \alpha \cos \alpha) / (\alpha^2 - \sin^2 \alpha)$$

α = angolo tra la racla ed il retino

Attraverso l'equazione (3), la funzione di flusso ψ può essere utilizzata per generare il grafico delle linee di flusso. Per ogni linea di flusso ψ_i , e per ciascun raggio r , possono essere determinati i valori di φ che soddisfano l'equazione quando la racla si muove con un angolo $\alpha = 45^\circ$ (Figura 3.5). La soluzione di Taylor e la Figura 3.5 assumono che una quantità illimitata di inchiostro venga spostata dalla racla.

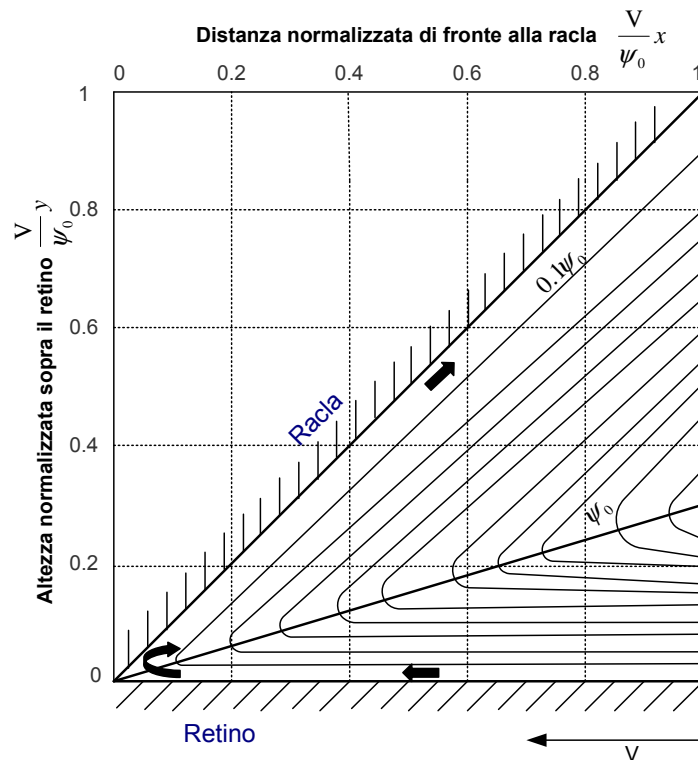


Figura 3.5 – Disegno delle linee di flusso di una quantità illimitata di inchiostro spostata dal movimento relativo tra racla e schermo. (Angolo della racla= 45°, viscosità $\eta=1$ Pas, velocità della racla $V=1\text{cm/s}$)

Nelle condizioni reali, la quantità d’inchiostro sullo schermo è limitata.

La Figura 3.6 mostra il flusso a differenti angoli della racla per una quantità finita di inchiostro. In questo caso l’inchiostro è rappresentato da triangoli di area uguale.

Il disegno del flusso mostra un tipico movimento di rotolamento dell’inchiostro davanti alla racla in movimento.

In tutti i grafici che rappresentano il flusso, le linee sono disegnate mediante l’incremento della funzione Ψ , in maniera tale che crei volumi di flusso costante tra le tracce. La separazione tra le linee di flusso in ogni punto è messa in relazione con la velocità del flusso d’inchiostro; piccole distanze rappresentano alte velocità.

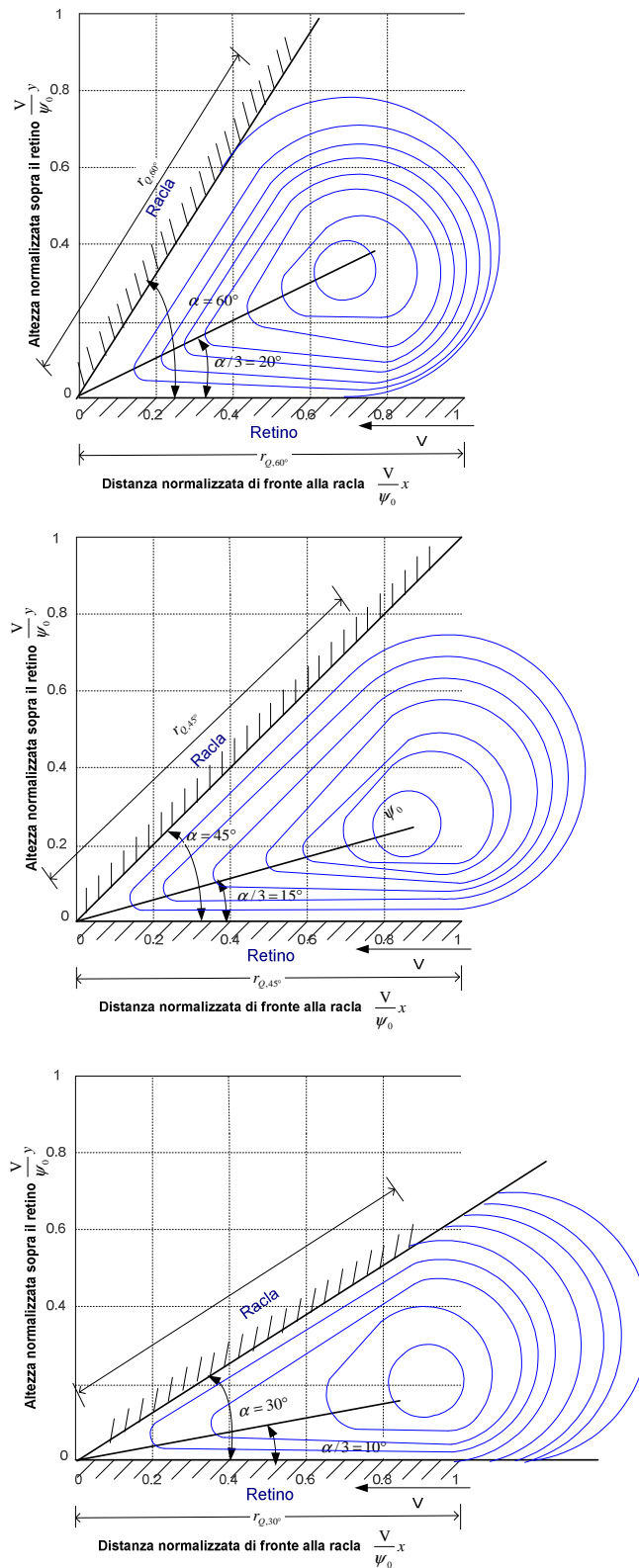


Figura 3.6 - Disegno delle linee di flusso di una quantità limitata di inchiostro che rotola davanti alla racla. (Viscosità $\eta=1$ Pas, velocità della racla $V=1\text{cm/s}$, uguali volumi di inchiostro tra la racla e lo schermo a tre differenti angoli di inclinazione della racla)

Nella soluzione di Taylor, il sistema di coordinate è solidale con la racla e la funzione del flusso ψ descrive il flusso di inchiostro in relazione al sistema di riferimento. È più semplice visualizzare le linee di flusso se si considera la racla a riposo e lo schermo in movimento. La velocità dell'inchiostro è riferita alla racla e, come già notato, è inversamente proporzionale alla distanza tra le linee di flusso.

Mentre la serigrafia di un film avviene con un retino a riposo ed una racla in movimento, il processo dipende soltanto dal movimento relativo tra i due.

I grafici delle linee di flusso portano ad una importante osservazione. Mostrano che ad un terzo dell'angolo della racla ($\alpha/3$) la velocità dell'inchiostro ha un minimo. L'equazione di Stokes, che mette in relazione il movimento viscoso con la pressione, stabilisce che la pressione dell'inchiostro è maggiore quando la velocità dell'inchiostro è minima. Il punto di massima pressione si ha quindi all'intersezione della superficie dello schermo con lo spigolo della racla. Questo è proprio il punto in cui è necessaria una elevata pressione per l'iniezione dell'inchiostro dentro le maglie.

Per ragioni pratiche, si è anche interessati alla relazione che esprime la pressione sia alla superficie della racla che del retino.

L'equazione (3) della funzione di flusso ψ è applicata per derivare i vettori velocità dell'inchiostro in ogni punto nel cilindro di inchiostro viscoso. Questi possono essere convertiti nella pressione dell'inchiostro utilizzando l'equazione (2). I vettori componenti della velocità del fluido (in coordinate polari cilindriche v_r , e v_ϕ) sono messi in relazione alla funzione di flusso ψ mediante:

$$v_r = (1/r) \partial \psi / \partial \phi \qquad v_\phi = - \partial \psi / \partial r \qquad (4)$$

L'equazione di Stokes quantifica la relazione differenziale tra la velocità e la pressione, ed osservando che per la presente trattazione le condizioni al contorno sono:

alla superficie della racla:

$$\partial p / \partial r = \eta [(1/r^2) \partial^2 v_r / \partial \phi^2] \qquad (5a)$$

e alla superficie del retino:

$$\partial p / \partial r = \eta [(1/r^2) (\partial^2 v_r / \partial \phi^2) - V] \qquad (5b)$$

la pressione p alla superficie della racla e del retino è allora ottenuta come funzione della distanza r dal punto di contatto tra i due, integrando le equazioni (5a) e (5b). Il risultato per la superficie della racla, dove la coordinata dell'angolo di fase φ è uguale all'angolo della racla α , è:

$$p_{racla} = \int_0^r dp_{racla} = \left[\frac{2\alpha \sin \alpha}{(\alpha^2 - \sin^2 \alpha)} \right] \eta V \left(\frac{1}{r} \right) \quad (6a)$$

e per la superficie del retino, dove $\varphi = 0$:

$$p_{racla} = \int_0^r dp_{racla} = \left[\frac{2 \sin^2 \alpha}{(\alpha^2 - \sin^2 \alpha)} \right] \eta V \left(\frac{1}{r} \right) \quad (6b)$$

dove:

r = distanza dal punto di contatto tra racla e retino

α = angolo della racla

V = velocità della racla

η = viscosità dell'inchiostro

Le equazioni (6a) e (6b) descrivono la pressione teorica di superficie per racla e retino quando si considera un volume di inchiostro non finito (Figura 3.7). Ma, come già detto, la quantità di inchiostro è limitata, così che la pressione risulta leggermente inferiore rispetto a quella indicata nelle equazioni.

Il termine $(1/r)$ delle (6a) e (6b) è significativo; teoricamente comporta che la pressione dell'inchiostro aumenti a valori estremamente elevati in prossimità dell'angolo della racla. Ad ogni modo, nell'attuale processo di stampa, la pressione dell'inchiostro è limitata dalla capacità dell'inchiostro di trasferire gli sforzi tangenziali ad alti *shear rate*, ed anche dalla qualità della tenuta tra racla e retino.

La pressione totale $\int p dr$ agente sulla superficie della racla rappresenta una forza F che tende a sollevarla. Quando la lama della racla viene sollevata dall' *hydroplaning*, l'inchiostro nelle maglie del retino viene tagliato ad un livello più alto.

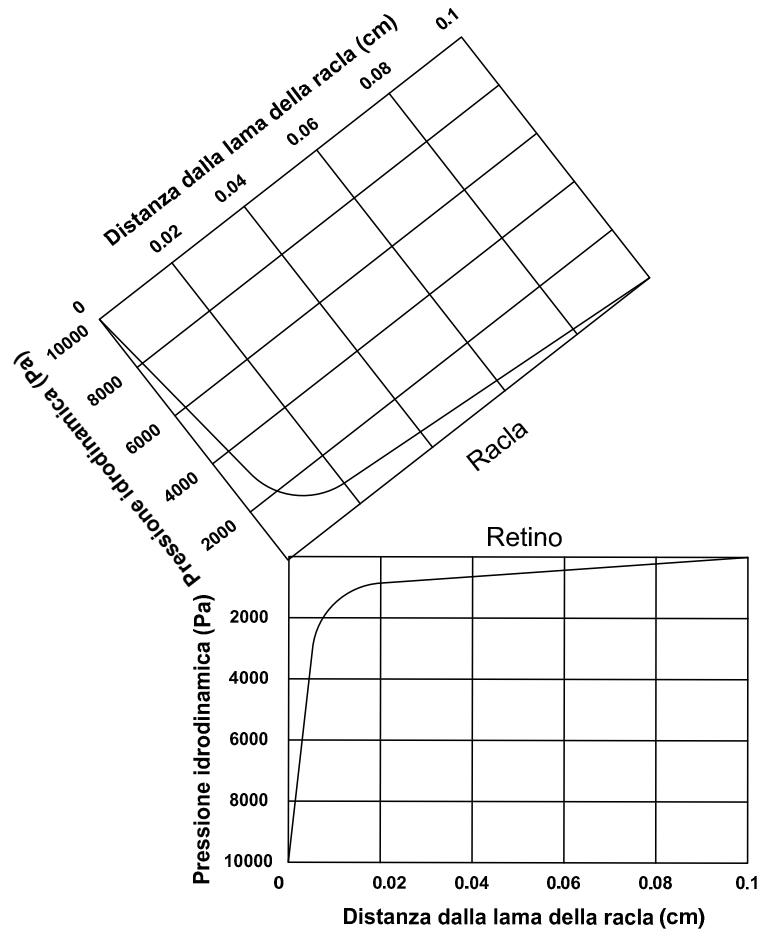


Figura 3.7 - Pressione idrodinamica sulle superfici di racla e retino. (Viscosità $\eta=1$ Pas, velocità della racla $V=1\text{cm/s}$)

Questa è un'importante osservazione, dal momento che ogni parametro che causa un incremento della pressione idrodinamica dell'inchiostro produrrà un aumento dello spessore del deposito sul substrato.

La forza F è proporzionale al prodotto della velocità della racla V e della viscosità dell'inchiostro η , ed è influenzata dall'angolo della racla α attraverso una relazione che può essere approssimata a $1/\sin^2\alpha$. La forza F aumenta leggermente all'aumentare della quantità d'inchiostro davanti alla racla, una dipendenza che è introdotta matematicamente dal limite superiore dell'integrale:

$$F = \int_0^{r_0} p_{racla} dr = f(\alpha)f(Q)\eta V \quad (7)$$

dove:

r_0 = estensione dell'inchiostro lungo la superficie della racla

$f(Q)$ = Fattore che tiene conto della incremento della quantità d'inchiostro Q , davanti alla racla

$$f(\alpha) = [2\alpha \sin \alpha / (\alpha^2 - \sin^2 \alpha)]$$

L'equazione (7), che mette in relazione la velocità e l'angolo della racla, e la velocità dell'inchiostro, ha implicazioni pratiche che sono osservate ed utilizzate nella stampa di *thick film*. Lo spessore del film aumenta all'aumentare della velocità della racla per inchiostri a differente viscosità, mantenendo costante l'angolo della racla (45°) e la quantità di inchiostro sul retino.

Se si mantiene costante la velocità della racla e viene variato l'angolo da 60° a 30°, si ha un effetto di incremento del deposito pari a di tre volte l'aumento della velocità della racla.

L'effetto potenza ottenibile con l'aggiustamento dell'angolo della racla non viene usato nelle quotidiane operazioni di stampa, per come sono progettati i porta racla. Questi dovrebbero essere tali da permettere alla racla di ruotare attorno ad un asse formato dalla linea di contatto tra la lama della racla ed il retino. In questo modo l'angolo della racla può essere modificato senza cambiare gli altri parametri di stampa.

L'angolo della racla non può essere aumentato senza limiti, infatti sopra una certa velocità, l'inchiostro non viene correttamente trasferito dallo schermo al substrato.

Quando viene variato il set-up della macchina, nel tentativo di ottenere un film di determinato spessore, la qualità della stampa può deteriorare improvvisamente appena prima che venga raggiunto l'obiettivo. Per questo è necessaria una ulteriore analisi per identificare i limiti del processo di trasferimento dell'inchiostro durante la serigrafia.

3.6.2 Flusso dell'inchiostro davanti alla racla

La valutazione della funzione di flusso ψ [11-12] mostra che l'inchiostro che rotola davanti alla racla si comporta come una pompa idraulica. L'inchiostro contenuto tra racla e retino è soggetto al movimento relativo delle due superfici, grazie all'attrito viscoso.

In un fluido, l'attrito viscoso genera delle forze di taglio che spostano i *layer* uno rispetto all'altro. Il gradiente di velocità o *shear rate* $d\gamma/dt$ [1/s], rappresenta la variazione di velocità del fluido in direzione perpendicolare al movimento del fluido stesso (Figura 3.8).

La viscosità η [Pa s] misura lo sforzo tangenziale τ [Pa] necessario per ottenere una velocità di deformazione $d\gamma/dt$ [1/s].

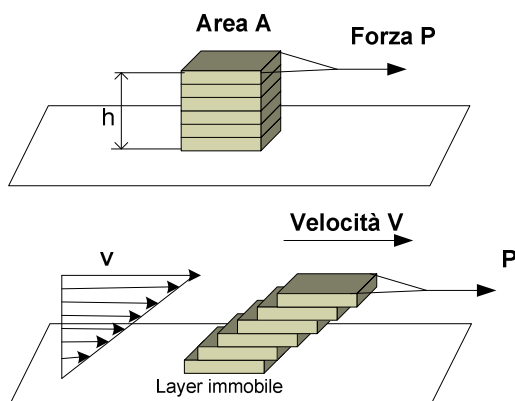


Figura 3.8 – Schematizzazione del concetto di *shear rate* e viscosità

La viscosità del fluido η ha un ruolo analogo al modulo di elasticità G dei solidi. Entrambi i termini misurano la deformazione sotto condizioni di sforzo tangenziale. I corpi solidi cambiano il proprio angolo, ma tornano alla loro forma originaria quando la forza viene rimossa; i *layer* fluidi si muovono uno rispetto all'altro.

Mentre solidi e fluidi si comportano in maniera differente per bassi livelli di sforzo, entrambi mostrano modalità di rottura simili se sottoposti a carichi eccessivi. Solidi e fluidi “si rompono” e sviluppano un distaccamento. Fluidi ad alta viscosità sono soggetti al distaccamento dei *layer* in condizioni di carico eccessivo, associate ad alte velocità di deformazione. Tale rottura si manifesta con una riduzione dell'attrito interno e un'improvvisa diminuzione della viscosità apparente. Le caratteristiche di scorrimento del flusso vengono distrutte e le forze di taglio non vengono più trasferite ai *layer* sottostanti.

Quando questo accade in serigrafia, la pressione idrodinamica dell'inchiostro crolla, e le maglie del retino non vengono riempite in maniera opportuna.

Inchiostri che manifestano una improvvisa diminuzione di viscosità a relativamente bassi *shear rate* (50 s^{-1}) non stampano [33]. Il brusco calo di viscosità ed altri problemi relativi alla stampa possono essere risolti mediante l'aggiunta di additivi.

In prossimità della lama della racla si sviluppano elevati *shear rate*, che generano la pressione necessaria per riempire le maglie. Il massimo *shear rate* permesso, ovvero il massimo carico trasferibile (equivalente alla resistenza dell'inchiostro), dipende dalla capacità dell'inchiostro di “costruire” la pressione idrodinamica.

Si può osservare che la viscosità η non è un parametro dell'equazione di Taylor (Eq. 3) per la funzione del flusso ψ che descrive il rotolamento dell'inchiostro. Lo *shear rate* limite comunque è un parametro importante, dal momento che la soluzione di Taylor assume che si

abbia un flusso di scorrimento. Per mantenere lo scorrimento, l'inchiostro serigrafico deve essere in grado di sopportare gli alti carichi tangenziali senza rottura coesiva.

Per identificare le cause di rottura durante la serigrafia è necessaria un'ulteriore osservazione. Mentre l'inchiostro può "rompersi", generando così una insufficiente pressione idrodinamica, e le maglie del retino non si riempiono in maniera opportuna, il caso più frequente si ha quando l'inchiostro riempie le maglie, ma non viene trasferito al substrato.

3.6.3 Fase di distacco del retino

Il trasferimento dell'inchiostro dalle maglie del retino al substrato avviene grazie all'adesione tra inchiostro e substrato. Le forze di adesione sono dovute alla tensione superficiale e ad in un significativo contributo addizionale. L'adesione, nella sola forma della tensione superficiale tra inchiostro e substrato, non è infatti sufficiente a tirare l'inchiostro fuori dalle maglie. Le forze superficiali che "tirano" l'inchiostro verso il substrato sono quasi uguali a quelle che "spingono" l'inchiostro dentro le maglie. Durante il distacco del retino, si sviluppa una forza aggiuntiva, che fa sì che il processo di trasferimento avvenga con successo. Questa forza può essere analizzata in maniera relativamente semplice.

Quando i fili dello schermo si allontanano dal substrato dietro la racla, essi agiscono come pistoni. Nell'inchiostro si sviluppa una leggera pressione nel punto in cui i fili si separano dal substrato. La differenza tra la pressione atmosferica, sopra, e questa pressione, sotto il retino, spinge l'inchiostro fuori dalle maglie verso il substrato.

Questa pressione differenziale si aggiunge alla tensione superficiale tra inchiostro e substrato. Quando questa leggera pressione non può svilupparsi sotto il retino, durante il distacco dello schermo, come accade ad es. lungo i bordi, o in corrispondenza di buchi del substrato, l'inchiostro rimane intrappolato nelle maglie.

Durante il distacco del retino, la pressione differenziale tra la parte sopra e la parte sotto la maglia deve essere in grado di promuovere il movimento dell'inchiostro verso il substrato. La massima pressione differenziale disponibile eguaglia la pressione atmosferica (circa 100000 Pa). Ogni maglia può essere considerata come un tubo. L'apertura della maglia rappresenta il diametro del tubo, e lo spessore del retino (generalmente il doppio del filo), la lunghezza del tubo. Viene fatta l'approssimazione che la sezione sia circolare.

L'applicazione della legge di Hagen-Poiseuille, una relazione fondamentale della dinamica dei fluidi, fornisce la portata Q di un fluido viscoso che si muove attraverso un

tubo di lunghezza L quando viene applicata la differenza di pressione Δp . La relazione è influenzata dal diametro del tubo D e dalla viscosità del fluido η :

$$Q = [\pi D^4 / (128\eta)] \Delta p / L \quad (8)$$

dove:

$$Q = \text{portata del fluido} = V_a D^2 \pi / 4$$

V_a = velocità media del fluido nel tubo

Δp = caduta di pressione

η = viscosità del fluido

D = diametro del tubo

L = lunghezza del tubo

Le dimensioni del tubo e della maglia sono messe in relazione da:

$$D = \text{diametro dell'apertura della maglia} = (1/M) \cdot d_w$$

dove:

M = numero di maglie per unità di lunghezza

d_w = diametro del filo

L = spessore del retino = $2 d_w$

$\Delta p \approx$ pressione atmosferica = p_a

L'equazione (8), applicata allo schermo invece che al tubo, fornisce la relazione per la massima velocità possibile dell'inchiostro nella maglia durante il distacco. La velocità del flusso di inchiostro dal retino al substrato è circa uguale alla velocità di distacco. A sua volta, la velocità di distacco del retino V_a , è messa in relazione alla velocità della racla V dalla relazione geometrica illustrata in Figura 3.9. Quindi:

$$V_a = V a / [(S/2) - (B/2)]$$

dove:

V = velocità della racla

a = distanza tra il retino ed il substrato

S = dimensione dello schermo

B = lunghezza del disegno (che si assume centrato nel retino)

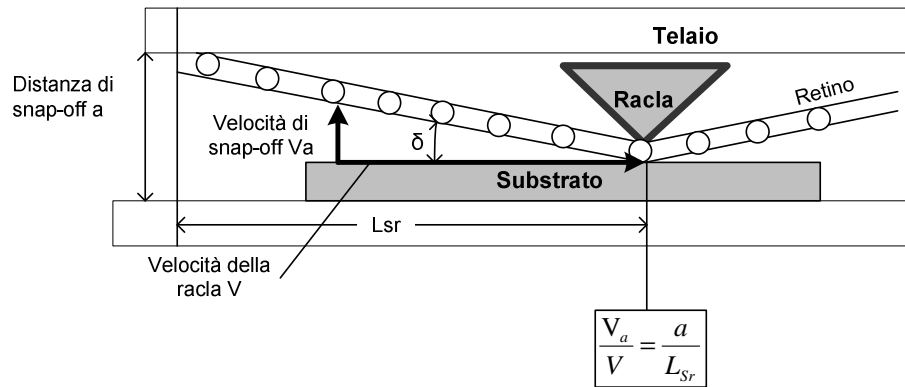


Figura 3.9 - Relazione tra la velocità di distacco (*snap-off*) V_a e la velocità della racla

L'inchiostro viene trasferito con successo dalla maglia al substrato se la pressione differenziale attraverso la maglia è sufficiente a muoverlo attraverso di essa, tanto velocemente quanto richiesto dalla velocità di distacco del retino V_a . La massima caduta di pressione che si può sviluppare attraverso la maglia eguaglia la pressione atmosferica p_a :

$$V_a D^2 \pi / 4 \leq [(\pi D^4 / (128 \eta))] (p_a / 2d_w) \quad (8a)$$

$$V_a \eta \leq (D^2 / d_w) (p_a / 64) \quad (8b)$$

$$\eta V \leq (1/128) (D^2 / d_w) (S - B/a) p_a \quad (9)$$

L'equazione (9) dà il massimo valore del prodotto della velocità della racla V per la viscosità η , che permette di settare i parametri di stampa. Un'importante contributo alla resistenza al flusso, relativamente ai parametri del retino, è dato dal rapporto D^2/d_w . Un alto valore di tale rapporto facilita il trasferimento dell'inchiostro. Retini con alte resistenze al flusso hanno più alta probabilità di trattenere l'inchiostro nelle maglie. L'eq. (9) tiene in conto anche il fatto che un inchiostro, di date caratteristiche, viene rilasciato dalle maglie più facilmente a piccole distanze di *snap-off*.

L'esperienza pratica dimostra che un inchiostro di una data viscosità non si deposita sul substrato, quando la velocità della racla supera un limite. Il limite esiste nel prodotto $V \eta$ non in V ed η presi separatamente, così è ammessa una velocità della racla maggiore se si abbassa la viscosità dell'inchiostro.

La velocità di distacco del retino è più elevata al bordo d'attacco del substrato, dove l'angolo di *snap-off* è maggiore (caso peggiore). L'angolo di distacco, e con esso la velocità di

distacco, diminuiscono durante la corsa della racla, dal bordo d'attacco al bordo d'uscita del substrato. Dal momento che l'inchiostro è rilasciato dalle maglie più facilmente quando si muove lentamente, si potrebbe dedurre che la qualità della stampa migliori verso il bordo d'uscita. Questo comunque contraddice l'esperienza pratica. Infatti, la qualità della stampa è generalmente inferiore al bordo d'uscita del substrato. Per spiegare questo fenomeno, si possono prendere in esame due fenomeni del processo di trasferimento dell'inchiostro: (1) l'adesione del retino dietro la racla, e (2) la tissetropia apparente del *thick film* di inchiostro.

3.6.4 Adesione del retino dietro la racla

L'equazione (9) descrive le condizioni critiche per il processo di stampa. Il retino si deve separare dal substrato immediatamente dietro la racla. I fili del retino, agendo come pistoni di una siringa, sono tirati su dalla tensione del tessuto del retino e tirati giù dalle forze che agiscono tra la pasta ed i fili. Quando la forza sollevante è inferiore a quella tra pasta e fili, il tessuto si incolla o aderisce al substrato sotto la racla (Figura 3.10).

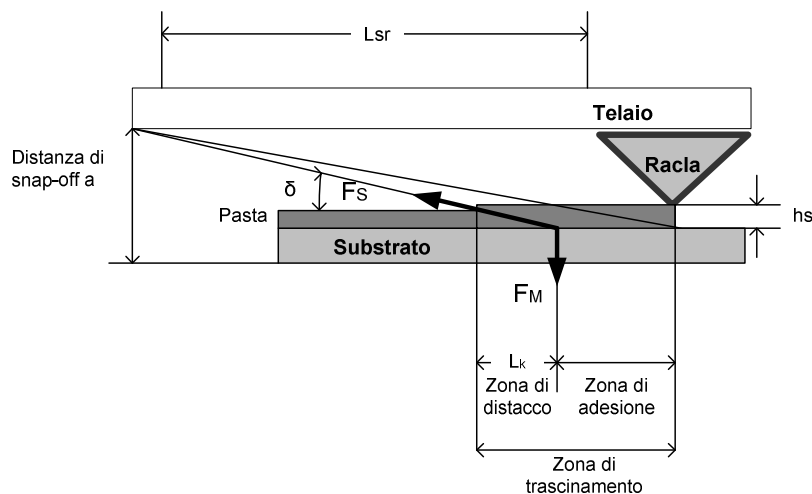


Figura 3.10 - Il retino si incolla al substrato dietro la racla

La zona dietro la racla in cui si ha l'adesione col substrato causa problemi sull'inchiostro rilasciato dal retino. Alla fine del suo passaggio, la racla è sollevata nella posizione di riposo. Se il retino "incollato" non si è ancora completamente separato dal film depositato, l'improvviso salto dello schermo causa una velocità di separazione del retino che, per l'eq.(9), risulta troppo elevata per un omogeneo rilascio dell'inchiostro. L'inchiostro rimane nel tessuto, specialmente nel bordo d'uscita del substrato, ed elevate forze di cavitazione causano una perdita di risoluzione al bordo. Il film depositato sul substrato ha una superficie che appare ondulata da energetiche forze trasversali.

Ma, anche se il tessuto è in grado di separarsi dalla pasta prima che la racla si sollevi nella posizione di riposo, l'adesione dello schermo influenza comunque negativamente la qualità di stampa. Durante il tempo tra il riempimento e lo svuotamento della maglia, la viscosità dell'inchiostro aumenta, e diventa più difficile trasferire l'inchiostro, a più alta viscosità, sul substrato.

Per ottimizzare i parametri di stampa, è necessario identificare le condizioni che permettono allo schermo di separarsi immediatamente dietro la racla, così che il tessuto formi una linea retta tra il punto di contatto (retino/substrato) ed il punto di attacco (retino/telaio). L'attrito viscoso tra la pasta e la maglia, e la pressione sotto i fili, spingono il retino verso l'alto. L'eq.(10) descrive le forze che agiscono su una singola maglia:

$$f_{mo} = \tau 4 d_R 2 d_w + d_w (m+d_R) p_a \quad (10)$$

dove:

τ = Forze tangenziali tra la pasta e la superficie della maglia

d_w = diametro del filo

m = passo del filo

d_R = diametro effettivo della maglia ($m - d_w$)

p_a = pressione atmosferica

nell'equazione (10),

$$\tau = \eta \partial V_m / \partial r$$

dove:

$V_m = f(r)$ = velocità della pasta nelle *mesh* durante lo *snap-off*

$$= (32/\pi)(Q/d_R^4)[(d_R^4/4)-r^2]$$

r = distanza dal centro della maglia

Q = volume del flusso = $(d_R^2 \pi/4) V_a$

V_a = velocità di snap-off del retino

Quindi:

$$f_{mo} = d_w [64 \eta V_a / L_{sr} + (m+d_R) p_a] \quad (10a)$$

dove:

a = distanza di *snap-off*

L_{sr} = distanza tra la lama della racla ed il telaio

Una forza F_M tira su ciascun filo nel retino quando, durante la separazione dello schermo, n_k *mesh* sono parzialmente in contatto con la pasta sul substrato. Questa forza è data da:

$$\begin{aligned} F_M &= (1/2) n_k f_{mo} \\ &= (1/2) L_k f_{mo}/m \\ &= d_w (L_{sr}/a) f_{mo}/m \quad \text{ed infine} \end{aligned}$$

$$F_M = (d_w^2/m) [64 \eta V + (L_{sr}/a)(m+d_R)p_a] \quad (11)$$

dove:

$n_k = L_k/m$ (numero di *mesh* in contatto con l'inchiostro sul substrato)

L_k = zona di distacco (v. Figura 3.10)

La forza nei fili, che tira il tessuto verso l'alto, è determinata dalla tensione dello schermo σ_s . La zona di adesione viene eliminata quando la componente verticale della forza nel tessuto è maggiore del richiamo sul retino, causato dalle forze tra inchiostro e fili. La componente verticale della forza nei fili, che deve superare la forza F_M , aumenta con l'angolo tra il retino ed il substrato, ovvero con la distanza di *snap-off*. Quando il retino si separa dal film immediatamente dietro la racla, l'angolo tra il retino ed il substrato può facilmente essere definito dalla geometria del retino. Le condizioni peggiori si hanno al bordo di uscita del substrato dove l'angolo è più piccolo.

$$\begin{aligned} \sigma_s (d_w^2 \pi / 4) \sin \delta &\approx \sigma_s (d_w^2 \pi / 4) \tan \delta = \sigma_s (d_w^2 \pi / 4) a/L_{sr} > F_M \\ \sigma_s &> [4F_M / (d_w^2 \pi)] (L_{sr} / a) \end{aligned}$$

Introducendo il valore di F_M dall'equazione (11) nella precedente espressione, si ottiene un minimo della tensione σ_s , nel tessuto, che è richiesto per la separazione del retino senza che si abbia una zona di adesione dietro la racla:

$$\sigma_s > (L_{sr} / a) (1/m) (4/\pi) [64 \eta V + (L_{sr} / a) (m+d_R) p_a] \quad (11a)$$

Questa equazione può essere riscritta per definire il valore massimo del prodotto ηV per una data tensione del retino σ_s :

$$\eta V < (\pi/256)(a/ L_{sr}) m \sigma_s - (L_{sr} / a) (m+d_R) p_a \quad (12)$$

L'analisi mostra che la separazione del tessuto dal *layer* di inchiostro sul substrato (senza adesione) richiede elevate tensioni nei fili e grande distanza di *snap-off*. In ogni caso, la tensione dei fili non deve superare il carico di snervamento (limite di elasticità) dello schermo durante la stampa, per prevenire allungamenti permanenti e deformazioni del retino.

La relazione tra il massimo valore del prodotto ηV e la relativa distanza di *snap-off* per l'eq. (9) e (12) è diagrammato in Figura 3.11. Una curva determina $(\eta V)_{max}$ per l'efficace rilascio dal tessuto; la seconda curva determina ηV per l'eliminazione della zona di adesione dietro la racla. L'*optimum* della stampa viene raggiunto quando la velocità della racla è settata sufficientemente bassa, in modo che il prodotto ηV cada sotto entrambe le curve per le distanze di *snap-off* scelte. A questo punto lo *snap-off* settato permette una più rapida velocità di stampa, per una data viscosità dell'inchiostro.

Comunque, per lo *snap-off* selezionato, la tensione nel tessuto (quando viene deflesso dalla racla) deve essere controllata per assicurare che l'operazione di stampa avvenga nei limiti dell'elasticità del tessuto.

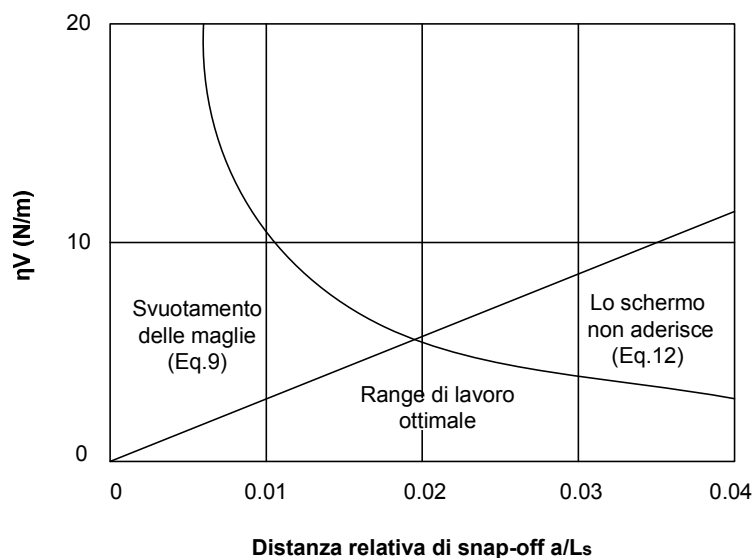


Figura 3.11 - Massimo valore del prodotto ηV in funzione della distanza di distacco

3.6.5 Elasticità dello schermo

Un corretto settaggio della macchina serigrafica farà sì che essa possa venire usata per migliaia di stampe. Il set-up è una fase critica; è richiesta un'attenta valutazione della tensione nel tessuto del retino pretensionato a riposo, e del livello di tensione del tessuto raggiunto durante il passaggio della racla. L'entità totale del tensionamento, ad es. il pretensionamento aggiuntivo dovuto alla racla, deve far sì che il materiale del retino rimanga nel campo elastico. Il tensionamento durante la stampa aumenta all'aumentare della distanza di *snap-off*.

Il tensionamento si ha quando il retino viene premuto contro il substrato. La linea orizzontale formata tra i punti d'attacco sul telaio (quando il retino è a riposo) cambia, passando sotto la lama della racla e dietro il telaio (Figura 3.12). La lunghezza della racla, la lunghezza del percorso della racla, la distanza di *snap-off*, determinano l'entità del tensionamento del tessuto che si ha durante la stampa. Il caso peggiore di allungamento del tessuto si verifica alle estremità della lama della racla e nelle posizioni estreme del passaggio. L'allungamento del tessuto può essere calcolato mediante considerazioni geometriche.

Durante il passaggio della racla, quando il tessuto viene deflesso, il disegno sullo schermo viene distorto. Se il retino è pretensionato sul telaio con una elevata tensione, viene permesso solo un piccolo tensionamento durante la stampa. Uno schermo altamente tensionato, quindi, stampa in maniera più accurata, ma richiede basse velocità di stampa per evitare l'incollaggio del tessuto a piccole distanze di *snap-off*. D'altra parte, un tessuto pretensionato con una bassa tensione può essere deflesso a grandi distanze di *snap-off* prima di raggiungere il limite elastico. Tale schermo permette stampe rapide dal momento che l'elevato angolo di *snap-off* crea una intensa forza verticale nel tessuto.

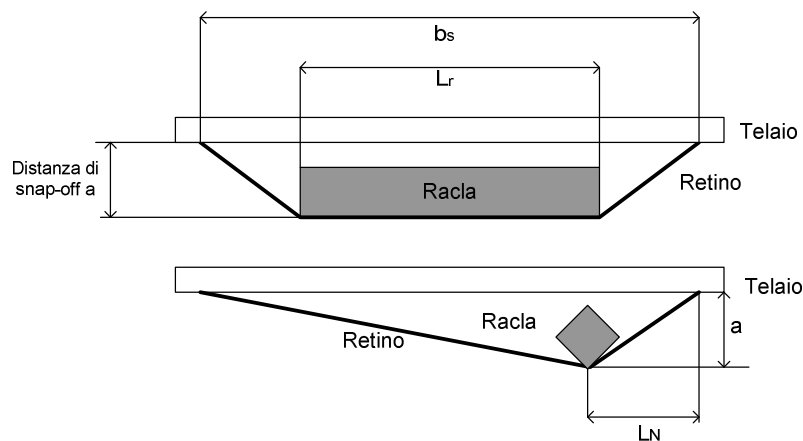


Figura 3.12 – Geometria dello schermo durante la stampa

3.6.6 Iniezione dell'inchiostro dentro le maglie

Gli inchiostri usati per realizzare i *thick film* sono sospensioni di particelle solide in un veicolo serigrafico. Quando una sospensione di particelle fluisce attraverso un tubo, si hanno collisioni tra le particelle e le pareti del tubo. Le particelle vengono deflesse dalle pareti verso il centro del tubo. La concentrazione delle particelle solide pertanto risulta più bassa lungo le pareti mentre è più alta verso il centro.

Le colonne d'inchiostro, quando viene tirato su il retino e vengono trasferite al substrato, perdono le loro pareti di supporto e collassano (Figura 3.13). Le particelle solide rimangono principalmente depositate sotto l'apertura delle *mesh*. Il *layer* esterno, a bassa viscosità e ricco di veicolo, delle colonne riempie gli spazi creati dai fili sollevati. Il livellamento del materiale fluido lascia un film di inchiostro con una superficie omogenea (*smooth*) sul substrato. Comunque, i segni delle maglie rimangono visibili dopo essiccamento e sono ancora più distinti dopo cottura.

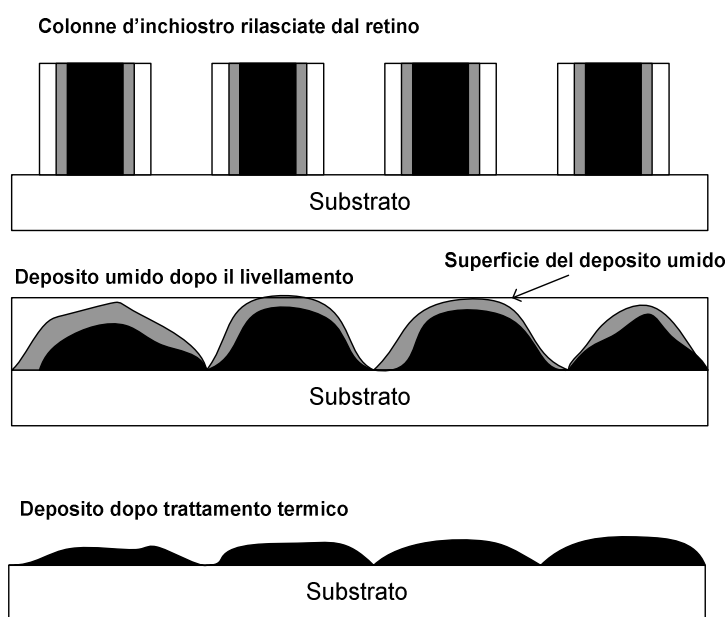


Figura 3.13 - Deposizione e livellamento delle colonne d'inchiostro sul substrato

3.7 Serigrafia automatica vs. serigrafia manuale

Le considerazioni fino ad ora svolte sono applicabili in pieno se si dispone di una macchina serigrafica automatica (come ad es. quella di Figura 3.14), in cui i vari parametri che influenzano il processo sono controllabili, e quindi ripetibili stampa dopo stampa. Nel

caso in cui si disponga di una macchina serigrafica manuale (Figura 3.15), è possibile intervenire solo su una parte di tali parametri, per cui è sicuramente più difficile avere un pieno controllo dell'operazione di stampa.

Nel corso della ricerca, si è avuto modo di utilizzarle entrambe. Se da un lato una macchina manuale da banco ha il vantaggio di essere molto economica e facilmente approntabile in laboratorio, d'altro lato, si riescono a controllare solo alcuni parametri geometrici, come la distanza di *snap-off*, ed i parametri relativi al retino (apertura della maglia, ovvero n° fili/cm, inclinazione dei fili, diametro dei fili, spessore del tessuto). La macchina automatica, oltre ai parametri già controllabili con la macchina manuale, salvo una maggiore accuratezza (alcuni modelli dispongono di sistemi ottici per il centraggio del substrato, e la regolazione dello *snap-off*), permette di intervenire anche su pressione, velocità ed inclinazione della racla.



Figura 3.14 - Macchina serigrafica automatica

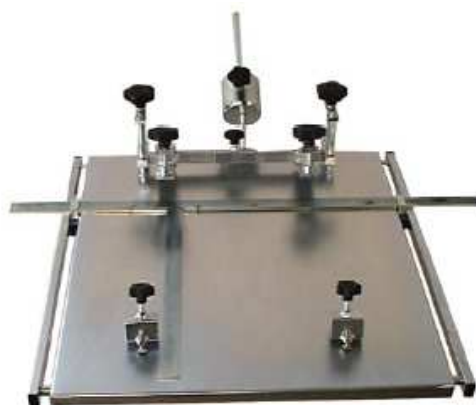


Figura 3.15 - Macchina serigrafica manuale

3.8 Conclusioni

Nonostante la tecnica serigrafica possa apparire sufficientemente semplice da approntare, in realtà ci sono molte variabili in gioco, e la loro correlazione può risultare anche molto complessa. A dimostrarlo ci sono i vari tentativi di teorizzare la fenomenologia del processo ed il comportamento dei materiali impiegati.

A fronte di ciò, il settaggio della macchina serigrafica risulta un passaggio critico qualora si vogliano ottenere elevate qualità di stampa, riducendo al minimo la presenza di difetti.

3.9 Bibliografia

- [1] <http://it.wikipedia.org/wiki/Serigrafia>
- [2] D.R. Kobs, D.R. Voight. Parametric Dependencies in Thick Film Screening. ISHM Proc. p. 5.5.1 (1970).
- [3] M.Lomas, I.G.Short. Screen printing variables and their effect on print paste consumption. JSDC Vol.115, September 1999
- [4] Giuliano Guerrieri - LA SERIGRAFIA sulla piastrelle in ceramica - Faenza Editrice
- [5] R.E. Martin, A.J. Stirling, J.V.R. L'Archeveque. The Fabrication of Reproducible Thick Film Resistor. IEEE Proc., Electronic Components Conf., p.192 (1974).
- [6] P.Prampolini (CERAMCO), Cap. "Le paste da serigrafica" - La Reologia dei Materiali Ceramici Tradizionali. Gruppo ed. FAENZA editrice.
- [7] R.Giovannini. La Serigrafia nella Ceramica, scuola arte industria. Faenza editrice
- [8] D.Chiavacci. Design of Printing Media Formulations for Ceramic Tiles. Key Engineering Materials Vols.264-268 (2004) pp.1713-1716.
- [9] E.Páez, S.van der Braden, J.Wildi, C.Arrébola, L.Gargallo, M.T. Martínez, V.Sanz, M.Monzó, Y.Bautista. Effect of inter-binder interactions in industrial screen printing vehicles. Key Engineering Materials Vols.206-213 (2002) pp.215-218.
- [10] P.Zannini, Modern Decoration Technologies for Tiles: new Products, new Additives, new Problems. Key Engineering Materials Vols.264-268 (2004) pp.1451-1458.
- [11] Dietrich E. Riemer. Analytical Engineering Model of the Screen Printing Process: Part 1. Solid State Technology / August 1988 pp.107-111
- [12] Dietrich E. Riemer. Analytical Engineering Model of the Screen Printing Process: Part 2. Solid State Technology / September 1988 pp.85-90.
- [13] L.Frisson, G.Cheek, R.Mertens, R.Van Overstraeten. Commission of the European Communities, (Report) EUR, 1984, p.1002-1006.
- [14] L.Jakubka, A.Klumper, I.Szendiuch. Application of Screen Printing by Photovoltaic Cell Realization. IEEE 2005.
- [15] B.R.Olaisen, S.Woldegiorgis, P.Westin, M.Edoff, L.Stolt, A.Holt, E.S.Marstein. CIGS Mini-Modules with Screen-Printed Front Contacts. 15th International Photovoltaic Science & Engineering Conference (PVSEC-15) Shangai China 2005.

[16] F.C.Krebs, H.Spanggard, T.Kjær, M.Biancardo, J.Alstrup. Large area plastic solar cell modules. *Materials Science and Engineering B* 138 (2007) 106-111.

[17] F.C.Krebs, J.Alstrup, H.Soanggaard, K.Larsen, E.Kold. Production of large-area polymer solar cells by industrial silk screen printing, lifetime considerations and lamination with polyethyleneterephthalate. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 83 (2004) 293-300.

[18] T.Arita, N.Suyama, Y.Kita, S.Kitamura, T.Hibino, H.Takada, K.Omura, N.Ueno, M.Murozono. CuInSe₂ films prepared by screen-printing and sintering method. *IEEE* 1988.

