



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di nanocompositi a base di copolimeri a blocchi per celle fotovoltaiche organiche

C. De Rosa, C. Diletto, F. Auriemma, O. Ruiz de Ballesteros,
R. Di Girolamo, P. Morvillo



SVILUPPO DI NANOCOMPOSITI A BASE DI COPOLIMERI A BLOCCHI PER CELLE FOTOVOLTAICHE ORGANICHE

C. De Rosa, C. Diletto, F. Auriemma, O. Ruiz de Ballesteros, R. Di Girolamo (Università degli Studi di Napoli "Federico II" - Dipartimento di Scienze Chimiche)

P. Morvillo (ENEA)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto B.1.3: Energia elettrica da fonte solare – Ricerca su celle fotovoltaiche innovative

Obiettivo D: Sviluppo di celle organiche

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sviluppo di materiali innovativi a base di copolimeri a blocchi per celle fotovoltaiche"

Responsabile scientifico ENEA: Pasquale Morvillo



Responsabile scientifico Università di Napoli: Prof. Claudio De Rosa

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 Nanostrutture da copolimeri a blocchi e nanocompositi.....	6
2.2 Nanocompositi a base di copolimeri a blocchi come strato attivo di celle solari.....	7
3 CONCLUSIONI.....	10
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	11
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	11

Sommario

L'obiettivo di questa attività di ricerca è stato lo sviluppo e lo studio di nanocompositi costituiti da copolimeri a blocchi (BCPs) nanostrutturati e molecole attive per la fabbricazione di celle solari organiche. L'attività ha previsto lo sviluppo di procedure per la realizzazione di strati polimerici in cui incorporare in modo selettivo molecole dell'estere metilico dell'acido [6,6]-fenil-C61-butirrico (PCBM), per la preparazione di film di nanocompositi da integrare in celle fotovoltaiche organiche. Infatti, il PCBM è un derivato del fullerene ed è un accettore di elettroni che in combinazione con donatori di elettroni può essere utilizzato per la costruzione di celle solari organiche. I BCPs sono materiali polimerici in cui macromolecole di due o più omopolimeri differenti (blocchi) sono chimicamente legati tra loro per formare macromolecole complesse con architettura lineare o non lineare. Data l'incompatibilità chimica dei blocchi polimerici, si ha separazione di fase con segregazione spontanea delle differenti macromolecole in diversi microdomini; questi ultimi, inoltre, mostrano una disposizione regolare da cui deriva la formazione di strutture periodiche. Le nanostrutture ordinate possono quindi essere utilizzate come matrici (*host*) per l'inclusione selettiva di molecole ospiti (*guest*) in specifici domini, ottenendo così una dispersione ordinata e periodica di tali molecole il che permette di realizzare nanocompositi con proprietà fisiche speciali.

Sono stati preparati nanocompositi innovativi in cui la matrice polimerica è costituita da nanostrutture lamellari generate da un copolimero a blocchi simmetrico, il poli (stirene-*b*-metilmetacrilato) (PS-*b*-PMMA), con frazione in volume scelta in modo tale da ottenere una morfologia di tipo lamellare, i cui nanodomini lamellari sono stati selettivamente caricati con molecole organiche attive. Film sottili di PS-*b*-PMMA sono stati preparati mediante spin-coating o drop-casting su un substrato trasparente e conduttivo, cioè l'ITO (Indium Tin Oxide). La scelta di questo substrato ha consentito di ottenere un'orientazione perpendicolare dei microdomini lamellari di PS e PMMA formati per self-assembly. Con queste nanostrutture sono stati poi realizzati nanocompositi per incorporazione selettiva di molecole dell'estere metilico dell'acido [6,6]-fenil-C61-butirrico (PCBM) nei domini lamellari di PS. L'auto-assemblaggio del BCP genera un nanotemplate che consente di controllare la posizione spaziale delle molecole di PCBM. L'affinità delle molecole di PCBM con i nanodomini di PS ha permesso l'inclusione selettiva del PCBM nei soli domini di PS ottenendo una distribuzione uniforme delle molecole di PCBM. Sono state determinate le proprietà elettriche di questi nanocompositi dimostrando la conducibilità del sistema che dipende dalla concentrazione di PCBM. Questo approccio costituisce un passo verso la realizzazione di celle solari organiche.

1 Introduzione

Negli ultimi anni l'interesse nei confronti dell'elettronica organica è enormemente cresciuto sia a livello di ricerca accademica che industriale. Questa nuova tendenza è conseguenza del vantaggio dell'elettronica organica, rispetto all'inorganica, di permettere la realizzazione di dispositivi su substrati sottili e flessibili, su larga area e a bassi costi di produzione. I materiali utilizzati sono principalmente a base di polimeri organici, che in principio, permettono in funzione della struttura del polimero, la realizzazione di materiali per transistor a effetto di campo (FET), diodi emettitori di luce (LED), celle fotovoltaiche, sensori chimici. Il valore aggiunto portato dai materiali organici riguarda le innumerevoli possibili varianti sintetiche che consentono, in linea di principio, una modulazione fine, cioè a livello molecolare, delle proprietà richieste ed una maggiore facilità di lavorazione, attraverso tecniche di deposizione sottovuoto o addirittura da soluzione, queste ultime chiaramente inapplicabili nel caso dei sistemi inorganici.