[19] S.Burnside, S.Winkel, K.Brooks, V.Shklover, M.Grätzel, A.Hinsch, R.Kinderman, C.Bradbury, A.Hagfeldt, H.Pettersson. Deposition and characterization of screen-printed porous multilayer thick film structures from semiconducting and conducting nanomaterials for use in photovoltaic device. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 11 (2000) 355-362.

[20] A.Hinsch, R.Kinderman, M.Späth, E.Rijnberg, J.A.M.van Roosmalen. The performance of dye-sensitised solar cells with a one-facial, monolithic layer built-up prepared by screen printing. *2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion*, Vienna 1998.

[21] S.Ito, P.Chen, P.Comte, M.Khaja Nazeeruddin, P.Liska, P.Pechy, M.Grätzel. Fabrication of screen-printing pastes from TiO₂ powders for dye-sensitised solar cells. *Prog. Photovoltaics*, vol. 15, num. 7, 2007, p. 603-612.

[22] T.K.Gupta, L.J.Cirignano, K.S.Shah, L.P.Moy, D.J.Kelly, M.R.Squillante, G.Entine, G.P.Smestad. Screen-printed dye-sensitized large area nanocrystalline solar cell. *Materials Research Society Symposium - Proceedings*, v.581, 2000, p.653-658.

[23] M.E.Rincon, O.Gomez-Daza, C.Corripio, A.Orihuela. Sensitization of screen-printed and spray-painted TiO₂ coating by chemically deposited CdSe thin films. *Thin Solid Films* 389 (2001) 91-98.

[24] I.Clemminck, R.Goossens, M.Burgelman, A.Vervaet. Screen printing of CdS pastes for CdS-based solar cells. *IEEE* 1998.

[25] M.S.Tomar, F.J.Garcia. Photovoltaic characteristics of CdS/CdTe screen printed heterojunction. *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1984, p.1400-1403.

[26] B.Winther-Jensen, F.C. Krebs. High-conductivity large-area semi-transparent electrodes for polymer photovoltaics by silk screen printing and vapour-phase deposition. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 90 (2006) 123-132.

[27] T.Aernouts, P.Vanlaeke, J.Poortmans, P.L.Heremans. Polymer solar cells: screen printing as a novel deposition technique. *Organic Optoelectronics and Photonics*, September 2004, pp. 252-260.

[28] Jerzy A.Owczarek, Frank L.Howland. A study of the Off-Contact Screen Printing Process - Part I: Model of the Printing Process and Some Results Derived From Experiments. *IEEE TRANSACTION ON COMPONENTS, HYBRID, AND MANUFACTURING TECHNOLOGY*, VOL. 13, NO.2, JUNE 1990

[29] Jerzy A.Owczarek, Frank L.Howland. A study of the Off-Contact Screen Printing Process - Part II: Analysis of the Model of the Printing Process. *IEEE TRANSACTION ON COMPONENTS, HYBRID, AND MANUFACTURING TECHNOLOGY*, VOL. 13, NO.2, JUNE 1990

[30] G.P.Glinski, C.Bailey, K.A.Pericleous. Simulation of the Stencil Printing Process. 2000 Int'l Symp on Electronic Materials & Packaging.

[31] G.P.Glinski, C.Bailey, K.A.Pericleous. A non-Newtonian computational fluid dynamics study of the stencil printing process. *Proc Instn Mech Engrs Vol 215 Part C*, 2001.

[32] G.S.White, C.J.W.Beward, P.D.Howell, R.J.S.Young. A model for the screen-printing of Newtonian fluids. *Journal of Engineering Mathematics* (2006) 54:49-70.

[33] R.M. Stanton. Rheological Aspects of Thick Film Technology Tack and Paste Transfer During Screen Printing. *ISHM Proceeding* p.108 (1976).

Capitolo 4 - Reologia del processo serigrafico

Studio e caratterizzazione di paste serigrafiche conduttive a base di metalli

Riassunto

Nell'ambito del progetto di ricerca la serigrafia è stata ampiamente utilizzata come tecnica "ceramica" per la realizzazione di riporti funzionalizzanti. Le paste serigrafiche sono state studiate ed analizzate, approfondendone, in particolar modo, gli aspetti relativi al comportamento reologico delle stesse, nelle condizioni di flusso a cui vengono sottoposte durante l'uso.

Uno dei principali obiettivi della ricerca è stato quello di correlare il comportamento reologico di tali paste serigrafiche con alcune proprietà tecnologiche legate al processo applicativo. A questo scopo sono state studiate e caratterizzate alcune paste commerciali, mediante osservazione della microstruttura al SEM, ed eseguendo prove reologiche volte a simulare il comportamento della pasta durante il processo di serigrafia.

Una parte della ricerca è stata inoltre volta alla valutazione dell'influenza della concentrazione di solvente sulle caratteristiche reologiche, per valutare, in particolar modo, lo spessore depositabile su un supporto ceramico in funzione della concentrazione di solvente aggiunto al sistema, legando così le proprietà reologiche dei materiali con i parametri tecnologici del processo.

4.1 Introduzione

Le paste per serigrafia sono sospensioni omogenee formate da due fasi: una fase solida (che può essere un pigmento colorato, una fritta o un metallo/miscela di metalli) ed una fase liquida (veicolo a base di solventi e additivi organici). Le paste serigrafiche impiegate nella presente ricerca sono paste commercialmente disponibili, abitualmente utilizzate in ambito fotovoltaico per la realizzazione di *back contact* di celle a base di silicio cristallino.

Lo studio delle caratteristiche reologiche di tali sistemi è importante per comprenderne il comportamento durante il processo di deposizione serigrafica. In questo caso l'importanza è accresciuta dal fatto che ne viene fatto un utilizzo particolare, applicandole direttamente su

piastrelle, per la realizzazione dell'interfaccia conduttiva tra supporto ceramico e riporto con funzionalità fotovoltaica, primo step della costruzione del dispositivo fotovoltaico.

Le paste serigrafiche impiegate nella presente ricerca sono abitualmente utilizzate nell'industria fotovoltaica delle celle solari a semiconduttore. In base alle caratteristiche reologiche possedute dal sistema, queste possono essere impiegate per la realizzazione dei *back contact* o dei *front contact* di celle solari a base di silicio cristallino [1-2-3].

La tecnica serigrafica rappresenta una soluzione per l'applicazione di questi materiali, poco costosa e, soprattutto, adatta alla produzione di serie industriali. Mediante un'analisi approfondita delle caratteristiche dei materiali è possibile controllare il processo, facendo in modo che si ottengano deposizioni quanto più possibile ripetibili, stampa dopo stampa. A questo proposito lo studio del comportamento reologico di tali sistemi rappresenta un fattore di fondamentale importanza [4].

Durante il processo di stampa serigrafica la pasta viene trasferita dentro le aperture dello schermo mediante l'azione di una racla guidata sul retino [5]. Durante la stampa, la racla genera la pressione idrodinamica che spinge la pasta dentro le aperture.

I principali meccanismi che intervengono durante il processo di stampa serigrafica sono due [6]: il trasferimento della pasta dentro le maglie del retino ed il rilascio della pasta dalle maglie al supporto.

La pressione generatasi all'interno della pasta, durante e dopo il riempimento delle maglie, aiuta a determinare se la pasta aderirà o meno al substrato durante la fase di svuotamento delle maglie.

Lo studio e la comprensione di "come" fluisce una pasta è pertanto fondamentale per definire le performance di stampa, che dipendono essenzialmente dalla struttura chimica e fisica della pasta, e quindi dalla sua composizione.

Un aspetto importante su cui si è focalizzata l'attenzione del presente lavoro è stato quello di correlare il comportamento di una pasta serigrafica conduttiva, durante il processo di stampa, con le caratteristiche reologiche possedute dal sistema.

Un sistema simile a quello impiegato nella presente ricerca è rappresentato dalle paste saldanti, a proposito delle quali, ed in particolare delle loro proprietà reologiche, esiste un'ampia bibliografia [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13].

Le paste saldanti vengono impiegate per la saldatura di circuiti elettronici stampati (PCB), con una tecnologia nota come *Surface Mount Technology* (SMT). Le paste saldanti presentano molte analogie con le paste per applicazioni fotovoltaiche [5-6]; anche per queste è infatti cruciale la comprensione del comportamento del flusso, e quindi delle proprietà

reologiche, dal momento che la serigrafia rappresenta un punto chiave nel processo produttivo.

4.1.1 Descrizione del sistema “pasta serigrafica”

Una pasta serigrafica per realizzare *thick film* (da alcuni micrometri ad alcune decine di micrometri) conduttivi è una sospensione usualmente costituita da:

- una parte solida attiva: particelle di argento o miscele di argento e alluminio, di dimensioni generalmente micrometriche, e con una concentrazione di circa il 70-90% in peso (25-30% in volume). L'argento può essere presente sotto forma di particelle sferiche molto fini (1-2 μm), particelle di dimensioni che raggiungono i 10 μm , o in *flakes*. Sono possibili combinazioni delle diverse tipologie, in maniera tale da migliorare il contatto con il substrato.

La distribuzione granulometrica e la forma delle particelle di metallo influenzano in modo decisivo la qualità della stampa, e quindi proprietà come lo spandimento (*slumping*) e la bagnabilità (*wetting*) della pasta [5-6-9-10].

Idealmente, la forma preferibile è quella sferica con il minimo di area superficiale. Se da una parte la polvere fine previene la chiusura della maglie, dall'altra, paste siffatte sono soggette a *slumping*, non essendo in grado di mantenere la forma originale dopo la stampa, senza collassare.

La riduzione del diametro delle particelle porta ad un incremento della superficie specifica e di conseguenza del contenuto di ossido metallico: aumenta infatti la reattività del materiale e quindi la possibilità che il metallo si ossidi.

Aumentando il contenuto di solido fino al 91% in peso si riduce lo *slumping* dopo la stampa, ma proprietà come stampabilità e facilità di processamento vengono influenzate negativamente.

- un vetro: fritta che permette l'omogeneizzazione e l'adesione della pasta durante la cottura. Viene aggiunta in piccole quantità (dal 2 al 10 % in peso), per favorire la sinterizzazione. La composizione in ossidi è tale per cui, durante il trattamento termico, si ha la formazione di un vetro uniforme, in grado di collegare tra di loro e con il substrato le particelle di metallo. Il contenuto di vetro nella paste impiegate in ambito fotovoltaico è cruciale dal momento che forma uno strato isolante tra l'argento ed il substrato di silicio, che

potrebbe incidere l'*emitter* durante la sinterizzazione ad alta temperatura [5]. In generale le dimensioni delle particelle di frita sono dello stesso ordine di grandezza dell'argento. La temperatura di fusione della frita determina la temperatura di processamento della pasta. Fino a qualche anno fa venivano utilizzate, quasi esclusivamente, fritte piombiche, mentre oggi sono sempre più diffuse paste *lead-free* contenenti altri ossidi basso fondenti, come l'ossido di bismuto.

- un *medium organico*: un solvente con eventuale aggiunta di additivi, per migliorare la stabilità o modificare le caratteristiche della pasta durante la fase di applicazione. Il solvente viene selezionato per impartire alla pasta serigrafica le corrette proprietà reologiche durante la fase di stampa; deve essere in grado di portare in sospensione le particelle della frazione solida, assicurando che rimangano ben disperse. Al veicolo vengono generalmente aggiunti additivi, come i tensioattivi, che servono per ridurre la tensione superficiale tra la pasta ed il substrato, e che promuovono la bagnabilità. L'aggiunta di tensioattivi migliora la serigrafabilità ed il comportamento *shear-thinning* [14].

A volte possono essere aggiunti degli stabilizzanti per arrestare ulteriori reazioni nella pasta, soprattutto nel caso delle paste saldanti, vengono aggiunti antiossidanti.

La scelta di un appropriato solvente deve tenere in conto numerosi fattori. La pasta deve fluire per stampare bene, inoltre non deve bagnare troppo, in modo che la racla si possa separare facilmente dal retino dopo la stampa. Il solvente deve essere relativamente lento ad evaporare, altrimenti tenderà a seccarsi completamente durante la serigrafia. Una volta eseguita la stampa, il solvente deve essere tale per cui non si abbia il completo crollo del materiale depositato sul substrato.

Le performance e le caratteristiche delle paste dipendono dalle proprietà fisiche, chimiche e reologiche degli elementi costituenti il sistema [5]. Il comportamento reologico dipende non soltanto dalla forma delle particelle e dalla loro distribuzione granulometrica, ma anche dal contenuto di argento, dai veicoli organici e dai *binders*.

Queste proprietà sono tra le altre cose influenzate dalla manipolazione (*handling*) e dalla temperatura. Durante il processo di stampa sarebbe infatti opportuno tenere monitorati la temperatura e l'umidità ambientali, dal momento che minime variazioni possono influenzare le proprietà reologiche delle paste e, quindi, le performance di stampa. Nguty ed Ekere (2000) [15] trovarono che l'innalzamento di 1°C comportava una diminuzione del 3-5 % nella viscosità di una pasta saldante.

Ancora bisognerebbe tenere presente la “storia” del materiale, controllandone adeguatamente lo stoccaggio [10]: sarebbe opportuna una conservazione appropriata delle paste serigrafiche, tanto meglio se in frigorifero ($T=4^{\circ}\text{C}$) e con umidità controllata.

A proposito delle proprietà reologiche, si fa spesso riferimento allo *shear-thinning*, ovvero a quel comportamento per cui la viscosità diminuisce all'aumentare della velocità di deformazione. Questo tipo di comportamento si ha, tanto nei materiali plastici, quanto in quelli pseudoplastici, laddove la differenza tra i due consiste solo nella presenza del limite di scorrimento, che si ha per i materiali plastici, mentre quelli pseudoplastici non hanno τ_0 (v. Figura 4.1). Questa rappresenta una proprietà molto importante durante la stampa, infatti la viscosità della pasta deve essere adeguatamente bassa, per favorirne il flusso dentro le maglie, deve quindi essere recuperata dopo la deformazione, per evitare un eccessivo spandimento. Anche in base a questa caratteristica vengono formulate le paste per la realizzazione dei *front contact*. Infatti tali paste per il front, utilizzate per la realizzazione di *bus bar* e *fingers*, devono garantire un buon grado di definizione senza coprire eccessivamente lo strato foto attivo su cui sono depositate, e questo si riesce ad ottenere con un buon recupero della deformazione una volta serigrafate.

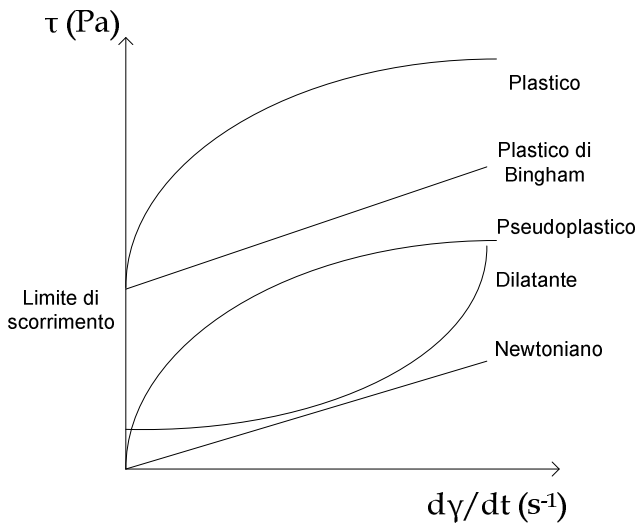


Figura 4.1 - Curva di flusso dei vari tipi di comportamento reologico

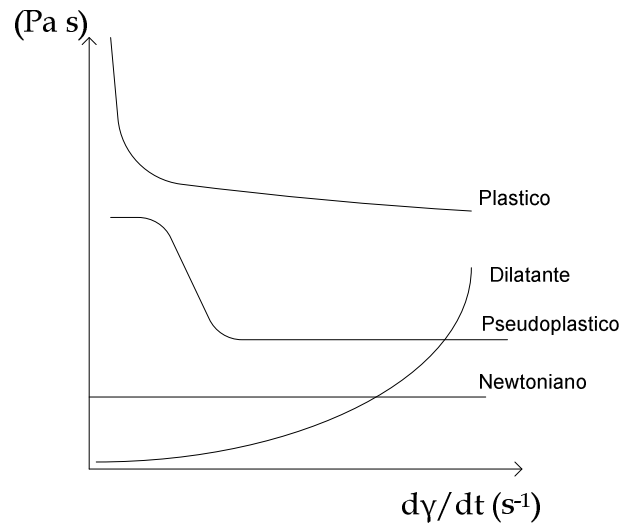


Figura 4.2 - Curve di viscosità dei vari tipi di comportamento reologico

4.1.2 Correlazione tra reologia e processo serigrafico

Una pasta serigrafica funzionalizzante può essere classificata principalmente in due modi [5-6-10]: come una sospensione densa o come una miscela omogenea.

Considerandola come una sospensione densa, parleremo in termini di frazione volumetrica, distribuzione granulometrica, contenuto di metallo, forze interparticellari e possibili interazioni tra le particelle.

Volendola considerare come una miscela omogenea e cineticamente stabile [16], si dovrà fare riferimento a proprietà come la viscosità, le forze normali, la tensione superficiale e la densità.

Uno dei metodi per individuare come i parametri di una pasta serigrafica siano relazionati tra di loro, e quali siano i loro effetti sulla stampa, fa uso della reologia [10].

La natura della pasta è tale per cui le sue proprietà reologiche variano continuamente durante il processo di stampa. Questi cambiamenti possono essere dovuti a numerosi fattori, che a volte intervengono simultaneamente:

- Parametri di stampa: come il settaggio della macchina e le caratteristiche del retino.
- Parametri ambientali: ossia temperatura ed umidità
- Parametri del materiale

Il processo di stampa può essere diviso in quattro fasi, ed il comportamento della pasta deve essere adeguato ad ognuna di esse [8]. Prima, il materiale posto sul retino si comporta come un cilindro davanti alla racla, e le proprietà elastiche sono predominanti.

Successivamente, la racla spinge il materiale in un movimento di rotolamento davanti ad essa, per cui viene richiesta una significativa adesione. Quindi, la pasta fluisce dentro le maglie del retino, e la velocità di deformazione raggiunge valori abbastanza elevati, in questa fase il materiale deve conseguire un comportamento fluido quasi istantaneamente, per prevenire l'intasamento delle maglie. Infine, una volta rilasciata dal retino, la pasta deve comportarsi come un solido elastico per mantenere la forma del disegno che si deve riprodurre, con la necessaria definizione.

Parlando di stampabilità ci si riferisce alla qualità del deposito. Le paste ideali dovrebbero avere particelle fini, alta viscosità, alto limite di scorrimento, ed essere fortemente plastiche; la tissotropia sarebbe da evitare.

In campo industriale, generalmente, la reologia delle paste serigrafiche viene caratterizzata mediante misure di viscosità mono-punto, che è una metodologia che non riesce a riprodurre un flusso viscosimetrico.

Nguty ed Ekere (2000) [5] hanno investigato e messo a confronto le proprietà reologiche, a *shear* costante ed in test di *creep-recovery*, di paste saldanti e di paste utilizzate in ambito fotovoltaico.

Il comportamento reologico di paste serigrafiche della stessa tipologia di quelle impiegate nella presente ricerca è abbastanza complesso [9]. Esse generalmente esibiscono tissotropia, plasticità e limite di scorrimento.

La tissotropia implica che la pasta vari continuamente le proprie caratteristiche nel tempo, quando sottoposta ad uno *shear rate* costante. Questo comportamento può essere evidenziato dalla presenza di un ciclo di isteresi tra le curve in salita ed in discesa di una prova in *control rate*. Il comportamento tissotropico non è auspicabile per una pasta, poiché causa fluttuazioni della viscosità nel corso della giornata di lavoro, quando questa venga agitata mediante miscelazione, manipolazione e stampa.

La plasticità implica che la viscosità della pasta diminuisca drasticamente per applicazione di uno *shear stress*, e successivamente recuperi alla rimozione del carico. Questo comportamento è auspicabile dal momento che facilita il passaggio della pasta attraverso le maglie del retino, facendo in modo che rimanga nell'area di stampa dopo la rimozione del carico. Infine, le paste per serigrafia esibiscono limite di scorrimento.

4.1.2.1 Studio del comportamento visco-elastico

Per correlare il processo di stampa serigrafica alle caratteristiche reologiche del materiale, in particolare per valutarne la viscoelasticità, vengono generalmente “progettate” una serie di prove reologiche, tenendo in considerazione il processo di stampa serigrafica. Per una caratterizzazione reologica completa del materiale solitamente vengono eseguite le seguenti prove:

- test in regime continuo
- test in regime oscillatorio
- test di *creep-recovery*.

Particolarmente interessante risulta inoltre la simulazione del processo tecnologico mediante misure dinamiche [17-18].

Prove in regime continuo

Lo studio in *shear* serve per valutare le proprietà del flusso di una pasta serigrafica. È una prova distruttiva della struttura del campione e ci fornisce informazioni utili, come la viscosità a differenti condizioni di velocità di deformazione (*shear rate*), e per valutare plasticità/pseudo plasticità (*shear-thinning*), tempo-dipendenza, ecc...

Lo *shear-thinning* è essenziale per riempire le maglie durante la stampa, il grado di plasticità è misurato comparando la viscosità a differenti *shear rate*.

Durante la stampa la pasta serigrafica si trova in un range di velocità di deformazione tra 0.01 s^{-1} a 1000 s^{-1} . Anche se gli *shear rate* analizzati durante le prove sono più bassi, possono, comunque, essere impiegati per predire le proprietà del flusso durante il riempimento delle maglie ed il successivo svuotamento.

Queste prove vengono, da alcuni autori [13-7], indicate anche come *hysteresis loop test*, perché l'area racchiusa tra le curva in salita ed in discesa, rappresenta la destrutturazione del campione a seguito della deformazione.

Tra i vari modelli reologici che possono essere impiegati per modellare il sistema, quelli che appaiono più frequentemente in letteratura, a proposito delle paste serigrafiche, sono il modello di Herschel-Bulkley ed il modello di Cross.

Il modello di Herschel-Bulkley è valido per un'ampia gamma di materiali [18-19]:

$$\tau = \tau_0 + K(\dot{\gamma})^n \quad (2)$$

In tale modello il valore di τ_0 rappresenta il limite di scorrimento teorico. Questo valore è in genere sovrastimato rispetto al reale limite di scorrimento.

Il comportamento *shear-thinning* presenta grandi differenze tra le regioni ad alta e bassa velocità di deformazione. Per predire in modo opportuno la forma generale della curva di flusso sarebbe pertanto necessario differenziare tra le regioni a basso e ad alto *shear rate* [19], per cui è necessario utilizzare un modello in cui compaiono almeno quattro parametri.

Nel lavoro [6], per le misure in *control shear*, viene usato il modello di Cross:

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + \left(C \dot{\gamma}_b \right)^m} \quad (1)$$

dove η_0 è la viscosità del campione quando non è applicata alcuna velocità di deformazione, η_∞ è la viscosità a *shear rate* estremamente alti. C ed m sono costanti nel tempo. Le proprietà reologiche delle paste in esame sono opposte a differenti regimi del processo di stampa. Il parametro m è compreso tra 0 e 1, dove 1 rappresenta un comportamento *shear-thinning*, mentre 0 un comportamento Newtoniano.

Questi parametri sono cruciali per il riempimento delle maglie: un piccolo valore di η_∞ è essenziale. Questo implica che ad alti *shear rate* il campione abbia meno resistenza quando viene forzato attraverso le maglie del retino. Dal momento che il processo di svuotamento avviene in un tempo molto breve, il campione, nel frattempo, deve recuperare la viscosità senza spandere. L'altro parametro, η_0 , rappresenta la viscosità del campione a riposo. Lo spandimento della pasta è direttamente correlato a piccoli valori di η_0 .

Per la determinazione del limite di scorrimento possono essere eseguite prove secondo differenti modalità.

Alcuni autori [13-6-5-8] hanno impiegato prove chiamate *Steady shear test*, ovvero prove a deformazione controllata CD, in cui, selezionata una bassa dy/dt , si provoca una deformazione nel campione. Nel diagramma dello sforzo in funzione del tempo, il valore massimo di sforzo rappresenta il limite di scorrimento.

Nella presente ricerca, la determinazione del limite di scorrimento è stata eseguita effettuando misure in modalità *control stress* CS, che risultano più accurate [19]. Nel diagramma (in scala logaritmica) del carico in funzione del tempo, si ottengono due regioni con diversa pendenza, se si assume che il punto di flusso rappresenta la transizione dal

comportamento elastico (*solid like*) al comportamento viscoso (*liquid like*), la regione lineare a pendenza inferiore rappresenta la zona in cui si produce una deformazione elastica, mentre la seconda zona lineare, a pendenza maggiore, corrisponde al flusso viscoso. L'intersezione tra le due rette definisce il limite di scorrimento.

Una prova che può essere eseguita sulle paste serigrafiche per misurare la tempo-dipendenza è lo *Step Shear test* [7], detta anche curva a gradienti o cicli "on-off", in cui un campione viene assoggettato a *shear rate* costanti per dati intervalli di tempo, seguiti da intervalli di riposo. Questo metodo si basa sulla distruzione-ricostruzione della struttura. Per mezzo di questa prova viene indagata la tipologia di tempo dipendenza: se nelle fasi di applicazione del carico viene raggiunta una tensione massima (τ_{max}), che subito dopo si stabilizza ad un valore di equilibrio (τ_{eq}), allora il materiale sarà tissotropico; se, invece, il valore di tensione non si stabilizza mai nella fase di applicazione del carico, allora il comportamento sarà viscoelastico.

V.Giri Kolli et al. (1997) [7] osservarono la presenza di τ_{max} , nella forma di un picco molto accentuato (*sharp peak*), seguita da una rapida diminuzione della tensione, successivamente più graduale. Utilizzando nello stesso test valori di tensione di segno opposto, nel gradino successivo non vi è lo *sharp peak*. Avevano inoltre osservato che l'entità di questo picco di tensione aumenta all'aumentare del periodo di riposo. Ipotizzarono che la graduale diminuzione della tensione, nella fase di applicazione del carico, fosse dovuta ad un *apparent slip* alla superficie della geometria, con la sola deformazione di un sottile strato del campione adiacente al piatto superiore.

R.Lapasin [20] correla, invece, la presenza dello *sharp peak* all'entità della tempo-dipendenza, essendo τ_{max} il valore dello sforzo necessario a destrutturare il campione. Questa metodologia viene impiegata come metodo più preciso, rispetto al calcolo dell'area di isteresi dalle prove in *control rate*, per misurare la tempo-dipendenza.

Quando, durante questa prova, la deformazione viene improvvisamente stoppata, il valore di tensione diminuisce a un valore diverso da zero molto rapidamente, e quindi diminuisce più lentamente in un periodo di tempo più lungo. Questo valore diverso da zero diminuisce con l'entità totale della deformazione. In passato i valori residui di tensione sono stati interpretati come una misura del limite di scorrimento del materiale, ma questa interpretazione è valida soltanto nel caso di materiali il cui limite di scorrimento non dipende dalla precedente storia in *shear*, e che non sono influenzati da effetti di bordo, come la formazione di un sottile *layer*, in prossimità dei bordi, più ricco di *medium* e conseguentemente con una viscosità più bassa rispetto al centro del campione [7].

Prove in regime oscillatorio

Le prove in oscillatorio sono prove non distruttive delle proprietà viscoso ed elastiche del campione. La viscosità del materiale è la resistenza a fluire, mentre l'elasticità può essere vista come la capacità di riguadagnare la sua forma originaria dopo la deformazione. Queste proprietà sono importanti durante il riempimento e lo svuotamento delle maglie nel processo di stampa. Dopo la stampa, il deposito deve mantenere la sua forma senza un eccessivo spandimento. I test in oscillatorio vengono condotti per verificare quanto una pasta è adatta alla serigrafia, in relazione alle sue proprietà viscoelastiche. Il carico viene applicato in modo sinusoidale, ovvero il campione di pasta si muove attorno ad un punto fisso, secondo l'equazione:

$$\sigma = \sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t) \quad (3)$$

dove σ_0 rappresenta il carico applicato ed ω la frequenza di oscillazione. Tali prove possono essere usate per determinare le variazioni strutturali nel campione e caratterizzare il suo comportamento viscoelastico. Le proprietà viscoso ed elastiche del campione vengono determinate dai parametri misurati, G'' e G' . G' rappresenta l'energia meccanica immagazzinata e recuperata, mentre G'' rappresenta l'energia dissipata (ad es. sotto forma di calore).

Un alto valore di G' è tipico di un campione strutturato con comportamento prevalentemente elastico. Un incremento di G' nel tempo rappresenta la costruzione di una struttura, mentre una diminuzione è imputabile ad una rottura strutturale. Un'altra importante proprietà è misurata dalla viscosità complessa (η^*) e dalla tangente del *loss angle* ($\tan\delta = G''/G'$). Quando $G' = G''$, $\delta \approx 45^\circ$ e $\sigma = \sigma_0$.

Gli oscillatori *stress sweep* vengono condotti a frequenza costante per determinare la regione di viscoelasticità lineare di ciascun campione, caratterizzata dal modulo invariato (misurato) con il carico (applicato).

L'obiettivo principale del test in oscillatorio è quello di determinare la regione di viscoelasticità lineare della pasta [6]. Un campione con un maggiore limite di scorrimento per la regione lineare implica che sarà più stabile nei confronti della distruzione, dal momento che resisterà a carichi più alti senza rompersi. La regione lineare è caratterizzata da un modulo complesso G^* invariato o da un cambio di segno dell'angolo di fase con il carico applicato.

Gli oscillatori *frequency sweep* vengono condotti a deformazione costante, variando la frequenza, per determinare i valori di G' e G'' , in condizioni di viscoelasticità lineare. Dall'andamento delle curve dei moduli in funzione della frequenza (o della velocità angolare) si ricavano alcune importanti informazioni riguardo alla natura di materiali. In termini qualitativi possono essere rappresentativi dello stato della microstruttura [21].

Prove di *creep-recovery*

Nei test di *creep-recovery* [8-5-6] il campione viene assoggettato ad un carico costante ($\sigma=\sigma_c$) e la deformazione risultante viene registrata in funzione del tempo. È un metodo adatto per studiare materiali viscoelastici che tendono ad essere solidi piuttosto che liquidi, come le paste in esame. È uno strumento ideale per monitorare i fenomeni a bassi *shear*, come la sedimentazione nelle sospensioni, la formazione di strutture, la rottura nel tempo e lo spandimento sotto l'influenza della gravità. Operando in modalità di *stress* controllato, possono essere studiati gli effetti della struttura senza distruggerla (ad es. lavorando nella regione lineare individuata durante i test in oscillatorio).

Può essere misurata la cedevolezza (*compliance*) J , come il rapporto tra la deformazione ed il carico. Per un materiale viscoelastico, al tempo t_1 del carico applicato, c'è un salto istantaneo fino al valore di cedevolezza J_1 . Questa viene relazionata all'elasticità del materiale. Alla fine del periodo di applicazione del carico, t_2 , viene misurata la cedevolezza J_2 , che corrisponde alla deformazione massima. La deformazione successiva viene recuperata fino al valore finale J_3 al tempo t_3 .

La curva di *creep-recovery* può essere teoricamente divisa in tre parti, vedi Figura 4.3.

Al principio si ha un'immediata deformazione elastica (A), il che significa che la risposta del campione è governata solo dalle sue proprietà elastiche. La seconda parte A-B è una risposta elastica ritardata, dove le proprietà viscosi del campione cominciano ad influenzare i risultati. L'ultima parte B-C, a lunghi tempi di misura, è dominata dalle proprietà viscosi, che significa che si ha un flusso continuo. La curva di recupero consiste di un immediato recupero elastico C-D, un recupero elastico ritardato D-E, e la parte finale E-F.

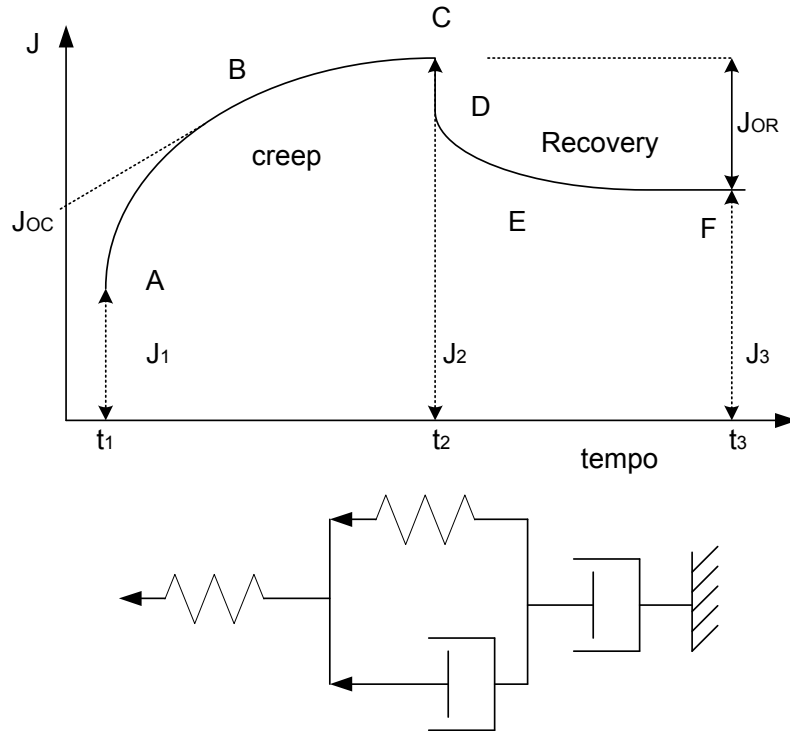


Figura 4.3 – Andamento schematico di una curva di creep-recovery

Con la prova di *creep-recovery* vengono determinati i valori di cedevolezza J_1 , J_2 e J_3 , da cui si possono ricavare degli indici adimensionali [6]:

- Indice di *creep-recovery* (J_3/J_2): rappresenta l'entità del recupero dopo la deformazione della pasta. Un valore prossimo a 1 implica che non c'è stato recupero dopo la rimozione del carico applicato. Questo indice è relazionata allo spandimento della pasta dopo la stampa: un alto valore indica una maggiore tendenza a spandere.
- Indice di deformazione (J_2/J_1): più alto è tale indice, maggiore sarà la deformazione del campione ad un dato carico applicato. Tale indice è legato alla distribuzione granulometrica (maggiore è il diametro medio delle particelle, maggiore è l'indice di deformazione).
- Rapporto J_3/J_1 : un completo recupero dopo la deformazione può essere determinato quando il rapporto è uguale ad 1. Con un rapporto pari a 2, per es., l'entità del recupero è solo del 50%.

Una stima numerica della deformazione dei campioni può essere ottenuta [5-6] utilizzando dei modelli matematici. Il modello viscoelastico a quattro parametri di Burgers,

derivante dall'accoppiamento in serie degli elementi di Maxwell e Voight-Kelvin può essere infatti correlato ai dati sperimentali.

$$J(t, \sigma_c) = \frac{1}{G_1} + \frac{t}{\eta_1} + \frac{1}{G_2} \left[1 - \exp\left(-t \frac{G_2}{\eta_2}\right) \right] \quad (4)$$

I primi due termini rappresentano il contributo elastico e viscoso degli elementi di Maxwell, gli ultimi rappresentano il solido viscoelastico, che cambia esponenzialmente nel tempo.

Questo modello dovrebbe essere utilizzato come uno strumento per quantificare le differenze tra le risposte sperimentali, piuttosto che per quantificare le componenti viscosa ed elastica di un materiale.

In alternativa può essere impiegato il modello di Bohlin:

$$J(t, \sigma_c) = J_0 t^{1/n} \quad (5)$$

In cui J_0 è la *compliance* iniziale, mentre n è un indice di coordinazione.

Prove di simulazione del processo di stampa

Queste prove sono condotte in regime oscillatorio, divise in tre step, e simulano le tre fasi del processo di stampa: *pre-print*, *print* e *post-print* [17-18]. Lo stadio di *pre-print* rappresenta il momento prima della serigrafia, cioè quando la pasta è stata messa sopra il retino ed è a riposo. La fase successiva, *print*, simula il processo di stampa, in cui si applica un alto sforzo di taglio, e la struttura della pasta subisce una deformazione, ed infine il *post-print* in cui la pasta recupera la sua struttura.

4.2 Parte sperimentale

4.2.1 Descrizione dei campioni

Le paste serigrafiche impiegate in questa ricerca sono paste commerciali fornite da Pemco Euroinks, Italia. In Tabella 4.1 vengono riportate le composizioni, la tipologia di solvente (qualora dichiarata dal produttore), e gli elementi della fritta, ricavati dalla microanalisi EDS.

Cod. int.	Composizione	Solvente	Elementi della fritta (da microanalisi)
11	Ag di dimensioni submicroniche	Oleosolubile	Bi, Si, Mg, Al, Zn, Cu
12	Ag di dimensioni submicroniche	Oleosolubile	Zr, Si, Bi
13	Ag lamellare e in <i>flakes</i>	n.d. Idrosolubile	Zr, Si, Zn, Bi
15	80% in peso Ag 1-10% fritta a base di vetro borosilicatico 5-20% Medium e/o additivi	1-15% di 2-(2-Butossietossi) etanolo. Pt. Infiammabilità >70°C Idrosolubile	Bi, Si, Mg, Al, Zn, Cu

Tabella 4.1 - Elenco delle paste serigrafiche a base di metalli analizzate

Tutte le paste serigrafiche sono state analizzate mediante osservazione microstrutturale del materiale "in crudo", effettuata mediante microscopio elettronico a scansione (ZEISS EVO 40XWP, Germania). Per mezzo della microanalisi con EDS (INCA Energy 250, Oxford Analytical Instruments, UK), è stato possibile individuare gli elementi che compongono la frazione vetrosa.

Le caratterizzazioni reologiche sono state effettuate mediante misure condotte con un reometro Haake RS50 (Germania) con geometria piatto/cono C35/1°, con un gap costante di 0.05 mm, termostato a 25°C.

Sono state determinate le curve di flusso in modo *control rate* per valutare il comportamento in *shear* (0-50 s⁻¹ in 180 s e ritorno) e le curve di flusso in modo *control stress* per valutare il limite di scorrimento (0-100 Pa in 100 s).

Sono stati inoltre effettuati dei cicli "on-off", ottenendo la curva a gradienti a *shear rate* costante (velocità di deformazione: 20, 40, 60, 80 s⁻¹ per un tempo di 120 s ciascuno, intervallate da soste a velocità nulla per 120 s). I cicli a velocità di deformazione costante sono necessari per valutare i fenomeni di ricostruzione nel tempo.

Sono state eseguite prove in *stress sweep* (frequenza 1 Hz, sforzo 1-10 Pa) per individuare la zona di viscoelasticità lineare e prove in frequenza (0,1-10 Hz) condotte a deformazione costante, nella zona di viscoelasticità lineare di ogni campione. Sono state effettuate prove in oscillatorio in funzione del tempo per simulare il comportamento della pasta durante il processo serigrafico (frequenza 2 Hz, *Preshearing*, con tre stadi: sforzo di 8,91 Pa in 50 s, 1791 Pa in 50 s ed infine 8,91 Pa in 350 s).

Sulle paste sono state inoltre effettuate prove di *creep-recovery* (5 Pa per 90 s, 0 Pa per 510 s).

Un'ulteriore parte della ricerca ha inoltre riguardato la verifica dell'influenza della concentrazione di solvente, in un campione di pasta 15 (con composizione simile a quella riportata in Tabella 4.1, ma appartenente ad un altro lotto di produzione, e con caratteristiche reologiche leggermente differenti), sugli spessori depositabili per serigrafia, in particolare, correlandoli alla variazione delle caratteristiche reologiche delle paste utilizzate. A tale scopo è stata variata la concentrazione di un campione di pasta 15 assunto come standard, mediante aggiunta del solvente:

- 15A , con la concentrazione di solvente standard;
- 15B , a cui è stato aggiunto lo 0,5 % in peso (rispetto al 15A) di solvente;
- 15C , a cui è stato aggiunto l' 1 % in peso (rispetto al 15A) di solvente.

Le paste in esame sono state caratterizzate mediante misure reologiche. Sono state determinate le curve di flusso in modo *control rate* (0-50 s⁻¹ in 180 s e ritorno), e le curve di flusso in modo *control stress* per determinare il limite di scorrimento (0-100 Pa in 100 s). Sono state eseguite prove in *stress sweep* (frequenza 1 Hz, sforzo 1-10 Pa) per individuare la zona di viscoelasticità lineare e prove in frequenza (0,1-10 Hz) condotte a deformazione costante, nella zona di viscoelasticità lineare di ogni campione. Sono state effettuate prove in oscillatorio in funzione del tempo per simulare il comportamento della pasta durante il processo serigrafico (frequenza 1 Hz, con tre stadi: sforzo di 8,91 Pa in 50 s, 1791 Pa in 50 s ed infine 8,91 Pa in 350 s).

Le paste sono state applicate su un supporto ceramico in grès porcellanato non smaltato mediante serigrafia piana; quindi sono state essiccate per 15 minuti a 110 °C ± 5 °C, e cotte fino a 700 °C con un gradiente di 10 °C/min, in forno MAB 1400, Italia.

È stata effettuata la misura degli spessori dei riporti ottenuti, sia prima che dopo la cottura, impiegando un tastatore meccanico integrato ad una macchina ottica OGP Vantage 600, UK.

4.3 Risultati e discussione

4.3.1 Osservazione della microstruttura

L'analisi microstrutturale effettuata sulle paste in crudo permette di individuare la dimensione e la forma delle frazione solida presente: le particelle d'argento e di fritta.

Nella pasta 15 le particelle d'argento hanno una distribuzione granulometrica bimodale. Si osservano particelle d'argento di forma irregolare e della dimensione di qualche micrometro, fino al massimo a 5 μm , e particelle d'argento di forma sferica delle dimensioni di circa 100 nm, parzialmente sinterizzate tra di loro a formare degli aggregati.

Per quanto riguarda le paste 11 e 12 (la cui frazione solida differisce soltanto per quanto riguarda la composizione della fritta) anche in questo caso ci sono due tipi di particelle d'argento: particelle più grandi (circa 2 μm) di forma irregolare, e particelle tonde di dimensione di circa 100 nm.

Nelle paste 11 e 12 la frazione di particelle submicroniche è maggiore rispetto alla pasta 15, inoltre le particelle più piccole hanno subito un processo di sinterizzazione di minore entità rispetto alla pasta 15.

Nelle paste 11 e 15, la fritta ha la stessa composizione chimica, come confermato dalla microanalisi, e le particelle sono presenti in quantità modesta.

Una morfologia nettamente differente si ha nel caso della pasta 13: la maggior parte delle particelle hanno forma lamellare e appiattita, dai contorni irregolari e di dimensioni molto variegata, da submicroniche sino ad arrivare a circa 5 μm . In massima parte si tratta di particelle d'argento: in questa pasta la quantità di fritta è superiore rispetto alle altre analizzate.

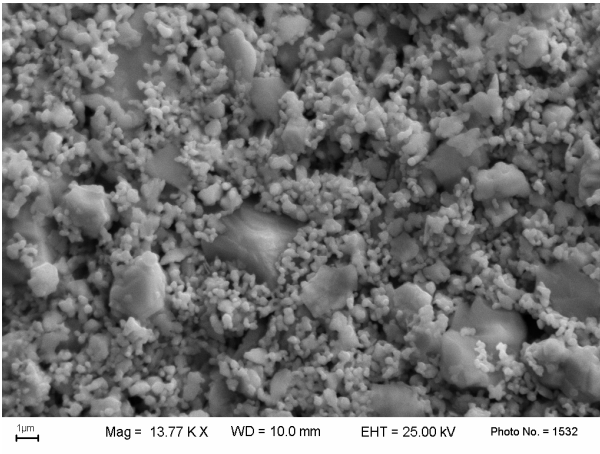


Figura 4.4 - Micrografia al SEM della pasta serigrafica 15

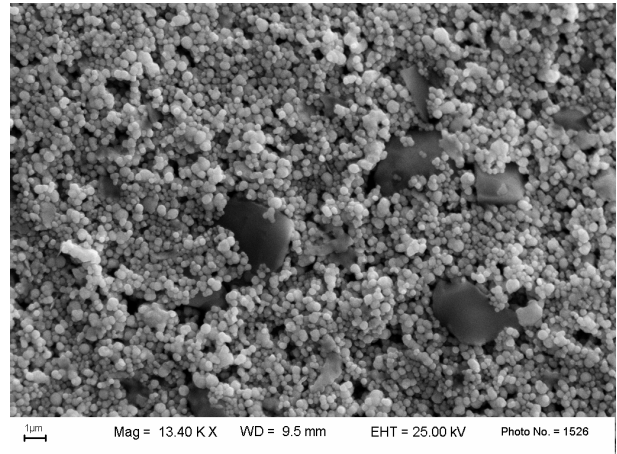


Figura 4.5 - Micrografia al SEM della pasta serigrafica 11

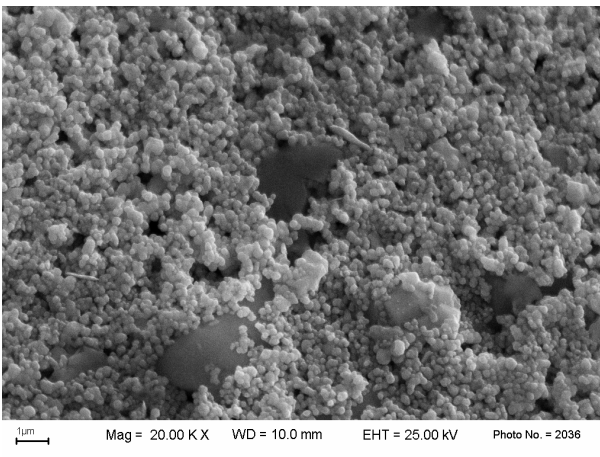


Figura 4.6 - Micrografia al SEM della pasta serigrafica 12

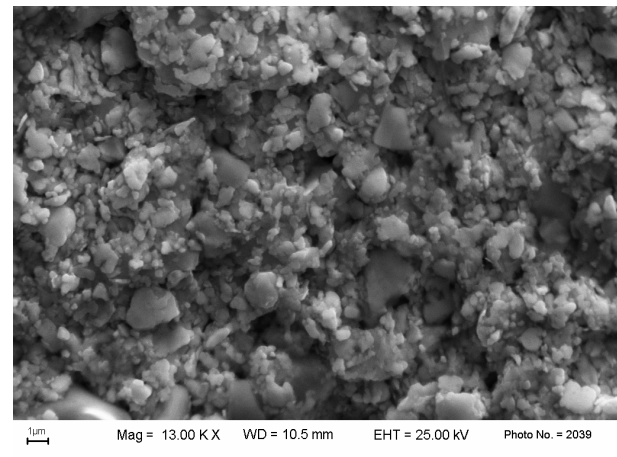


Figura 4.7 - Micrografia al SEM della pasta serigrafica 13

4.3.2 Caratterizzazione reologica delle paste

Misure in regime continuo:

In Figura 4.8 è riportata la curva di flusso a velocità di deformazione controllata (CR). Le curve sono state interpolate sia con il modello di Herschel-Bulkley (vedi Tabella 4.2) che con il modello a quattro parametri di Cross (vedi Tabella 4.3):

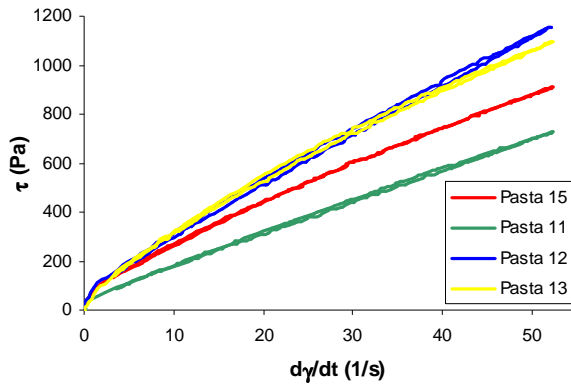


Figura 4.8 - Curve di flusso in modo CR

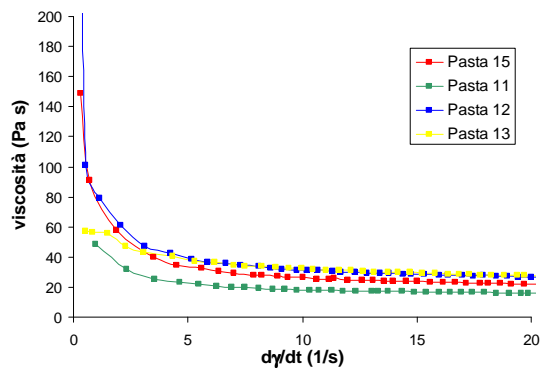


Figura 4.9 - Curve di flusso in modo CR

Campione	η		Parametri del modello				τ_0
	(5 s^{-1})	(50 s^{-1})	τ_0 (Pa)	K (Pa s)	n	r	sperimentale (Pa)
	(Pa s)	(Pa s)					
15	34	17	18,1	42,4	0,8	0,99	14,7
11	22	14	16,0	21,0	0,9	0,99	7,4
12	40	22	29,7	38,0	0,9	0,99	13,1
13	39	21	6,6	59,8	0,7	0,99	--

Tabella 4.2 - Parametri del modello di Herschel-Bulkley e limite di scorrimento sperimentale

Campione	η_0 (Pa s)	η_∞ (Pa s)	Parametri del modello			
			$(d\gamma/dt)_b$		C	
			m	r		
15	486	10	0,01374	8,429	0,5	0,99
11	87	12	0,33950	2,150	0,7	0,99
12	1843	18	0,00396	32,315	0,6	0,99
13	311	14	0,00059	3,966	0,2	0,99

Tabella 4.3 - Parametri del modello di Cross

Entrambi i modelli interpolano bene i dati sperimentali.

Modello di Hershel-Bulkley:

Le paste serigrafiche presentano un comportamento *shear-thinning*, evidenziato dal valore del fattore di deviazione dalla linearità (n), che è sempre minore di 1 [22]. Questa condizione diventa particolarmente importante durante il processo di stampa serigrafica [23], in quanto la viscosità diminuisce per effetto dello sforzo applicato. Il modello utilizzato rappresenta bene i dati sperimentali con un coefficiente di correlazione prossimo ad 1 anche se il valore del limite di scorrimento calcolato risulta sovrastimato rispetto al valore sperimentale.

Nel range di valori analizzati, non si ricavano sostanziali differenze nel comportamento delle paste in *shear*.

Modello di Cross:

Si osserva come il valore η_{∞} , sia basso per tutte le paste, e questo è fondamentale per il riempimento delle maglie. Il parametro η_0 rappresenta la viscosità del campione a riposo, ed è quindi correlato a quanto la pasta “spande”. I valori riscontrati sono in accordo con quanto osservato nel grafico della viscosità in funzione dello *shear rate* (Figura 4.9): si osserva che le paste 12 e 15 dovrebbero avere una tendenza a mantenere la forma, senza spandere, mentre le paste 11 e 13, dovrebbero avere maggiore tendenza a spandere. Il parametro m è un indice dello *shear-thinning*: le paste 15, 11 e 12 hanno un comportamento *shear-thinning* simile, mentre per la 13 tale comportamento è meno marcato.

La determinazione sperimentale del limite di scorrimento è stata eseguita per mezzo di prove in modalità di sforzo controllato (CS), vedi Figura 4.10. Il limite di scorrimento, ricavato come il valore del carico in cui le curve cambiano pendenza, è riportato in Tabella 4.2. Si osserva che la pasta 13 non presenta limite di scorrimento, ed è pertanto pseudoplastica, mentre le altre paste, avendo limite di scorrimento, sono plastiche. Questa condizione è verificabile dal grafico di Figura 4.9, in cui gli andamenti delle curve di viscosità in funzione della velocità di deformazione, sono congruenti con questa condizione. I valori riscontrati per le paste 11, 12 e 15 rientrano comunque nello stesso ordine di grandezza, benché la pasta 11 abbia un τ_0 inferiore. I valori ottenuti, non eccessivamente elevati, risultano idonei per il processo di serigrafia.

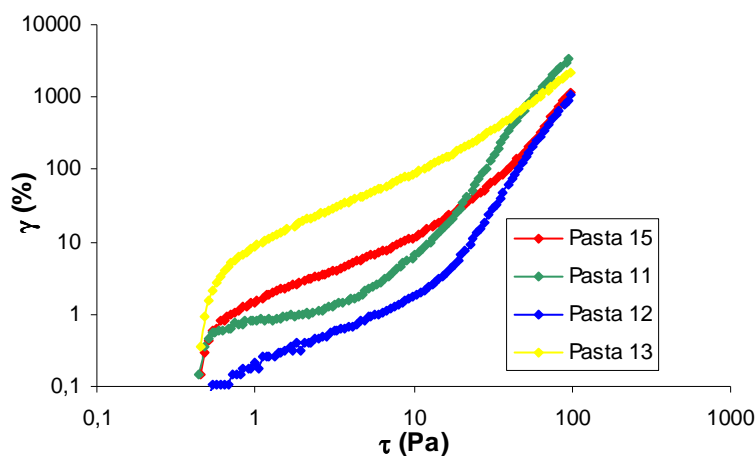


Figura 4.10 - Curve di flusso in modo CS

Di seguito sono riportate le curve a gradiente (Figura 4.11) da cui si evince che i campioni si presentano viscoelastici, come ci si aspetta da paste serigrafiche, il che implica la presenza di processi di ricostruzione di natura irreversibile nel tempo. Ciò presuppone quindi una struttura che tende a perdurare nel tempo e che non è più eliminabile.

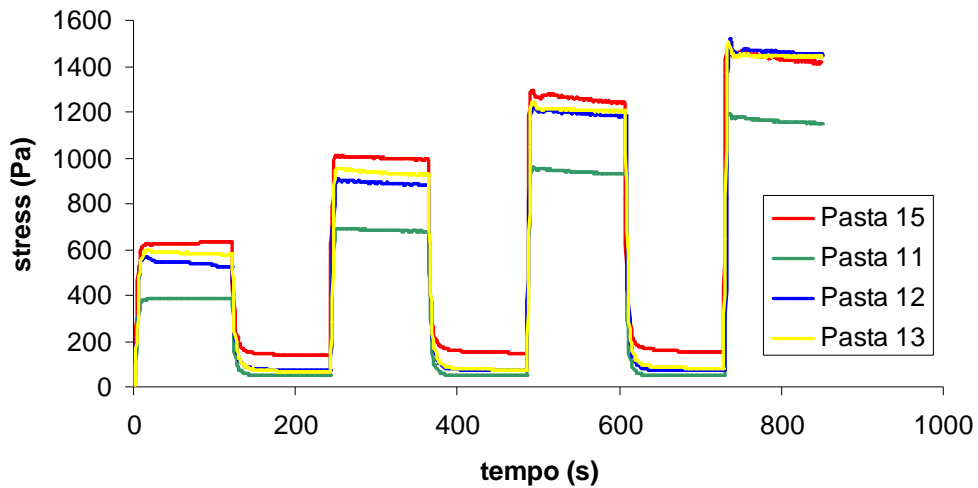


Figura 4.11 - Curve a gradienti

Misure in regime oscillatorio:

Dalle prove di *stress sweep* sono state ricavate le zone di viscoelasticità lineare dei campioni in esame. Le deformazioni corrispondenti sono state imposte nelle prove in frequenza, ed il grafico ottenuto è quello di Figura 4.12, dove vengono riportate le curve dei moduli elastici in funzione della frequenza.

Si osserva che le paste 11, 12 e 15 presentano caratteristiche simili, con analoghi valori dei moduli; a basse velocità angolari, prevale il modulo viscoso ($G'' > G'$) mentre ad alte prevale il comportamento elastico ($G' > G''$). Le due curve dei moduli, per i tre campioni, si incrociano ad un valore particolare di velocità angolare che è un parametro caratteristico del materiale. I moduli sono sempre crescenti, per cui le paste in esame risultano stabili.

Il campione 13 evidenzia un comportamento molto diverso, presentando valori dei moduli molto più bassi, con una prevalenza del modulo viscoso su quello elastico, ad alte frequenze. L'incrocio dei moduli che si osserva per questo campione è differente rispetto agli altri. Infatti, in questo caso ci troviamo in una regione di transizione, prima della zona vetrosa, per cui le frequenze analizzate risultano alte per tale campione, ed intervengono meccanismi di rilassamento e dissipazione.

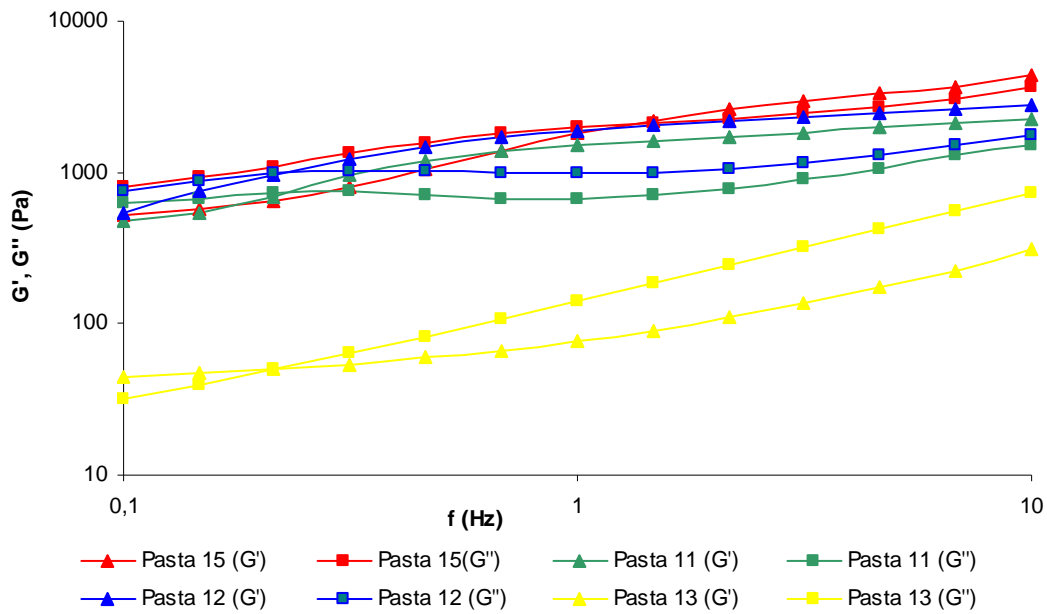


Figura 4.12 - Curve in regime oscillatorio

Per studiare il comportamento delle paste durante il processo di serigrafia, è stato messo a punto un ciclo che simula detta operazione, con una prova in oscillatorio in funzione del tempo, diviso in tre stadi: *pre-print*, *print*, e *post-print* (vedi Figura 4.13). Lo stadio di *pre-print* rappresenta il momento prima della serigrafia, cioè quando la pasta è stata messa sopra il retino ed è a riposo. La fase successiva, *print*, simula il processo di stampa, in cui si applica un alto sforzo di taglio, e la struttura della pasta subisce una deformazione, ed infine il *post-print* in cui la pasta recupera la sua struttura.

Nella fase di *pre-print*, la pasta 15 presenta valori dei moduli più alti rispetto alle altre paste. Durante lo stadio di *print* avviene una inversione dei moduli per le paste 11, 12 e 15: il modulo elastico diminuisce drasticamente e prevale il comportamento viscoso, questa caratteristica è necessaria per avere una fluidificazione idonea della pasta attraverso le maglie aperte del retino. Nel terzo intervallo, *post-print*, la pasta recupera la sua struttura iniziale, si osserva ancora una rapida inversione di comportamento, con il recupero della consistenza iniziale, in questo modo la pasta che ha attraversato lo schermo serigrafico non si spande troppo, dopo la deposizione sul supporto. La pasta 13, a differenza delle altre, non manifesta inversione dei moduli, ed il modulo viscoso è sempre maggiore del modulo elastico. Il modulo viscoso, inoltre rimane praticamente costante durante le tre fasi di carico.

La pasta 13 non si presta bene alla serigrafia, come confermato anche da prove di applicazione serigrafica.

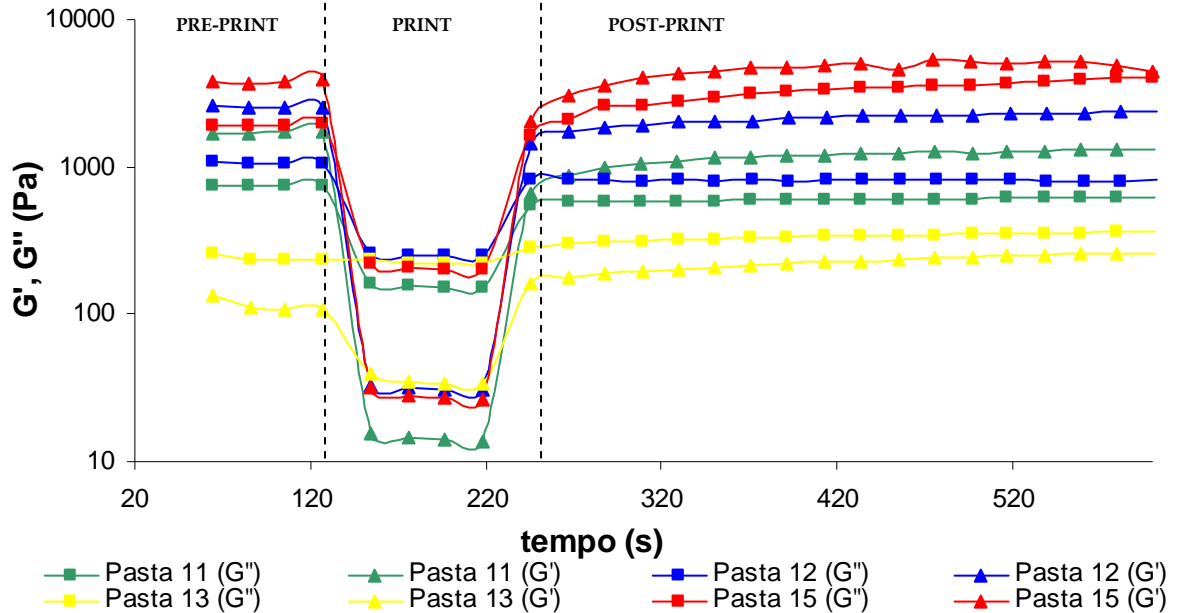


Figura 4.13 - Simulazione del processo serigrafico mediante misure in regime dinamico

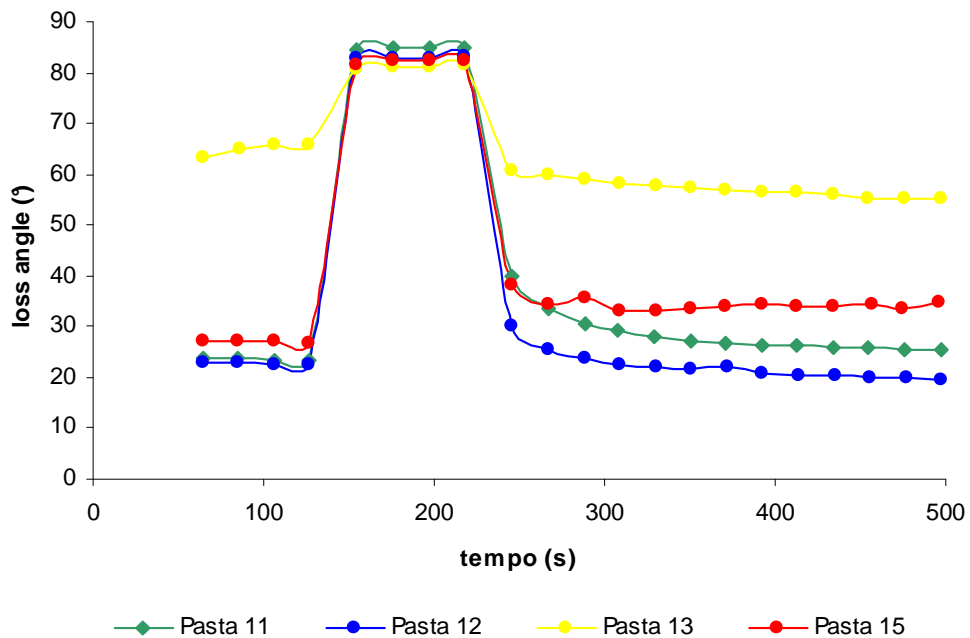


Figura 4.14 - Loss angle durante la simulazione del processo serigrafico mediante misure in regime dinamico

In Figura 4.14, si riporta l'angolo di sfasamento δ in funzione del tempo. Quando il comportamento viscoso prevale su quello elastico $G'' \gg G'$, e quindi δ tende a 90° , si hanno le

condizioni migliori per il processo di stampa: la pasta 11 è quella che, in questa fase (*print*), presenta il comportamento migliore, ovvero la fluidificazione più spinta sotto l'applicazione di carichi elevati. Quando la pasta è a riposo si dovrebbe verificare che $G'' \leq G'$, e $\delta \leq 45^\circ$, perché la pasta non fluisca.

Prove di creep-recovery:

Dalle prove di *creep recovery*, si osserva che la cedevolezza misurata per la pasta 13 è di un ordine di grandezza più alto rispetto alle altre paste, il che implica che, a parità di carico applicato, la pasta 13 si deforma maggiormente, e nell'ordine, a seguire, la pasta 15 avrà una deformazione maggiore della pasta 11, che a sua volta, si deformerà maggiormente della pasta 12. Alla rimozione del carico, l'entità del recupero è stimata dal rapporto J_3/J_2 (indice di *creep-recovery*). Le paste 11, 13 e 15 hanno valori analoghi, intorno a 0,9, nonostante siano stati misurati valori di cedevolezza differenti, con un'entità del recupero abbastanza limitata rispetto alla pasta 12, per la quale tale rapporto vale 0,7. Questo indice è relazionato allo spandimento della pasta dopo la stampa: la pasta 12 avrà meno tendenza a spandere rispetto alle altre paste, come confermato, tra l'altro dai più bassi valori di δ (vedi Figura 4.14), e dal più alto valore di η_0 , del modello di Cross.

A parità di carico applicato, si osserva inoltre che l'andamento delle curve nella fase di *creep* delle paste 15 e 13, che hanno particelle di dimensioni maggiori, è simile. Così come gli andamenti delle paste 11 e 12 sono simili tra di loro.

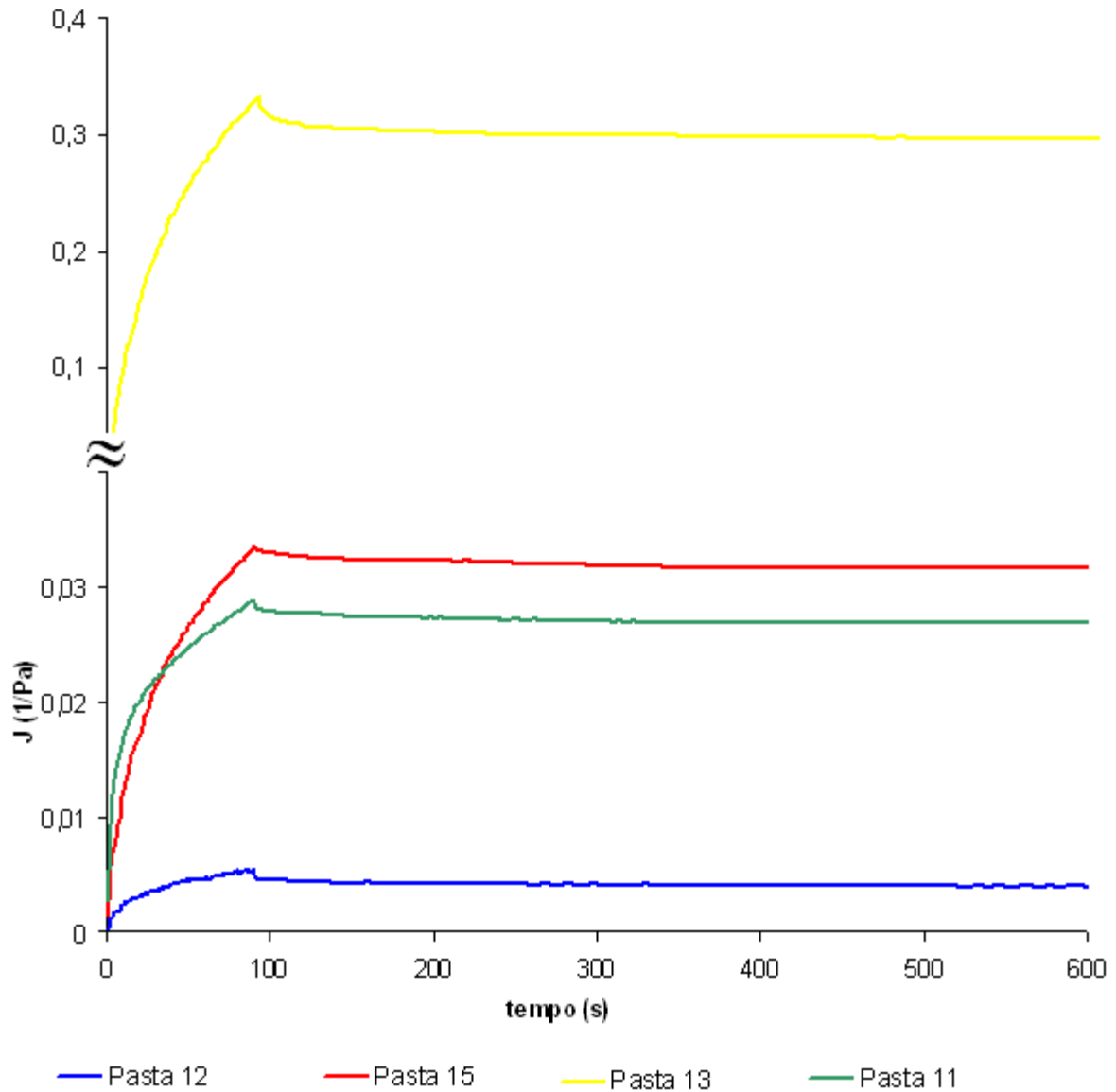


Figura 4.15 - Curve di creep

	Pasta 15	Pasta 11	Pasta 12	Pasta 13
J_1 (1/Pa)	1,44E-03	2,81E-03	2,16E-04	9,72E-03
J_2 (1/Pa)	3,36E-02	2,89E-02	5,33E-03	3,32E-01
J_3 (1/Pa)	3,17E-02	2,69E-02	3,96E-03	2,97E-01
J_3 / J_2	9,42E-01	9,33E-01	7,43E-01	8,95E-01
$(J_2 - J_1) / J_2$	9,57E-01	9,03E-01	9,59E-01	9,71E-01
J_{OR} (1/Pa)	1,95E-03	1,94E-03	1,37E-03	3,50E-02
J_{OC} (1/Pa)	1,80E-02	2,10E-02	4,68E-03	1,99E-01
η_{max} (Pa s)	4,19E+03	6,76E+03	2,34E+04	5,76E+02
Shear rate (s ⁻¹)	1,19E-03	7,39E-04	2,14E-04	8,68E-03

Tabella 4.4- Parametri calcolati

Dall'analisi del comportamento esibito dalle paste nel corso della caratterizzazione reologica, risulta che tutte le paste presentano comportamento *shear-thinning*: le paste 11, 12 e 15 sono plastiche, avendo limite di scorrimento, mentre la pasta 13, che non ha τ_0 , è pseudoplastica. Tutte le paste hanno comportamento viscoelastico.

La pasta che meglio si presta al processo serigrafico è la pasta 12, dal momento che esibisce un comportamento *shear-thinning* adeguato alle condizioni di stampa, una buona fluidificazione durante la fase di riempimento delle maglie, ed un buon recupero, dopo stampa, che si traduce in uno spandimento contenuto rispetto alle altre paste.

Viceversa, la pasta 13 presenta un comportamento non favorevole al processo di serigrafia, infatti ha un carattere *shear-thinning* poco accentuato. In regime dinamico presenta sempre modulo viscoso maggiore di quello elastico, per cui non si adatta alle condizioni di stampa. Dalle prove di *creep* si verifica, inoltre, che il campione, a parità di carico applicato, si deforma maggiormente rispetto agli altri campioni.

Non è stato possibile, in questa fase della ricerca, correlare le distribuzioni granulometriche della frazione solida delle paste con il comportamento reologico. Infatti, i campioni analizzati, essendo dei campioni commerciali, hanno anche composizioni e concentrazioni differenti, per cui sono stati analizzati nel loro insieme, senza poter distinguere i contributi dovuti alle variabili in gioco.

Tuttavia, è possibile fare una considerazione relativamente alle morfologia delle particelle. Infatti la pasta 13, che presenta il peggior comportamento reologico per la serigrafia, ha particelle dalle forme piuttosto irregolari e variegate, mentre la preponderanza di particelle fini e tondeggianti, presenti nelle altre paste, favorisce la stampabilità delle stesse.

4.3.3 Influenza dell'aggiunta di solvente sul comportamento reologico di paste serigrafiche

Una parte della ricerca ha riguardato lo studio della correlazione tra la variazione del comportamento reologico di paste serigrafiche e gli spessori depositabili per serigrafia. In Tabella 4.5 sono riportati tutti i parametri reologici derivati dalle curve di flusso a velocità di deformazione controllata, interpolate con il modello di Herschel-Bulkley.

Campione	η	η	Parametri del modello				τ_0
	(5 s ⁻¹)	(50 s ⁻¹)	τ_0	K	n	r	sperimentale
	(Pa s)	(Pa s)	(Pa)	(Pa s)			(Pa)
15A	59	25	33,1	88,8	0,7	0,99	9,2
15B	45	20	43,5	55,6	0,7	0,99	13,3
15C	38	17	39,7	45,6	0,7	0,99	8,9

Tabella 4.5 - Parametri reologici del modello applicato e dati sperimentali

Si può notare, come era da aspettarsi, che l'aggiunta di solvente determina una diminuzione della viscosità. Le tre paste serigrafiche presentano un comportamento plastico.

Per studiare il comportamento delle paste durante il processo di serigrafia, è stato messo a punto un ciclo che simula detta operazione, con una prova in oscillatorio in funzione del tempo, diviso in tre stadi: *pre-print*, *print*, e *post-print* (vedi Figura 4.16).

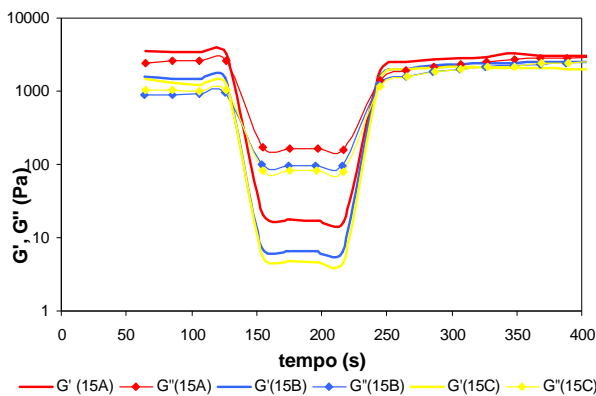


Figura 4.16 - Simulazione del processo serigrafico mediante misure in regime dinamico

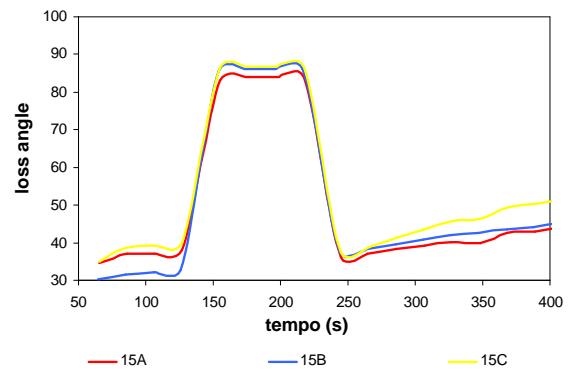


Figura 4.17 - Loss angle

Tra le paste studiate si osserva che il campione (15C), con l'1 % in peso di solvente in più rispetto allo standard, è quello più adatto alla serigrafia, poiché presenta l'angolo di sfasamento δ più vicino a 90° (vedi Figura 4.17) , ed il comportamento viscoso più marcato nello stadio di *print*.

I valori degli spessori misurati vengono riportati in Tabella 4.6. Si nota che lo spessore del riporto "crudo" diminuisce all'aumentare del contenuto di solvente, e questa differenza diventa ancora più marcata se si vanno a considerare gli spessori dopo cottura. Infatti una parte del veicolo organico è evaporata nella fase di essiccamento, ed è bruciata completamente in fase di sinterizzazione, lasciando sul supporto ceramico solo la frazione

solida, che diminuisce all'aumentare del grado di diluizione del sistema. La diminuzione dello spessore è senz'altro dovuta anche al comportamento reologico della pasta 15C, infatti questo campione, una volta steso sul supporto è quello che spande maggiormente, come si può verificare dai valori dell'angolo δ nella fase di *post-print*, che superano i 45° .

	Campione (15A)	Campione (15B)		Campione (15C)	
	Spessore medio [μm]	Spessore medio [μm]	Variazioni rispetto a (15A) [%]	Spessore medio [μm]	Variazioni rispetto a (15A) [%]
"crudo"	21,2	20,6	- 3,2	18,2	- 14,4
"cotto"	16,2	12,9	- 20,6	12,0	- 26,4

Tabella 4.6 - Misure degli spessori dei riporti serigrafici

Si è osservato che il comportamento reologico delle paste a diverso contenuto di solvente varia, se pur non in maniera sostanziale, già con piccole variazioni della concentrazione di *medium*. Le prove hanno evidenziato un comportamento plastico, seppur con differenze di limite di scorrimento non sostanziali. In questo modo pur avendo una viscosità più bassa, il sistema tende comunque a non spandere una volta depositato.

Fra le tre paste analizzate, quella a concentrazione di solvente più alta sembra avere un comportamento reologico più adeguato al tipo di utilizzo. L'aumento della concentrazione di solvente, infatti, pur essendo di piccola entità, favorisce l'applicabilità delle paste in fase di serigrafia, in quanto riduce la viscosità del sistema. Le prove in regime oscillatorio, che si sono confermate un valido strumento per predire l'applicabilità di una pasta al variare della formulazione, confermano questo fenomeno.

La misura degli spessori, in correlazione ai dati di conducibilità elettrica dello strato realizzato, può essere utilizzata per ottimizzare il contenuto di solvente della pasta.

4.4 Conclusioni

Le paste serigrafiche analizzate nel corso di questa fase della ricerca sono sistemi complessi, di non semplice studio. Tali paste devono possedere alcune importanti caratteristiche, che pregiudicano in maniera decisiva la qualità della stampa serigrafica, sia in fase di applicazione, che dopo trattamento termico di consolidamento dal substrato. Particolarmente importante risulta il comportamento *shear-thinning* delle paste serigrafiche, ovvero la caratteristica di diminuire la viscosità all'aumentare della velocità di deformazione.

La reologia si è rivelata uno strumento utile per definire le performance di una pasta serigrafica, soprattutto in relazione alla loro natura viscoelastica. Per mezzo delle caratterizzazioni reologiche è inoltre possibile correlare il comportamento di una pasta con le fasi del processo serigrafico, potendo così scegliere una pasta piuttosto che un'altra, o effettuare le necessarie correzioni della formulazione, per ottenere risultati ripetibili.

4.5 Bibliografia

[1] S.B.Rane, P.K.Khanna, T.Seth, G.J.Phatak, D.P.Amalnerkar, B.K.Das. Firing and processing effects on microstructure of fritted silver thick film electrode materials for solar cells. *Materials Chemistry and Physics*, 82 (2003) 237-245.

[2] Lin, J.C., Wang, C.Y.. Effect of surface properties of silver powder on the sintering of its thick-film conductor. *Material Chemistry and Physics* 45 (1996) 253-261.

[3] M.M. Hilali, K. Nakayashiki, C. Khadilkar, R.C. Reedy, A. Rohatgi, A. Shaikh, S. Kim, S. Sridharan. Effect of Ag particle size in thick-film Ag paste on the electrical and physical properties of screen printed contacts and silicon solar cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 153 (1) A5-A11 (2006).

[4] C. Palmonari, A. Tenaglia, et al.: Rheological study to test a new formulation of silk screen paint, *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio* (2000) 39, 627-630.

[5] T. A. Nguty, N.N.Ekere. The rheological properties of solder and solar pastes and the effect on stencil printing. *Rheologica Acta* (2000) 39: 607-612

[6] T.A.Nguty, N.N.Ekere, A.Adebayo. Correlating Solder Paste Composition with Stencil Printing Performance. 1999 IEEE/CPMT Int'I Electronics Manufacturing Technology Symposium

[7] V.Giri Kolli, F. Gadala-Maria, R.Anderson. Rheological Characterization of Solder Pastes for Surface Mount Applications. *IEEE Transactions On Components, Packaging, And Manufacturing Technology - Part B*, Vol.20, No.4, November 1997.

[8] C.Billotte, P.J.Carreau, M.Heuzey. Rheological Characterization of a Solder Paste for Surface Mount Application. *Rheologica Acta* (2006) 45: 374-386.

[9] J.W.Evans, J.K.Beddow. Characterization of Particle Morphology and Rheological Behaviour in Solder Paste. *IEEE Transactions On Components, Hybrids, And Manufacturing Technology*, Vol.CHMT-10, No.2, June 1987.

[10] T.A.Nguty, N.N.Ekere. Monitoring the Effects of Storage on the Rheological Properties of Solder Paste. *Journal of Materials in Electronics* 11 (2000). 433-437.

[11] M.H.A.Riedlin, N.N.Ekere. How Heat Generation in Stencil Printing Affects Solder Joint Quality. *Surface Mount Technology (STM)*, August 1999. PennWell Corporation.

- [12] S.R.Hillman, S.H.Mannan, R.Durairaj, A.Seman, N.N.Ekere, M.Dusek, C.Hunt. Correlation between Jamming and Skipping during Solder Paste Printing. *Soldering & Surface Mount Technology* 17/4 (2005) 17-26.
- [13] R.Durairaj, N.N.Ekere, B.Salam. Thixotropy flow behaviour of Solder and Conductive adhesive pastes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 15 (2004) 677-683.
- [14] S.B.Rane, P.K.Khanna, T.Seth, G.J.Phatak, D.P.Amalnerkar, B.K.Das. Firing and processing effects on microstructure of fritted silver thick film electrode materials for solar cells. *Materials Chemistry and Physics*, 82 (2003) 237-245.
- [15] T.A.Nguty, N.N.Ekere. Modelling the effects of temperature on the rheology of solder pastes and flux system. *J.Mater.Sci.: Mater Electron* 11:39-43 (2000).
- [16] J.S.Hwang. *Solder Paste in Electronics Packaging*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
- [17] J. Hoornstra, A.W. Weber, et al.: The importance of paste rheology in improving fine line, thick film screen printing of front side metallization, *ECN Solar Energy & Wind*, (1997).
- [18] E. Rastelli, A. Salomoni, C. Chiva , S. Fazio. Influenza della concentrazione di solvente sulle caratteristiche reologiche di paste serigrafiche conduttive a base di argento. IX Congresso Nazionale della Società Italiana di Reologia. Zambrone (VV) 20-23 settembre 2006.
- [19] R.Moreno Bottella. *Reologia de suspensiones ceramicas*. Consejo Superior de Investigaciones Cientificas. Biblioteca da Ciencias, 17. Madrid 2005.
- [20] R.Lapasin. "Introduzione alla reologia". *La reologia dei materiali ceramici tradizionali*. Gruppo Faenza Editrice.
- [21] H.A.Barnes. *A Handbook of elementary rheology*. University of Wales. Institute of Non-Newtonian fluid mechanics, Aberystwyth, 2000.
- [22] C. Gutierrez, A. Javier Sanchez-Herencia, R. Moreno. ¿Plástico o pseudoplástico?. Métodos de determinación y análisis del punto de fluidez de suspensiones cerámicas, *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio* (2000) 39,105-117.
- [23] S. Abbot: *La tecnica scientifica applicata alla serigrafia*, *Graphicus* 1004, (2004) 66-68.

Capitolo 5 - Realizzazione di LAYER elettricamente CONDUTTIVI

Riassunto

La configurazione adottata nell'ambito del progetto, per la realizzazione di celle fotovoltaiche costruite direttamente su piastrina, ha previsto la necessità di realizzare un riporto conduttivo tra il substrato ceramico ed il riporto con funzionalità fotovoltaica. Tale attività rappresenta l'Obiettivo Realizzativo 1 del progetto regionale.

In tale prospettiva si è quindi posto il problema della scelta di un adeguato supporto ceramico, dei materiali più adatti per la realizzazione di detto *layer* conduttivo, e della tecnica applicativa da utilizzare.

Dopo avere analizzato differenti possibili soluzioni progettuali, la scelta è ricaduta sulla tecnica serigrafica.

Per quanto riguarda i materiali utilizzati, sono state prese in considerazione paste serigrafiche commerciali, a base di argento e argento-alluminio, già utilizzate in ambito fotovoltaico (prima parte del capitolo), e si è provato ad impiegare anche ossidi conduttivi, in particolare ossido di zinco (ZnO) ed ossido di indio e stagno (ITO), con cui realizzare paste serigrafiche (seconda parte del capitolo).

Le paste serigrafiche sono state caratterizzate in crudo, mediante misure reologiche (oggetto del Capitolo 4), osservazione della microstruttura al SEM e microanalisi, e prove di fusibilità al microscopio riscaldante.

Per la realizzazione dei provini, mediante macchina serigrafica manuale ed automatica, sono state adottate le condizioni applicative ottimizzate, determinate in fase di messa a punto del processo.

La messa a punto del ciclo di cottura, per il consolidamento della pasta serigrafica sul supporto ceramico, è stata effettuata in maniera tale da garantire i migliori livelli di conducibilità elettrica ed adesione.

Gli strati ottenuti sono stati pertanto caratterizzati, mediante osservazione della microstruttura al SEM, prove di adesione, misura degli spessori, misura della resistenza strato.

In tal modo è stato possibile individuare e selezionare le condizioni che hanno portato alla realizzazione del prototipo di superficie conduttiva. L'ultima parte della sperimentazione ha riguardato l'ottimizzazione dei riporti, in termini di omogeneità microstrutturale della superficie.

5.1 Realizzazione di layer conduttivi mediante l'impiego di metalli

5.1.1 Introduzione

Nella scelta delle possibili metodologie di deposizione di riporti conduttivi per la realizzazione del *back contact* delle celle solari, si è cercato di coniugare le necessità tecnologiche legate alle tecniche fotovoltaiche che si intendono impiegare, con l'intento di rimanere quanto più possibile vicini alle tecniche produttive adottate in ambito ceramico.

Dopo avere escluso la possibilità di cuocere contemporaneamente il supporto ed il riporto conduttivo in monocottura, per una serie di problemi legati alle alte temperature di cottura del grés porcellanato (intorno ai 1200°C), si è deciso di stendere i riporti conduttivi su supporti già cotti.

In seguito tali riporti sono stati stabilizzati termicamente ad una temperatura opportunamente fissata in fase di caratterizzazione dei materiali conduttivi (una sorta di bicottura).

In una prima fase della ricerca le tecniche individuate sono state:

- evaporazione termica e *sputtering*, tecniche che fanno uso di un vuoto spinto per realizzare film sottili di vari materiali;
- serigrafia, tecnica ampiamente diffusa in ambito ceramico tradizionale, per conferire effetti estetici ai supporti ceramici, ma che trova largo utilizzo anche in campo elettronico e fotovoltaico.

Gli sforzi successivi si sono concentrati sulla serigrafia, in particolar modo, di paste a base di argento e miscele di argento ed alluminio, il cui comportamento reologico e le analisi in crudo sono state presentate nel Capitolo 4.

Le paste serigrafiche impiegate in questa ricerca vengono utilizzate per la realizzazione dei contatti di celle solari a base di silicio cristallino (wafer).

Tali paste, dovendo possedere una buona conducibilità elettrica, sono costituite da una frazione solida che è rappresentata per il 70-90 % in peso da argento. Questo materiale ha infatti la proprietà di essere un ottimo conduttore elettrico anche ossidato, per cui è in grado

di garantire bassi valori di resistività elettrica; inoltre riflette molto bene la luce, e questo è un ulteriore vantaggio nel suo utilizzo come *back contact* delle celle solari.

Le paste serigrafiche impiegate in questa ricerca hanno una formulazione che comprende una frazione solida costituita da argento, una fritta per promuovere l'adesione, ed un *medium* organico con eventuali additivi.

Parametri come le dimensioni delle particelle, la forma e la distribuzione delle polveri d'argento sono di estrema importanza, dal momento che hanno una diretta influenza sul processo di stampa e sulle proprietà microstrutturali ed elettriche del film risultante.

Generalmente, le paste a base d'argento su celle solari di silicio vengono cotte a temperatura intorno a 600-850°C. Questo presuppone di utilizzare fritte di vetro a basse temperature di rammollimento, in un range di 400-600°C. La fritta non dovrebbe reagire chimicamente con l'argento o il silicio (wafer), cosa che potrebbe pregiudicare le proprietà dei dispositivi fotovoltaici.

Questi aspetti relativi alla fritta devono essere considerati sia in fase di preparazione della pasta che nella fase di post-processo. Il controllo delle proprietà (conducibilità, resistenza di contatto, saldabilità, ecc..) del film conduttore non è spesso un compito semplice, e richiede la conoscenza delle relazioni tra microstruttura, proprietà e processi.

S.B.Rane et al. (2003) [1] osservarono che, all'aumentare del contenuto di fritta, si ha una riduzione del numero di vuoti nel film cotto, con un più alto grado di densificazione. Pertanto l'aggiunta della fritta è importante, non soltanto per promuovere l'adesione al substrato, ma anche per aumentare la densificazione ed incrementare la resistenza meccanica superficiale.

Il grado di densificazione, a sua volta, influenza la resistività elettrica del film cotto: infatti, un aumento della densità del film riduce la resistività elettrica del materiale, ed aumenta il grado di contatto tra le particelle. D'altra parte, se la concentrazione di fritta è eccessiva, si ha un consistente incremento della resistenza strato (*Sheet Resistance*), ed un possibile accumulo dell'eccesso di fritta all'interfaccia col supporto.

S.A.Ketkar, et al. (2006) [2-3] studiarono l'effetto della variazione del contenuto e della formulazione della fritta sulle proprietà dei *thick film* a base d'argento. In particolare osservarono che il processo di cottura avviene in diversi stadi: inizialmente la parte organica della pasta brucia, lasciando un film poroso costituito dalle particelle di metallo e fritta. Successivamente la fritta vetrosa fonde, infiltrandosi attraverso i pori del film per bagnarlo e collegarlo al substrato. Simultaneamente la polvere d'argento sinterizza per formare una struttura porosa attraverso cui la fritta fusa fluisce, arrivando così ad ottenere una struttura

interconnessa. Con un contenuto ottimizzato di solido:liquido, gli autori trovarono che i risultati migliori, in termini di microstruttura, bassa porosità, buona adesione, bassa resistenza di strato e adeguato ritiro in cottura, si ottenevano con un 3-5 % in peso di fritta.

Studiarono inoltre l'effetto della variazione della formulazione, con l'intento di ottenere una pasta *lead-free*, utilizzando ossido di bismuto in varie percentuali.

S.B.Rane et al. (2003) [1] studiarono inoltre gli effetti della presenza di tensioattivi sulle proprietà dei *thick film* realizzati con tale tipologia di paste serigrafiche. In particolare trovarono che, in generale, con l'aggiunta di tensioattivi nella formulazione della paste, risultano migliorate sia la serigrafabilità ed il comportamento *shear-thinning* della pasta, che la dispersione dell'argento in termini di morfologia superficiale dello strato depositato, ottenendo, in definitiva, una struttura del film più densa.

Anche J.C.Lin, C.Y.Wang (1996) [4] investigarono le proprietà superficiali delle polveri di argento sulla sinterizzazione di un *thick film*. Le variazioni della struttura sono dovute ai trattamenti con tensioattivi delle polveri ed alla loro area superficiale. Le polveri d'argento, trattate sia con acido caprilico che con trietanolamina, hanno mostrato una migliore densificazione, sia essiccate che cotte, se comparate con quelle trattate con un singolo tensioattivo o con nessuno.

La caratteristica più importante che deve essere posseduta dai *thick film* conduttivi è la resistenza strato, i cui valori dipendono, oltre che dalla formulazione delle paste, anche dalle temperature di cottura.

S.B.Rane et al. (2003) [1-5] trovarono che i valori di resistenza più bassi si ottengono intorno a 900°C (diminuisce già dopo 800°C), con una rapida diminuzione della resistenza strato già passando da 450 a 600°C.

Durante la cottura hanno luogo cambiamenti della morfologia dei film, che dipendono sia dalla sinterizzazione della polvere di argento che dalle interazioni tra tale polvere ed il vetro, presumendo che il materiale del substrato abbia una scarsa influenza.

In questi anni sono stati compiuti numerosi studi, soprattutto da parte di aziende produttrici di paste serigrafiche conduttive, con lo scopo di migliorare i loro prodotti [6-7-8-9-10-11]. Il processo di ricerca e sviluppo di tali materiali è stato portato avanti tenendo in considerazione lo specifico utilizzo che ne viene fatto, ossia come *front* o *back contact* di celle solari a base di silicio cristallino. Pertanto sono stati valutati gli effetti delle dimensioni delle particelle d'argento e della formulazione della fritta sulle performance elettriche dei dispositivi, in termini di resistenza ohmica del contatto, *Fill Factor* (FF) e tensione di circuito aperto (V_{oc}), sviluppando paste a diffusione di fosforo, come dopante, o paste con alluminio

come materiale conduttivo per la realizzazione del *back contact*, indagando la microstruttura al contatto col substrato e le tensioni sviluppate in cottura .

In una prima fase del presente lavoro, la caratteristica ricercata è stata la bassa resistenza di strato, per poi lavorare sulla ricerca di condizioni ottimali dal punto di vista della finitura superficiale, ovvero dell'omogeneità superficiale dei riporti, su cui andare a depositare i successivi strati costituenti il dispositivo fotovoltaico.

5.1.2 Metodologia sperimentale

5.1.2.1 Materiali impiegati

Nel corso della ricerca per la realizzazione di *layer* conduttivi a base di metalli sono state utilizzate le paste serigrafiche elencate in Tabella 5.1. Le prime due (quelle con codice interno 04 e 05) sono prodotti commerciali della Ferro, USA, mentre tutti gli altri sono prodotti commerciali della Pemco Euroinks, Italia.

Cod. int.	Composizione	Elementi della fritta (da microanalisi)
04	60-75% in peso Ag > 5% in peso Al >15% fritta a base di vetro borosilicato 10-25% Medium e/o additivi	Pb, Si
05	60-70% in peso Ag 5-10% fritta 20-30% Medium e/o additivi	Si, Zn, Bi
11	Ag di dimensioni submicroniche	Bi, Si, Mg, Al, Zn, Cu
12	Ag di dimensioni submicroniche	Zr, Si, Bi
13	Ag lamellare ed in <i>flakes</i>	Zr, Si, Zn, Bi
15	80% in peso Ag 1-10% fritta a base di vetro borosilicato 5-20% Medium e/o additivi	Bi, Si, Mg, Al, Zn, Cu
16	80% in peso Ag 1-10% fritta a base di vetro borosilicato 5-20% Medium e/o additivi	Bi, Si, Mg, Al, Zn, Cu

Tabella 5.1 - Elenco delle paste serigrafiche impiegate nel corso della ricerca

Il reperimento delle paste serigrafiche è avvenuto in tempi differenti, per cui una gran parte dello studio preliminare è stato effettuato sulla pasta serigrafica con codice interno 15, la prima ad essere pervenuta. Bisogna tenere inoltre presente che, in una prima fase della ricerca, la caratteristica richiesta dai *thick film* realizzati è stata la bassa resistenza strato, e, solo in un secondo momento si è lavorato per ricercare le condizioni ottimali dal punto di vista della microstruttura superficiale, in termini di omogeneità e bassa porosità.

Pertanto, la pasta 16, dopo una prima serie di prove di applicazione serigrafica, non è stata più utilizzata, per cui non sono state eseguite ulteriori caratterizzazioni.

Anche le paste 04 e 05, provenienti da un altro fornitore, dopo essere state caratterizzate in crudo, mediante osservazione della microstruttura al SEM, prova di fusibilità al microscopio riscaldante e caratterizzazione reologica, sono state applicate su supporto ceramico, e, dopo trattamento termico, ne è stata misurata la resistenza strato, ottenendo valori del tutto analoghi a quelli ottenuti per la pasta 15. I film ottenuti dopo cottura sono stati osservati al SEM, e ne è risultata una microstruttura simile a quella dei film ottenuti con la pasta 15. Pertanto, la sperimentazione è proseguita utilizzando solo quest'ultimo materiale, e si tralascia di riportare i risultati relativi alle prove eseguite con le paste 04 e 05.

La pasta 15 è stata impiegata con successo per realizzare, in un primo momento, il prototipo di superficie conduttiva, quindi il *back contact* delle celle a base di Si-a, nel prototipo di piastrina con celle fotovoltaiche.

In una seconda fase della ricerca, in ottica del miglioramento delle performance del dispositivo fotovoltaico, in vista anche della prospettiva di aumentare l'area di deposizione del silicio amorfo, si è cercato di ottimizzare lo strato conduttivo, per minimizzare la resistenza di contatto, legata alla difettosità del *back contact*.

In questo modo, si è cercato di migliorare la microstruttura della superficie, diminuendone la porosità ed aumentandone l'omogeneità, parametri, in un primo momento trascurati, ma poi verificatisi di grande importanza per il buon funzionamento del dispositivo in silicio amorfo. Questo ha portato a prendere in esame altre paste serigrafiche, ovvero:

- la pasta 11: con particelle d'argento di dimensioni submicroniche e la stessa frittura della pasta 15 (prodotto non commerciale, formulato appositamente dal fornitore);

- la pasta 12: con la stessa tipologia di particelle d'argento della pasta 11 e con una fritta differente (prodotto commerciale);
- la pasta 13: con grani d'argento di dimensioni e morfologia (piuttosto disomogenea) diversi dai precedenti.

L'osservazione della microstruttura delle paste è stata effettuata mediante osservazione al SEM (ZEISS EVO 40XWP, Germania). Per mezzo della microanalisi con EDS (INCA Energy 250, Oxford Analytical Instruments, UK), è stato possibile individuare gli elementi che compongono la frazione vetrosa. Sulle paste sono inoltre state effettuate caratterizzazioni reologiche, volte alla comprensione del comportamento del flusso. I risultati relativi al comportamento reologico delle paste 11, 12, 13 e 15 sono già stati presentati nel Capitolo 4.

Sulle paste serigrafiche sono state condotte prove di fusibilità, mediante microscopio riscaldante (Misura HSM, Expert System Solutions, Italia), per la determinazione delle temperature caratteristiche e per valutare la fusibilità e l'attitudine a stendersi sul supporto ceramico. I campioni sono stati preparati mediante essiccazione in stufa a $110 \pm 5^\circ\text{C}$ per 24 h, macinazione e setacciatura a $125 \mu\text{m}$. E' stato impostato un ciclo da 20°C a 1000°C a $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

5.1.2.2 *Messa a punto del trattamento termico*

Un'importante fase della ricerca è rappresentata dall'individuazione del trattamento termico ottimale per l'ottenimento di basse resistenze strato. In particolare si è voluto analizzare il comportamento in cottura di provini realizzati con la pasta 15, mediante deposizione serigrafica, correlando alcune proprietà del riporto ottenuto, quali adesione e resistenza strato, con il trattamento termico cui i provini sono stati assoggettati. I provini sono stati realizzati mediante macchina serigrafica manuale con un retino in poliestere con 73 fili/cm.

Sono state effettuate due serie di cotture:

- una prima serie, all'interno di un forno tubolare, in cui ci potesse essere un controllo sufficientemente accurato delle temperature impiegate. I provini sono stati essiccati in stufa industriale a $110^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ per 15 minuti, quindi sono stati cotti secondo il seguente ciclo termico:

20°C - Tmax a $10^\circ\text{C}/\text{min}$

Tmax - 20°C raffreddamento naturale

In Tabella 5.2 sono elencati i provini e le temperature massime raggiunte durante le singole cotture.

Provini	T max (°C)
P55	180
P54	200
P53	220
P52	240
P51	260
P50	280
P49	300
P62	350
P63	400
P64	450
P65	500
P66	550
P67	600
P68	650
P61	700
P102	850
PL15-SA-1	950

Tabella 5.2 - Provini realizzati mediante cottura A/R in forno tubolare

- una seconda serie di cotture è stata fatta riducendo la durata del trattamento termico: volendo simulare le cotture veloci cui le paste serigrafiche per uso fotovoltaico sono generalmente sottoposte, i provini realizzati sono stati cotti in modo estremamente rapido. Questa modalità di cottura, che verrà indicata d'ora innanzi col termine *flash*, consiste nell'introdurre i provini crudi (solo essiccati) direttamente all'interno di una muffola da laboratorio a 700°C. Tale temperatura è stata scelta per permettere alla frittata contenuta nella pasta serigrafica di fondere in tempi brevi, senza pregiudicare la conducibilità dell'argento. I provini sono stati essiccati in stufa industriale a 110°C ± 5°C per 15 minuti, quindi sono state eseguite delle prove in cui è stato variato il tempo di permanenza in muffola. In Tabella 5.3 è riportato l'elenco dei provini realizzati.

Provini	Tempo di permanenza
P56	1 minuto
P57	2 minuti
P58	3 minuti
P59	4 minuti
P60	5 minuti

Tabella 5.3 - Provini realizzati mediante cotture flash

Di ogni provino è stata eseguita la misura della resistenza strato, mediante Sourcemeter Keithley 2601 e sonda a 4 punte in linea SP462085TR(T). L'adesione al substrato è stata valutata, in questa fase, solo in maniera empirica.

Per valutare l'evoluzione della microstruttura in funzione del trattamento termico, sono state eseguite le osservazioni al SEM dei seguenti provini:

- P56: cottura flash per 1 minuto;
- P60: cottura flash per 5 minuti;
- P61: cottura da 20°C a 700°C a 10°C/min e raffreddamento naturale.

5.1.2.3 Realizzazione del prototipo di superficie conduttiva

I parametri di cottura in precedenza individuati sono stati impiegati nella fase di realizzazione del prototipo di superficie conduttiva.

A tale proposito, sono stati realizzati alcuni provini con la pasta 15, già ampiamente caratterizzata, mediante una macchina serigrafica automatica, presso la Pemco Euroinks. In questa serie di prove, è stata utilizzata, a titolo comparativo, anche la pasta 11, formulata appositamente dal fornitore, in cui le particelle d'argento hanno dimensioni inferiori.

L'impiego di una macchina serigrafica automatica rispetto ad una manuale permette di ottenere una migliore riproducibilità nella realizzazione dei riporti; infatti, fattori di influenza come la velocità, l'inclinazione e la pressione della racla, diventano programmabili e quindi ripetibili da una prova alla successiva. Questo tipo di controllo naturalmente non è possibile mediante serigrafia manuale.

I parametri di macchina sono stati studiati e concordati insieme al fornitore.

Per la realizzazione dei provini è stata impiegata una macchina serigrafica automatica (DEK 248, Selettra, Italia), utilizzando un retino a 73 fili/cm, a 45°, in poliester, con emulsione a 40 µm. È stata adottata una velocità di stampa di 60 mm/s, una distanza di *snap-off* di 2 mm ed una pressione della racla di 8 kg, realizzando un singolo deposito.

Dopo avere effettuato una serie di prove preliminari su vetro, sono state effettuate le prove di serigrafia automatica su piastrina.

I provini, realizzati con le due paste serigrafiche 11 e 15, sono stati trattati termicamente secondo le due diverse modalità di cottura, precedentemente individuate:

- cottura *flash*, a 700°C per 5 minuti,
- cottura con un ciclo A/R:
 - 20 °C - 700 °C con un gradiente di 10 °C/min
 - 700 °C - 20 °C con un gradiente di 5 °C/min

Come disegno è stato realizzato un campo pieno di dimensioni 5x5 cm. I provini realizzati in questa fase sono elencati in Tabella 5.4.

Nome provino	Pasta serigrafica	Ciclo termico
PN15SC_1	15	"Flash"
PN15SC_2	15	"Flash"
PN15SC_3	15	"Lento" A/R
PN15SC_4	15	"Lento" A/R
PN11SC_1	11	"Flash"
PN11SC_2	11	"Flash"
PN11SC_3	11	"Lento" A/R
PN11SC_4	11	"Lento" A/R

Tabella 5.4 - Elenco dei provini realizzati con serigrafia automatica su piastrella, con disegno campo pieno 5x5 cm

Su tali provini sono state eseguite misure di spessore (Profilometro VEECO, DEKTAT3, USA) e di resistenza strato (sourcemeater KEATHLEY mod.2601, USA).

Per la valutazione dell'adesione, è stata seguita la procedura interna impiegata dalla Pemco. Tale procedura è consistita nella realizzazione, su una piastrella in grés porcellanato, di un circuito di lunghezza 1 m (il circuito è ripiegato su se stesso), e larghezza 1 mm; il circuito serigrafato, cotto da temperatura ambiente a 700 °C con gradiente di 10 °C /min, è stato sottoposto a 300 passaggi (150 cicli) di una sfera d'acciaio (diametro 1 cm), su cui grava un peso di 2853 g, alla velocità di 60 cicli/min, con corsa di 4 mm.

La valutazione dell'adesione è stata effettuata misurando la resistenza elettrica prima e dopo l'azione della sfera sul circuito.

Tutti i risultati relativi a questa fase della sperimentazione, volta alla realizzazione del prototipo di interfaccia conduttiva tra il supporto ceramico ed il riporto con funzionalità fotovoltaica, oltre che nella sezione appositamente dedicata in questo capitolo ai risultati, sono riassunti in Allegato I. In tale Allegato vengono riportate le caratterizzazioni relative al prototipo, nel suo disegno definitivo, con quattro aree serigrafate su una piastrella 10 x10 cm, comprese le misure di riflettanza, qui non riportate.

5.1.2.4 Ottimizzazione dei layer conduttivi

In ottica dell'ottimizzazione del dispositivo fotovoltaico, si è cercato di migliorare l'omogeneità della microstruttura superficiale, abbassando la porosità della superficie serigrafata, parametro, in un primo momento trascurato, ma poi rivelatosi di grande importanza per il buon funzionamento dei dispositivi in silicio amorfo, in vista

dell'ampliamento dell'area attiva delle celle, in base alle indicazioni del fornitore che realizza tali riporti.

In questa prospettiva, è stata effettuata un'analisi più accurata della microstruttura dei provini ottenuti (Tabella 5.4). Un provino per ciascuna tipologia (i provini sono stati realizzati in doppio) è stato osservato al SEM (ZEISS EVO 40XWP, Germania), effettuando, dove necessario, la microanalisi con EDS (INCA Energy 250, Oxford Analytical Instruments, UK), per verificare l'influenza della diversa tipologia di pasta impiegata e del trattamento termico sulla microstruttura.

Oltre le due paste precedentemente usate, paste 11 e 15, sono state utilizzate altre due paste serigrafiche, paste 12 e 13. Sono stati realizzati i provini elencati in Tabella 5.5, che sono stati cotti da T ambiente fino a 700 °C con gradiente di 10 °C/min. Sono state eseguite misure della resistenza strato, ed un provino per tipo è stato osservato al SEM.

Nome provino	Pasta serigrafica
WP6-12-1	12
WP6-12-2	12
WP6-13-1	13
WP6-13-2	13

Tabella 5.5 - Elenco dei provini realizzati con le paste 12 e 13

Sui provini realizzati con la pasta 12 sono state effettuate ulteriori prove di cottura, adottando cicli differenti, anche in due step di cottura, nell'intento di migliorare ulteriormente l'omogeneità della superficie.

5.1.2.5 Influenza del supporto ceramico sulle caratteristiche dello strato serigrafato

Sempre nell'ottica di ottimizzare il riporto conduttivo, sono state condotte prove di applicazione serigrafica di paste a base d'argento su supporti ceramici con differenti finiture superficiali, per verificare l'influenza del tipo di supporto sulla qualità della stampa. Sono stati utilizzati due substrati dalla rugosità superficiale molto differente:

- una piastrella da rivestimento, recante uno smalto sulla superficie, ed una rugosità media $R_a = 0,03 \mu\text{m}$,
- una piastrella in grés porcellanato tal quale, senza alcun rivestimento superficiale, ed una rugosità media $R_a = 1,34 \mu\text{m}$.

Si è osservato che, a livello macroscopico, le forze di adesione sviluppate tra le paste serigrafiche e le piastrelle con superficie tal quale garantiscono una migliore qualità della

stampa, con un più elevato livello di omogeneità del riporto, rispetto alle piastrelle smaltate. A livello microstrutturale, si è invece osservato (mediante osservazione al SEM) che non vi sono sostanziali differenze. Alla luce di quanto osservato, la sperimentazione è proseguita utilizzando piastrelle con la superficie tal quale, poiché questa rappresenta una soluzione economicamente più vantaggiosa, in vista della futura industrializzazione.

5.1.2.6 Impiego di paste a base d'argento che utilizzano una resina epossidica come legante

Per la realizzazione dei contatti, laddove si necessiti di temperature di processamento molto basse, se comparate con quelle a cui si cuociono le paste fino ad adesso analizzate, come nel caso della realizzazione dei *front contact*, è stata valutata la possibilità di utilizzare una pasta serigrafica a base d'argento in cui la parte legante è costituita da una resina epossidica.

La composizione di tale materiale, a cui è stato dato il codice interno 09, è riportata in Tabella 5.6.

Sostanza o composto	Peso %	
Argento	65-75%	
Resina Epossidica	5-15%	
Medium e/o additivi	10-30%	5-15% 2-(2-Butossietossi)etanolo 5-15% Metossipropossi Propanolo

Tabella 5.6 - Composizione della pasta 09

Con la pasta 09 sono stati realizzati, mediante macchina serigrafica manuale, retino in poliestere a 73 fili/cm, due provini, con un disegno che comprende un campo pieno di dimensioni 15 x 50 mm, per simulare un *back contact*, ed un conduttore di dimensioni 2 x 50 mm (per simulare una *bus-bar*). I provini sono stati realizzati su due differenti supporti:

- Provino P98: Vetro cristallo *Float* di dimensioni 10x10 cm (vetro silicato sodico-calcico ottenuto per colata e flottazione su bagno metallico)

- Provino P99: Vetro borosilatico di dimensioni 10x10 cm, su cui è applicato tramite *sputtering* uno strato di ITO di 55 nm di spessore, con una resistenza strato da 40 a 60 mΩ/Square.

I provini sono stati cotti in stufa industriale a 150 °C per 1 ora (Figura 5.1).



Figura 5.1 - Cottura in stufa industriale dei provini P98 e P99

Sui provini sono state effettuate misure della resistenza strato, resistenza elettrica e spessore.

5.1.3 Risultati e discussione

5.1.3.1 Caratterizzazione delle paste serigrafiche

I risultati relativi all'osservazione microstrutturale delle paste 11, 12, 13 e 15 sono già stati presentati nel Capitolo 4, dove si è cercato di correlare la microstruttura con il comportamento reologico delle paste.

Le prove di fusibilità, effettuate mediante microscopio riscaldante, hanno permesso di identificare le temperature caratteristiche delle paste serigrafiche esaminate (Tabella 5.7).

Pasta Serigrafica	Inizio del ritiro (°C)	Fine del ritiro (°C)	Rammollimento (°C)	Mezza sfera (°C)
04	265	660	/	/
05	242	782	957	968
11	220	644	962	970
12	260	790	960	964
13	230	710	960	966
15	180	680	963	972
16	320	780	962	969

Tabella 5.7 - Temperature caratteristiche delle paste ricavate da prova di fusibilità

Si osserva come il comportamento in cottura delle paste analizzate, da quanto deducibile dalla prova di fusibilità, sia abbastanza simile. La pasta 04, con alluminio e argento, durante la prova ha esibito un comportamento anomalo, per la fusione dell'alluminio, a 660 °C, e la successiva formazione di ossido di alluminio, per cui non è stato possibile determinare tutte le temperature caratteristiche per tale materiale.

Le temperature di rammollimento, per ogni materiale analizzato, ricade sempre nell'intorno della temperatura di fusione dell'argento, a 960°C. Le differenze riscontrate a temperature inferiori sono ascrivibili alla presenza di altri materiali (organici, fritta, alluminio) nella formulazione delle paste.

5.1.3.2 Effetti del trattamento termico su adesione e resistenza strato

I provini soggetti a trattamenti termici differenti, dopo cottura, hanno esibito, ad un esame visivo, colorazioni diverse. Questo può essere ascrivibile al fatto che alcuni provini (quelli cotti a temperature inferiori) non abbiano raggiunto una temperatura sufficiente per la sinterizzazione del riporto serigrafato. In ogni caso, per tutti i provini, già alle temperature più basse, si è osservata la formazione di una patina bianca, asportabile mediante una blanda azione meccanica. La microanalisi, effettuata durante l'osservazione della microstruttura (superficie del provino P60), ha confermato che si tratta di argento.

Nel caso di cottura a 950°C, la superficie del provino PL15-SA-1 è apparsa cosparsa da agglomerati di particelle di argento, non collegati tra di loro, e, pertanto, senza continuità elettrica del materiale. L'argento e la fritta, costituenti la pasta serigrafica, alla temperatura in esame, si sono separati, e la fritta fusa ha ricoperto in modo uniforme il supporto ceramico e l'argento, mantenendo gli agglomerati d'argento distinti, ed impedendo loro di formare uno strato continuo. La temperatura impiegata è risultata, di conseguenza, troppo elevata per la cottura della pasta serigrafica 15.

I *layer* realizzati con paste serigrafiche a base d'argento sono infatti costituiti da particelle d'argento parzialmente sinterizzate tra di loro, mediante la fritta, per cui non è necessario arrivare alla temperatura di mezza sfera del materiale. L'impiego di temperature troppo elevate porta ad una separazione dei materiali.

In Tabella 5.8 viene riportato il valore medio di resistenza strato associato ad ogni provino, cotto con un ciclo A/R. Tali valori vengono diagrammati in Figura 5.2 .

PROVINO	T max (°C)	R _{strato} (mΩ/square)
P55	180	190,50±0,11
P54	200	105,87±0,09
P53	220	51,92±0,09
P52	240	18,23±0,09
P51	260	15,07±0,09
P50	280	13,58±0,09
P49	300	9,65±0,09
P62	350	6,97±0,08
P63	400	6,42±0,09
P64	450	5,71±0,08
P65	500	4,73±0,08
P66	550	4,40±0,08
P67	600	3,88±0,07
P68	650	4,17±0,08
P61	700	4,84±0,08
P102	850	5,82±0,10

Tabella 5.8 - Valore medio della resistenza strato dei provini

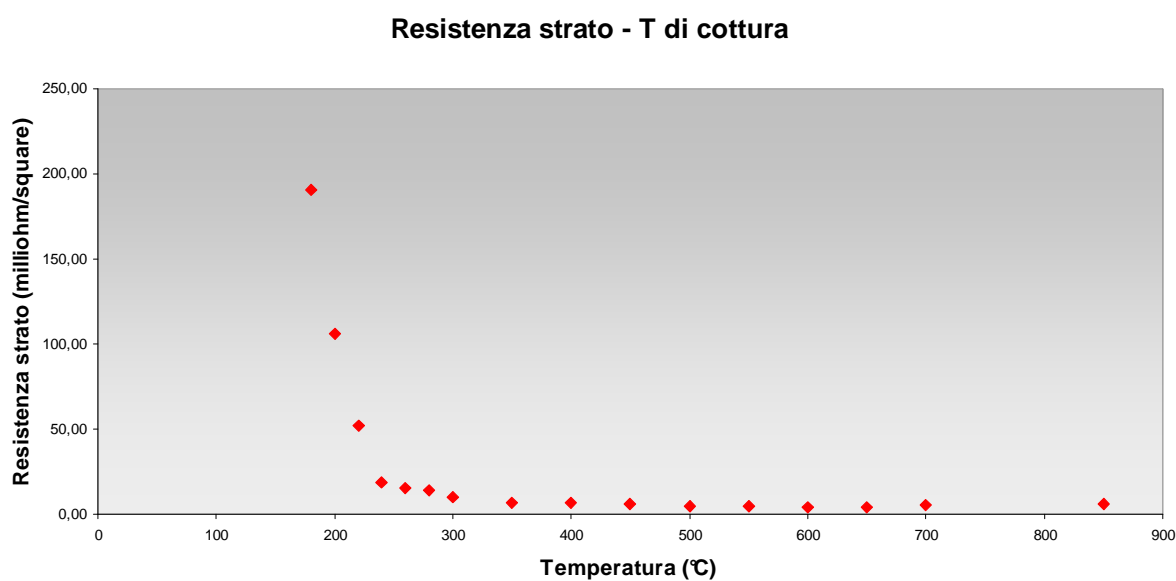


Figura 5.2 - Relazione tra resistenza strato e temperatura di cottura dei provini a base di pasta 15

L'andamento della curva presenta analogie con quella trovata in letteratura [4], relativamente allo studio condotto su film realizzati con polvere di argento trattata con diversi tensioattivi.

La scelta del range di temperature a cui cuocere i provini è stata effettuata per individuare le temperature minime di cottura degli strati realizzati con la pasta 15, in modo da determinare la temperatura minima alla quale ottenere un valore di conducibilità elettrica

accettabile, così sono state utilizzate anche temperature inferiori a 500 °C, perché compatibili con i dispositivi fotovoltaici in silicio amorfo.

Come si può notare in Tabella 5.8, valori accettabili di conducibilità si hanno già a 300°C, sebbene altre importanti caratteristiche dello strato (adesione al supporto, coerenza dello strato), a quelle temperature, non siano ancora state raggiunte. Si può comunque concludere che al di sopra dei 350°C il valore di resistenza strato si stabilizza quasi completamente, evidenziando miglioramenti, all'aumentare della temperatura, solo dell'ordine delle unità di milliohm.

Per verificare l'adesione delle paste al supporto, uno studio della normativa esistente ha messo in evidenza la necessità di eseguire uno *Scratch Test* per quantificare l'entità dell'adesione tra un riporto ed il sottostante supporto. Tuttavia, si sono comunque fatte le seguenti considerazioni empiriche:

- applicando una leggera pressione con una spatola da laboratorio, in tutti i provini viene asportata la patina bianca superficiale, che lascia scoperto uno strato che manifesta la lucentezza tipica dell'argento;
- continuando a "graffiare" la superficie, per i provini cotti dai 180 °C ai 500 °C si ha l'asportazione anche dello strato di argento, mentre per i provini cotti al di sopra dei 550 °C l'adesione al supporto risulta migliorata.

In definitiva, anche se non è stato possibile quantificarla, si può affermare che l'adesione della pasta al supporto è funzione del trattamento termico subito, ovvero il grado di adesione è funzione della temperatura massima di cottura, a parità di gradiente termico, come era da aspettarsi.

Per i cicli termici adottati (10°C/min) la pasta 15 aderisce al supporto già a 550°C. Si è comunque scelto di utilizzare la temperatura massima di 700 °C, perché permette di ottenere ottimi valori dei livelli di conducibilità e di adesione, come è stato tra l'altro confermato successivamente dall'osservazione della microstruttura al SEM.

Per quanto riguarda i provini realizzati con cotture *flash*, all'uscita dalla muffola, i provini hanno mostrato colorazioni diverse in base al tempo di permanenza, da più scuro (1 minuto) a più chiaro (5 minuti), analogamente ai provini cotti con ciclo A/R.

I valori di resistenza strato di tali provini sono riportati in Tabella 5.9.

Provini	Tempo di permanenza	R strato(mΩ/square)
P56	1 minuto	6,26±0,09
P57	2 minuti	5,81±0,09
P58	3 minuti	5,77±0,10
P59	4 minuti	4,55±0,09
P60	5 minuti	4,33±0,08

Tabella 5.9 - Valore medio della resistenza strato dei provini

Anche i valori medi di resistenza strato confermano le considerazioni fatte a proposito di colore ed adesione: maggiore è il tempo di permanenza in muffola, minore è la resistenza strato del provino. Paragonando la cottura *flash* a quella andata/ritorno, realizzata in precedenza alla medesima temperatura (700°C), si nota come i valori di resistenza strato siano dello stesso ordine di grandezza, con tendenza ad essere anche migliori all'aumentare del tempo di permanenza in muffola.

5.1.3.3 Evoluzione della microstruttura in funzione del trattamento termico

Su alcuni dei provini realizzati è stata effettuata un'osservazione della microstruttura, per verificare se, quanto osservato in termini di caratteristiche macroscopiche di adesione e resistenza strato, trovasse una corrispondenza anche a livello microstrutturale.

L'osservazione del provino P56, cotto con cottura *flash* per un minuto, è stata eseguita su una superficie di frattura del campione, dal momento che non è stato possibile preparare una sezione trasversale lucida, visto che lo strato di argento ha manifestato scarsa aderenza al substrato ceramico. L'osservazione ha evidenziato che l'argento è presente sotto forma di piccoli grani, submicronici, poco aderenti l'uno con l'altro (Figura 5.3). La superficie del substrato ceramico, laddove lo strato di argento non era più presente, è risultata completamente priva di residui, ad indicare il basso grado di adesione del riporto. Da quanto osservato si è potuto dedurre che una cottura *flash* a 700°C per 1 minuto è insufficiente a far fondere la frittata, e quindi a far aderire uno strato omogeneo di pasta serigrafica al supporto ceramico.

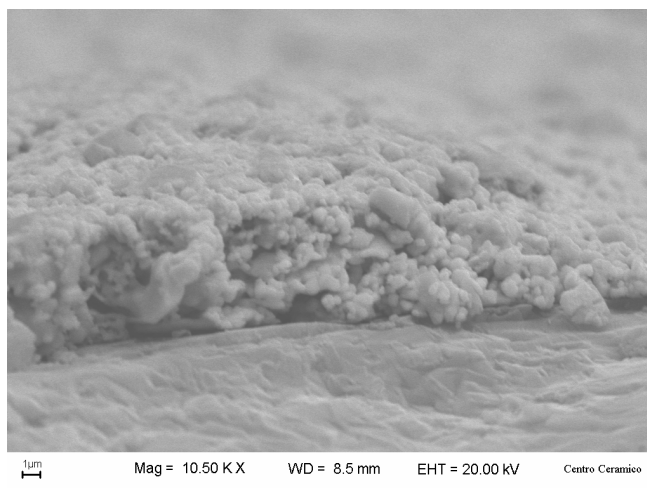


Figura 5.3 - Provino P56 - Immagine delle particelle di argento su supporto ceramico

Il provino P60 è stato cotto con cottura *flash* per 5 minuti. L'osservazione della sezione trasversale ha evidenziato la presenza di uno strato di argento, con spessore abbastanza omogeneo, che ha raggiunto, al massimo, 25µm, e che segue le irregolarità della superficie ceramica.

L'osservazione della superficie di frattura dello strato di argento (Figura 5.4), in cui le dimensioni delle particelle si sono mantenute limitate, ha evidenziato una buona adesione allo strato ceramico sottostante.

Da quanto osservato si è potuto dedurre che una cottura *flash* a 700°C per 5 minuti permette l'ottenimento di un riporto piuttosto omogeneo, ed una buona adesione al supporto.

La superficie è risultata comunque piuttosto porosa (Figura 5.5) ed ha evidenziato una prevalente presenza di argento.

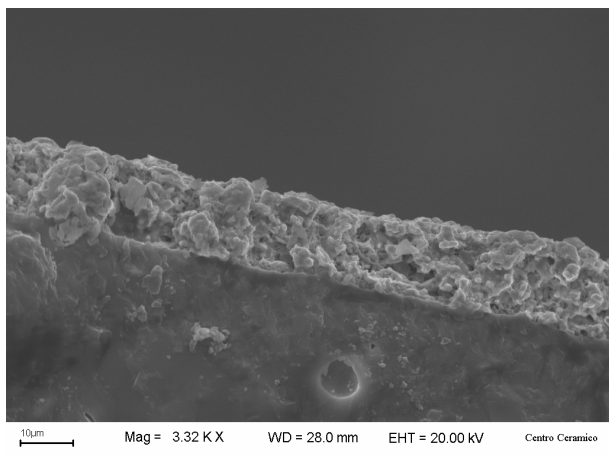


Figura 5.4 - Osservazione al SEM della superficie del provino P60

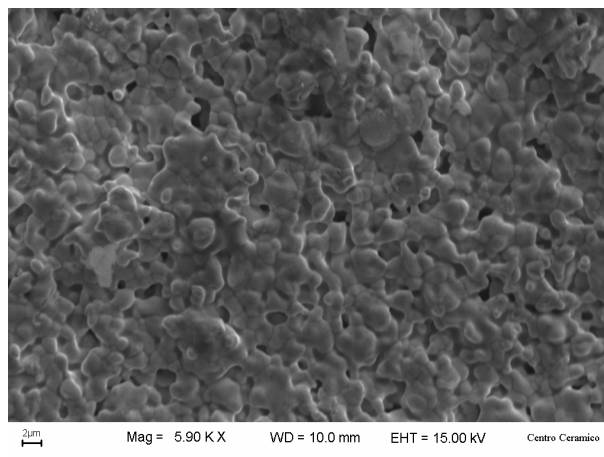


Figura 5.5 - Osservazione al SEM della superficie di frattura del provino P60

Il provino P61 è stato realizzato con un ciclo termico fino a 700°C ed un gradiente di 10°C/min. Dall'osservazione della microstruttura al SEM è risultato che il riporto d'argento segue la superficie, alla quale ha aderito bene (Figura 5.6). Anche se la sezione è stata lucidata, è possibile riconoscere i singoli grani di argento, piuttosto grandi e, a volte, distaccati l'uno dall'altro. Nello strato di argento è possibile distinguere aree grigie, in cui, come si è ricavato dalla microanalisi, compaiono gli elementi della fritta.

L'osservazione della superficie di frattura dello strato di argento (Figura 5.7) conferma le maggiore dimensione dei grani di argento, rilevata per tale campione in confronto con il provino P60. Infatti, eseguendo un ciclo piuttosto lento (arrivando a T= 700°C a 10°C/min), i grani hanno avuto modo di accrescere le loro dimensioni e di essere più omogenei.

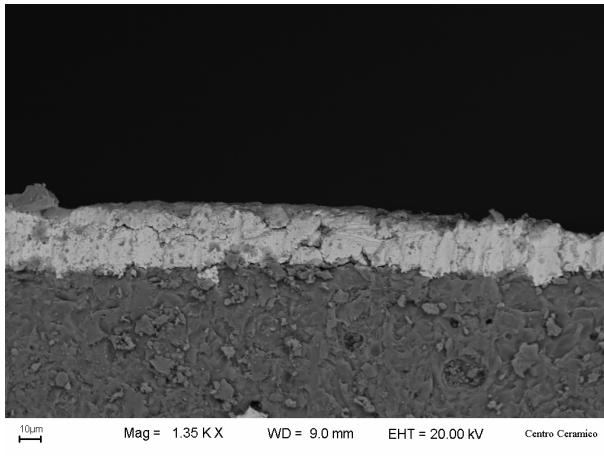


Figura 5.6 - Osservazione ai BEI della superficie lucidata del provino P61

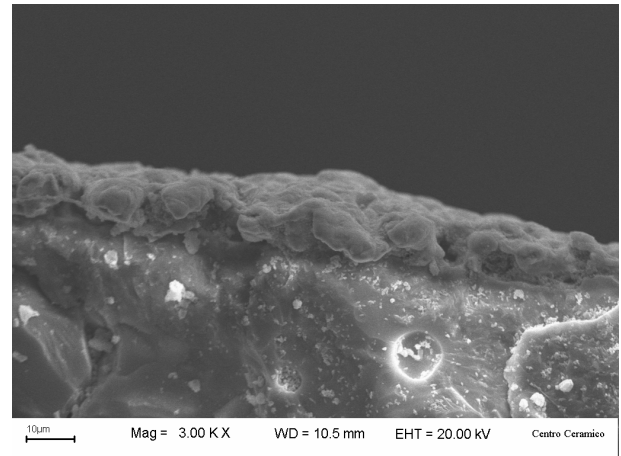


Figura 5.7 - Osservazione ai SEI della superficie di frattura del provino P61

Sulla base delle misure di conducibilità elettrica e delle osservazioni al SEM, si è potuto concludere che con cottura *flash* di 5 minuti a 700°C si ottiene un *back contact* per celle solari con una buona adesione e con eccellenti proprietà di conducibilità elettrica. Tuttavia, successive prove effettuate su piastrelle di dimensioni maggiori rispetto ai 5x5 cm utilizzati in questa fase, ha evidenziato un problema di "sfilatura" delle piastrelle in raffreddamento, dovuta alla tensione che si crea nel passaggio di fase della silice libera, dalla fase quarzo beta alla fase quarzo alfa a 573°C. Per questo motivo, è risultato più conveniente utilizzare un ciclo di cottura più lento, adottando A/R, a 700°C a 10°C/min in riscaldamento e 5°C/min in raffreddamento.

5.1.3.4 Realizzazione del prototipo

Di seguito vengono riportate le misure di spessore e resistenza strato effettuate su una serie di provini realizzati con le stesse modalità con cui è stato realizzato il prototipo di superficie conduttiva (Allegato I). A titolo comparativo, sono stati realizzati alcuni provini con la pasta 11, in cui l'argento ha dimensioni submicroniche.

Relativamente alle misure di spessore, per ogni piastrina sono state effettuate quattro misurazioni ad ogni angolo del campo pieno. In Tabella 5.10 vengono riportati i valori medi dei risultati ottenuti. Si è constatato che i valori rilevati sono risultati soggetti ad una forte oscillazione a causa delle irregolarità del substrato. Dai risultati ottenuti si osserva che lo strato di argento depositato è più sottile (mediamente circa il 25 % in meno) quando realizzato con la pasta 11 piuttosto che con la pasta 15. Di questo si potrà tenere conto nelle fasi di ottimizzazione, quando, nella scelta del tipo di pasta da serigrafare, si dovrà massimizzare il rapporto costi/benefici.

Relativamente alle misure di resistenze strato, in Tabella 5.10 vengono riportati i valori misurati con il sourcemeter Keathley, su cui, rispetto alle precedenti rilevazioni, è stato implementato un algoritmo che ha permesso l'ottenimento di valori più accurati, essendo in grado di compensare l'effetto Seebeck. In questo modo, si è notata una diminuzione, in media di 1 mΩ/square, sui valori misurati, per cui si ha una leggera variazione dei valori di resistenza strato dei provini realizzati con la pasta 15, rispetto ai valori ottenuti per il prototipo (Allegato I).

Dai dati riportati in tabella, si osserva come la pasta 11, con particelle di dimensioni inferiori, permetta l'ottenimento di resistenze strato molto basse. È infatti possibile, grazie alle dimensioni submicroniche delle particelle, ottenere un elevato grado di densificazione dello strato, con un conseguente incremento della conducibilità elettrica.

Nome provino	Spessore del cotto (μm)	R strato(mΩ/square)
PN15SC_1	20,40	3,40 ± 0,05
PN15SC_2	18,75	3,51 ± 0,03
PN15SC_3	16,11	3,38 ± 0,04
PN15SC_4	17,00	3,62 ± 0,03
PN11SC_1	15,36	3,01 ± 0,04
PN11SC_2	13,47	3,08 ± 0,04
PN11SC_3	14,39	2,34 ± 0,04
PN11SC_4	12,75	2,85 ± 0,03

Tabella 5.10 - Misure degli spessori e delle resistenze strato dei provini ottenuti per serigrafia automatica

Per quanto riguarda i risultati della prova di adesione, effettuata secondo la procedura descritta nel paragrafo 5.1.2.3, non sono state riscontrate differenze di resistenza elettrica: ciò significa che la sezione del circuito è rimasta integra e che lo strato a base di argento ha resistito bene all'azione della punta.

Sulla base dei risultati ottenuti, si è deciso di realizzare il prototipo con la pasta 15, i cui valori di resistenza strato, se pur mediamente poco superiori a quelli ottenuti con la pasta 11, sono comunque compatibili con la realizzazione dei riporti successivi, avendo, tra l'altro, eseguito il maggior numero di caratterizzazioni con tale materiale.

5.1.3.5 Ottimizzazione dei layer conduttivi

L'osservazione al SEM della superficie dei provini, sebbene non ne fornisca una misura quantitativa, riesce comunque a dare un'idea della porosità della superficie dei *thick film*, ottenuta variando pasta serigrafica e trattamento termico di consolidamento. Questa analisi si è pertanto resa necessaria in fase di ottimizzazione del *layer* conduttivo.

Provini realizzati con la pasta 15: nel caso di cottura *flash* (v. Figura 5.8) si è notato che i grani, sia di grandi che di piccole dimensioni, si sono poco accresciuti e poco aggregati tra loro. Anche le particelle di frittura sembrano fuse solo parzialmente; per cui, nel complesso, la superficie appare molto disomogenea e porosa, sebbene i pori siano di piccole dimensioni.

Confrontando l'immagine, agli stessi ingrandimenti, di questo provino con quello cotto con ciclo di A/R a 700°C (v. Figura 5.9) si nota subito come, in quest'ultimo caso, i grani abbiano avuto il tempo di accrescersi, aderendo in gran parte gli uni con gli altri. Tuttavia, l'aspetto della superficie presenta delle porosità di dimensioni non trascurabili, in quanto gli aggregati non riescono a limitare completamente i pori intergranulari.

Provini realizzati con la pasta 11: il provino cotto con cottura *flash* (v. Figura 5.10) ha evidenziato caratteristiche non dissimili da quello realizzato con la pasta 15 e cottura *flash*: anche in questo caso, infatti, i grani si sono accresciuti poco, hanno iniziato ad aggregarsi, lasciando comunque sulla superficie una consistente porosità. La frittura, che ha la stessa formulazione della pasta 15, sembra non aver raggiunto lo stato di completa fusibilità. Diversamente, i grani più grandi del provino cotto con ciclo di A/R danno luogo ad un'aggregazione più omogenea e ad una superficie senza pori (v. Figura 5.11).

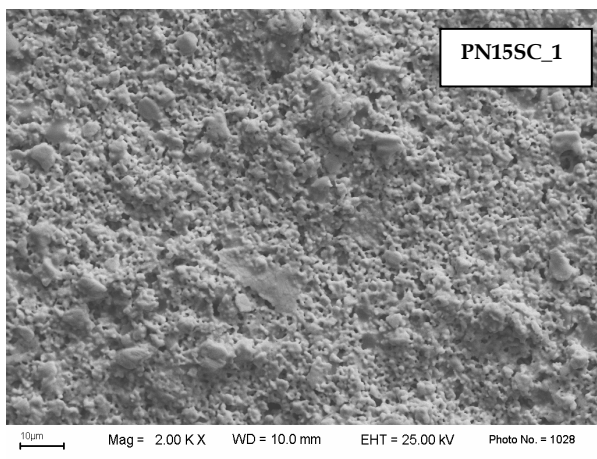


Figura 5.8 - Provino realizzato con la pasta 15 e cottura flash

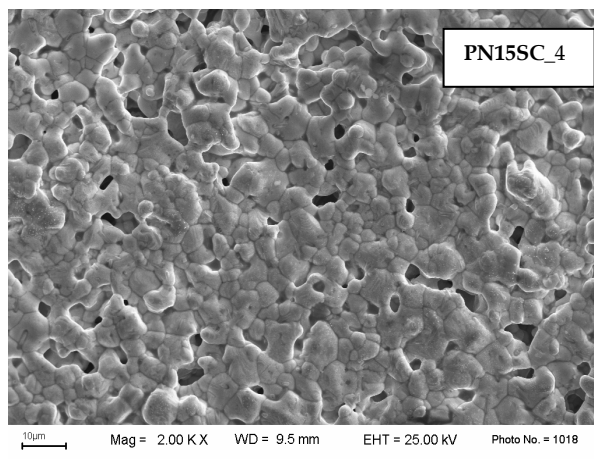


Figura 5.9 - Provino realizzato con la pasta 15, con ciclo A/R fino a 700°C

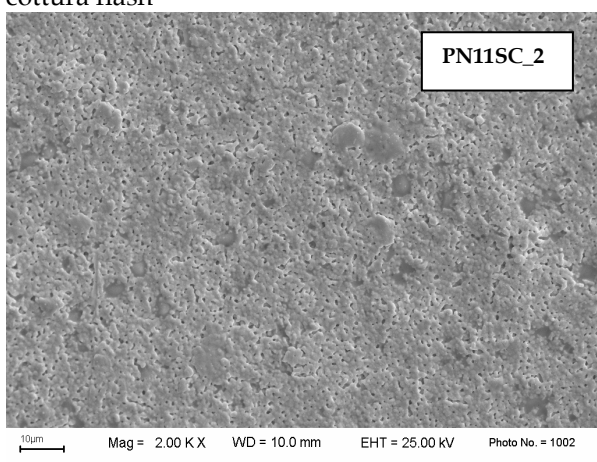


Figura 5.10 - Provino realizzato con la pasta 11 e cottura flash

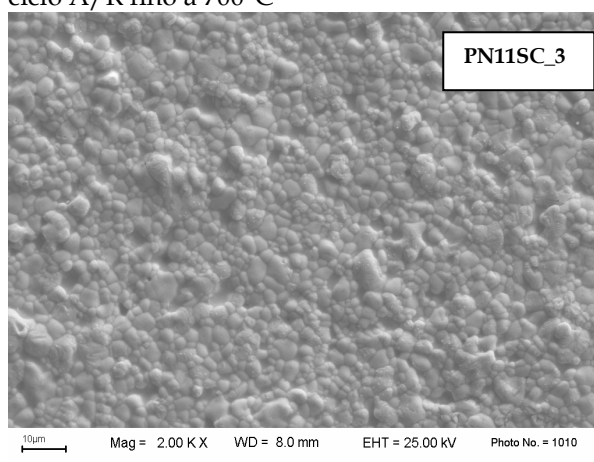


Figura 5.11 - Provino realizzato con la pasta 11, con ciclo A/R fino a 700°C

In conclusione, lo strato che più si avvicina alle esigenze di migliore omogeneità superficiale sembra essere quello realizzato con la pasta con i grani più fini e con un ciclo di cottura lento. Tuttavia, ad ingrandimenti più bassi, si possono osservare, sulla superficie del provino, alcune bolle, come si vede in Figura 5.12. Tali bolle, presenti solo in quei provini cotti ad alta temperatura (vicina a 700 °C), o mantenuti in temperatura per un tempo prolungato (stasi in forno o gradienti più lenti di 10 °C/min), potrebbero essere dovute ad una reattività localizzata dell'argento e della fritta, dal momento che, alle temperature analizzate (prossime a 700 °C) la frazione organica è già bruciata.

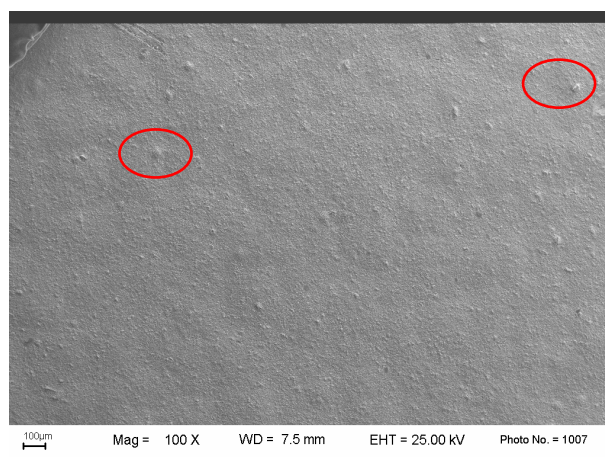


Figura 5.12 - Provino PN11SC_3 realizzato con la pasta 11 con ciclo A/R fino a 700°C

Provini realizzati con la pasta 12: il provino osservato al SEM, a bassi ingrandimenti, ha evidenziato ancora delle bolle, come nel caso del provino realizzato con la pasta 11 con lo stesso ciclo termico. Ad alti ingrandimenti, si può osservare che la microstruttura è abbastanza omogenea e priva di pori.

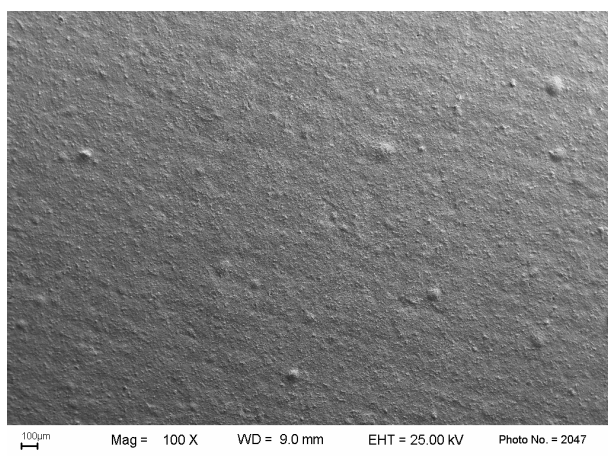


Figura 5.13 - Provino WP6-12-2, realizzato con la pasta 12

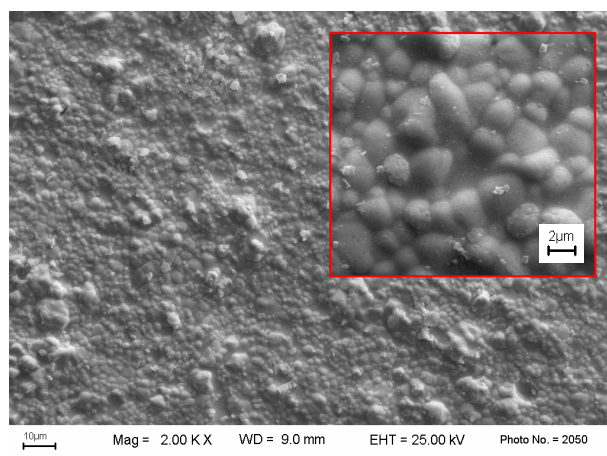


Figura 5.14 - Provino WP6-12-2, realizzato con la pasta 12

Provini realizzati con la pasta 13: a bassi ingrandimenti si è notata la presenza di un numero molto elevato di bolle, caratteristica di tutti i provini realizzati con questa pasta e cotti a 700°C con ciclo A/R. A maggiori ingrandimenti si è osservata una microporosità abbastanza diffusa, ed una microstruttura meno omogenea dei provini realizzati con la pasta 12.

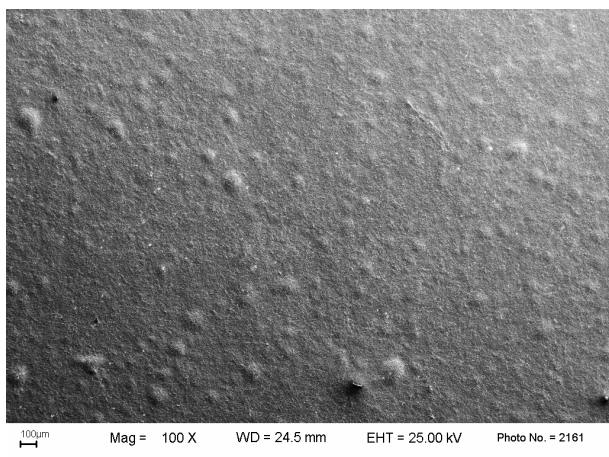


Figura 5.15 - Provino WP6-13-1, realizzato con la pasta 13

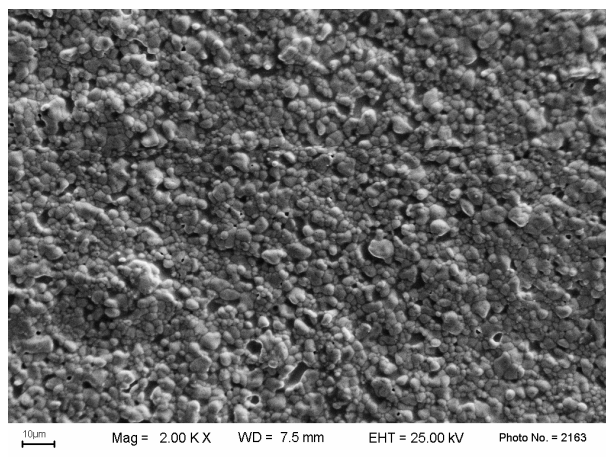


Figura 5.16 - Provino WP6-13-1, realizzato con la pasta 13

In conclusione, la pasta 12, con una microstruttura abbastanza omogenea, risponde alle esigenze richieste. Ulteriori studi riguardo alla messa a punto del ciclo termico per eliminare completamente le bolle ed ottenere, contemporaneamente, una superficie senza pori, sono, al momento, in fase di completamento.

La tabella delle resistenze strato dei provini realizzati con le paste 12 e 13 evidenzia come la pasta 12 presenti valori di resistenza strato inferiori rispetto alla pasta 13, come era da aspettarsi dall'osservazione della microstruttura. Per cui su tale materiale, che è un prodotto commerciale, si concentreranno gli sforzi successivi per l'ottimizzazione del *layer* conduttivo, nella successiva fase di industrializzazione.

Nome provino	R strato(mΩ/square)
WP6-12-1	2,17 ± 0,05
WP6-12-2	2,20 ± 0,04
WP6-13-1	2,44 ± 0,04
WP6-13-2	2,73 ± 0,04

Tabella 5.11 - Misure delle resistenze strato dei provini

5.1.3.6 Impiego di paste a base d'argento in cui la parte legante è una resina epossidica

In Figura 5.18 e Figura 5.20 vengono riportate le immagini, al microscopio ottico, relative agli strati realizzati con pasta 09, depositati su vetro *float* e su strato di ITO, da cui non si rilevano particolari differenze.

I conduttori manifestano la lucentezza tipica dell'argento e formano un film continuo ed abbastanza omogeneo.

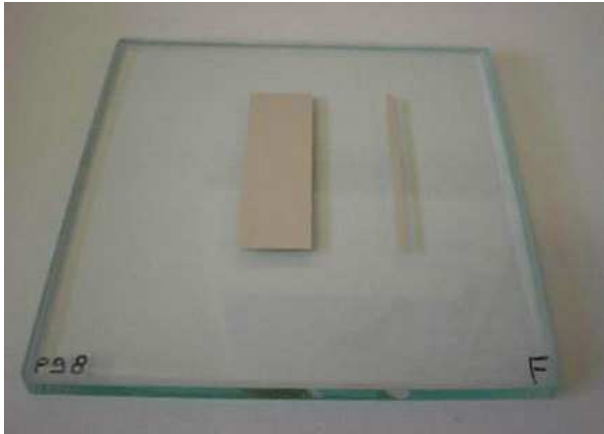


Figura 5.17 - provino P98



Figura 5.18 - provino P98 al microscopio ottico



Figura 5.19 - provino P99

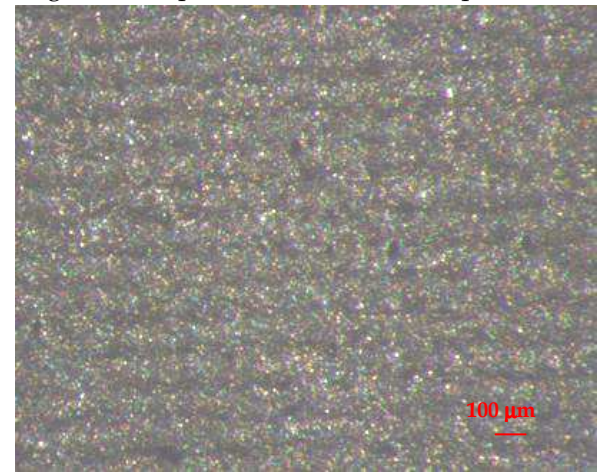


Figura 5.20 - provino P99 al microscopio ottico

In Tabella 5.12 sono riportati i valori di resistenza strato misurati sul conduttore di dimensioni maggiori, 15x50 mm, e i valori di resistività determinati sul conduttore più sottile. Si osserva come i valori medi di resistenza strato si discostano quasi impercettibilmente l'uno dall'altro: questo dimostra una buona riproducibilità dei riporti, ed il fatto che la presenza dello strato di ITO non ha influenza sulla conducibilità dello strato a base di argento.

PROVINO	MISURA SPESSORE (in μm)	R strato ($\text{m}\Omega/\text{square}$)	ρ (Ω/cm)
P98	24	102,2 \pm 0,1	2,7
P99	23	101,8 \pm 0,1	3,2

Tabella 5.12 - Parametri misurati sui provini P98 e P99

5.1.4 Conclusioni relative alla realizzazione di layer conduttivi per mezzo di paste serigrafiche a base di metalli

L'impiego di paste serigrafiche a base di metalli permette di ottenere *layer* conduttivi caratterizzati da bassi valori di resistenza strato. Per mezzo di uno studio sistematico è stato possibile verificare che i valori di resistenza strato ottenibili sono correlati con il trattamento termico eseguito. Tra le paste serigrafiche analizzate è stata selezionata, in un primo momento, quella identificata con il codice interno 15, con cui è stato realizzato il prototipo di superficie conduttiva, impiegato per effettuare le successive deposizioni per la fabbricazione del dispositivo fotovoltaico. Una successiva fase di ottimizzazione ha permesso di individuare una pasta serigrafica alternativa (pasta 12), per mezzo della quale è stato possibile ottenere, oltre che eccellenti caratteristiche elettriche, anche una superficie piuttosto omogenea e senza pori.

Qualora non fosse possibile utilizzare elevate temperature di consolidamento per la realizzazione di *layer* o conduttori, è stata individuata una pasta serigrafica a base d'argento, che utilizza una resina epossidica come materiale legante, le cui resistenze sono molto elevate, a confronto con i materiali precedenti, ma che comunque si presentano come una valida soluzione, soprattutto nell'ottica di utilizzare la serigrafia quale tecnica applicativa.

5.2 Realizzazione di layer conduttivi mediante l'impiego di ossidi

5.2.1 Introduzione

È noto che film drogati di ossidi di stagno, indio, cadmio, zinco e le loro varie leghe esibiscono elevati valori di trasmittanza luminosa ed una conducibilità elettrica prossima a quella dei metalli.

L'ITO, con una trasmittanza maggiore del 95% ed una resistività di $1 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^{-1}$, è tra i film sottili più usati, con applicazioni nel campo dell'elettronica, dell'optoelettronica e della meccanica [12].

Nell'industria fotovoltaica del silicio amorfo questo materiale viene impiegato per la realizzazione di strati conduttivi trasparenti, e applicato mediante *sputtering*, che, eseguita secondo differenti modalità, variando i parametri tecnologici, è la tecnica maggiormente utilizzata per la deposizione dell'ITO. Sono comunque possibili altre tecniche di deposizione: l'evaporazione termica (anch'essa eseguibile secondo svariate modalità), la *spray pyrolysis* e la serigrafia. La scelta della tecnica di deposizione è dettata da fattori come la qualità e la riproducibilità del film di ITO, l'omogeneità lungo la sezione trasversale, le competenze e possibilità, la semplicità ed i costi, tenendo comunque a mente le specifiche limitazioni di ciascuna tecnica.

C'è inoltre da considerare che le proprietà dell'ITO dipendono fortemente dalla microstruttura, dalla stechiometria e dalla natura delle impurezze presenti, per cui ciascuna tecnica di deposizione può dar luogo a film con caratteristiche differenti.

Anche per quanto riguarda l'ITO, si è deciso di verificare la possibilità di depositare questo materiale per via serigrafica [13-14].

Relativamente all'ossido di zinco (ZnO), è questo un materiale multifunzionale con un'ampia gamma di applicazioni, a partire dai dispositivi elettronici e optoelettronici (celle solari, fotodiodi, sensori di gas e d'immagine, display a cristalli liquidi) a quelli elettromeccanici ed elettrochimici (batterie fotochimiche, trasduttori elettro-acustici ad ultra alta frequenza (UHF)) [15-16-17].

Negli ultimi anni i film di ossido di zinco hanno infatti attratto una considerevole attenzione in virtù delle loro proprietà di buona conducibilità elettrica, alta trasparenza ottica nel visibile e nel vicino infrarosso, alta riflettività nell'infrarosso, alto coefficiente di accoppiamento piezoelettrico, alta stabilità chimica e meccanica.

Numerose le tecniche che sono state studiate e sviluppate per depositare film di ossido di zinco: evaporazione termica [18], CVD (Chemical Vapor Deposition) [19], *magnetron sputtering* [20], laser pulsato [21], metodo sol-gel [22] e *spray pyrolysis* [23].

Analogamente alle considerazioni fatte per l'ITO, si è deciso di valutare la possibilità di realizzare il *back contact* delle celle solari depositando uno strato di ossido di zinco tramite diverse tecniche, esplorando anche quella serigrafica, della quale non esistono studi in letteratura.

Se la strada fosse percorribile e si riuscisse ad ottenere per serigrafia uno strato di ZnO con conducibilità sufficiente a fungere da elettrodo di una cella solare, si otterrebbe un ottimo risultato per la produzione dei dispositivi, sia in termini di semplicità e diffusione in ambito ceramico della tecnica di deposizione impiegata, sia in termini economici del materiale di partenza, indubbiamente a minor costo degli altri ossidi metallici conduttivi utilizzati nello stesso campo (ITO e ossido di stagno).

Allo scopo di verificare la fattibilità di realizzare strati conduttivi mediante serigrafia di ossidi, sono stati forniti dalla Ferro Italia di Fiorano campioni di polvere di ossido di zinco ed ITO, che sono stati caratterizzati ed utilizzati per la preparazione di paste serigrafiche.

Gli studi eseguiti, i cui risultati vengono di seguito presentati, rappresentano una prima fase della sperimentazione; infatti i risultati ottenuti non sono da considerarsi conclusivi, e saranno da ampliare e completare, nel caso in cui si voglia proseguire per questa strada.

5.2.2 Metodologia sperimentale

I campioni di ITO (Sigma Aldrich) e di ZnO (Ferro Divisione Ceramica, Italia), sono stati caratterizzati mediante osservazione della microstruttura al SEM (ZEISS EVO 40XWP, Germania) e microanalisi (INCA Energy 250, Oxford Analytical Instruments, UK).

È stata inoltre eseguita la determinazione delle distribuzioni granulometriche (Granulometro laser MALVERN, mod. Mastersizer 2000, UK), mediante dispersione dei campioni in acqua distillata con 0,05 % di Sodio Esa Meta Fosfato - NaHMP e trattamento con ultrasuoni a 2500 rpm, per 180 s 10 μ m. Sui campioni essiccati in stufa a 110°C \pm 5°C sono state eseguite misure della densità apparente mediante Picnometro ad elio (ULTRAPYCNOMETER 1000, QUANTACHROME Instruments, USA). I campioni, ulteriormente essiccati a 200°C sono stati sottoposti a misure della superficie specifica con tecnica BET monopunto (FLOW SORB II 2300 - MICROMERITICS, USA). Sui materiali sono inoltre state eseguite prove di fusibilità al microscopio riscaldante (HSM, Expert System Solutions, Italia), ma i risultati ottenuti da questa prova, per entrambi i campioni, non sono

significativi, in quanto alla temperatura massima impostabile sullo strumento (1600°C), è stata evidenziata soltanto la fase di ritiro iniziale.

Le polveri, una volta caratterizzate, sono state impiegate per la preparazione di paste serigrafiche. In fase di messa a punto di una pasta a base di ITO sono stati miscelati piccoli quantitativi di polvere e poliglicole (denominazione commerciale: TF941) in rapporto 4:3 in peso. Alla pasta ottenuta è stato assegnato codice interno 08.

Per quanto riguarda l'ossido di zinco, sono state preparate diverse paste serigrafiche. Dapprima è stato utilizzato il materiale puro. Successivamente, si è cercato di abbassare la temperatura di fusione della pasta mediante la parziale sostituzione dell'ossido di zinco con una fritta basso fondente. Anche in questo caso è stato utilizzato come *medium* un poliglicole (denom. comm. TF941), ed il rapporto solido:liquido impiegato è stato di 10:8. In Tabella 5.13 sono indicati i quantitativi impiegati ed i codici interni assegnati alle diverse paste preparate. Relativamente al metodo di preparazione, la pasta 06 è stata preparata miscelando manualmente per 5 minuti, mentre le altre paste sono state miscelate su rulli per 2 ore, in bottiglie di plastica con sfere di zirconia (rapporto solido:carica macinante 1:1)

Pasta serigrafica	Composizione frazione solida	
	ZnO (% in peso)	Fritta V205 (% in peso)
06	100	-
07a	95	5
07b	90	10
07c	80	20
07d	60	40

Tabella 5.13 - Quantitativi relativi alla frazione solida impiegata per le paste serigrafiche a base di ZnO

Il quantitativo di pasta 08, a base di ITO, è stato insufficiente per una caratterizzazione reologica, mentre, per quanto riguarda le paste a base di ossido di zinco, sono stati valutati gli effetti dell'aggiunta alla pasta base (ZnO), di diverse percentuali della fritta piombica V205. Le prove reologiche sono state condotte con un reometro Haake RS50, termostato a 25°C e dotato di geometria C35/1°. Sui campioni sono state eseguite misure di curve di flusso in modalità *control rate*, per valutare il comportamento in *shear* (0-200 s⁻¹ in 180 s e ritorno). Le curve ottenute sono state confrontate tra di loro e con quella relativa ad una pasta serigrafica preparata utilizzando come solido esclusivamente la fritta V205.

Per la realizzazione dei provini, le paste sono state applicate mediante macchina serigrafica manuale, con retino in poliesteri da 73 fili/cm.

La pasta serigrafica a base di ITO (pasta 08) è stata applicata per serigrafia su vetro Corning 7059 (a base di bario borosilicato), con l'intento di ottenere dei provini in cui non ci fossero eventuali influenze derivanti dal supporto ceramico. I provini ottenuti (P95, P96, P97) sono dapprima stati essiccati in stufa a $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ per 15 minuti, e successivamente cotti in forno tubolare. Per l'impostazione del ciclo termico si è fatto riferimento a quanto trovato in letteratura [13]. Il ciclo adottato è stato:

$20^{\circ}\text{C} - 600^{\circ}\text{C}$ a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$
 $600^{\circ}\text{C} - 600^{\circ}\text{C}$ sosta per 30 minuti
 $600^{\circ}\text{C} - 20^{\circ}\text{C}$ raffreddamento naturale

I provini realizzati con le paste serigrafiche a base di ZnO sono elencati in Tabella 5.14. In un primo momento sono stati preparati i provini P77 e P78 con la pasta serigrafica 06, a base di ZnO puro. Successivamente sono stati preparati gli altri provini, utilizzando le paste serigrafiche a base di ZnO e frittta piombica bassofondente V205, per verificare l'influenza della presenza di frittta, in varie percentuali, sulle temperature di consolidamento e sulla resistenza strato.

I campioni sono stati cotti in forno tubolare. Il ciclo termico adottato per la realizzazione del provini P77 e P78 è stato:

$20^{\circ}\text{C} - 1000^{\circ}\text{C}$ a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$
 $1000^{\circ}\text{C} - 1000^{\circ}\text{C}$ sosta per 30 minuti
 $1000^{\circ}\text{C} - 20^{\circ}\text{C}$ raffreddamento naturale

Per gli altri provini il ciclo di cottura è invece stato:

$20^{\circ}\text{C} - T_{\text{max}}^{\circ}\text{C}$ a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$
 $T_{\text{max}}^{\circ}\text{C} - 20^{\circ}\text{C}$ raffreddamento naturale

Dove T_{max} è il valore riportato in Tabella 5.14.

Provino	Pasta serigrafica	T _{max} (°C)
P77	06	1000
P78	06	1000
P79	07 a	600
P80	07 b	600
P81	07 c	600
P82	07 d	600
P83	07 a	650
P84	07 b	650
P85	07 c	650
P86	07 d	650
P87	07 a	700
P88	07 b	700
P89	07 c	700
P90	07 d	700
P91	07 a	750
P92	07 b	750
P93	07 c	750
P94	07 d	750

Tabella 5.14 - Elenco provini cui sono state applicate paste serigrafiche a base di ZnO e T di cottura

Sui provini ottenuti sono state fatte delle considerazioni a livello qualitativo riguardo all'adesione al supporto, e sono state eseguite misure di resistenza strato dei riporti ottenuti, mediante Sourcemeeter Keithley 2601 e sonda a 4 punte in linea SP462085TR(T).

5.2.3 Risultati e discussione

5.2.3.1 Caratterizzazione delle polveri

A livello micro strutturale, la polvere di ITO, da quanto osservato mediante microscopio elettronico a scansione, si presenta costituita da aggregati di particelle con forma tondeggiante e con dimensioni che possono raggiungere i 40-50 micrometri al massimo. L'osservazione dei singoli aggregati (Figura 5.21) evidenzia come essi siano costituiti da differenti strutture sferiche, caratterizzate da un diverso grado di cristallizzazione delle particelle che lo compongono. Si individuano singole particelle submicroniche, a volte non risolvibili con il SEM, e strutture cristalline di dimensioni di alcuni micrometri (Figura 5.22).

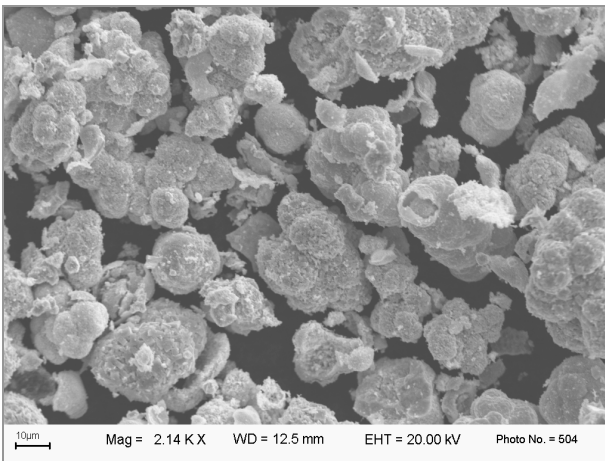


Figura 5.21 - Immagine al SEM della polvere di ITO

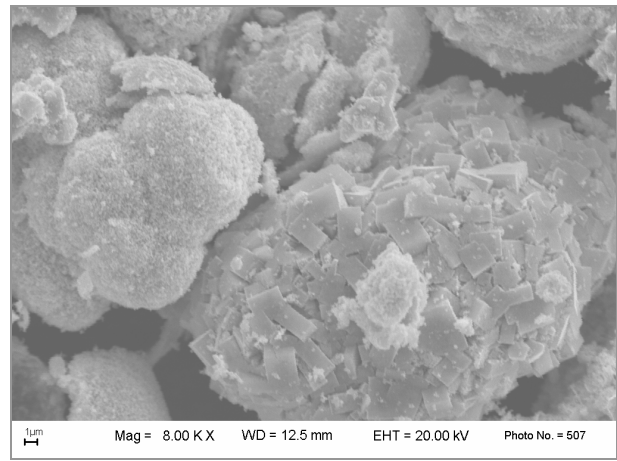


Figura 5.22 - Immagine al SEM della polvere di ITO

La microanalisi eseguita su tale polvere, e qui non riportata, ha fornito uno spettro in cui non compaiono i picchi dello stagno, perché sono tutti coperti da quelli dell'indio.

Per quanto riguarda il campione di ZnO, le particelle sono in maggior parte di dimensioni submicroniche e risultano agglomerate (vedi Figura 5.23). Si rilevano particelle a sviluppo prevalentemente bidimensionale, con dimensioni che non superano i 4-5 micrometri.

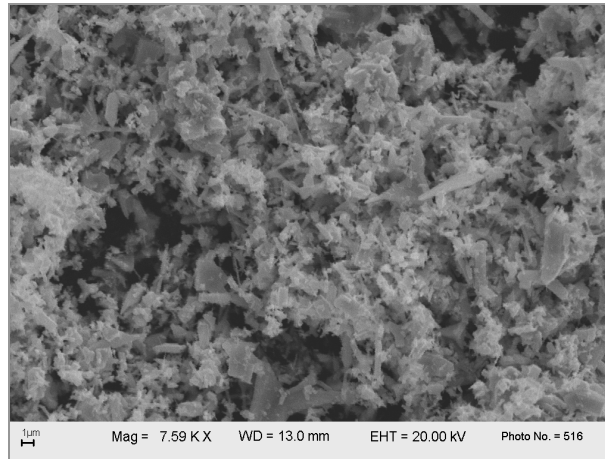


Figura 5.23 - Immagine al SEM dell'ossido di zinco

In Tabella 5.15 vengono riportati i risultati relativi alla determinazione delle distribuzioni granulometriche.

	d(10)	d(50)	d(90)	Residual
ITO	7,8 µm	26,9 µm	49,4 µm	0,67%
ZnO	0,7 µm	2,0 µm	6,5 µm	1,50 %

Tabella 5.15 - Distribuzioni granulometriche delle polveri di ITO e ZnO

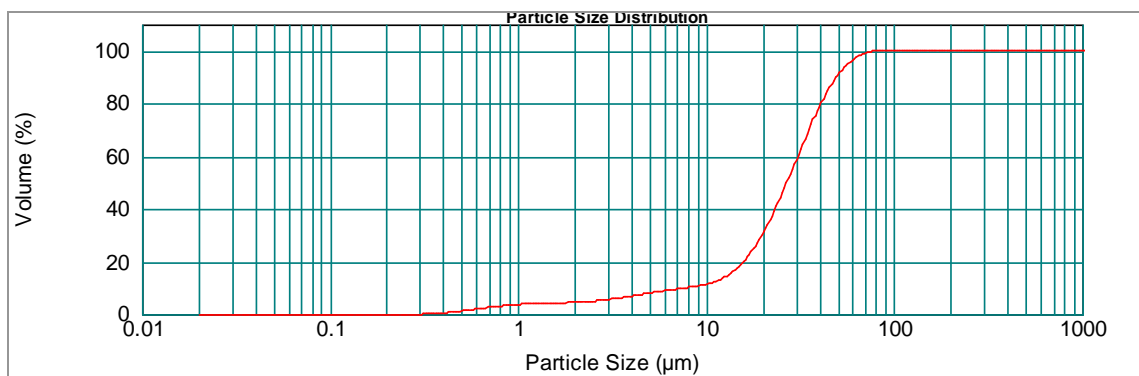


Figura 5.24 - Curva della distribuzione granulometrica della polvere di ITO

Come si evince dalla curva cumulativa della distribuzione granulometrica dell'ITO (v. Figura 5.24), il 90 % delle particelle ha dimensioni inferiori a 49,4 micrometri, con una dimensione media intorno ai 26,9 micrometri. La distribuzione granulometrica evidenzia che le particelle hanno dimensioni piuttosto grossolane.

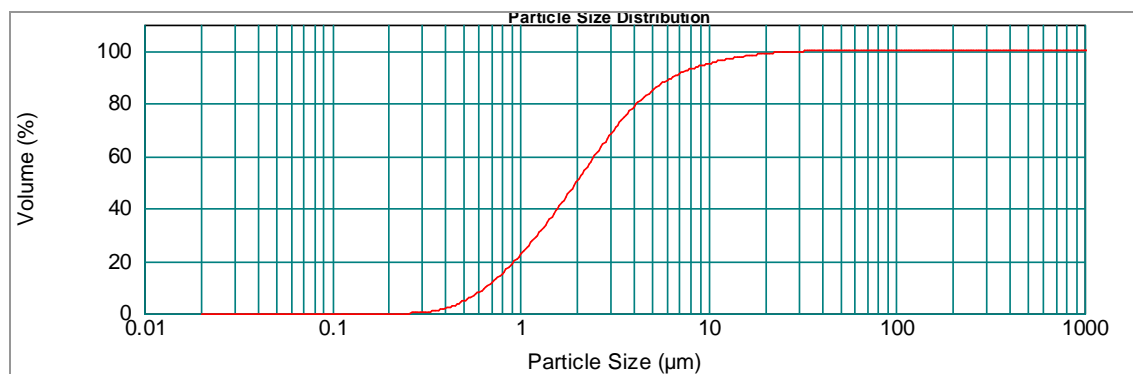


Figura 5.25 - Curva della distribuzione granulometrica della polvere di ZnO

Dall'analisi effettuata sull'ossido di zinco (v. Figura 5.25), osservando la curva cumulativa relativa alla distribuzione granulometrica, risulta che il 90 % delle particelle ha dimensioni inferiori a 6,5 micrometri, con una dimensione media di 2 micrometri. Le particelle risultano pertanto abbastanza fini, lasciando presupporre un potenziale di sinterizzazione piuttosto elevato, dato smentito dai valori di superficie specifica.

I dati relativi alle prove di densità apparente e superficie specifica sono riportati in Tabella 5.16. Si osserva come i valori di superficie specifica, per entrambi i campioni, siano abbastanza contenuti, il che è in accordo con la scarsa reattività manifestata in fase di trattamento termico.

	Densità (g/cm ³)	Sup. Spec. (m ² /g)
ITO	6,89	3,99
ZnO	6,38	2,61

Tabella 5.16 - Valori di densità apparente e superficie specifica

5.2.3.2 Caratterizzazione delle paste serigrafiche

Di seguito vengono presentati i risultati relativi alla caratterizzazione reologica delle paste a base di ossido di zinco.

Si osserva che la pasta più viscosa è quella con solo ZnO e quella meno viscosa quella con la sola fritta V205. La presenza della fritta porta ad un notevole abbassamento della viscosità in tutte le paste serigrafiche.

Si nota come le viscosità dei campioni corrispondenti alla sostituzione di ZnO con V205, in misura del 5 % e il 10 % in peso, siano molto simili tra di loro, mentre con il 20 % in peso di fritta la viscosità cala notevolmente e, con una sostituzione del 40 % in peso, è analoga a quella corrispondente alla pasta preparata con la sola V205.

L'aggiunta di fritta V205 all'ossido di zinco provoca un cambiamento del comportamento in *shear*. Tutti i sistemi analizzati in cui è presente la fritta risultano infatti reopessici.

Questo comportamento, che presuppone che la viscosità aumenti all'aumentare della velocità di deformazione, non è auspicabile in fase di applicazione serigrafica, dovendo essere le paste serigrafiche a comportamento *shear-thinning*.

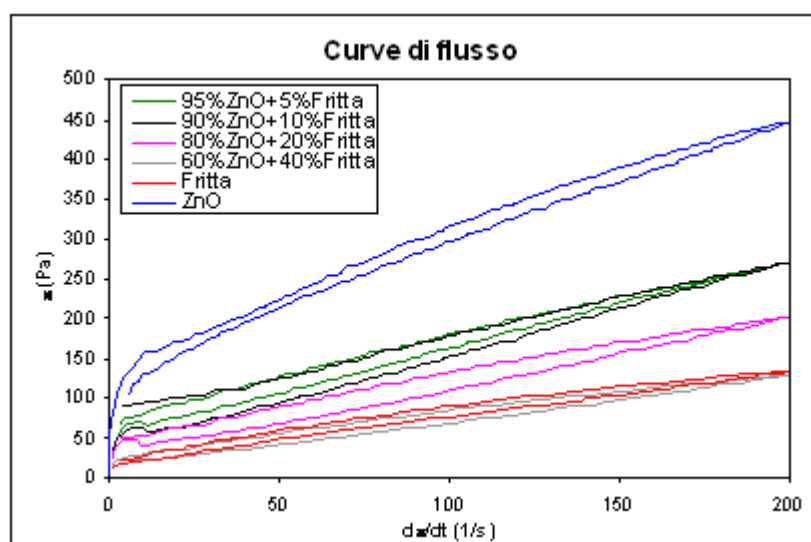


Figura 5.26 - Curve di flusso delle paste serigrafiche a base di ZnO

5.2.3.3 Caratterizzazione dei provini ottenuti

I provini realizzati con la pasta serigrafica a base di ITO, dopo trattamento termico, hanno esibito una scarsa adesione al supporto. Infatti, come si evince, tra l'altro dalla Figura 5.27, dopo cottura si distinguono ancora i singoli grani di polvere che non si sono sinterizzati tra loro e sul supporto. Da ciò si deduce che la temperatura impiegata è stata insufficiente a permettere l'adesione della pasta serigrafica. Probabilmente l'utilizzo di polveri più fini, e quindi più reattive, e l'aggiunta di fondenti permetterebbe impiego di basse temperature di sinterizzazione. Tuttavia, in quest'ultimo caso potrebbero risultare negativamente influenzate le proprietà elettriche.

La natura dello strato realizzato, estremamente poroso, ha creato difficoltà per il corretto posizionamento delle quattro punte della sonda; non è stato quindi possibile eseguire una misura accurata della resistenza strato. Dalle misure preliminari effettuate, si può solo affermare, in via indicativa, che il riporto realizzato presenta valori paragonabili alle paste conduttive a base di ITO trovate in letteratura (80 k Ω /square).

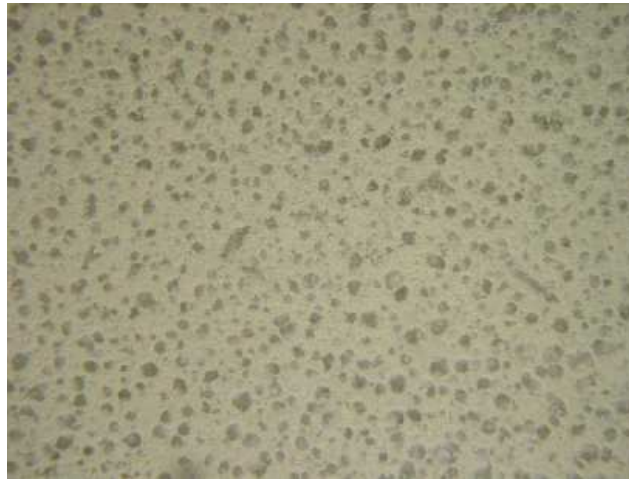


Figura 5.27 - Provino P95 con riporto di ITO

Nel caso dei provini realizzati con le paste serigrafiche a base di ossido di zinco, si osserva che il ciclo termico adottato (fino a 1000°C) non è sufficiente a garantire l'adesione della pasta a base di solo ZnO (pasta 06); l'adesione risulta migliorata all'aumentare del contenuto di fritta ed all'aumentare della temperatura massima di cottura. L'aggiunta del 40% di fritta facilita l'adesione al supporto già a 600°C. Innalzando la temperatura di cottura sono sufficienti anche quantitativi di fritta minori, ad esempio si ha una discreta adesione a 700°C già con il 10% di fritta.

La scarsa adesione tra le particelle di ZnO non ha consentito una misura adeguata della resistenza strato dei provini tramite la strumentazione a disposizione.

5.2.4 Conclusioni relative all'utilizzo di ossidi per la realizzazione dei *layer* conduttivi

La linea di ricerca che prevede la realizzazione di strati conduttivi per mezzo della deposizione serigrafica di ossidi rientra nel tentativo di rimanere, quanto più possibile, vicini a tecniche e materiali familiari all'industria ceramica.

I risultati ottenuti nel corso di questa ricerca hanno permesso di effettuare delle considerazioni preliminari riguardo all'impiego di tali materiali, in termini di formulazione delle paste serigrafiche, tecnica applicativa e trattamento termico, ben sapendo che i risultati di conducibilità ottenibili non sono certo paragonabili con quelli delle paste serigrafiche a base di metalli.

Ulteriori studi saranno pertanto necessari per poter impiegare tali materiali per la realizzazione dei *back contact* delle celle.

5.3 Bibliografia

[1] S.B.Rane, P.K.Khanna, T.Seth, G.J.Phatak, D.P.Amalnerkar, B.K.Das. Firing and processing effects on microstructure of fritted silver thick film electrode materials for solar cells. *Materials Chemistry and Physics*, 82 (2003) 237-245.

[2] S.A. Ketkar, G.G. Umarji, G.J. Phatak, J.D. Ambekar, U.P. Mulik, D.P.Amalnerkar. Effect of glass content variation on properties of photoimageable silver conductor paste. *Materials Chemistry and Physics* 96 (2006) 145-153.

[3] S.A. Ketkar, G.G. Umarji, G.J. Phatak, J.D. Ambekar, U.P. Mulik, D.P.Amalnerkar. Lead-free photoimageable silver conductor paste formulation for high density electronic packaging. *Materials Science and Engineering B* 132 (2006) 215-221.

[4] Lin, J.C., Wang, C.Y.. Effect of surface properties of silver powder on the sintering of its thick-film conductor. *Material Chemistry and Physics* 45 (1996) 253-261.

[5] S.B.Rane, T.Seth, G.J.Phatak, D.P.Amalnerkar, B.K.Das. Influence of surfactants treatment on silver powder and its thick films. *Materials Letters* 57 (2003) 3096-3100.

[6] A.S. Shaikh, S. Sridharan, T. Pham, C. Khadilkar. Designing a front contact ink for SiNx coated polycrystalline Si solar cells. Presented at the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan, May 11-18, 2003.

[7] J. Salami, T. Pham, C. Khadilkar, K. McViker, A. Shaikh. Characterization of Screen Printed Phosphorous Diffusion Paste for Silicon Solar Cells. Technical Digest of the International PVSEC-14, Bangkok, Thailand, 2004.

[8] C. Khadilkar, S. Kim, A. Shaikh, S. Sridharan, T. Pham. Characterization of Al Back Contact in a Silicon Solar Cell. Presented at the International PVSEC-15, Shanghai, China, 2005.

[9] C. Khadilkar, S. Sridharan, D. Gnizak, T. Pham, S. Kim, A. Shaikh. Effect of glass chemistry and silicon orientation on the front contact microstructure formation in a silicon solar cell. Presented at 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, June 6-10, 2005 Barcelona, Spain.

[10] M.M. Hilali, K. Nakayashiki, C. Khadilkar, R.C. Reedy, A. Rohatgi, A. Shaikh, S. Kim, S. Sridharan. Effect of Ag particle size in thick-film Ag paste on the electrical and physical properties of screen printed contacts and silicon solar cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 153 (1) A5-A11 (2006).

- [11] S. Sridharan, C. Khadilkar, T. Pham, A. Shaikh. Characterization of silver/glass/silicon front contact interface in a silicon solar cell. Presented at the 13th Workshop on crystalline Silicon Solar Cell Materials and Processes, Vail, Colorado, August 10-13, 2003.
- [12] Shabbir A Bashar. "Study of Indium Tin Oxide (ITO) for Novel Optoelectronic Devices" Ph.D.thesis.
- [13] B.Bessais, N.Mliki, R.Bennaceur. Technological, structural and morphological aspects of screen-printed ITO used in ITO/Si type structure. *Semiconductors Science Technology* 8 (1993) 116-121.
- [14] B.Bessais, H.Ezzaouia, R.Bennaceur. Electrical behaviour and optical properties of screen-printed ITO thin films. *Semiconductors Science Technology* 8 (1993) 1671-1678.
- [15] A.S.Riad, S.A.Mahmoud, A.A.Ibrahim. Structural and DC electrical investigations of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis technique. *Physica B* 296, (2001), 319-325.
- [16] Y.Natsume, H.Sakata. Zinc Oxide prepared by sol-gel spin coating. *The Solid Films* 372, (2000), 30-36.
- [17] C.H.Lee, L.Y.Lin. Characteristics of spray pyrolytic ZnO film. *Applied Surface Science* 92, (1996), 163-166.
- [18] A.Dutta, S.Basu. *Mater.Chem.Phys* 34, (1993), 41.
- [19] M.Shimizu, T.Katayama. *J. Appl. Phys.* 101, (1990), 171.
- [20] T.Inalai, M.Matsuoka, K.Ono. *Thin solid films* 257, (1995), 22.
- [21] K.L.Narasimhan, S.P.Pai, V.R.Palkar, R.Pinto. *Thin solid films* 295, (1997) 104.
- [22] W.Tang, D.C. Cameron. *Thin solid films* 237, (1994), 83.
- [23] A.Ashour, M.A.Kaid, N.Z.El-Sayed, A.A.Ibrahim. Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique. *Applied Surface Science*, (2005).

Capitolo 6 - Realizzazione di LAYER per conferire l'effetto FOTOVOLTAICO -

Studio di sospensioni di nanopolveri di biossido di titanio

Riassunto

In questo capitolo verranno descritte le attività inerenti lo studio per la realizzazione di alcuni *layer* necessari per la messa a punto di dispositivi fotovoltaici diversi dal silicio amorfo. Le attività della ricerca hanno riguardato la realizzazione di *layer* di biossido di titanio, necessari per i dispositivi fotovoltaici a base di disolfuro di rame e indio (CIS), che costituiscono la linea di ricerca per la realizzazione dell'OR2 del progetto a connotazione "più ceramica".

A questo scopo è stato studiato il comportamento colloidale di nanopolveri di titania in acqua, valutandone le condizioni di maggiore stabilità, per poi studiare il comportamento reologico delle sospensioni e valutare la possibilità di realizzare alcuni riporti mediante "tecnica ceramica".

Gli aspetti su cui ci si è maggiormente concentrati hanno riguardato la caratterizzazione delle nanopolveri di TiO_2 , a questo scopo ne sono state analizzate tre differenti: una commerciale nella forma cristallina anatasio, una commerciale nella forma cristallina rutilo, ed una terza, a titolo comparativo, un cryogel di anatasio sintetizzato via sol-gel e *freeze-dried*. Le tre polveri sono state caratterizzate mediante osservazione al microscopio elettronico a scansione, analisi termiche DTA-TG, misure della superficie specifica e diffrazione ai raggi X. Una volta preparate, le sospensioni diluite sono state caratterizzate in termini di distribuzione granulometrica e potenziale zeta, impiegando, rispettivamente, *Dynamic Light Scattering* e *Laser Doppler Velocimetry*. Le sospensioni sono state preparate mediante sonda agli ultrasuoni, variando il tempo da 0 a 5 minuti. La stabilità colloidale è quindi stata studiata in funzione del pH, del tipo e della concentrazione di disperdenti e del tempo di trattamento con ultrasuoni. In base alle condizioni individuate come le più stabili, sono state preparate sospensioni concentrate, di cui è stato studiato il comportamento reologico. Nello studio delle sospensioni concentrate è stata valutata l'influenza dell'invecchiamento e del tempo di applicazione degli ultrasuoni

6.1 Introduzione

Lo studio dei nanomateriali ha assunto un'importanza sempre maggiore negli ultimi anni, dato il loro enorme potenziale in molte applicazioni nei più svariati campi. Un aspetto fondamentale che riguarda il loro impiego è la complessità di lavorare con questa tipologia di materiali, data la tossicità e la forte tendenza ad agglomerarsi spontaneamente, per le proprietà superficiali legate essenzialmente all'elevata superficie specifica [1]. Per queste caratteristiche le nanopolveri vengono preferibilmente processate per via umida, dal momento che, in questo modo, è possibile ottenere un maggior grado di uniformità [2]. A questo livello, le forze superficiali giocano un ruolo fondamentale sulla stabilità delle sospensioni [3-4-5-6-7]: infatti, la flocculazione può avvenire spontaneamente attraverso forze attrattive di London-van der Waals. La tendenza alla coagulazione può essere contrastata da forze elettrostatiche di repulsione tra particelle con carica dello stesso segno: forze repulsive non-DLVO si generano dalla solvatazione dei *layer* adsorbiti, o più frequentemente, mediante un meccanismo elettrosterico a seguito dell'utilizzo di polielettroliti.

L'impiego di *layer* a densità variabile di biossido di titanio è alla base della realizzazione di celle 3D a base di CIS [8-9-10-11-12-13-14-15].

I materiali a base di titania hanno assunto grande importanza negli ultimi anni in settori quali il fotocatalitico ed il fotovoltaico [16-17]. A questo scopo, le polveri nanometriche, opportunamente trattate, possono essere impiegate per la realizzazione di rivestimenti su substrati. Nell'ottica di rendere competitivi i costi di produzione, i processi di rivestimento ed i trattamenti successivi devono essere integrati, per quanto possibile, negli attuali processi produttivi dei componenti da rivestire. Nel caso dell'industria ceramica, si potranno così coniugare gli alti livelli di esperienza acquisita con le nuove frontiere rappresentate dallo sviluppo delle nanotecnologie. Pertanto, quando sospensioni colloidali vengono impiegate per la produzione di tali rivestimenti, diventa necessario uno studio approfondito delle superfici e del comportamento colloidale delle nanopolveri.

A questo proposito, esiste un'ampia bibliografia riguardo alle condizioni di dispersione delle particelle di TiO_2 in *media* acquosi e non acquosi, utilizzando i sopramenzionati meccanismi di dispersione [18-19-20-21-22]. Tuttavia, la dispersione delle polveri nanometriche di titania ha ricevuto attenzione soltanto negli ultimi anni, per cui è necessario ulteriore lavoro per comprendere a fondo i meccanismi che ne regolano il comportamento colloidale [23-24].

Lo scopo di questa parte della ricerca è stato quindi quello di studiare il comportamento colloidale di nanopolveri di titania in *medium* acquoso, in termini di distribuzione granulometrica e potenziale- ζ , valutando l'effetto della natura della concentrazione dei disperdenti aggiunti, e l'effetto dell'omogeneizzazione per mezzo di una sonda agli ultrasuoni. Per questo scopo sono state selezionate due nanopolveri commerciali, tenendo in esame le differenti fasi cristalline del biossido di titanio, rutilo ed anatasio, e studiando, a titolo comparativo, una terza polvere, con maggiore superficie specifica, preparata via sol-gel [25].

6.1.1 Stabilità delle sospensioni

Stabilità [26], reologia ed altre proprietà delle sospensioni ceramiche dipendono dalle modificazioni di natura elettrica che si instaurano all'interfase solido-acqua; ciò è dovuto al fatto che le particelle hanno in superficie specie dissociabili e la fase liquida contiene molte specie ioniche adsorbibili.

Una particella superficialmente carica [27] produce una distribuzione di ioni nella regione che la circonda, provocando un aumento della concentrazione di controioni (ioni di carica opposta a quella della particella) vicino alla superficie. Lo strato di liquido che circonda la particella è composto di due zone: una interna, detta strato di Stern, dove gli ioni sono fortemente legati, ed una esterna, detta strato diffuso, dove le interazioni sono più deboli. Le due zone, Stern+diffuso, costituiscono un doppio strato elettrico intorno a ciascuna particella. All'interno dello strato diffuso è possibile individuare un confine teorico entro il quale ioni e particelle formano entità stabili: quando la particella si muove, gli ioni all'interno di questo confine si muovono con essa, mentre quelli al di fuori non viaggiano con la particella. Questo confine è chiamato *slipping plane*.

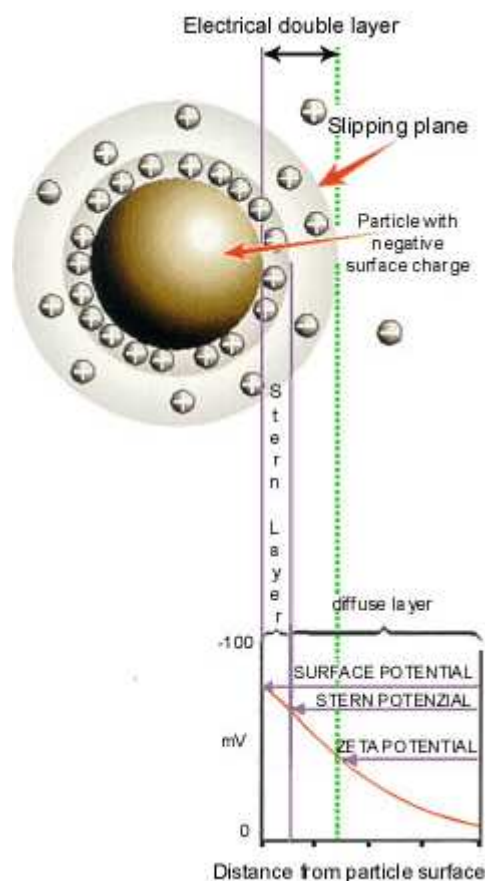


Figura 6.1 - Rappresentazione degli strati che circondano una particella [27]

Il potenziale in corrispondenza di questo confine è conosciuto come POTENZIALE ZETA (ζ). La misura del potenziale zeta fornisce informazioni sulle caratteristiche fisiche e chimiche delle particelle in sospensione. Un valore elevato di potenziale zeta (più positivo di +30mV e più negativo di -30 mV) è di solito associato ad una elevata stabilità della dispersione. Un valore basso (tra -30mV e +30 mV), invece, può indicare la formazione di aggregati, causando instabilità colloidale.

La stabilità [28] della sospensione (o dispersione) colloidale di particelle che presentano una carica superficiale è governata dalle interazioni di tipo elettrostatico che si instaurano. La conoscenza del potenziale elettrico sviluppato dalle particelle, in virtù della loro carica, fornisce una indicazione preziosa sul grado di stabilità colloidale del sistema.

Poiché la particella si muove insieme con la sfera di ioni strettamente interagenti con essa, tale potenziale dipende dalla carica superficiale e dall'effetto di schermo generato dagli ioni limitrofi.

Il potenziale zeta pertanto, rappresenta la misura del potenziale elettrostatico che governa le interazioni tra le particelle in sospensione. Rappresentando la curva del potenziale zeta in funzione del pH, è possibile determinare il punto isoelettrico, ovvero quel valore di pH in cui il potenziale si annulla. Il punto isoelettrico rappresenta la situazione di maggiore instabilità e di rischio di flocculazione per una sospensione ceramica.

Le particelle in sospensione [29] tendono spontaneamente a coagulare a meno che non vengano deflocculate. Il meccanismo di deflocculazione può avvenire:

- a) Facendo adsorbire molecole a forte connotazione sterica in grado di impedire che le particelle vengano a stretto contatto;
- b) Tramite la creazione, sulla superficie delle particelle, di uno strato di cariche uguali che le fanno respingere mutuamente.

Per ottenere un effetto repulsivo su particelle colloidali, il complesso delle forze repulsive deve essere superiore all'energia cinetica: $10K_bT$. Questo significa che a 20°C il potenziale zeta deve essere superiore, in modulo, a 25mV, anche se si osservano sospensioni stabilizzate già a 15mV. In tal caso al meccanismo elettrostatico si è sommato un contributo di repulsione sterica.

Per deflocculare una sospensione ceramica possono essere utilizzati:

- a) **Acidi e basi** con l'effetto di variare il potenziale zeta, alterando il pH della sospensione;
- b) **Disperdenti organici:**

- **Tensioattivi** con effetti sterici che, depositandosi sulle particelle ceramiche, impediscano che esse possano fisicamente toccarsi
- **Polimeri polielettrolitici** adsorbibili sulle particelle, con l'effetto di creare su di esse una carica elettrostatica.

6.2 Parte sperimentale

6.2.1 Caratterizzazione delle nanopolveri

Le nanopolveri impiegate per la presente ricerca sono: una nanopolvere commerciale di biossido di titanio in forma anatasio (Inframat® Advanced Materials™, USA), fornita come polvere atomizzata per facilitarne la manipolazione, una titania commerciale in forma rutilo (Tayca Corporation, Japan), ed un cryogel di titania in forma anatasio, sintetizzato in laboratorio. La sintesi è stata fatta via sol-gel, il precursore $Ti(OPr^i)_4$ è stato idrolizzato in un *flask* contenente una miscela di H_2O e HNO_3 a pH 1. Il rapporto molare finale acqua-alcossido era di 30:1. La miscela è stata mescolata per tre giorni a $30^\circ C$ e quindi soggetta a *freeze-drying*, ottenendo così un cryogel dall'alta superficie specifica.

Le tre polveri di partenza sono state caratterizzate mediante osservazione microstrutturale FEG-SEM (Hitachi S-4700 type I, Japan). Il controllo delle fasi cristalline è stato effettuato mediante diffrazione ai raggi X (D5000, Siemens, Germania). La superficie specifica è stata determinata mediante metodo BET monopunto (Monosorb Surface Area Analyser, MS-13, Quantachrome, USA). La dimensione media delle particelle (d_{BET}) è stata calcolata a partire da misure di superficie specifica, assumendo che le particelle unitarie fossero sferiche ed omogenee [30], attraverso l'equazione:

$$d_{BET} = 6 / S_{BET} \cdot \rho \quad (1)$$

dove S_{BET} è la superficie specifica misurata e ρ è la densità del materiale. I valori ottenuti sono riportati in Tabella 6.1.

Si osserva come l'ossido di titanio sintetizzato via sol-gel in laboratorio abbia il maggiore valore di superficie specifica, nonostante sia composto da piccoli *flakes* piuttosto che da particelle.

Campione	S_{BET} (m ² /g)	d_{BET} (nm)
Anatasio	46 ± 3	34
Rutilo	28 ± 2	55
Cryogel	142 ± 7	11

Tabella 6.1 – Valori di superficie specifica e diametri calcolati delle tre nanopolveri

Sulla polvere di anatasio commerciale sono state inoltre eseguite analisi termiche: analisi termica differenziale (DTA) e termogravimetria (TG) (NETZSCH STA 409, Germania), a differenti temperature, eseguendo analisi diffrattometriche ai raggi X (PANalytical tipo PW3830, Germania) per individuare il picco della DTA corrispondente alla transizione del TiO₂ dalla fase anatasio alla fase rutilo. In tal modo è stato possibile individuare la temperatura a cui eseguire i trattamenti termici sui provini, senza avere la transizione di fase.

6.2.2 Caratterizzazione delle sospensioni di nanopolveri

Dopo aver caratterizzato le nanopolveri, ne è stato studiato il comportamento colloidale in acqua. È stata studiata la stabilità in funzione del pH, mediante misure del potenziale- ζ , per la determinazione del punto isoelettrico (IEP). Per effettuare tali misure, sono state preparate dispersioni delle polveri di TiO₂ in soluzioni in concentrazione di 0,1 g/l, di KCl (10⁻² M), utilizzato come elettrolita inerte. Il pH è stato misurato mediante pH-metro (Titrimo DMS 716, Metrohm, Svizzera), ed aggiustato con soluzioni di KOH e HCl. In questa prima fase dello studio, le sospensioni sono state invecchiate per 24 ore a temperatura ambiente, su un tavolo oscillante. Tutte le sospensioni sono state preparate con una sonda agli ultrasuoni (UP 400S dr.hielscher GmbH, Germania) per l'omogeneizzazione.

Il potenziale- ζ è stato misurato mediante tecnica *Laser Doppler Velocimetry* (Zetasizer NanoZS, Malvern, UK), applicando l'equazione di Henry:

$$U_E = \frac{2\varepsilon\zeta f(ka)}{3\eta} \quad (2)$$

dove ζ è il potenziale zeta, U_E è la mobilità elettroforetica, ε è la costante dielettrica dell'acqua, η è la viscosità del medium e $f(ka)$ è la funzione di Henry. I calcoli della mobilità elettroforetica sono stati fatti considerando l'approssimazione di Smoluchowski ($f(ka)=1.5$).

Le sospensioni acquose diluite sono anche state studiate in termini di distribuzione granulometrica, mediante il principio *Dynamic Light Scattering*, utilizzando lo stesso strumento impiegato per la determinazione del potenziale zeta (Zetasizer NanoZS, Malvern, UK). La dimensione delle particelle è stata misurata per verificare le rotture degli agglomerati.

Per favorire la dispersione delle nanopolveri e la stabilità delle sospensioni, sono stati utilizzati deflocculanti: DURAMAX™ D-3005 (Rohm & Haas, USA), un polielettrolita commerciale a base di acido poliacrilico, e acido citrico (PROBUS, Spagna). Le concentrazioni dei deflocculanti impiegate sono state: 0,2%, 0,5%, 1,0%, 1,5%, e 2,0 % in peso (rispetto alla massa totale di TiO₂). In questa fase del lavoro tutte le sospensioni sono state preparate applicando 1 minuto di ultrasuoni (US) per deagglomerare le nanopolveri, con ulteriori due minuti di ultrasuoni dopo l'aggiunta del disperdente, per favorire l'omogeneizzazione; le sospensioni così preparate sono state mantenute in agitazione, per almeno trenta minuti, su tavolo oscillante, per permettere il completo adsorbimento del deflocculante sulla superficie delle nanopolveri. Una volta ottimizzata la concentrazione di disperdente, è stato studiato l'effetto del tempo di applicazione degli ultrasuoni (0, 1, 2, 3 e 5 minuti).

6.2.3 Studio reologico di sospensioni concentrate di TiO₂ in forma anatasio

Lo studio di sospensioni diluite di TiO₂ in forma anatasio ha permesso di individuare le condizioni di impiego, in termini di concentrazione del disperdente, che garantissero un buon livello di dispersione.

Con la nanopolvere commerciale di TiO₂ in forma anatasio sono state preparate sospensioni al 30% e 35% in volume in acqua deionizzata. Come disperdente è stato impiegato il Duramax D-3005, nella quantità di 1,5% in peso rispetto al solido. L'omogeneizzazione è stata effettuata con sonda ad ultrasuoni per 1, 3 e 5 minuti.

È stato condotto uno studio reologico [31] delle sospensioni concentrate.

Per la determinazione delle curve di flusso è stato usato un reometro (RS50, Haake, Germania) con geometria piatto/cono (DC60/2°, Haake, Germania). Il programma impostato consiste di tre fasi: un incremento lineare dello *shear rate* da 0 a 1000 s⁻¹ in 300 s, un *plateau* a 1000 s⁻¹ per 120 s, ed un decremento lineare fino a *shear rate* 0 in 300 s.

È stata valutata l'influenza della frazione di solido presente in sospensione, ed il tempo di miscelazione mediante sonda US, sul comportamento del flusso. Sono state

determinate le curve di flusso dopo 15, 36, 72, 120 minuti, 1 giorno ed 1 settimana per valutare l'effetto dell'invecchiamento della sospensione.

È stata determinata la tempo-dipendenza delle sospensioni, mediante il calcolo dell'area racchiusa tra le curve di flusso in salita ed in discesa.

6.2.4 Slip casting di sospensioni concentrate di TiO₂ in forma anatasio

Mediante le prove reologiche eseguite sulle sospensioni concentrate, è stato possibile determinare le condizioni più favorevoli per il processamento delle sospensioni mediante *slip casting*.

È stata così scelta la sospensione concentrata al 30% in volume, assoggettata a 3 minuti di US: in questo caso l'andamento delle curve di flusso mostra una buona dispersione della polvere, con variazioni della viscosità in un range che non fa presupporre effetti di invecchiamento.

I dischetti colati sono stati cotti fino a 740 °C (per evitare la trasformazione di fase da anatasio a rutilo) con il seguente ciclo termico:

20 °C - 740 °C ad 1 °C/min

740 °C per 1 h

740 °C - 20 °C a 10 °C/min

La microstruttura dei provini cotti è stata osservata al SEM, mediante microscopio elettronico a scansione (ZEISS EVO 40XWP, Germania).

6.3 Risultati e discussione

6.3.1 Caratterizzazione delle nanopolveri

In Figura 6.2 vengono riportati i risultati della diffrazione ai raggi X (XRD) delle tre nanopolveri di TiO₂. L'esame dei grafici relativi alle due polveri commerciali mette in evidenza che sono polveri altamente cristalline. Il grafico del cryogel sintetizzato presenta i picchi dell'anatasio, ma il segnale è meno intenso ed i picchi meno definiti, indice di una minore cristallinità e/o di dimensioni inferiori dei cristalliti.

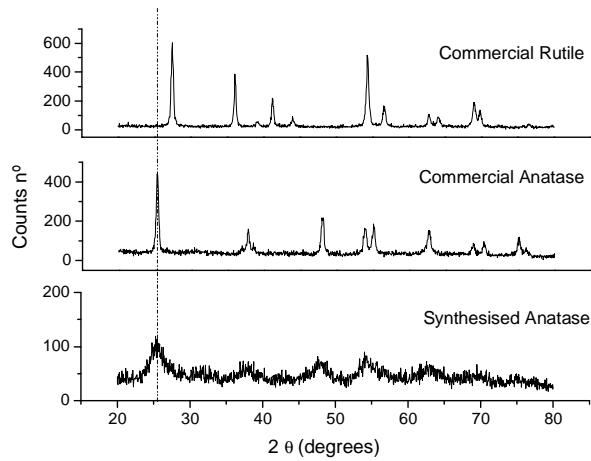


Figura 6.2 - Diffrattogrammi delle tre nanopolveri di TiO_2

L'osservazione microstrutturale eseguita mediante FEG-SEM per la polvere commerciale in forma anatasio (Figura 6.3) mostra che le particelle sono agglomerate, formando dei granuli sferici di differenti dimensioni, con una morfologia tipica delle polveri atomizzate. A maggiori ingrandimenti, si distinguono le particelle unitarie, di forma sferica e delle dimensioni di circa 40 nm.

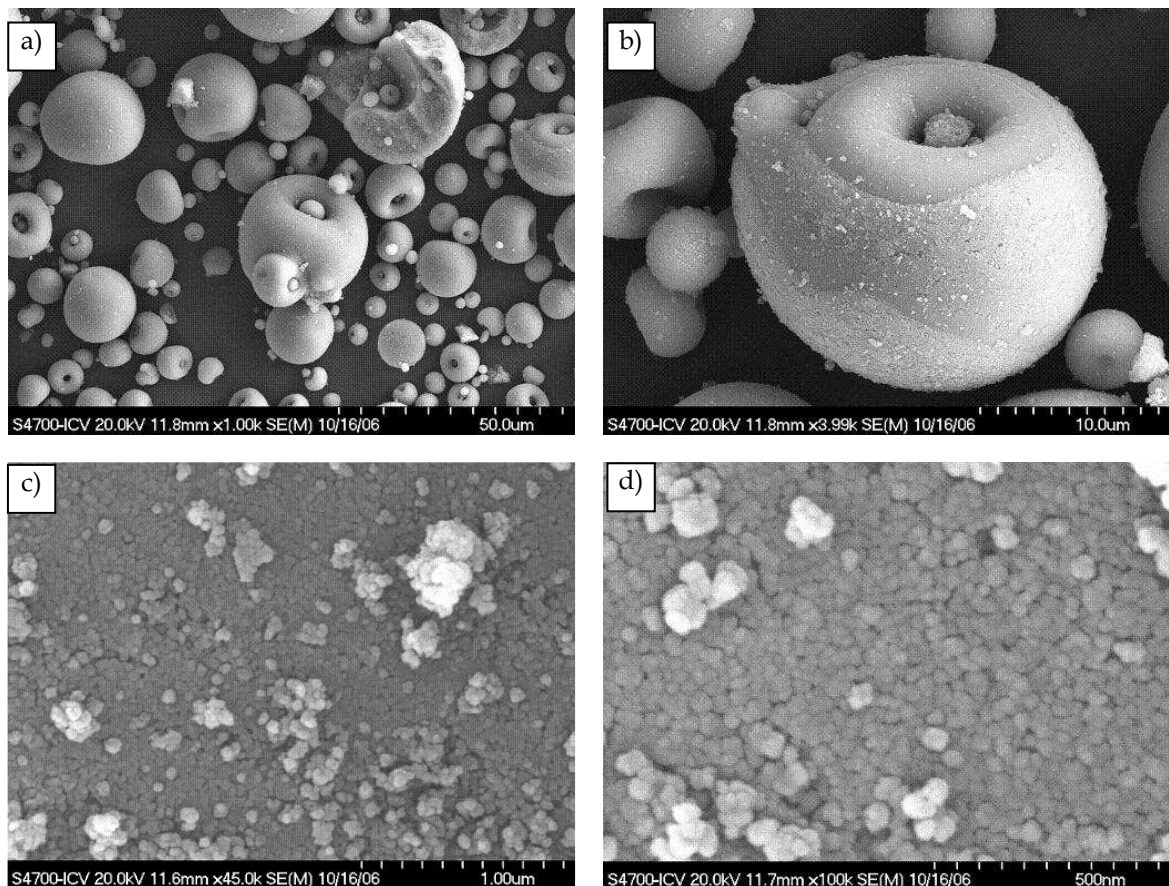


Figura 6.3 - Immagini al SEM del campione di TiO_2 anatasio a vari ingrandimenti

L'osservazione microstrutturale del campione di rutilo commerciale (Figura 6.4) mostra che è costituito da agglomerati di dimensioni piuttosto eterogenee. Ad ingrandimenti maggiori si possono distinguere le particelle nanometriche di forma sferica e diametro di 40-50 nm. La superficie specifica è significativamente inferiore rispetto a quella della polvere di anatasio commerciale.

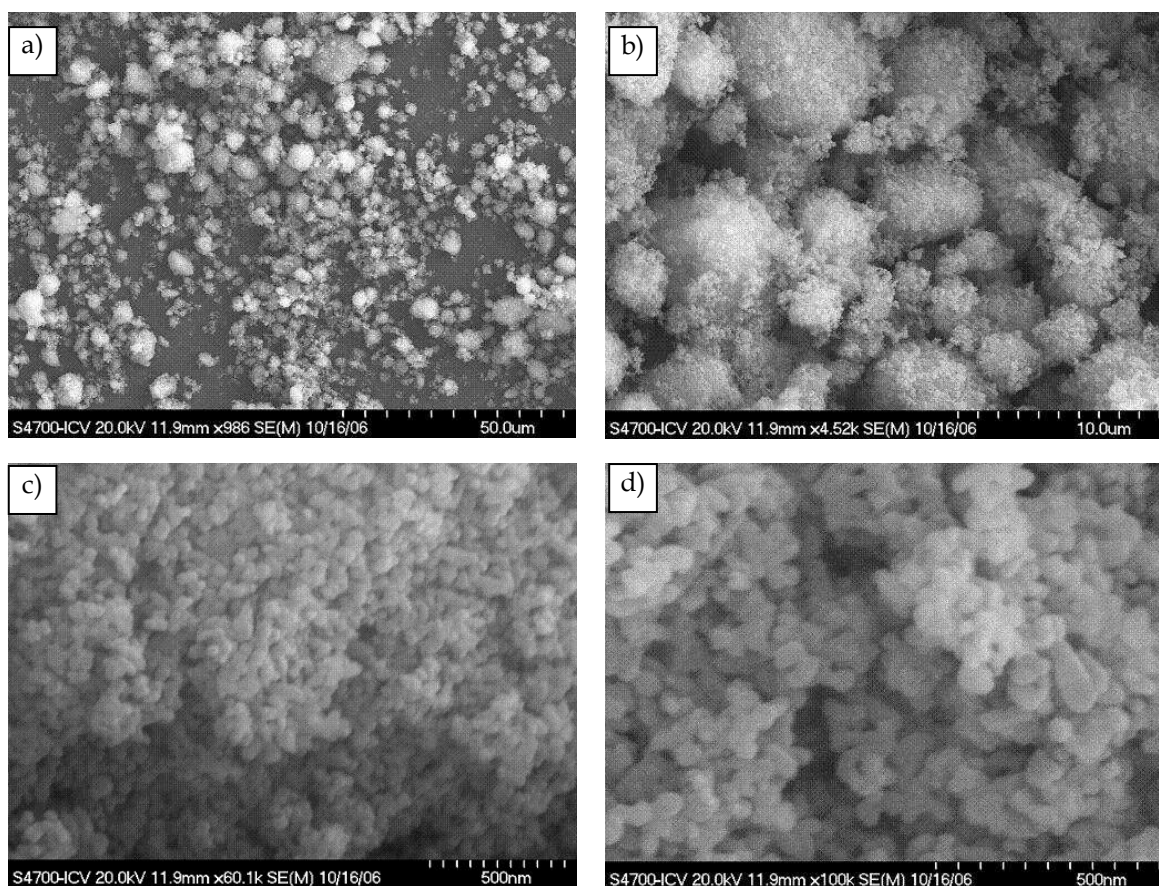


Figura 6.4 - Immagini al SEM del campione di TiO_2 rutilo a vari ingrandimenti

La Figura 6.5 mostra la microstruttura della polvere sintetizzata via sol-gel e liofilizzata. Come già detto, questa non è una vera e propria polvere, ma un cryogel, costituito da particelle nanometriche che formano aggregati submicronici e placche (*platelets*) di dimensioni piuttosto grandi (fino a $100\ \mu\text{m}$) e dai bordi molto frastagliati. Questo fatto spiega il valore più elevato di S_{BET} per questo campione.

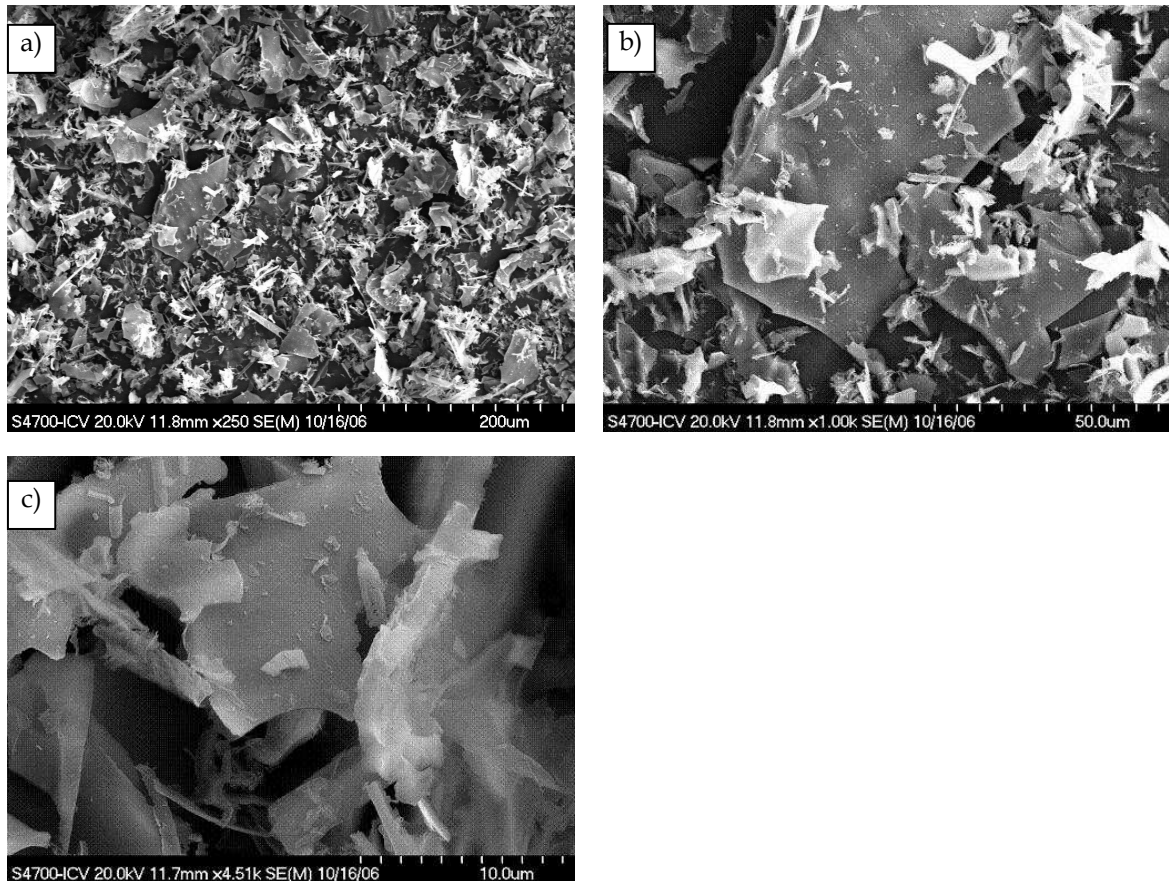


Figura 6.5 - Immagini al SEM del cryogel di TiO_2 a vari ingrandimenti

Relativamente alle analisi termiche effettuate sul campione di anatasio commerciale, in Figura 6.6 vengono riportate le curve relative alle analisi effettuate fino a 340°C , 600°C e 900°C , ovvero in corrispondenza dei picchi più significativi della curva DTA. Dopo ogni prova, sullo stesso campione è stata eseguita diffrattometria ai raggi X : si è verificato che la transizione da anatasio a rutilo avviene tra 600°C e 900°C , ossia in corrispondenza del picco a 780°C nella curva verde della DTA.

Questa analisi si è resa necessaria dal momento che la transizione di fase da anatasio a rutilo non avviene sempre alla stessa temperatura. Infatti la forma cristallina anatasio è una fase metastabile del TiO_2 , e la temperatura di transizione dipende dal processo di sintesi e dalle dimensioni delle particelle.

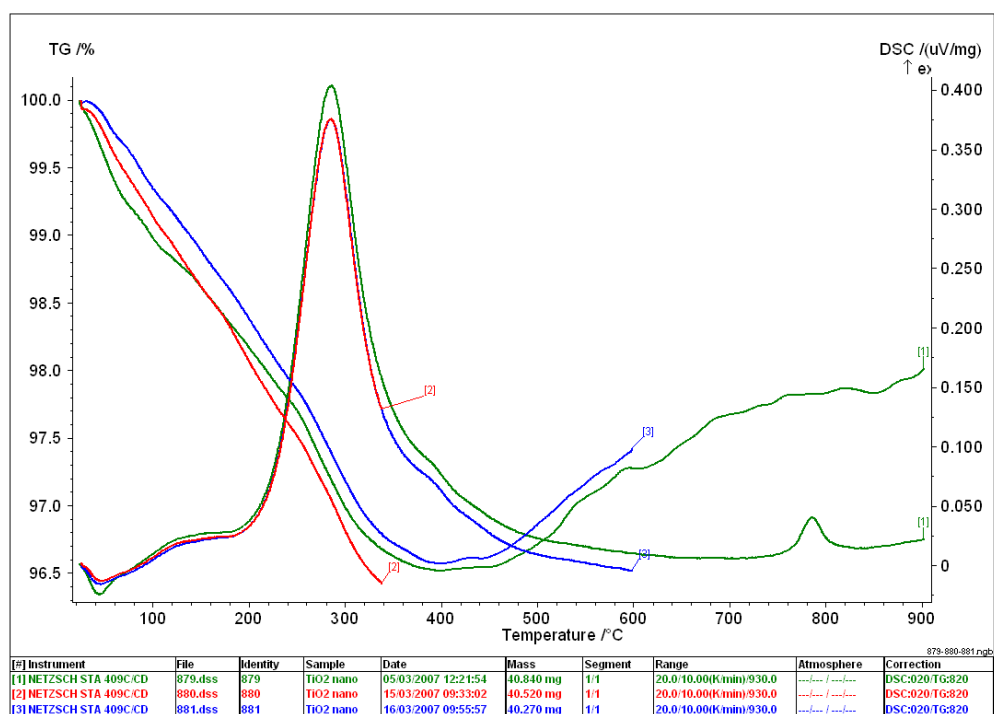


Figura 6.6 – DTA-TG effettuata a differenti temperature sul campione di anatasio commerciale

6.3.2 Caratterizzazione delle sospensioni di nanopolveri

In Figura 6.7 vengono rappresentate le curve del potenziale zeta in funzione del pH per i tre campioni analizzati. Nel caso dell’anatasio commerciale il punto isoelettrico si ha a circa 5,3. Per il rutilo commerciale si osserva che fino a valori di pH 5 il potenziale zeta è intorno a +35 mV, ma per valori di pH tra 6 e 7 vi è una rapida diminuzione del potenziale zeta, ed il punto isoelettrico si ha a 6,3. Le due polveri commerciali hanno un pH di 6 quando immerse in acqua, molto prossimo al punto isoelettrico, sono pertanto sospensioni instabili. Infine, il TiO₂ anatasio sintetizzato via sol-gel si comporta come l’anatasio commerciale mostrando una curva di potenziale zeta simile, con un punto isoelettrico a 5,0. Il pH iniziale quando immerso in acqua è 4,3, avendo quindi una carica superficiale positiva. Kosmulski [32] presentò un’ampia *review* sul punto a carica zero (PCZ) del TiO₂, mostrando che potrebbe cambiare da 2,0 a 8,9, sebbene più del 70% della bibliografia riporti che il punto isoelettrico rientri nel range di pH tra 5 e 7. Questo autore conclude che il PCZ della titania non risente della struttura cristallografica (anatasio o rutilo) o la scelta del metodo sperimentale, e stabilì un valore “raccomandato” di pH 5,9 per entrambi i polimorfismi.

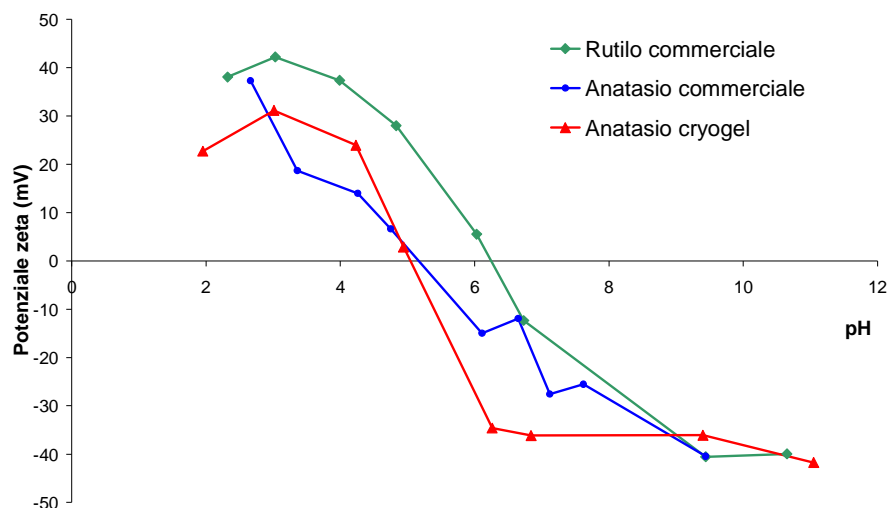


Figura 6.7 - Potenziale zeta vs. pH per le tre nanopolveri

Per una migliore comprensione del comportamento colloidale delle polveri analizzate, sono state determinate le dimensioni delle particelle per valutare la formazione/distruzione degli agglomerati. Per far ciò è stata necessaria una precedente analisi volta alla determinazione dell'adeguata concentrazione della sospensione, che permettesse di ottenere misure attendibili con lo strumento che utilizza il principio *Dynamic Light Scattering*, usato in questo lavoro. Sono state preparate numerose dispersioni e sono state testate differenti concentrazioni, con lo scopo di trovare le migliori condizioni di misura, in termini di affidabilità dello strumento, attraverso la distribuzione granulometrica, e si è sperimentalmente osservato che le migliori condizioni di dispersione si ottengono con le seguenti concentrazioni: 0,01 % in peso per l'anatasio commerciale e il sintetizzato, e 0,001 % in peso per il rutilo commerciale.

Durante la preparazione di tali dispersioni si è osservato che la nanopolvere di anatasio commerciale non sedimenta, e le dispersioni si mantengono opache per sistemi molto diluiti, diventando più opache con il tempo, man mano che le particelle iniziano ad agglomerarsi.

Il diametro medio misurato senza disperdente è stato di circa 120 nm, dimostrando pertanto che le particelle si sono agglomerate, formando *cluster* di alcune unità. Nel caso del rutilo, la sedimentazione della polvere è già visibile mediante ispezione visiva, tuttavia il diametro medio misurato è stato, anche in questo caso, di circa 120 nm. Per il cryogel le dimensioni sono maggiori rispetto alle polveri commerciali, come si è potuto osservare anche dalle immagini al SEM. In definitiva, le polveri commerciali hanno un diametro medio intorno a 120 nm, mentre la polvere sintetizzata ha un diametro di circa 400 nm.

Per migliorare lo stato di dispersione, le sospensioni sono state stabilizzate mediante l'impiego di un polielettrolita. La Figura 6.8 mostra la distribuzione granulometrica misurata per il TiO₂ anatasio commerciale a differenti concentrazioni di disperdente. Il grafico è simile per le concentrazioni fino a 1,0 % in peso, con un diametro medio intorno a 120 nm (agglomerati), che è lo stesso valore ottenuto senza disperdente. Ad una concentrazione di 1,5 % in peso si ha una distribuzione bimodale, che suggerisce una parziale rottura degli agglomerati. Un eccesso di defloculante (2,0 % in peso) porta ad una riagglomerazione, probabilmente dovuta alle catene polimeriche del polielettrolita libero, e ad un aumento delle dimensioni delle particelle aumentano.

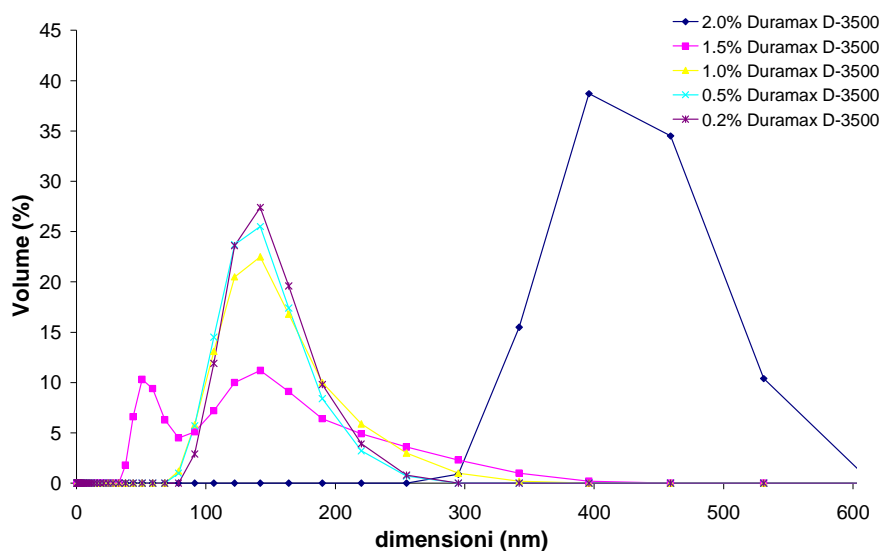


Figura 6.8 - Distribuzione granulometrica dell'anatasio commerciale a differenti concentrazioni del polielettrolita

Nel caso del TiO₂ rutilo, le aggiunte di defloculante hanno un effetto trascurabile sulla distribuzione granulometrica delle particelle (Figura 6.9), con curve non-Gaussiane, che presentano code più estese verso le dimensioni maggiori, ed un valore medio di 120 nm per tutte le concentrazioni sperimentate.

La stabilità delle sospensioni in funzione della concentrazione di polielettrolita è stata studiata in maniera più dettagliata mediante misure del potenziale zeta (Figura 6.10). In questa fase dello studio le nanopolveri sono state inizialmente disperse in acqua usando un minuto di US, in modo che gli agglomerati debolmente legati si rompessero parzialmente. Successivamente, è stato aggiunto il disperdente e le dispersioni sono state trattate con

ulteriori 2 minuti di US per promuovere l'adsorbimento del deflocculante sulla superficie della polvere. Nel caso dell'anatasio commerciale è stato ottenuto un potenziale zeta massimo, in valore assoluto, di -58 mV, con 1,5 % in peso di polielettrolita, mentre un potenziale zeta massimo di -42 mV è stato ottenuto con 1,0 % in peso di polielettrolita nel caso del rutilo.

Si è osservato che il pH aumenta leggermente da 5,8 a 6,3 quando la concentrazione di deflocculante va da 0,2 a 2,0 % in peso per entrambe le polveri commerciali.

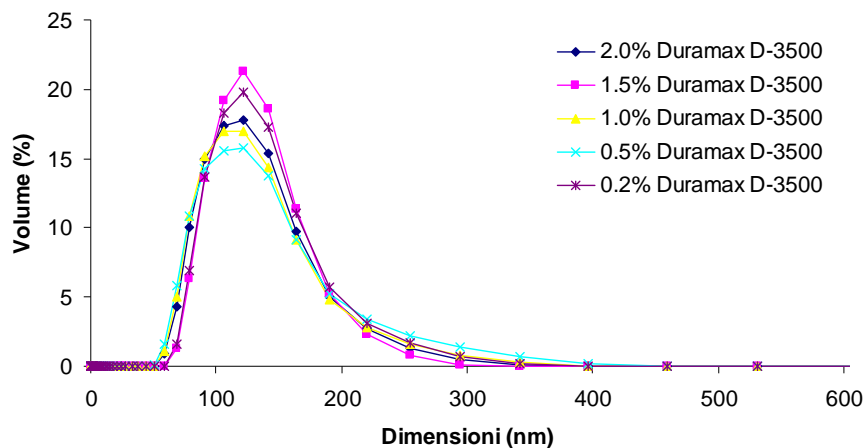


Figura 6.9 - Distribuzione granulometrica del TiO₂ rutilo a differenti concentrazioni del polielettrolita

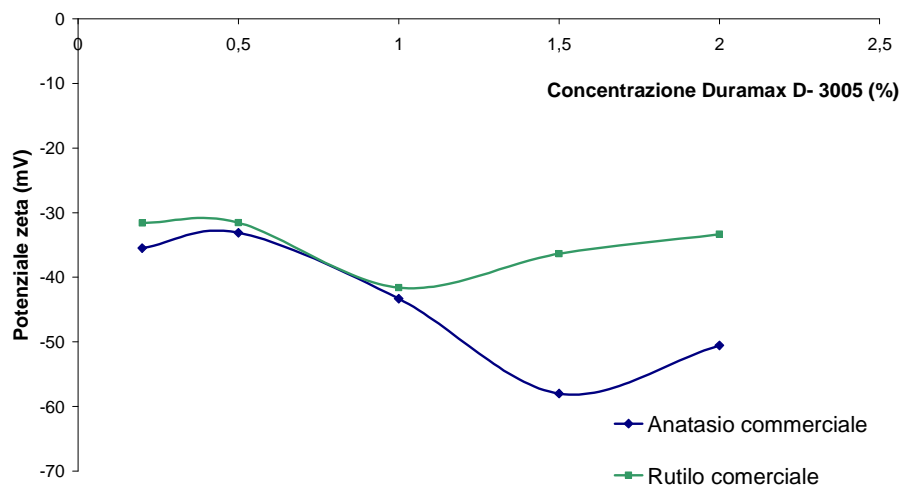


Figura 6.10 - Potenziale zeta vs. concentrazione polielettrolita per TiO₂ anatasio commerciale e TiO₂ rutilo

Per ottimizzare ulteriormente la dispersione delle polveri commerciali, è stato studiato l'effetto del tempo di applicazione degli ultrasuoni sul potenziale zeta per le sospensioni

preparate con la concentrazione di solido di 0,01 % in peso ed il contenuto di polielettrolita ottimizzato (1,5 e 1,0 % in peso per l'anatasio ed il rutilo rispettivamente). Si è osservato che né la distribuzione granulometrica né i valori di potenziale zeta risultano influenzati dall'effetto degli ultrasuoni per tempi fino a 5 minuti, ed i valori di pH si sono mantenuti nel range 5,9-6,1.

Nonostante gli alti valori assoluti di potenziale zeta, le misure delle distribuzioni granulometriche hanno mostrato che le particelle hanno un comportamento *cluster-like*, e quello che viene misurato è la mobilità di tali *cluster*.

Sono state studiate anche le dispersioni di TiO₂ cryogel, con concentrazione dello 0,01 % in peso, ma gli esperimenti, ripetuti fino a tre volte, non hanno portato risultati rappresentativi. Questo sembra indicare che i polielettroliti non sono agenti disperdenti adeguati per questo cryogel agglomerato, dal momento che per le molecole di polielettrolita a catena media-grande diventa difficile effettuare l'azione disperdente.

È stata adottata la stessa procedura, descritta per il polielettrolita, utilizzando l'acido citrico come agente disperdente. L'acido citrico è una molecola a catena corta, con tre gruppi carbossilici che possono perdere un protone in soluzione, generando ioni citrato [33]. Questi ioni aiutano a controllare il pH di soluzioni acide. Quando l'acido citrico viene addizionato ad una sospensione acquosa, si dissolve immediatamente. Nel caso dell'anatasio commerciale, l'acido citrico, aggiunto in varie concentrazioni, non ha portato ad un effetto significativo sulla distribuzione granulometrica: il diametro medio delle particelle si aggira sempre nel range 120-150 nm. Comunque, questo ha un apprezzabile effetto sul potenziale zeta (Figura 6.11). Un minimo di -43 mV viene ottenuto con 0,5 % in peso di acido citrico, che è maggiore del valore assoluto ottenuto a pH 6 senza deflocculante (-12 mV), ma inferiore a quello ottenuto con la quantità ottimizzata di polielettrolita (-58 mV). Nel caso del rutilo, la più alta stabilità della dispersione viene ottenuta con un contenuto di acido citrico di 1,5 % in peso, a cui corrisponde un potenziale zeta di -29 mV (Figura 6.11). Il pH diminuisce leggermente, da quasi 6 a 5,2, all'aumentare del contenuto di acido citrico, da 0,2 a 2,0 % in peso. Comunque le dimensioni delle particelle non variano con la concentrazione di acido citrico, per cui tale disperdente non è in grado di disperdere gli agglomerati e non è stato impiegato per successivi studi. Nel caso del TiO₂ cryogel, il potenziale zeta va da valori positivi, senza disperdente, a valori negativi, all'aumentare del contenuto di acido citrico (vedi Figura 6.11). I valori di pH misurati per sospensioni di cryogel con acido citrico non variano (pH 4,1).

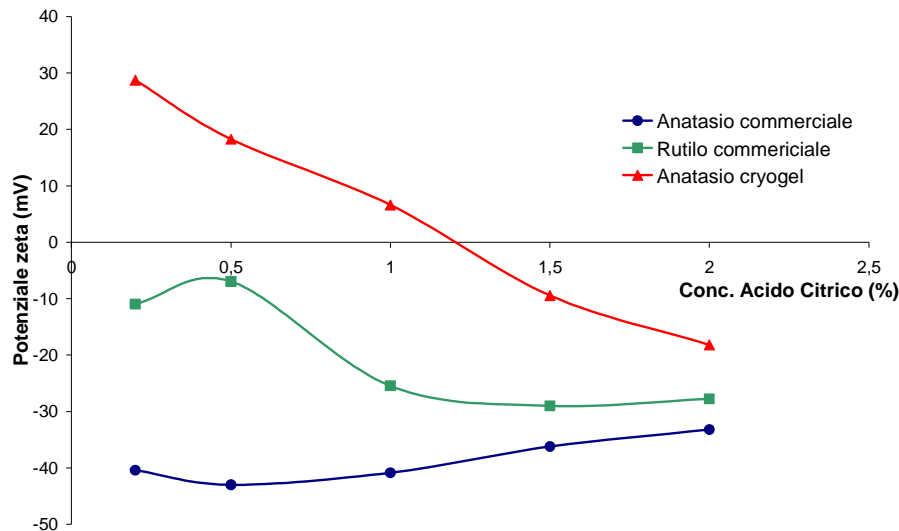


Figura 6.11 - Potenziale zeta vs. concentrazione acido citrico per le tre polveri

Utilizzando le concentrazioni ottimizzate di acido citrico, è stata inoltre valutata l'influenza del tempo di ultrasuoni su distribuzione granulometrica e potenziale zeta. Si è osservato che per tempi di applicazione degli US ridotti (2-3 minuti) vi è una distribuzione bimodale (Figura 6.12), mentre per tempi superiori le curve hanno un andamento monomodale ed un valore medio intorno a 120 nm, per cui è in atto la deagglomerazione. Le misure di potenziale zeta con acido citrico rivelano una leggera variazione con un potenziale zeta massimo (-49 mV) dopo 2 minuti di trattamento con ultrasuoni, come osservato in Figura 6.13 per entrambi i campioni di TiO₂ anatase, commerciale e cryogel. Si è inoltre ancora una volta osservato che il tempo di applicazione degli ultrasuoni non influenza il pH delle sospensioni.

Il definitiva, si è ottenuto che le nanopolveri in acqua sono agglomerate in gruppi di più particelle, con diametro di circa 120 nm.

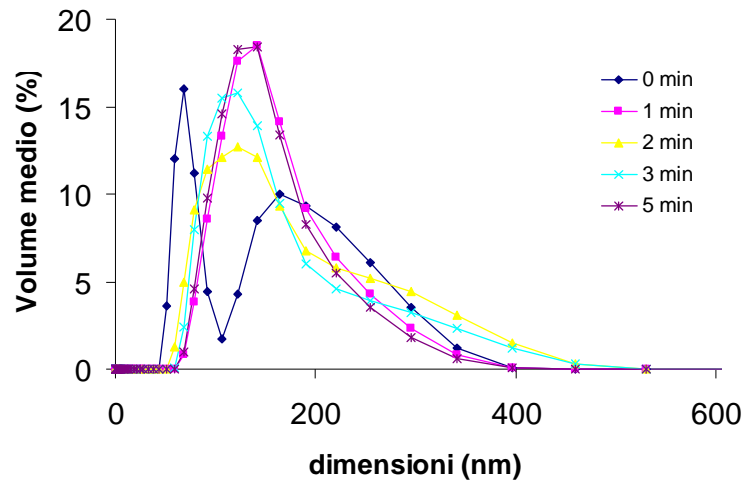


Figura 6.12 - Distribuzione granulometrica del TiO₂ anatase commerciale con acido citrico a differenti tempi di US

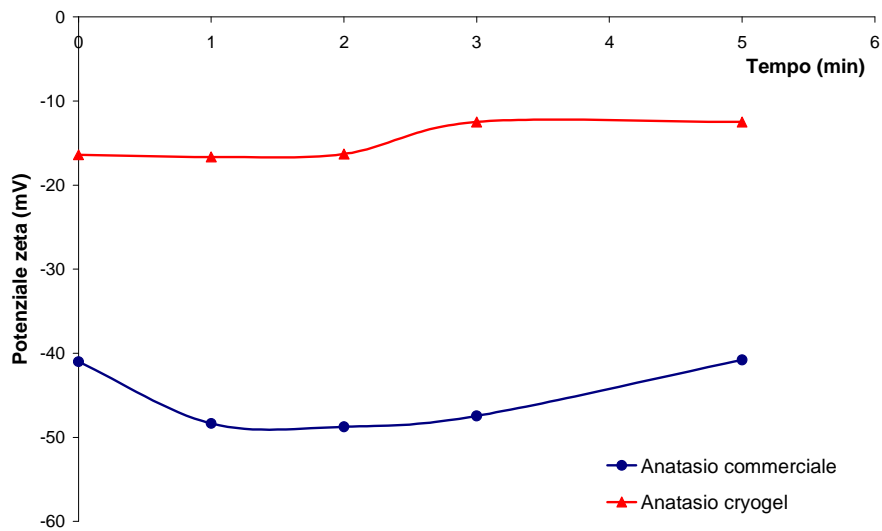


Figura 6.13 - Potenziale zeta vs. tempo di US per TiO₂ anatase commerciale e cryogel con la concentrazione ottimizzata di acido citrico

6.3.3 Reologia di sospensioni concentrate di TiO₂ in forma anatasio

In Figura 6.14, Figura 6.15, Figura 6.16, vengono riportate le curve di flusso della sospensione al 30% in volume di ossido di titanio in forma anatasio, miscelate con la sonda ad US per tempi diversi. Le curve sono state determinate in funzione dell'invecchiamento della sospensione. Si osserva come la miscelazione con 1 minuto di US è insufficiente per ottenere una sospensione ben dispersa. Infatti in questo caso risulta molto marcata la tempo-dipendenza, come si rileva peraltro dai valori di tissotropia riportati in Tabella 6.2, e dall'andamento della viscosità (a *shear rate* di 100 s⁻¹) in funzione del tempo di invecchiamento, riportata in Figura 6.17.

Pertanto 1 minuto di US non è sufficiente ad omogeneizzare la sospensione, ed il disperdente non viene adsorbito dalla superficie delle particelle.

La maggiore stabilità si ottiene con tempi di US più lunghi. Le curve di flusso a 5 minuti evidenziano una tempo-dipendenza piuttosto contenuta, ed un *trend* di incremento della viscosità in funzione dell'invecchiamento delle sospensioni.

Con 3 minuti di US, invece, l'andamento delle curve di flusso mostra una buona dispersione della polvere, con variazioni della viscosità in un range che non fa presupporre effetti di *aging*.

Sospensione al 30% in volume			
Invecchiamento	tissotropia (Pa/s)		
	Tempo di US (min)		
	1	3	5
15 min	6542	229,9	250,8
36 min	4410	415,2	188,3
72 min	2612	44,9	212,7
120 min	5963	437,2	283,7
1 giorno	5608	331,9	387,2
1 settimana	5926	269,5	600,9

Tabella 6.2 - Tempo-dipendenza in funzione del tempo di miscelazione con US e dell'invecchiamento della sospensione

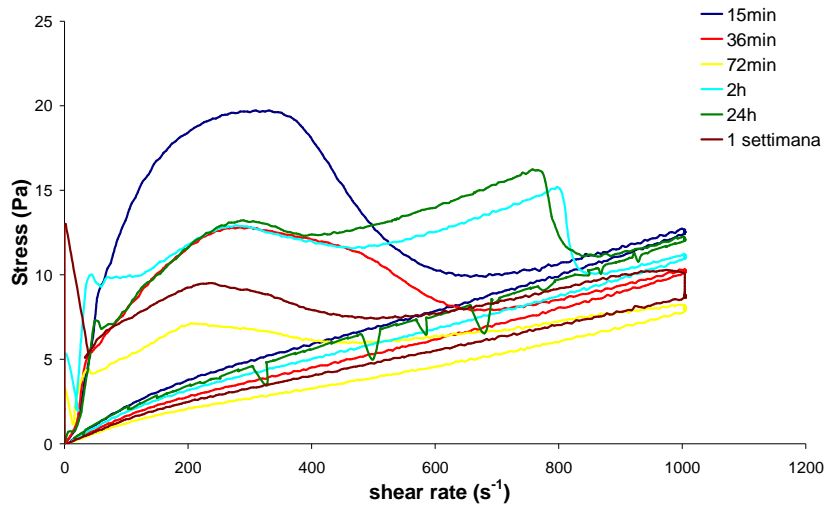


Figura 6.14 - Curve di flusso della sospensione al 30 % vol di TiO₂, con 1 min US, in funzione del tempo di invecchiamento

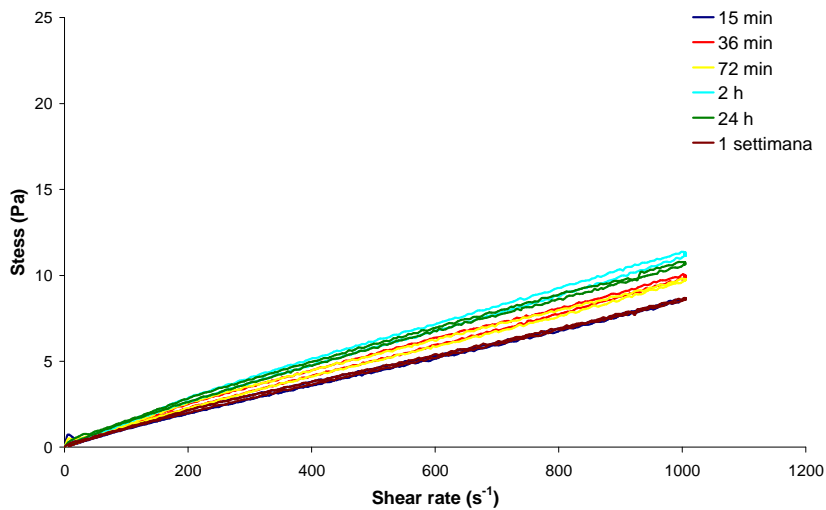


Figura 6.15 - Curve di flusso della sospensione al 30 % vol di TiO₂, con 3 min US, in funzione del tempo di invecchiamento

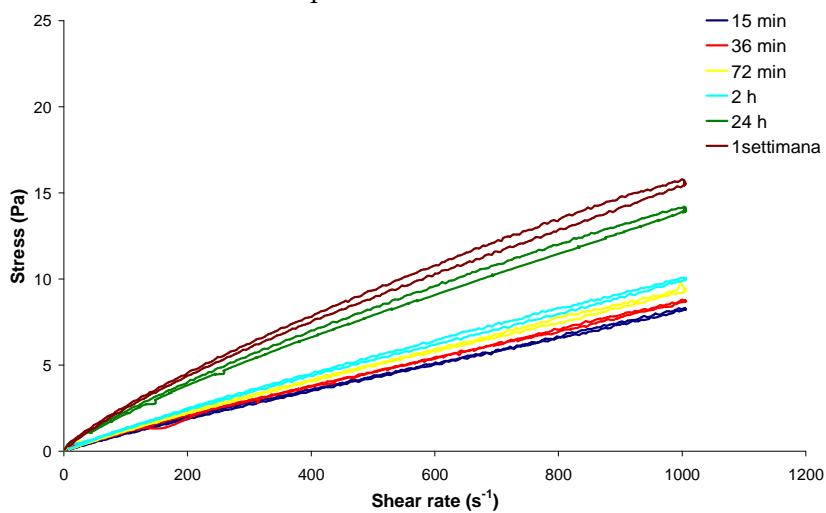


Figura 6.16 - Curve di flusso della sospensione al 30 % vol di TiO₂, con 5 min US, in funzione del tempo di invecchiamento

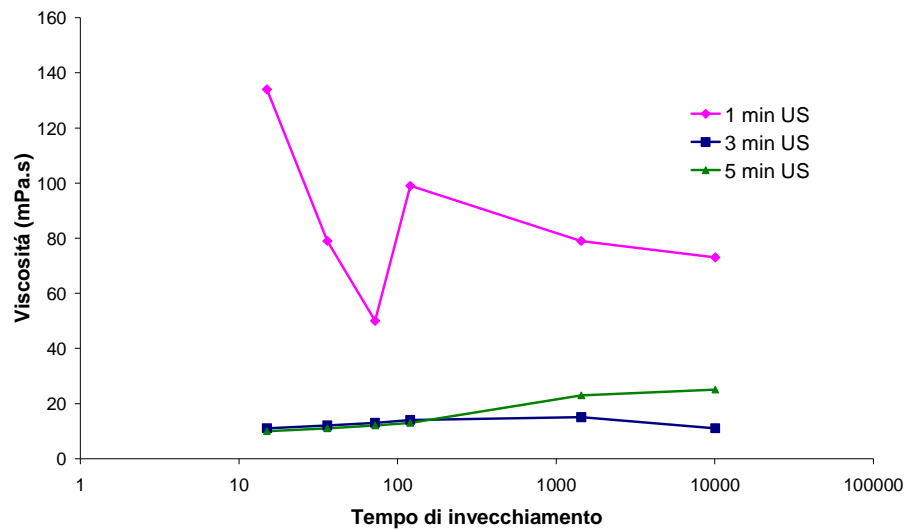


Figura 6.17 - Andamento della viscosità in funzione del tempo di invecchiamento

In Figura 6.18 vengono riportate le curve di flusso di una sospensione al 35% in volume di ossido di titanio in forma anatasio. I valori di viscosità risultano maggiori rispetto alle sospensioni con un contenuto inferiore di polvere (Figura 6.19). In questo caso risulta evidente come sia più marcata l'influenza dell'invecchiamento della sospensione. Si evidenzia una diminuzione della viscosità dopo una settimana: potrebbe esserci un effetto di *aging* che viene "mascherato" da una sedimentazione della polvere. Anche la tempodipendenza (Tabella 6.3) risulta incrementata rispetto all'impiego di concentrazioni inferiori di polvere.

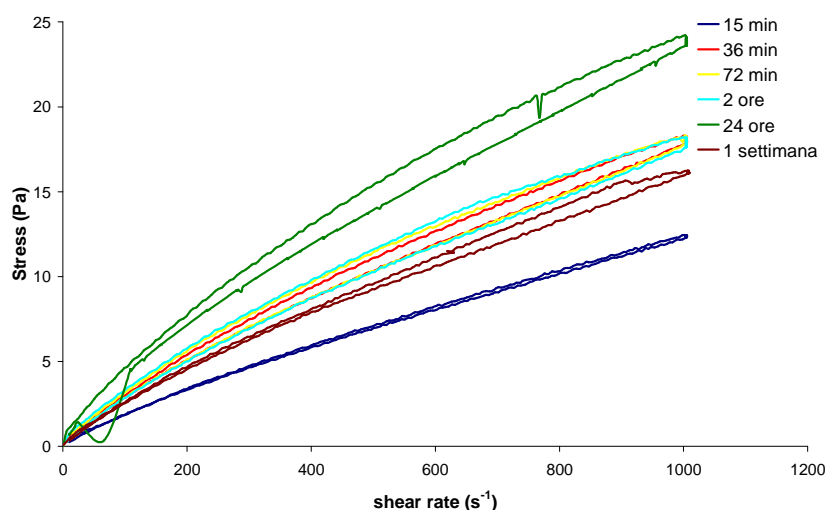


Figura 6.18 - Curve di flusso della sospensione al 35 % vol di TiO_2 , con 3 min US, in funzione del tempo di invecchiamento

Sospensione al 35% in volume 3 min US	
Tissotropia (Pa/s)	
Invecchiamento	
15 min	277,1
36 min	722,4
72 min	1009
120 min	1240
1 giorno	1327
1 settimana	804,1

Tabella 6.3 - Tempo-dipendenza in funzione del tempo di miscelazione con US e dell'invecchiamento della sospensione

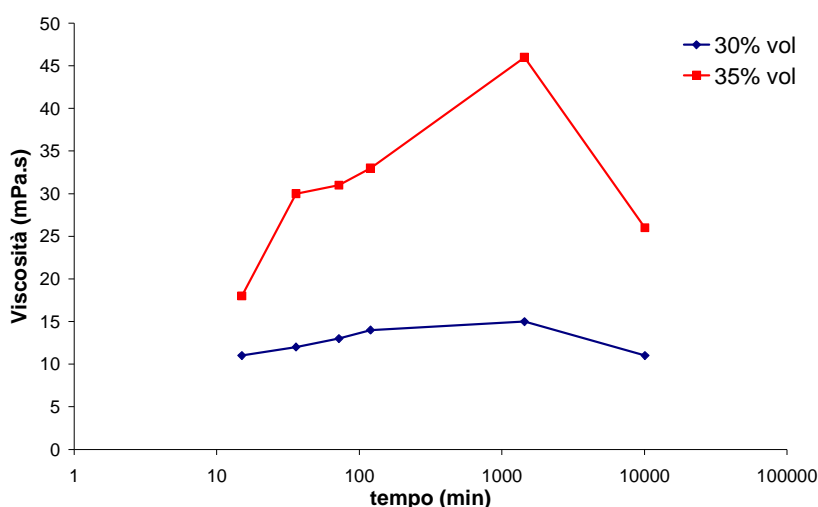


Figura 6.19 - Andamento della viscosità in funzione del tempo di invecchiamento

6.3.4 Slip casting di sospensioni concentrate di TiO₂ in forma anatasio

Vengono qui presentati i risultati preliminari relativi allo *slip casting* di sospensioni di nanopolveri di TiO₂. La sospensione con le caratteristiche più adatte al colaggio è risultata quella al 30 % in volume con l'1,5% di disperdente, trattata con 3 minuti di ultra suoni.

Se la polvere è ben dispersa e con una distribuzione granulometrica ampia, il processo di *slip casting* permette di conseguire elevati gradi di compattezza di polveri ceramiche. Questa fase dello studio è stata pertanto affrontata con lo scopo di ottenere strati compatti di TiO₂, da analizzare a da avere come riferimento nella successiva fase di realizzazione del dispositivo fotovoltaico a base di CIS, in cui è necessaria la presenza di *layer* di TiO₂ a densità variabile.

Durante la sperimentazione sono stati realizzati numerosi provini, che hanno tutti evidenziato rottura coesiva già dentro lo stampo. Una prima ipotesi che la nanopolvere

avesse intasato i pori dello stampo in gesso, facendo sì che, fino ad un certo punto fosse preponderante l'effetto di drenaggio, e da un certo punto in poi prevalesse il meccanismo di evaporazione, è stata smentita dall'osservazione della microstruttura, effettuata dopo sinterizzazione dei provini a 740 °C.

Si è infatti osservato che il grado di disaggregazione raggiunto non è stato sufficiente a disperdere in maniera efficace le particelle *spray dried* di partenza: in questo modo, in seno alla sospensione, sono presenti agglomerati di dimensioni delle decine di micrometri, che sedimentano nelle parte bassa dello stampo, mentre nella parte superiore rimangono le particelle più fini.

La parte inferiore dei provini (Figura 6.20) presenta così una porosità accentuata, con dimensioni dei pori fino a 10 µm, mentre nella parte superiore (Figura 6.21), costituita da particelle più fini, si ha una microstruttura più omogenea.

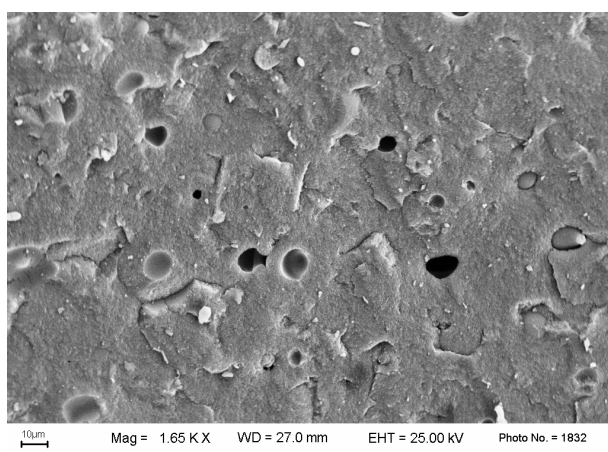


Figura 6.20 - Immagine al SEM della parte inferiore dei provini

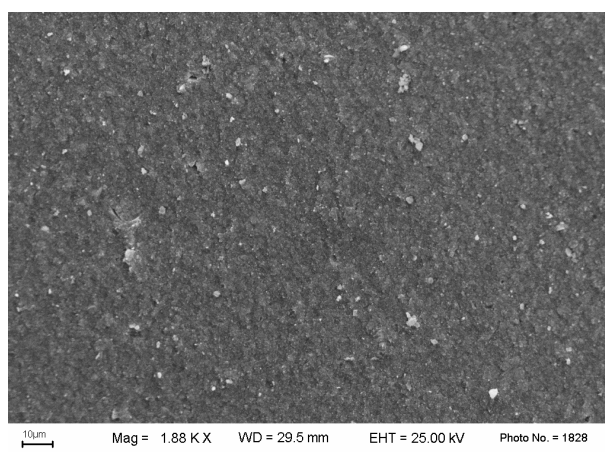


Figura 6.21 - Immagine al SEM della parte superiore dei provini

6.4 Conclusioni

La ricerca presentata in questo capitolo costituisce la fase preliminare dello studio di nanopolveri di TiO_2 , per realizzare lo strato n di dispositivi fotovoltaici a base di CIS. I risultati riportati non sono pertanto conclusivi, e devono essere seguiti da ulteriori approfondimenti.

In questa fase della ricerca è stato studiato il comportamento colloidale di nanopolveri di rutilo ed anatasio in acqua, e, a titolo comparativo, un cryogel, ottenuto via sol-gel. La procedura sperimentale adottata ha permesso di individuare il punto isoelettrico delle polveri, che ricade in un range da 5,0 a 6,3, in buon accordo con i valori tipici trovati in bibliografia. Per mezzo delle osservazioni microstrutturali è stato possibile osservare che le polveri commerciali sono formate da deboli agglomerati di piccole particelle, che hanno un diametro di circa 40 nm, mentre il cryogel è formato da *flakes* delle dimensioni di centinaia di nanometri. Le distribuzioni granulometriche misurate mediante *Dynamic Light Scattering* dipendono dalle condizioni di misura, e si è trovato che il diametro più piccolo si aggira intorno ai 120 nm.

Elevati valori di potenziale zeta sono stati ottenuti per le nanopolveri commerciali disperse con un polielettrolita, ma non è possibile ottenere sospensioni ben disperse del cryogel con polielettroliti. Per il cryogel l'acido citrico ha dimostrato un'azione disperdente più efficace. In ogni caso, il tempo di ultrasuoni non ha influenza sulla dimensione delle particelle e sul potenziale zeta, e quindi sulla stabilità di sospensioni diluite.

Con la concentrazione ottimizzata di disperdente e di tempo di applicazione degli ultrasuoni, si è passati allo studio reologico di sospensioni concentrate di TiO_2 in forma anatasio al 30 e 35 % in volume. Si è osservato che, all'aumentare del contenuto di solido, la sospensione risulta meno stabile, e la viscosità e la tempo-dipendenza risentono maggiormente dell'effetto dell'invecchiamento.

La sospensione con la viscosità più bassa e stabile è risultata quella con il 30 % in volume, ed è stata utilizzata per ottenere dei provini mediante *slip casting*. L'osservazione al SEM dei provini cotti ha evidenziato che non è stato raggiunto un grado di disgregazione degli aggregati adeguato per l'ottenimento di microstrutture ad elevato grado di omogeneità, a conferma della difficoltà di processamento delle nanopolveri.

6.5 Bibliografia

- [1] B. H. Kear, J. Colaizzi, W. E. Mayo, S. C. Liao. On the processing of nanocrystalline and nanocomposite ceramics, *Scripta Mater.*, 44 [8-9] 2065-2068 (2001).
- [2] O. Vasylykiv, Y. Sakka. Synthesis and colloidal processing of zirconia nanopowder, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 [11] 2489-2494 (2001).
- [3] F.F. Lange. Powder processing science and technology for increased reliability, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 [1] 3-15 (1989).
- [4] R. G. Horn. Surface forces and their action in ceramic materials, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [5] 1117-1135 (1990).
- [5] R. Moreno. The role of slip additives in tape-casting technology: Part I - Solvents and dispersants, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 71 [10] 1521-31 (1992).
- [6] W.M. Sigmund, N.S. Bell, L. Bergström. Novel powder-processing methods for advanced ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [10] 1557-74 (2000).
- [7] J.A. Lewis. Colloidal processing of ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 [10] 2341-59 (2000).
- [8] Marian Nanu, Joop Schoonman, Albert Goossens. Solar-Energy Conversion in $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ Nanocomposites. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15, n.1 January.
- [9] C.Grasso, M.Burgelman. Theoretical study on the effect of an intermediate layer in CIS-based ETA-solar cells. *Thin Solid Films*, 451-452 (2004) 156 - 159.
- [10] Marian Nanu, Joop Schoonman, Albert Goossens. Inorganic Nanocomposites of n- and p- type Semiconductors: a new type of three-dimensional Solar cell. *Advanced materials*, 2004, 16, No. 5, march.
- [11] C.Grasso, M.Burgelman, M.Nanu, A.Goossens. Electron transport in CuInS_2 - based nanostructured solar cells. *Thin Solid Films*, 480-481 (2005) 87-91.
- [12] R.P.Wijesundera, W.Siripala. Preparation of CuInS_2 thin films by electrodeposition and sulphuristaion for applications in solar cell. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 81 (2004) 147-154.
- [13] I.Kaiser, K.Ernst, Ch.-H.Fisher, R.Könenkamp, C.Rost, I.Sieber, M.Ch.Lux-Steiner. The eta-solar cell with CuInS_2 : A photovoltaic cell concept using an extremely thin absorber (eta). *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 67 (2001) 89-96.

[14] M.Nanu, L.Reijnen, B.Meester, A.Goossens, J.Schoonman. CuInS₂-TiO₂ heterojunctions solar cells obtained by atomic layer deposition. *Thin Solid Films* 431 -432 (2003) 492-496.

[15] F.Lenzmann, M.Nanu, O.Kijatkina, A.Belaidi. Substantial improvement of the photovoltaic characteristics of TiO₂-CuInS₂ interfaces by the use of recombination barrier coatings. *Thin Solid Films* 451 -452 (2004) 639-643.

[16] I. P. Parkin, R. G., Palgrave. Self-cleaning coatings. *J. Mater. Chem.* **15** [17] 1689-1695 2005.

[17] P. Cheng , M. Y. Gu, Y. P.Jin. Recent progress in Titania photocatalyst operating under visible light. *Prog Chem.*, 17 [1] 8-14 (2005).

[18] J. Boisvert, J. Persello, J. Castaign, B. Cabane. Dispersion of alumina-coated TiO₂ particles by adsorption of sodium polyacrylate. *Colloids Surf. A*, 178 (2001) 187-198.

[19] A. C. van Dyk, A. M. Heyns. Dispersion stability and photo-activity of rutile (TiO₂) powders, *J. Colloid Interface Sci.*, 206, 381-391 (1998).

[20] X. Chen, H. Cheng, J. Ma. A study on the stability and rheological behaviour of concentrated TiO₂ dispersions, *Powder Techn.*, 99 (1998) 171-176.

[21] I. A. Polunina, A. A. Isirikyan, K. E. Polounine, S. S. Mikhailova. Water influence on the surfactant adsorption on TiO₂, *Colloids Surf. A*, 160 (1999) 141-146.

[22] S. Bueno, R. Moreno, C. Baudín, Reaction Sintered Al₂O₃/Al₂TiO₅. Microcrack-free composites obtained by colloidal filtration, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 (9) 2785-91 (2004).

[23] J. Widegren, L. Bergström. Electrostatic stabilization of ultrafine titania in ethanol. *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 [3] 523-28 (2002).

[24] H.S. Bae, M.K. Lee, W.W. Kim, C.K. Rhee. Dispersion properties of TiO₂ nano-powder synthesised by homogeneous precipitation process at low temperatures. *Colloid Surface A*, 220 (2003) 169-177.

[25] S.Fazio, J.Guzman, M.T.Colomer, A.Salomoni, R.Moreno. Colloidal stability of nanosized titania aqueous suspensions. *Journal of European Ceramic Society* (2008). In Press

[26] P.Pozzi, C.Galassi. La reologia dei materiali ceramici tradizionali. Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.p.A.

[27] http://www.alfatest.it/malvern/potenziale_z.htm

[28] <http://www.istec.cnr.it/lab-spettro-elett-acustica.htm>

[29] http://www.antonio.licciulli.unile.it/didattica_2005/slip_casting_specialistica.pdf

[30] S.J.Gregg, K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, 1982.

[31] O.Burgos-Montes, M.I.Nieto, R.Moreno. Mullite compacts obtained by colloidal filtration of alumina powders dispersed in colloidal silica suspensions. *Ceram. Int.*, 33 [3] 327-3 (2007).

[32] M. Kosmulski, The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 99 (2002) 255-264.

[33] P.C. Hidber, T.J. Graule, L.J. Gaukler, Citric acid - a dispersant for aqueous alumina suspensions, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 [7] 1857-67 (1996).

Capitolo 7 - Realizzazione di strati elettricamente isolanti a base di fritte vetrose

Riassunto

La necessità di realizzare *layer* vetrosi è nata da una doppia esigenza: da un lato il bisogno di individuare materiali che potessero fungere da strati protettivi dei dispositivi fotovoltaici realizzati (OR3), d'altra parte, per garantire la possibilità di collegare tra di loro le celle secondo talune configurazioni mediante tecnica serigrafica, si è reso necessario realizzare uno strato elettricamente isolante su strati conduttivi, al fine di evitare l'insorgere di corto-circuiti tra le celle (OR4).

A questo proposito, una delle attività portate avanti nel corso del progetto è stata lo studio dell'interfaccia (e quindi degli eventuali fenomeni diffusivi) tra strati elettricamente conduttivi, realizzati mediante paste serigrafiche conduttive a base di argento, e strati elettricamente isolanti, a base di fritte vetrose, realizzati entrambi per serigrafia e sottoposto assoggettati a differenti cicli termici.

Per la realizzazione dello strato elettricamente conduttivo è stata utilizzata la pasta serigrafica a base d'argento a cui è stato assegnato codice interno 15 (vedi cap. 4 e cap. 5), già impiegata in ambito fotovoltaico.

Per la realizzazione degli strati isolanti sono state selezionate tre differenti fritte vetrose, scelte in base alla loro temperatura di processamento ed alla loro composizione chimica, ed in particolare al contenuto di ossido di piombo: alto (circa il 70% in peso), intermedio (circa il 30% in peso), e *lead-free*. Sono quindi state preparate delle paste, successivamente applicate per serigrafia sugli strati conduttivi.

Il comportamento termico delle fritte è stato studiato mediante analisi al microscopio riscaldante, e ne è stata valutata la bagnabilità sia su portacampioni in allumina, che su portacampioni rivestiti con uno strato di pasta serigrafica a base d'argento.

Sono stati realizzati differenti provini, in seguito cotti in aria mediante differenti cicli termici. I campioni ottenuti sono quindi stati caratterizzati mediante misure elettriche ed osservazioni microstrutturali.

Si è voluto verificare l'effetto della composizione chimica della fritta impiegata per realizzare gli strati isolanti, in particolar modo il contenuto di ossido di piombo, sui fenomeni che intervengono all'interfaccia con lo strato di pasta d'argento serigrafata, valutando inoltre l'accordo dilatometrico dei riporti ottenuti.

7.1 Introduzione

La tecnologia dei *thick film* è ampiamente utilizzata in vari settori: comunicazioni, apparecchiature mediche, *automotive*, elettronica, fotovoltaico.

Tra le varie applicazioni tecnologiche, lo sforzo di sviluppare metodologie a basso costo, in grado di assicurare versatilità nella fase di progettazione, miniaturizzazione sempre più spinta ed elevate riproducibilità, ha fatto in modo che venisse promosso l'impiego della tecnica serigrafica in molti settori [1-2]: realizzazione di sensori e biosensori [3-4-5-6], elettrodi, varistori e capacitori per la miniaturizzazione dei dispositivi elettronici [7], applicazione di paste saldanti per la realizzazione di connessioni elettriche [8-9]. Per alcune applicazioni è necessario utilizzare *thick film* multistrato [10-11].

Come si è già discusso nei capitoli precedenti, le paste serigrafiche a base d'argento vengono utilizzate in ambito fotovoltaico per la realizzazione degli elettrodi delle celle solari a base di silicio cristallino [12]; la serigrafia di strati conduttivi e dielettrici [13] viene inoltre impiegata per le celle solari *Dye Sensitised* (DSSC). Passando dal laboratorio ai moduli su larga area, in quest'ultima tipologia di celle, viene impiegata una fritta per sigillare ermeticamente le celle. Una fritta viene utilizzata anche come materiale isolante per l'interconnessione elettrica delle celle, mediante serigrafia di uno strato che ricopre i conduttori d'argento [14].

Le fritte a base di vetri hanno il vantaggio di possedere un'alta stabilità termica, chimica e meccanica, necessitando comunque di temperature di processamento relativamente elevate. Per diminuire tali temperature possono essere impiegati, nella loro formulazione, materiali basso-fondenti, come l'ossido di piombo.

Lo scopo di questa ricerca è stato quello di analizzare le caratteristiche dell'interfaccia creata tra i due strati di opposte caratteristiche elettriche, depositati su substrato ceramico: un *layer* conduttivo, costituito da una pasta serigrafica a base di argento, e differenti strati isolanti realizzati mediante tre paste serigrafiche a base di fritte a diverso contenuto di ossido di piombo.

7.2 Parte sperimentale

7.2.1 Descrizione dei materiali

La pasta serigrafica impiegata per la realizzazione del *layer* conduttivo è la pasta commerciale a base d'argento, fornita dalla Pemco Euroinks, Italia, con codice interno 15, già caratterizzata, come descritto nei Capitoli 4 e 5.

Le fritte vetrose sono fritte ceramiche commerciali fornite dalla Ferro Italia. I tre campioni, V205, V146 e 2107 presentano differente contenuto di ossido di piombo. In particolare, è stata scelta inizialmente la frittta V205, per la bassa temperatura di processamento, e le altre due sono state selezionate in base alla composizione chimica. L'analisi chimica delle fritte è stata effettuata mediante ICP-OES (PERKIN ELMER, OPTIMA 3200 XL, USA), ed è riportata in Tabella 7.1.

Ossidi	V205 (% in peso)	V146 (% in peso)	2107 (% in peso)
P.f. _{600°C}	0.6	0.7	0.6
SiO ₂	7.0	48.0	45.0
Al ₂ O ₃	0.6	5.5	0.7
TiO ₂	< 0.05	0.4	0.1
Fe ₂ O ₃	<0.05	<0.05	2.3
CaO	0.1	0.7	3.6
MgO	< 0.05	< 0.05	0.1
K ₂ O	< 0.05	1.3	0.3
Na ₂ O	1.6	5.4	15.0
Li ₂ O	< 0.05	< 0.05	3.0
ZrO ₂	0.2	0.1	< 0.05
CdO	4.3	3.3	< 0.05
ZnO	5.4	0.3	< 0.05
PbO	69.0	28.0	-
B ₂ O ₃	11.4	7.0	14.0
BaO	-	0.2	9.8
CuO	-	-	1.4
NiO	-	-	3.3

Tabella 7.1 - Analisi chimica delle fritte esaminate

Sulle fritte sono state effettuate prove al microscopio riscaldante (Misura HSM, Expert System Solutions, Italia), per la determinazione delle temperature caratteristiche. I risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 7.2.

FRITTA	Inizio del ritiro (°C)	Rammollimento (°C)	Sfera (°C)	Mezza sfera (°C)	Fluidità (°C)
V205	400	468	514	534	544
V146	480	684	758	790	818
2107	500	574	636	658	674

Tabella 7.2 – Temperature caratteristiche delle fritte studiate

Con le fritte in esame sono state preparate tre paste serigrafiche. Le polveri sono state macinate in mulino per 10 minuti, insieme ad un *medium* a base di poliglicole (rapporto in peso fritta:poliglicole 2:1).

7.2.2 Preparazione dei provini

I *layer* con differenti caratteristiche elettriche sono stati realizzati mediante tecnica serigrafica, impiegando una macchina serigrafica manuale, da laboratorio, ed un retino in poliestere, con 73 fili/cm.

Per esaminare l'influenza del trattamento termico, sono state preparate due serie di provini, ed ogni provino è stato realizzato in doppio (v. Tabella 7.3):

- una serie "1": realizzata mediante un singolo trattamento termico. La pasta a base d'argento è stata serigrafata sul substrato ceramico, una piastrella in grès porcellanato, e lo strato ottenuto è stato essiccato in stufa. Su tale strato è stata effettuata la serigrafia delle paste serigrafiche a base di fritte (V205, V146 o 2107), seguita da essiccamento. Infine i provini sono stati sottoposti ad adeguato trattamento termico, in funzione delle temperature caratteristiche delle fritte.
- Una serie "2": realizzata mediante trattamento termico in due fasi. La serigrafia della pasta a base d'argento su substrato ceramico è stata seguita da essiccamento in stufa e cottura fino a 850°C, con un gradiente di 10°C/min. Tale temperatura è stata scelta per limitare il più possibile le interazioni con gli strati di fritta durante il secondo trattamento termico. Sugli strati di argento già sinterizzati è stata effettuata

la serigrafia delle paste a base di fritta, seguita da essiccamento e trattamento termico, in funzione delle temperature caratteristiche delle fritte.

I provini sono stati essiccati a $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ per 15 minuti in stufa (CARBOLITE GP450A, CARBOLITE, UK), mentre le cotture sono state condotte in forno (CARBOLITE 1600 RHF16/35, CARBOLITE, UK).

I provini realizzati, ed i relativi trattamenti termici sono riassunti in Tabella 7.3.

Provino	Fritta utilizzata	Strato realizzato con pasta a base d'argento	Ciclo di cottura del doppio strato (strato a base di Ag + fritta)
A1	V205	Essiccato	20 °C - 520 °C, a 10 °C/min; Temp.max. a 520 °C per 15 min
A2	V205	Cotto a 850 °C	20 °C - 520 °C, a 10 °C/min; Temp.max. a 520 °C per 15 min
B1	V146	Essiccato	20 °C -760 °C, a 10 °C/min; Temp.max. a 760 °C per 15 min
B2	V146	Cotto a 850 °C	20 °C -760 °C, a 10 °C/min; Temp.max. a 760 °C per 15 min
C1	2107	Essiccato	20 °C -630 °C, a 10 °C/min; Temp.max. a 630 °C per 15 min
C2	2107	Cotto a 850 °C	20 °C -630 °C, a 10 °C/min; Temp.max. a 630 °C per 15 min

Tabella 7.3 - Trattamenti termici dei campioni

7.2.3 Caratterizzazione dei provini

I provini sono stati caratterizzati mediante:

- Misura dello spessore per mezzo di profilometro (VEECO, DEKTAT3, USA).
- Misura della resistenza strato, mediante sourcemeter (KEATHLEY mod.2601, USA), accoppiato con testa di misura a quattro punte.
- Valutazione del comportamento in cottura delle fritte e della loro bagnabilità su *layer* a base d'argento, mediante microscopio riscaldante (Misura HSM, Expert

System Solutions, Italia): inizialmente la pasta serigrafica a base d'argento è stata serigrafata su un porta campione d'allumina, utilizzato per il microscopio riscaldante, successivamente tali supporti sono stati cotti a 850°C, ed impiegati per effettuare le prove di fusibilità delle fritte, pressate in forma di parallelepipedo, al microscopio riscaldante.

- Osservazione della microstruttura dei *layer* cotti, mediante microscopio elettronico a scansione (ZEISS EVO 40XWP, Germania). Su tali *layer* è stata effettuata microanalisi mediante EDS (INCA Energy 250, Oxford Analytical Instruments, UK), per verificare l'eventuale diffusione tra gli strati.

7.3 Risultati e discussione

7.3.1 Valutazione del comportamento elettrico e misura dello spessore dei *layer* isolanti

Ad un esame visivo (microscopio ottico), il provino A1 dopo cottura ha evidenziato sulla superficie del vetro molti pori senz'altro dovuti alla formazione di bolle durante il trattamento termico. L'argento sottostante ne è risultato così localmente scoperto, ed in definitiva il *layer* vetroso non è completamente isolante.

Anche il provino C1 ha presentato alcuni pori sulla superficie, ma di origine differente rispetto a quelli riscontrati per A1: in questo caso sono stati probabilmente generati da una copertura non uniforme della pasta realizzata con la frittata 2107 sullo strato a base d'argento.

Infatti, impiegando differenti condizioni di stampa (doppio deposito), che hanno permesso di ottenere una migliore ricopertura, creando uno strato più spesso, ed effettuando lo stesso trattamento termico, i pori sono stati eliminati.

I *layer* ottenuti usando la frittata a base di V146, con entrambi i trattamenti termici, sono risultati molto omogenei e con un alto grado di copertura.

Nella Tabella 7.4 sono riassunte le misure di resistenza strato e spessore del *layer* vetroso. Tutti i *layer* a base d'argento, dopo differenti trattamenti termici, hanno mantenuto la conducibilità elettrica.

Provino	Resistenza strato (Ω/sq)	Spessore (μm)
A1	$3 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \pm 0,6$
A2	$40 \cdot 10^7$	$10,8 \pm 0,7$
B1	$18 \cdot 10^7$	$16,2 \pm 0,4$
B2	$9 \cdot 10^7$	$19,0 \pm 0,8$
C1	$19 \cdot 10^7$	$40,0 \pm 0,5$
C2	$19 \cdot 10^7$	$36,2 \pm 0,5$

Tabella 7.4 - Resistenza strato e spessore degli strati vetrosi

Dai dati riportati in tabella, si osserva come il provino A1 sia conduttivo, con una resistenza strato molto bassa, dell'ordine dei $\text{m}\Omega/\text{sq}$, mentre gli altri provini presentano elevata resistenza strato, dell'ordine delle centinaia di $\text{M}\Omega/\text{sq}$, hanno pertanto un elevato grado di isolamento elettrico.

I dati delle misure di spessore evidenziano che:

- il provino A2 ha uno spessore doppio rispetto ad A1: questo è probabilmente dovuto al fatto che, intorno alla temperatura di cottura, 520°C , probabilmente si verifica una reazione tra la fritta isolante e la fritta V205 nella pasta a base d'argento, con una parziale compenetrazione tra gli strati. Questa ipotesi è stata confermata dall'osservazione al SEM.

- i provini B1 e B2, nonostante siano stati sottoposti a differenti trattamenti termici, hanno spessore simile;

- I provini C1 e C2 hanno spessori simili e maggiori rispetto agli altri provini: questo può essere relazionato al differente settaggio dei parametri di stampa serigrafica, che hanno consentito la deposizione di una maggiore quantità di pasta.

7.3.2 Bagnabilità delle fritte isolanti sui *layer* conduttivi

Sono state messe a confronto le curve ottenute dall'analisi al microscopio riscaldante, recanti l'altezza iniziale percentuale rispetto alla temperatura, per le prove eseguite sulle tre fritte isolanti poste sui *layer* a base d'argento serigrafato.

L'andamento delle curve è in accordo con le prove effettuate su substrato di allumina (vedi Tabella 7.2): le temperature caratteristiche delle fritte su strati a base d'argento sono

diminuite, di 20-40°C, rispetto a quelle ricavate su allumina. La fritta A, avendo la più alta percentuale di ossido di piombo, ha confermato la temperatura di fluidità più bassa, 544°C.

Sono inoltre state messe a confronto, per uno stesso campione, le curve dell'altezza iniziale percentuale in funzione della temperatura ottenuta su allumina e su strato a base d'argento serigrafato. Nelle Figura 7.1, Figura 7.2 e Figura 7.3 si osserva che le curve ottenute sullo strato a base d'argento sono tutte spostate verso temperature più basse rispetto a quelle ottenute su allumina. Questo significa che la bagnabilità delle fritte sullo strato a base d'argento è maggiore rispetto alla bagnabilità sulla superficie di allumina. Inoltre, lo *shift* per ogni coppia di curve è più marcato per la fritta a più bassa fusibilità, mentre questa differenza si riduce all'aumentare della temperatura di fluidità della fritta. Un comportamento simile può essere osservato se vengono prese in esame le curve dell'angolo di contatto delle fritte in funzione della temperatura, confermando la migliore bagnabilità del *layer* a base d'argento da parte delle fritte rispetto alla superficie d'allumina. In Figura 7.4 si riporta la curva dell'angolo di contatto della fritta V205 su allumina e su strato a base d'argento. Tale andamento conferma che, a parità di temperatura, essendo l'angolo di valore inferiore, la fritta si stende meglio sulla pasta a base d'argento che su allumina.

Verosimilmente, proprio la fritta che è presente all'interno della pasta serigrafica a base d'argento facilita la deposizione della fritta sovrastante, con effetti più marcati su quei materiali che interagiscono meglio la fritta presente all'interno della pasta a base d'argento.

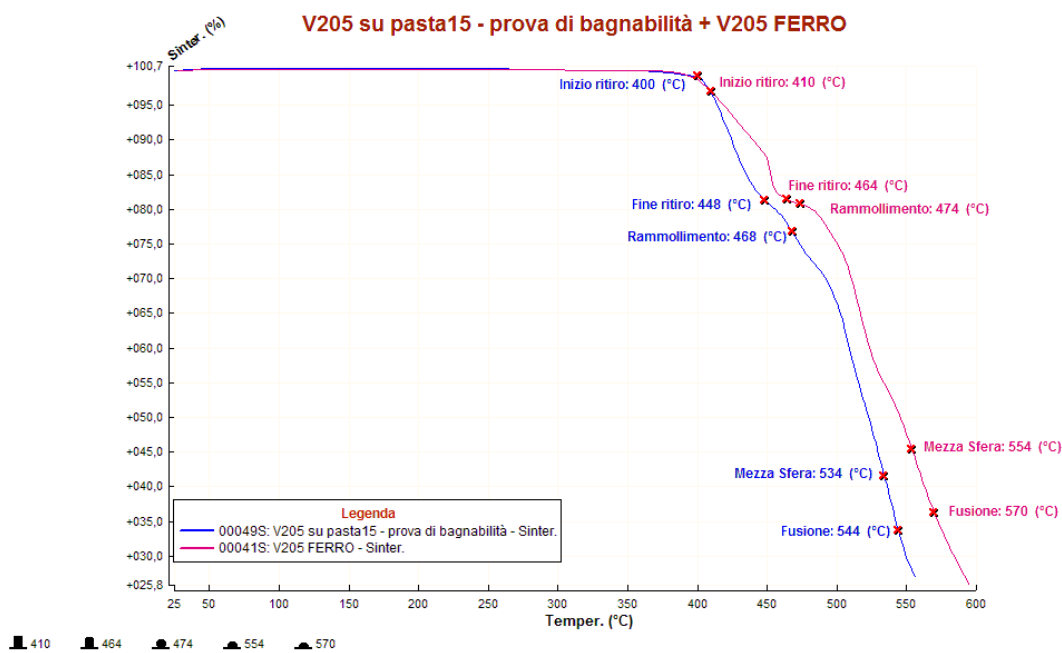


Figura 7.1- Confronto tra le curve della variazione dell'altezza del provino, Sinter. (%), in funzione della temperatura, per la fritta V205 su allumina e su strato di pasta 15

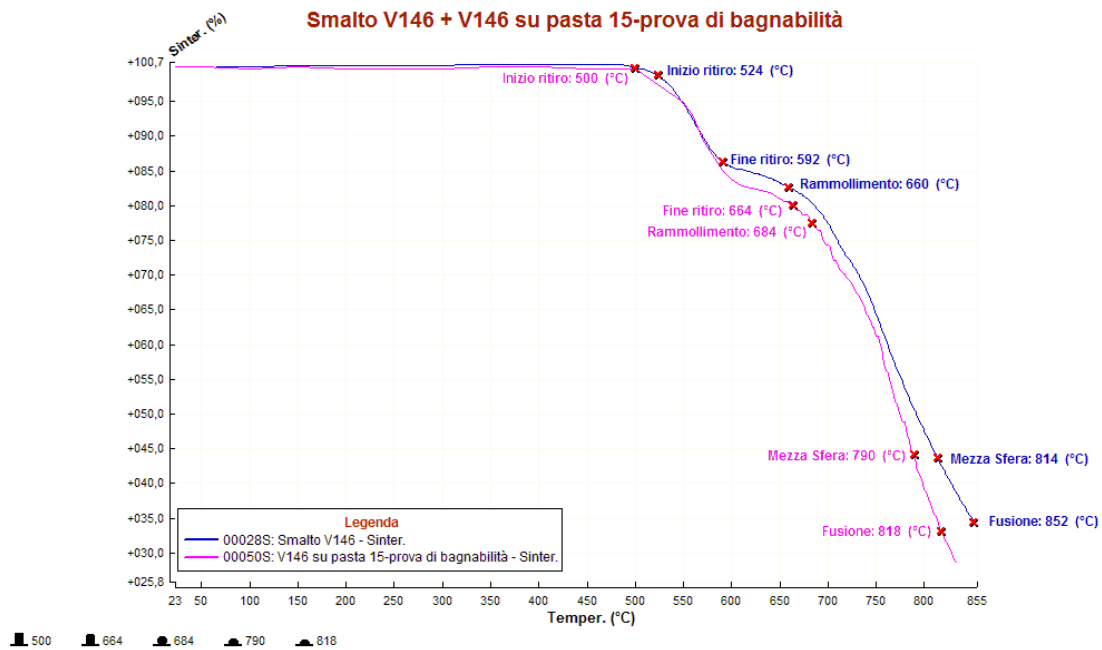


Figura 7.2- Confronto tra le curve della variazione dell'altezza del provino, Sinter. (%), in funzione della temperatura, per la fritta V146 su allumina e su strato di pasta 15

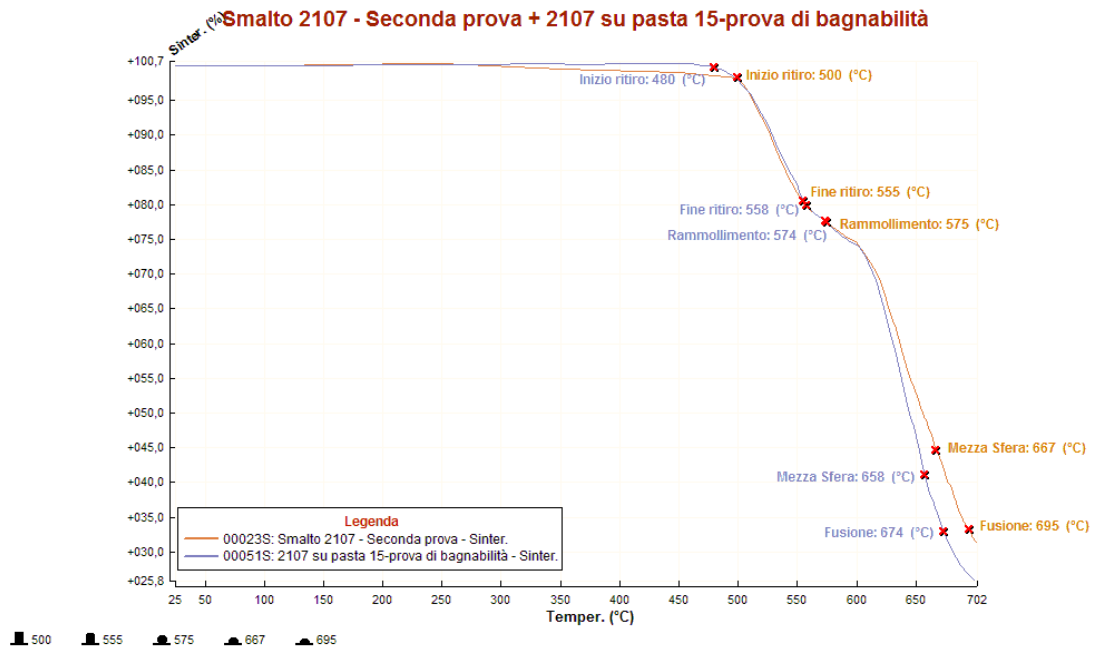


Figura 7.3- Confronto tra le curve della variazione dell'altezza del provino, Sinter. (%), in funzione della temperatura, per la fritta 2107 su allumina e su strato di pasta 15

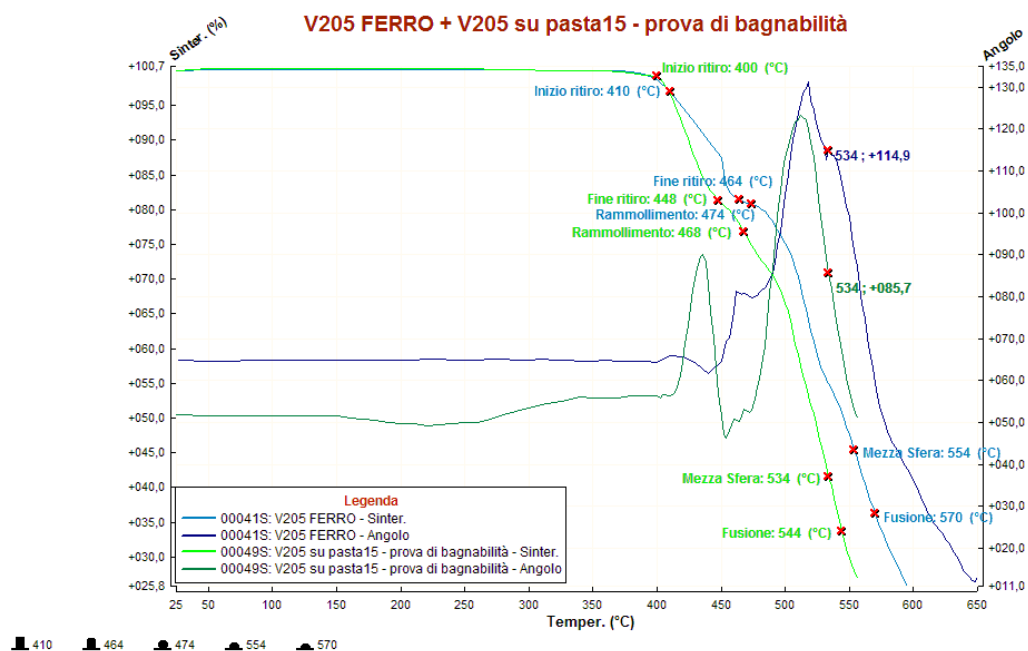


Figura 7.4 – Andamento dell’angolo di contatto della fritta V205 su allumina e su strato di pasta 15

7.3.3 Osservazione dalla microstruttura

7.3.3.1 Osservazione della superficie

Provini A1 e A2: la microstruttura dello strato isolante presenta il tipico aspetto liscio di un vetro fuso (Figura 7.5), che assicura un discreto grado di ricopertura dello strato sottostante. Sono tuttavia presenti numerose bolle ed inclusioni, visibili come macchie scure.

La microanalisi, qui non riportata, effettuata sulle macchie scure rileva un arricchimento in silicio.

Il provino A1 presenta, inoltre, aree non ricoperte dal vetro (Figura 7.6), dentro cui è possibile individuare i grani d’argento, come confermato anche dalla microanalisi. Questo potrebbe essere dovuto al fatto che la fritta non ha avuto il tempo di fluire per ricoprire completamente lo strato sottostante. Un’altra possibile spiegazione potrebbe essere che non c’è stata una ricopertura omogenea in fase di applicazione serigrafica (spessori differenti in vari punti del campione).

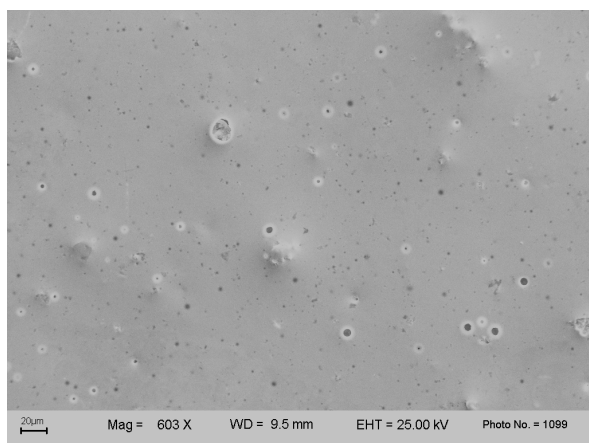


Figura 7.5 - Immagine al SEM della superficie del provino A2

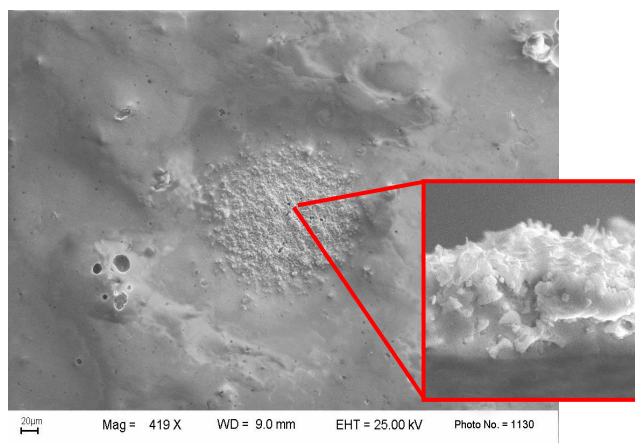


Figura 7.6 - Area in cui affiora Ag in superficie - provino A1

Provini B1 e B2: Il provino B1 (Figura 7.7) ha l'aspetto liscio, tipico di un vetro, con un buon grado di ricopertura dello strato sottostante. Lo strato vetroso appare omogeneo con poche bolle. Sulla superficie si rilevano aree più scabre dove è riconoscibile lo strato di argento ricoperto da un sottile strato di vetro, che permette il mantenimento delle caratteristiche di isolamento elettrico del vetro.

Il provino B2 ha una morfologia della superficie simile.

Provini C1 e C2: Il provino C1 (Figura 7.8) presenta una superficie con alcune bolle, in questo caso la microanalisi ha evidenziato, oltre gli elementi della fritta isolante, anche abbondante presenza di argento. Il provino C2 mostra un layer vetroso con poche bolle ed assenza di argento.

Comunque si è osservato che la superficie di entrambi i provini è molto fratturata.

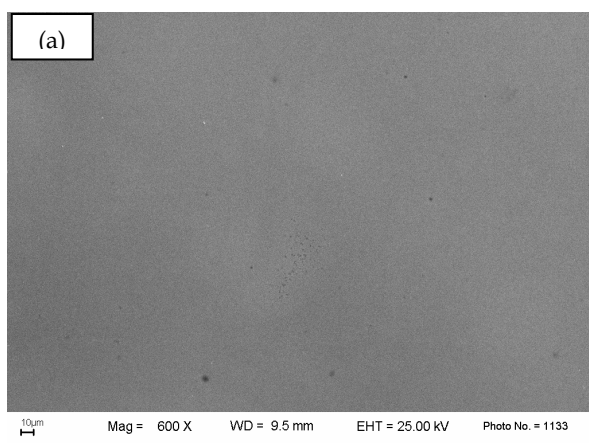


Figura 7.7 - Immagine al SEM della superficie del provino B1

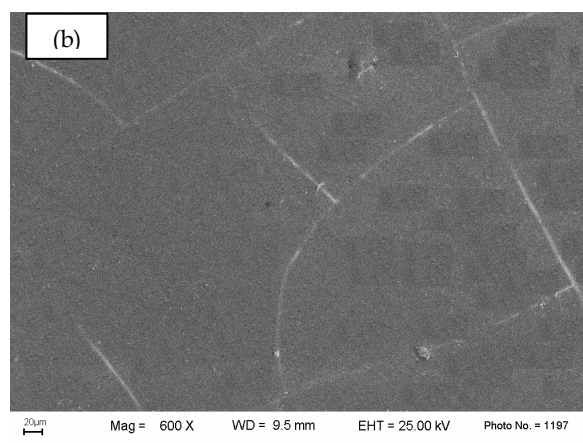


Figura 7.8 - Immagine al SEM della superficie del provino C1

7.3.3.2 Osservazione della sezione

Provini A1 e A2: Lo spessore dello strato d'argento è omogeneo (c.ca 10 μm). Nel provino A1 (Figura 7.9).

Si può osservare che la frittta V205 e la frittta contenuta nella pasta conduttiva a base d'argento si sono miscelate, in queste zone la frittta V205 è penetrata nello strato di argento, come confermato (microanalisi) anche dalla presenza di piombo a contatto con lo strato ceramico: si osservano zone di miscelazione, dove la pasta V205 raggiunge il supporto; lo strato vetroso presenta una sezione con molte bolle.

Anche nel provino A2, preparato attraverso un trattamento termico in due fasi, anche se i due *layer* rimangono meglio distinti (Figura 7.10), si possono osservare aree in cui vi è una miscelazione delle due fritte e la frittta V205 entra a contatto con il supporto ceramico. La sezione trasversale del *layer* vetroso mostra molte bolle.

Provini B1 e B2: (Figura 7.11) Lo strato vetroso, omogeneo e con poche bolle, mostra tuttavia un'accentuata aggressività nei confronti dello strato conduttivo. La frittta fusa va infatti a insinuarsi tra gli aggregati di particelle di argento, giungendo fino al supporto, e mettendo così a rischio la continuità elettrica dello strato conduttivo.

Provini C1 e C2: (Figura 7.12) entrambi i *layer*, isolante e conduttivo, nei due provini sono ben distinti e mostrano spessore abbastanza costante.

In questo caso, il *layer* a base d'argento evidenzia una microstruttura relativamente densa. Anche il *layer* vetroso è fuso uniformemente e mostra la presenza di poche bolle.

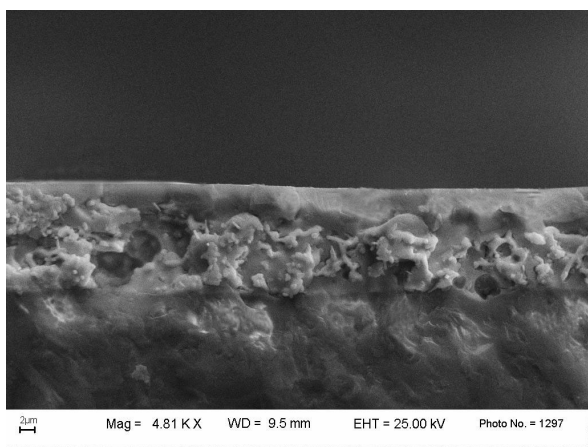


Figura 7.9 - Immagine al SEM della superficie di frattura del provino A1

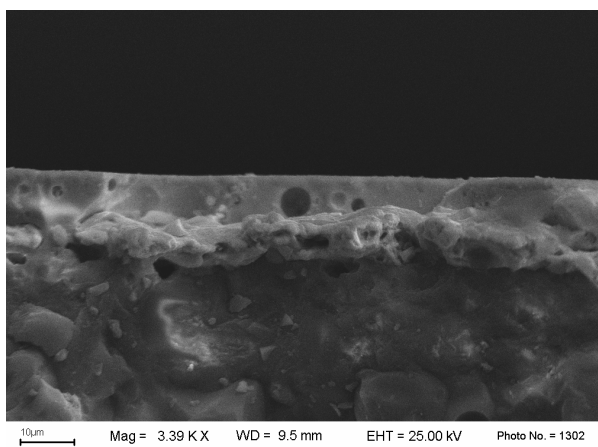


Figura 7.10 - Immagine al SEM della superficie di frattura del provino A2

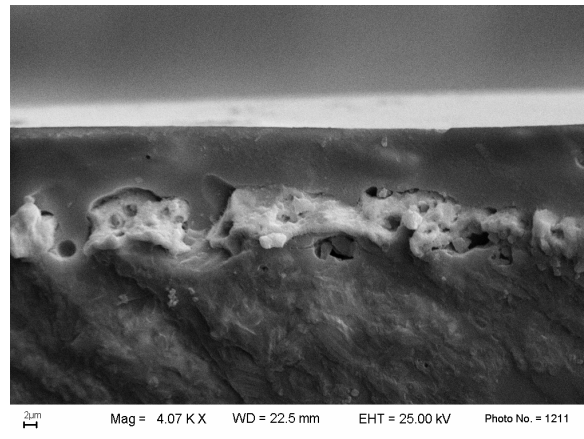


Figura 7.11 - Immagine al SEM della superficie di frattura del provino B2

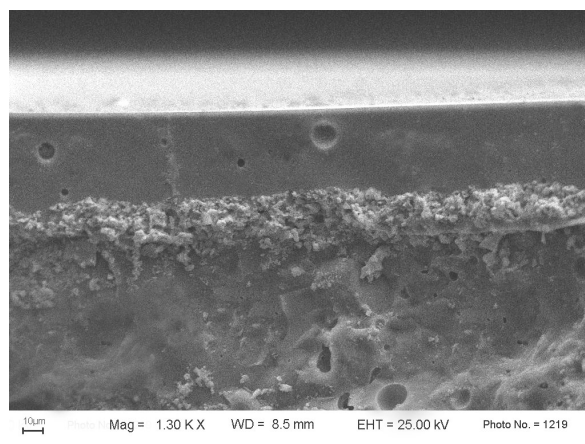


Figura 7.12 - Immagine al SEM della superficie di frattura del provino C1

7.4 Conclusioni

Dalle indagini microstrutturali svolte, viene confermato che le fritte a contenuto medio (V146) ed alto (V205) di ossido di piombo risultano molto aggressive nei confronti dello strato a base di Ag serigrafato, in special modo, nel caso in cui venga eseguito un unico trattamento termico per consolidare i due strati.

I migliori risultati, in termini di interfaccia, si ottengono utilizzando la fritta senza Pb (2107), che ha inoltre un punto di fusione intermedio tra le due precedenti, effettuando una cottura in due fasi: una prima cottura per consolidare la pasta serigrafica a base di Ag (a 850°C), ed una seconda (a 630°C) per consolidare lo strato isolante.

Sfortunatamente, lo strato vetroso così ottenuto è fortemente criccato, pertanto sarebbero necessari ulteriori studi per trovare le condizioni per un buon accordo dilatometrico.

Un compromesso accettabile è rappresentato dall'impiego della fritta V146, a contenuto di Pb intermedio, che però potrebbe portare, nelle condizioni prese in esame, alla possibile

formazione di interposizioni di materiale isolante, che potrebbero interrompere la continuità elettrica dello strato conduttivo.

Nel corso del progetto, inoltre, è stato modificato il *layout* delle celle, ed i collegamenti tra le stesse, per cui non si è più reso necessario l'impiego di uno strato isolante per evitare i corto circuiti tra le celle.

7.5 Bibliografia

- [1] J.A. Owczarek, F.L. Howland: A study of the Off-Contact Screen Printing Process - Part I: Model of the Printing Process and Some Results Derived From Experiments - IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology. Vol.13, No.2, June 1990.
- [2] J.A. Owczarek, F.L. Howland: A study of the Off-Contact Screen Printing Process - Part II: Analysis of the Model of the Printing Process - IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology. Vol.13, No.2, June 1990.
- [3] D. Rubi , J. Fontcuberta , M. Lacaba , A.M. Gonz´alez , J. Bazt´an , A. Calleja , Ll. Aragon´es , X.G. Capdevila , M. Segarra: On-off magnetoresistive sensor based on screen-printed La₂/3Sr₁/3MnO₃ manganite - Sensors and Actuators A (2006).
- [4] R. Martinez-Manez, J. Soto, E. Garcia-Breijo, L. Gil, J. Ibanez, E. Gadea: A multisensor in thick-film technology for water quality control - Sensors and Actuators A 120 (2005) 589-595.
- [5] G. Khelashvili, S. Behrens, A. Hinsch, W. Habicht, D. Schild, A. Eichhofer, R. Sastrawan, K. Skupien, E. Dinjus, H. Bnnemann: Preparation and characterization of low platinum loaded Pt:SnO₂ electrocatalytic films for screen printed dye solar cell counter electrode - Thin Solid Films (2006).
- [6] J.P. Viricelle, C. Pijolat , B. Riviere, D. Rotureau , D. Briand, N.F. de Rooij: Compatibility of screen-printing technology with micro-hotplate for gas sensor and solid oxide micro fuel cell development - Sensors and Actuators B (2006).
- [7] M.A. de la Rubia Lopez, M. Peiteado , J.F. Fernandez , A.C. Caballero, J. Holc, S. Drnovsek , D. Kuscer, S. Macek, M. Kosec: Thick film ZnO based varistors prepared by screen printing - Journal of the European Ceramic Society (2006).
- [8] T.A. Nguty, N.N. Ekere, A. Adebayo: Correlating Solder Paste Composition with Stencil Printing Performance. 1999 IEEE/CPMT Int'l Electronics Manufacturing Technology Symposium.
- [9] G.P. Glinski, C. Bailey, K. Pericleous: Simulation of the Stencil Printing Process. 2000 Int'l Symp on Electronic Materials & Packaging.
- [10] K. Kurzweil, J. Loughran: Thick Film Pastes for Multilayer Use. IEEE Transaction on Parts, Hybrid, and Packaging. Vol. PHP 9, N.4, December 1973.

[11] T. Itoh: Screened Multilayer Ceramics for Thick Film Hybrids. IEEE Transaction on Parts, Hybrid, and Packaging. Vol. PHP 10, N.2, June 1974.

[12] S.B. Rane , P.K. Khanna , T.Seth , G.J. Phatak, D.P. Amalnerkar, B.K.Das : Firing and processing effects on microstructure of fritted silver thick film electrode materials for solar cells - Materials Chemistry and Physics 82 (2003) 237-245.

[13] W. J. Lee, E. Ramasamy, D. Y. Lee, J. S. Song: Glass frit overcoated silver grid lines for nano crystalline dye sensitized solar cells - Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry (2006).

[14] R. Sastrawan,, J. Beier, U. Belledin, S. Hemming , A. Hinsch, R. Kern, C. Vetter, F.M. Petrat, A. Prodi-Schwab, P. Lechner, W. Hoffmann: A glass frit-sealed dye solar cell module with integrated series connections - Solar Energy Materials and Solar Cells 90 (2006), 1680-1691.

Capitolo 8 - Conclusioni

Il lavoro di Dottorato è stato svolto nell'ambito di un progetto di ricerca cofinanziato dalla Regione Emilia Romagna, in seno al laboratorio CECERBENCH, che ha lo scopo di funzionalizzare superfici ceramiche.

L'obiettivo formativo di partecipazione alle attività di un gruppo di ricerca, e la gestione in prima persona di una parte della ricerca stessa, ha consentito che i risultati di Dottorato si integrassero con i risultati di progetto. All'interno di questa tesi sono state descritte le attività svolte nel corso del triennio di Dottorato. I principali risultati ottenuti vengono di seguito riassunti:

- A seguito di un approfondimento relativo all'integrazione tra industria fotovoltaica e industria delle costruzioni, è stato possibile contribuire alla definizione degli obiettivi di progetto, nella fase di stesura degli allegati tecnici, e nell'individuazione delle aziende partner di progetto.
- L'individuazione di una tecnica applicativa facilmente integrabile con gli attuali processi produttivi ceramici, qual è la serigrafia, ha fatto sì che venisse portato avanti uno studio sistematico ed approfondito. Nonostante infatti possa apparire sufficientemente semplice da approntare, in realtà le molteplici variabili in gioco e la loro correlazione possono risultare anche molto complesse. Sono pertanto stati individuati i parametri di influenza per un corretto settaggio della macchina serigrafica, sia manuale che automatica, per garantire la ripetibilità del processo e la riproducibilità dei risultati.
- È stato effettuato uno studio delle paste serigrafiche, analizzando le caratteristiche che devono possedere, perché si prestino bene al processo di stampa, sia in fase di applicazione, che dopo trattamento termico di consolidamento al substrato. La reologia, in questo senso, si è rivelata uno strumento utile per definire le performance di una pasta serigrafica, soprattutto in relazione alla loro natura viscoelastica. Sono così state individuate una serie di analisi che consentono di riprodurre il comportamento del flusso delle paste, durante la stampa, e che consentono di selezionare i materiali più idonei.
- Sono stati realizzati, mediante serigrafia, *layer* conduttivi a base di metalli. Per mezzo di uno studio sistematico è stato possibile correlare il trattamento termico, in termini di temperatura massima e gradiente, con i valori di resistenza strato. Si è

osservato che, con il materiale inizialmente selezionato (la pasta con codice interno 15), è possibile ottenere già da 350 °C, con un gradiente di 10 °C/min, valori di resistenza strato di circa 7 mΩ/square. Mediante osservazione della microstruttura al SEM, si è comunque constatato che è necessario raggiungere almeno i 700 °C perché si ottenga uno strato più omogeneo e con maggiore aderenza al substrato ceramico. L'adozione di tale materiale, cotto a 700 °C con un gradiente di 10 °C/min ha permesso di realizzare il prototipo di superficie conduttiva (Allegato I), su cui sono state effettuate le successive deposizioni per il completamento del dispositivo fotovoltaico.

È stata avviata una fase di ottimizzazione dello strato conduttivo, che ha permesso di individuare una pasta serigrafica alternativa (la pasta con codice interno 12), per mezzo della quale è stato possibile ottenere, oltre che eccellenti caratteristiche elettriche (Resistenza strato intorno a 2 mΩ/square), anche una superficie piuttosto omogenea e senza pori.

È stata inoltre individuata una pasta serigrafica a base d'argento la cui fase legante è una resina epossidica, qualora non fosse possibile utilizzare elevate temperature di consolidamento per la realizzazione di *layer* o conduttori (si consolida in stufa a 150 °C), come, ad esempio, per realizzare i front contact delle celle a base di silicio amorfo. Le resistenze elettriche, piuttosto elevate (R strato circa 100 mΩ/square) se confrontate con i materiali precedenti, sono comunque tali per cui il materiale in questione costituisce una valida soluzione, soprattutto nell'ottica di utilizzare la serigrafia quale tecnica applicativa.

È stata avviata, contemporaneamente, una linea di ricerca che prevede la realizzazione di strati conduttivi per mezzo della deposizione serigrafica di ossidi, e questo rientra nel tentativo di rimanere, quanto più possibile, vicini a tecniche e materiali familiari all'industria ceramica. In questa prima fase, l'utilizzo di paste serigrafiche a base di ITO e di ossido di zinco ha messo in luce valori di conducibilità che non sono certo paragonabili con quelli delle paste serigrafiche a base di metalli, ma i risultati ottenuti non sono da considerarsi conclusivi, e saranno da ampliare e completare. Inoltre, se la strada si rilevasse percorribile si otterrebbe un ottimo risultato per lo sviluppo del dispositivo, sia in termini di semplicità di deposizione che in termini economici, relativamente al costo dei materiali di partenza.

-
- Per contribuire alla realizzazione dei dispositivi fotovoltaici a base di CIS, è stato fatto un studio del comportamento colloidale di nanopolveri di TiO_2 in acqua. I risultati ottenuti consistono, in questa fase, nel “prendere confidenza” con il comportamento di tali materiali, una volta dispersi; non sono pertanto conclusivi, e devono necessariamente essere seguiti da ulteriori approfondimenti. Sono state determinate le condizioni di dispersione che garantiscono alti valori del potenziale zeta, valutando l’effetto della concentrazione e della natura di disperdente, ed il tempo di applicazione degli ultra suoni. Si è trovato che il diametro più piccolo ottenibile si aggira intorno ai 120 nm, essendo questo il diametro di aggregati costituiti dall’insieme di più particelle (diametro delle particelle unitarie circa 40 nm).

Con la concentrazione ottimizzata di disperdente e di tempo di applicazione di US, si è passati allo studio reologico di sospensioni concentrate di TiO_2 in forma anatasio al 30 e al 35 % in volume. Si è osservato che, all’aumentare del contenuto di solido, la sospensione risulta meno stabile, e la viscosità e la tempo-dipendenza risentono maggiormente dell’effetto dell’invecchiamento.

La sospensione con le caratteristiche più adatte al colaggio è risultata quella al 30 % in volume di TiO_2 , con l’1,5% di disperdente, trattata con 3 minuti di ultra suoni. L’osservazione al SEM della microstruttura dei provini cotti ha evidenziato che non è stato raggiunto un grado di disgregazione degli agglomerati adeguato per l’ottenimento di microstrutture con elevato grado di omogeneità. Tuttavia, questa rappresenta una fase preliminare dello studio per ottenere *layer* di TiO_2 a densità variabile, sono pertanto necessari ulteriori analisi.

- Una ulteriore attività ha riguardato la realizzazione, mediante serigrafia, di *layer* vetrosi, con funzione protettiva e di isolamento elettrico. L’indagine, svolta prendendo in esame tre fritte a diverso contenuto di ossido di piombo, e applicandole su uno strato serigrafato di pasta a base d’argento, ha evidenziato che, all’aumentare del contenuto di ossido di piombo, la frittta è risultata molto aggressiva nei confronti dello strato sottostante, e la definizione dell’interfaccia viene influenzata dal trattamento termico impiegato. I migliori risultati, in termini di interfaccia, si sono ottenuti utilizzando la frittta senza Pb (2107), che ha inoltre una temperatura di fluidità intermedia tra le altre due, ed effettuando una cottura in due fasi: una prima cottura per consolidare lo strato a base di Ag serigrafato (a 850°C), ed una seconda (a 630°C) per consolidare lo strato isolante. Lo strato

vetroso così ottenuto è risultato però fortemente criccato, pertanto sarebbero necessari ulteriori studi per trovare le condizioni per un buon accordo dilatometrico. Un compromesso accettabile è rappresentato dall'impiego della fritta V146, a contenuto di Pb intermedio, che però potrebbe portare, nelle condizioni prese in esame, alla possibile formazione di interposizioni di materiale isolante, che potrebbe interrompere la continuità elettrica dello strato conduttivo.

Il principale risultato ottenuto nell'ambito del progetto è rappresentato dalla dimostrazione della fattibilità, a livello di laboratorio, di funzionalizzare piastrelle ceramiche conferendo alla superficie proprietà fotovoltaiche. La ricerca, che prosegue con lo studio della possibilità di trasferire su scala industriale i risultati di laboratorio, riceve segnali incoraggianti, viste le manifestazioni di interesse da parte delle principali aziende del settore.

I principali risultati ad oggi ottenuti sono, in ordine cronologico:

- Realizzazione di un prototipo di *back contact* conduttivo, e definizione dei parametri per la deposizione mediante serigrafia manuale ed automatica (Allegato I).
- Deposito della domanda di brevetto PCT relativo ai risultati della ricerca portata avanti nell'ambito del progetto.
- Realizzazione, su una piastrella 10x10 cm del prototipo di "mini-modulo" fotovoltaico (v. Figura 8.1 e Figura 8.2), con quattro celle collegate in serie, e presentazione del prototipo ad R2B (Bologna) il 3-4 maggio 2007 (v. Figura 8.3).

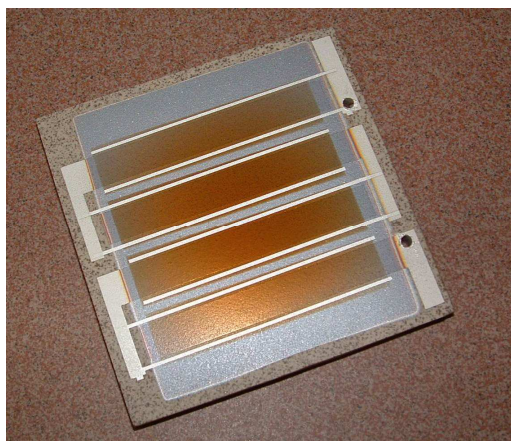


Figura 8.1 - Mini-modulo fotovoltaico su piastrella

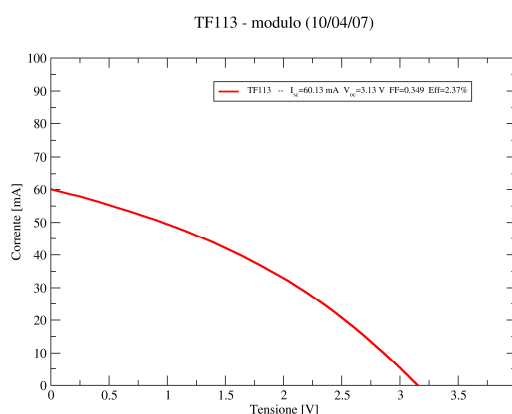


Figura 8.2 - Caratterizzazione J-V del mini-modulo fotovoltaico su piastrella

- Realizzazione di un pannello costituito da 9 piastrelle (v. Figura 8.4), per simulare una parete ventilata, e monitoraggio delle performance termiche ed elettriche.

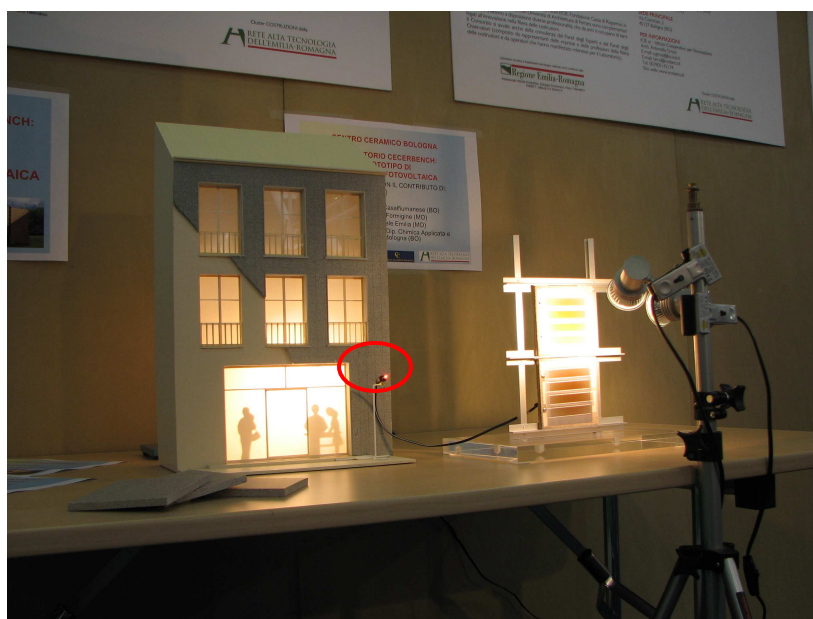


Figura 8.3 - Presentazione della "Piastrella fotovoltaica" a R2B 2007

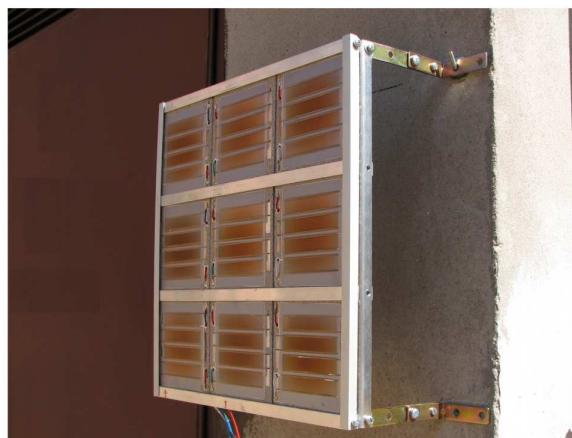
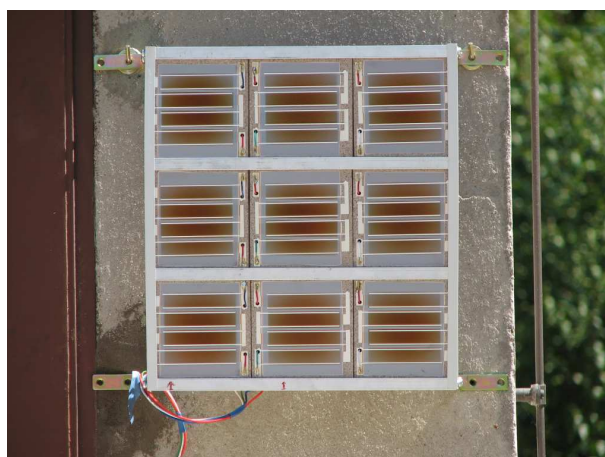


Figura 8.4 - Pannello realizzato con piastrelle fotovoltaiche, con montaggio simil-parete ventilata

Appendice I - Prototipo di superficie conduttiva

Viene di seguito riportato il documento presentato alla Regione Emilia Romagna, in cui vengono riassunti i parametri relativi alla realizzazione dell'interfaccia conduttiva tra supporto ceramico e riporto con funzionalità fotovoltaica.

Questo ha rappresentato la prima *milestone* di progetto.



*Programma Regionale per la Ricerca Industriale, l'Innovazione e
il Trasferimento Tecnologico*

Misura 4 "Sviluppo di rete"

Azione A – Laboratori di ricerca e trasferimento tecnologico

<i>Denominazione del laboratorio</i>	Laboratorio "Piastrille con superficie funzionalizzata"
<i>Numero progetto</i>	27/A - CECERBENCH

RISULTATO R 1.4

**REALIZZAZIONE DI UN PROTOTIPO DI INTERFACCIA CONDUTTIVA TRA IL
SUPPORTO CERAMICO ED IL RIPORTO CON FUNZIONALITÀ FOTOVOLTAICHE**

Realizzazione di un prototipo di interfaccia conduttiva tra il supporto ceramico ed il riporto con funzionalità fotovoltaiche Realizzato mediante tecnica serigrafica

SUPPORTO CERAMICO:

Nome prodotto	Serie GRANDI AEROPORTI NATURALE Tipo CHANGI
Tipologia superficie	Non smaltata (tal quale)
Codice interno	PN

Le caratteristiche relative al supporto ceramico in esame sono state analizzate e discusse in modo approfondito nel risultato R 1.1. Una sintesi delle caratterizzazioni effettuate viene riportata anche nel risultato R 1.3.

PASTA SERIGRAFICA CONDUTTIVA:

Tipologia	Pasta serigrafica a base d'argento	
Codice interno	15	
Composizione	Argento	80% in peso
	Fritta a base di vetro borosilicatico	1-10% in peso Elementi riscontrati da microanalisi al SEM: Bi, Si, Mg, Al, Zn, Cu
	Medium e/o additivi	5-20% in peso - Contenente 1-15% di 2-(2-Butossietossi) etanolo
Diffrattometria RX	Dall'analisi dei picchi, l'unico materiale cristallino presente risulta essere l'Argento metallico.	
Distribuzione granulometrica	d(10): 1,531 μm d(50): 7,544 μm d(90): 30,779 μm	
Densità	4,0031g / cm ³	
Temperature caratteristiche da analisi di fusibilità	T di inizio ritiro: 180°C T di fine ritiro: 680°C T di rammollimento: 963°C T di mezza sfera: 972°C T di fusione: 973°C	
Temperature caratteristiche da analisi termiche DTA - TG	Tra 70°C e 200°C: perdita del solvente, con una riduzione in peso del campione di circa il 12%. Tra 224,8°C e 400°C: combustione degli additivi organici. Complesso di reazioni esotermiche, che culminano in due picchi a 327,2°C e 388,5°C, corrispondenti alla combustione degli additivi organici residui.	

Caratteristiche reologiche	$\eta(5\text{ s}^{-1})$: 62 Pa.s $\eta(50\text{ s}^{-1})$: 25 Pa.s Limite di scorrimento sperimentale τ_0 : 9.0 Pa
-----------------------------------	---

PARAMETRI TECNICI DI DEPOSIZIONE:

Attrezzatura:	Telaio	73 fili 45° poliestere emulsione a 40 μm
	Macchina serigrafica	DEK 248
	Velocità di stampa	60 mm/s
	N° depositi	1 singolo deposito
	Distanza supporto - telaio	2 mm
	Pressione racla	8 kg
Cottura:	Ciclo termico: da 20°C a 700°C a 10°C/min da 700°C a 20°C raffreddamento naturale	

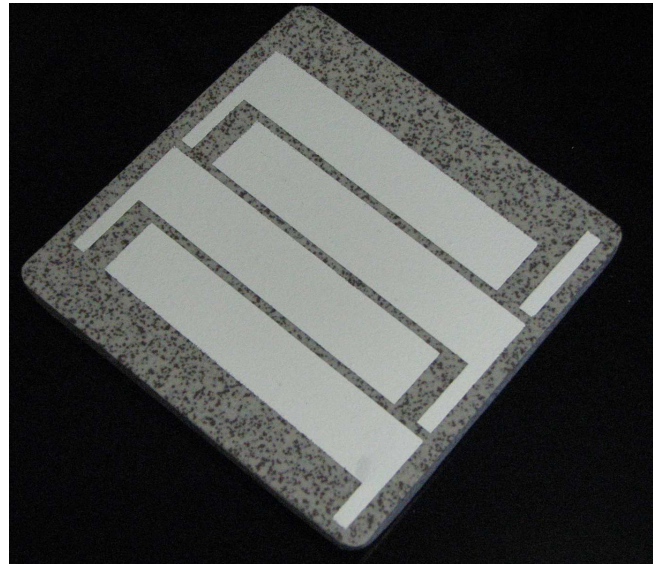
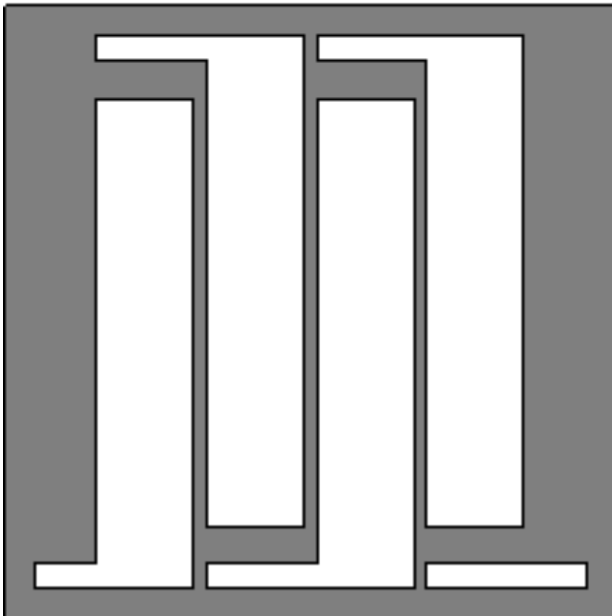


Figura 1.4.1: schema e foto del prototipo di riporto conduttivo

CARATTERIZZAZIONE DEL PROTOTIPO DI RIPORTO CONDUTTIVO• **MISURA DELLA RESISTENZA STRATO**

Strumentazione utilizzata:	Sourcemeater Keithley 2601 Sonda a 4 punte in linea SP462085TR(T)
Impostazioni dello strumento:	Corrente erogata sul campione : 100 mA Tensione di <i>compliance</i> : 20 V Tempo di integrazione: 10 NPLC (<i>high accuracy</i>) Mode: 4 wire
Condizioni ambientali:	Temperatura ambiente media: 21°C Umidità relativa media: 39%
Procedura:	<ol style="list-style-type: none"> 1) le misure sono state eseguite su 10 provini realizzati secondo il layout prototipale; 2) su ogni provino, per ogni back contact (indicati con 1, 2, 3 e 4) è stata delimitata l'area entro cui eseguire le misure: al di là di questa, infatti, la sonda a 4 punte risente degli effetti di bordo e invalida la misura; 3) per ognuno dei back contact sono stati individuati 4 punti uniformemente distribuiti (v.Fig. 1.4.2); 4) per ogni punto sono state prese 100 misure.

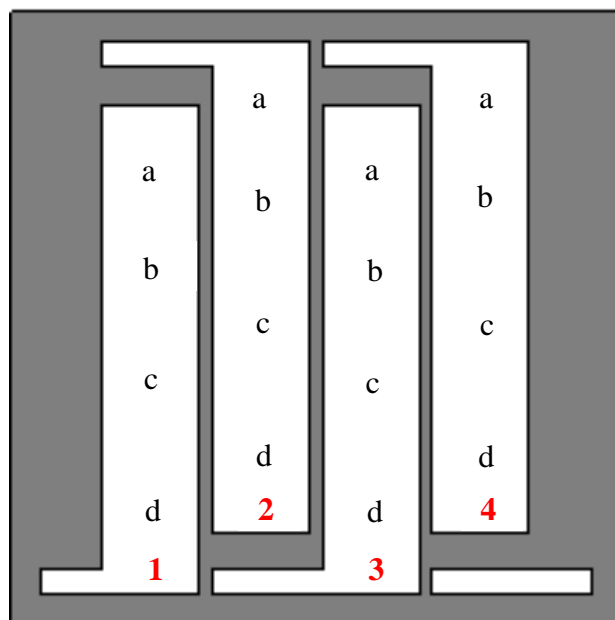


Figura 2.4.2: schema con della piastrina con indicati i punti di misura

PROVINO	R _{strato} media(mΩ/square)
PN15SE_1	4,15±0,3
PN15SE_2	4,17±0,3
PN15SE_3	4,75±0,3
PN15SE_4	5,02±0,3
PN15SE_5	4,21±0,3
PN15SE_6	4,11±0,3
PN15SE_7	4,53±0,3
PN15SE_8	4,62±0,3
PN15SE_9	4,69±0,3
PN15SE_10	4,39±0,3

R _{strato} media(mΩ/square)
4,46 ±0,3

• MISURA DELLA RIFLETTANZA

Strumentazione utilizzata:	- spettrofotometro Ocean Optics a fibra ottica, interfacciato con il calcolatore, corredato di lampada al deuterio (U.V.) e lampada alogena (VIS-NIR.); - software utilizzato: OOIBASE32 dell'Ocean Optics
Condizioni operative:	- intervallo di lunghezze d'onda indagato: (300 ÷1000)nm; - impostazioni dello strumento: <ul style="list-style-type: none"> • Time integration: 800 ms • Average: 20 • Boxcar: 5 - metodo: misura con ausilio di sfera integratrice, che permette la raccolta della luce riflessa entro tutto l'angolo solido.
Procedura:	1) le misure spettrali sono state eseguite su 5 provini realizzati secondo il layout prototipale; 2) su ogni provino, per ogni back contact (indicati con 1, 2, 3 e 4) sono stati individuati 3 punti uniformemente distribuiti (v. Fig. 1.4.3); 3) per ogni punto è stato registrato lo spettro di riflettanza.

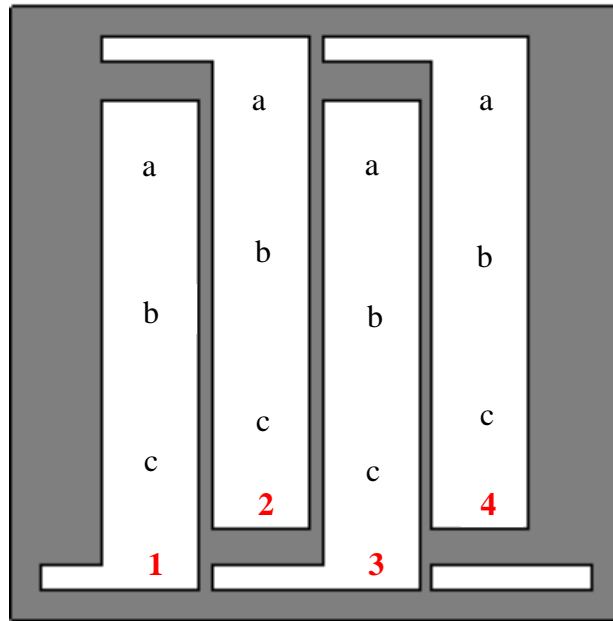
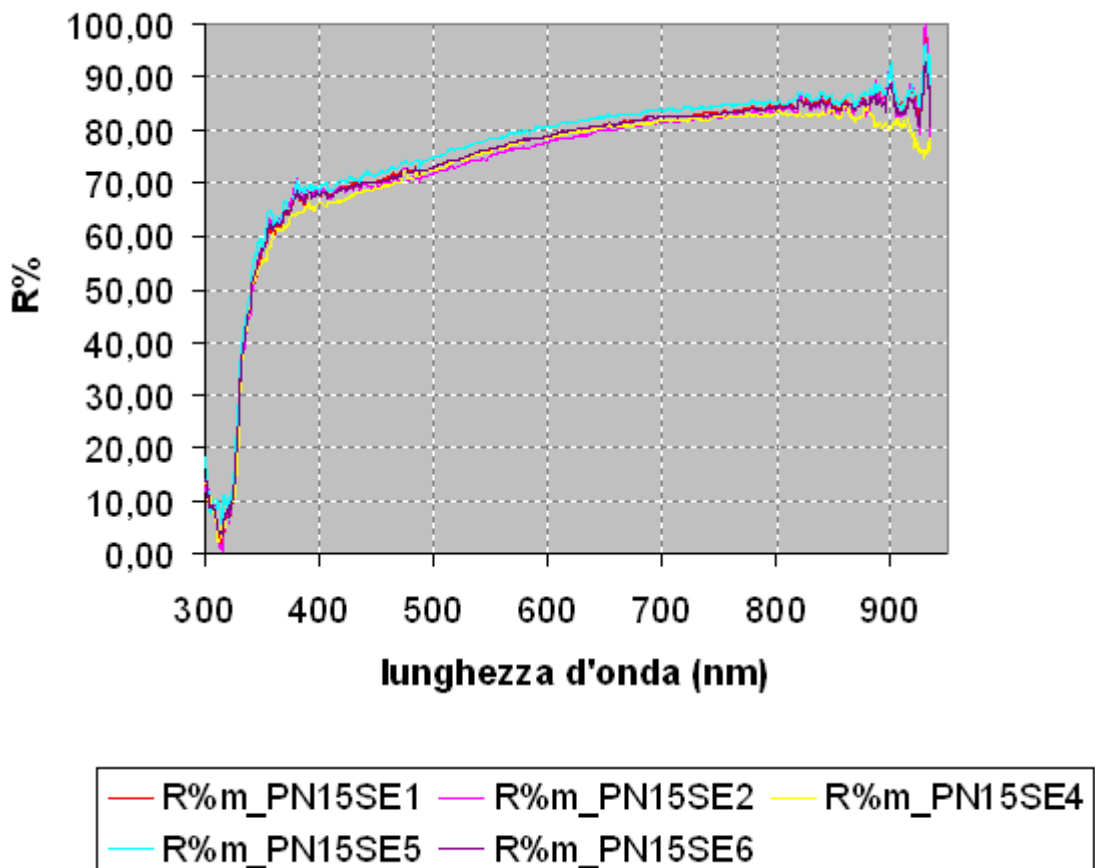


Figura 3.4.3: schema della piastrina con indicati i punti di misura

Per ogni provino si riporta lo spettro della R% mediato sulle misure prese in ogni punto del campione stesso.



• MISURA DELLO SPESSORE

Strumentazione utilizzata:	DEKTAK ³ Surface Profile Measuring System
Procedura:	<ol style="list-style-type: none"> 1) le misure sono state eseguite su 3 provini realizzati secondo il layout prototipale; 2) su ogni provino, per ogni back contact (indicati con 1, 2, 3 e 4) sono stati individuati 3 punti uniformemente distribuiti (v.Fig. 1.4.4); 3) per ogni punto sono state eseguite 3 misure.

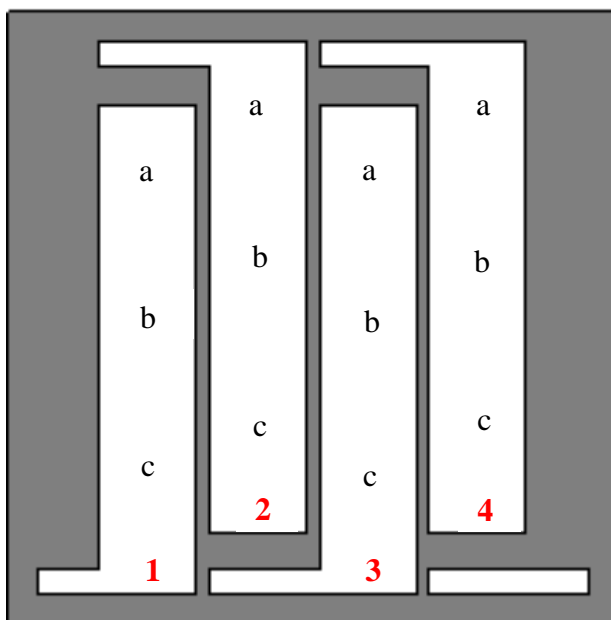


Figura 4.4.4: schema della piastrina con indicati i punti di misura

PN15SE_1	Back contact 1	Back contact 2	Back contact 3	Back contact 4
a	20,5 μm	21,4 μm	20,3 μm	19,9 μm
b	24,2 μm	20,4 μm	19,0 μm	24,4 μm
c	22,9 μm	20,8 μm	20,5 μm	24,1 μm

PN15SE_2	Back contact 1	Back contact 2	Back contact 3	Back contact 4
a	23,2 μm	23,0 μm	19,9 μm	21,0 μm
b	25,1 μm	24,0 μm	24,8 μm	24,0 μm
c	21,5 μm	27,5 μm	25,1 μm	21,5 μm

PROVINO	Spessore medio (μm)
PN15SE_1	21,53
PN15SE_2	23,38

- **PROVA DI ADESIONE: scrach test**

Sulla piastrella di gres porcellanato è stato serigrafato (telaio : Poliestere) un circuito di lunghezza = 1m e larghezza = 1mm; la piastrella è stata poi sottoposta a cottura con ciclo termico : da temperatura ambiente a 700 °C con gradiente di 10°C al minuto.

La prova di valutazione della adesione del film di Ag al substrato consiste nel sottoporre un filamento cotto all'azione di una punta (sfera di acciaio con diametro di 1 cm) sulla quale grava un peso di 2853 g .

Un filamento del circuito è stato sottoposto a 300 passate della punta (150 cicli) alla velocità di 60 cicli/minuto, con corsa di 4 mm.

PASTA 15:

Spessore cotto = 11 μm

Resistenza prima della prova: $R = 2258 \text{ m}\Omega$

La valutazione dell' adesione è stata effettuata misurando la resistenza prima e dopo l'azione della punta sul circuito .

Non sono state riscontrate differenze di resistenza: ciò significa che la sezione del circuito è rimasta integra e che lo strato di argento ha resistito perfettamente all'azione della punta.