Lo sviluppo dell'elettronica organica è stato, negli ultimi anni, affidato principalmente allo studio dei polimeri conduttivi o di nanocompositi, in cui nanoparticelle metalliche o magnetiche sono disperse in una matrice polimerica costituita da un omopolimero amorfo. Nanoparticelle metalliche, semiconduttive o magnetiche, hanno la potenzialità di diventare "building blocks" fondamentali per la microelettronica, ottica e dispositivi di memoria, grazie alle loro proprietà uniche di agire da ponte tra il mondo molecolare e quello macroscopico. Tuttavia, l'utilizzo delle nanoparticelle è rallentato dalla attuale limitata capacità di organizzarle in *arrays* periodici di strutture predefinite. L'approccio innovativo e promettente utilizzato nell'attività di ricerca oggetto del presente rapporto consiste nell'utilizzo di copolimeri a blocchi (BCPs), piuttosto che di omopolimeri, come matrice per la dispersione delle nanoparticelle, in cui la matrice nanostrutturata agisce da guida nell'organizzazione ordinata delle nanoparticelle in un processo di *self-assembly* reciproco che permette l'ottenimento di ordine a lungo raggio nel posizionamento dei nanofillers. I copolimeri a blocchi (BCPs) negli ultimi anni hanno suscitato grande interesse nel campo delle nanotecnologie, data la loro capacità di auto-organizzarsi in strutture aventi periodicità su scala nanometrica (1,2). Essi sono materiali polimerici in cui macromolecole di due o più omopolimeri differenti (blocchi) sono chimicamente legati tra loro per formare macromolecole complesse con architettura lineare (di-, tri-, *multiblock copolymers*) o non lineare (*mixed arm, starblock, o graft copolymers*). Se i diversi blocchi polimerici sono chimicamente incompatibili si ha separazione di fase con segregazione spontanea delle differenti macromolecole in diversi microdomini. I microdomini formati non sono disposti in maniera casuale, ma mostrano una disposizione regolare da cui deriva la formazione di strutture periodiche. Questo fenomeno, detto di "*self-assembly*", determina la formazione spontanea di nanostrutture (1,2).

Il *self-assembly* di copolimeri a blocchi è quindi un metodo promettente per la realizzazione "bottom-up" di materiali nanostrutturati, in particolare per il patterning di superfici di film sottili, con un grosso potenziale per applicazioni nelle nanotecnologie in campi molto diversi, dall'industria elettronica e optoelettronica alle biotecnologie (3,4,5).

Un campo di grande interesse è l'industria dei semiconduttori e di dispositivi microelettronici rivolta sempre più allo sviluppo di processi di nanofabbricazione che possano consentire la realizzazione di patterns nanoscopici con costi ridotti e maggiore funzionalità. Nei processi attuali si utilizzano procedure litografiche top-down altamente specializzate e ottimizzate. Tuttavia, da un lato la crescente richiesta di riduzione delle dimensioni e delle periodicità dei patterns, dall'altro l'interesse verso l'utilizzo di materiali organici per la fabbricazione di dispositivi elettronici, ha spinto la ricerca verso lo sviluppo di metodi bottom-up e di materiali organici o ibridi per la realizzazione di dispositivi elettronici. Tra le diverse strategie possibili, l'utilizzo di copolimeri a blocchi e il corrispondente fenomeno di *self-assembly* sembra avere un grosso potenziale.

Inoltre, nel caso di nanocompositi polimerici con nanoparticelle organiche e/o inorganiche, l'utilizzo di copolimeri a blocchi piuttosto che di omopolimeri come matrici in cui disperdere nanoparticelle offre notevoli vantaggi e permette di superare i limiti descritti della difficile perfetta dispersione delle nanoparticelle. Infatti, i nanodomini di BCP formati per *self-assembly* possono agire da host per l'inclusione selettiva di nanoparticelle, e la matrice nanostrutturata guida l'organizzazione ordinata delle nanoparticelle in un processo di *self-assembly* reciproco che permette l'ottenimento di ordine a lungo raggio nel

posizionamento dei nanofillers e limita o elimina del tutto i fenomeni di aggregazione delle nanoparticelle. All'interno di microdomini specifici delle nanostrutture (sfere, cilindri, lamelle), possono essere quindi inserite selettivamente nanoparticelle funzionalizzate attive mediante tecniche di fabbricazione implementabili su scala industriale (es. spin coating). Questo processo produce spontaneamente la dispersione delle particelle nella matrice polimerica in maniera predeterminata e con una disposizione spaziale ordinata. Il confinamento di nanoparticelle metalliche in domini di dimensioni nanometriche assicura un cammino percolativo continuo ai portatori di carica, quindi in grado di assicurare elevate prestazioni al dispositivo risultante.

La spinta verso la fabbricazione di dispositivi totalmente organici ha portato alla ricerca di molecole organiche attive (ad esempio conduttive) da integrare in matrici polimeriche o di copolimeri a blocchi, in modo da avere funzioni simili a quelle delle nanoparticelle metalliche.

L'attività di ricerca svolta ha avuto, quindi, come obiettivo principale l'ideazione, progettazione e realizzazione di nuovi materiali organici da impiegarsi come componente attivo in dispositivi per applicazione in microelettronica, in particolare per celle solari.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Nanostrutture da copolimeri a blocchi e nanocompositi.

Il fenomeno di *self-assembly* di copolimeri a blocchi che porta alla formazione di nanostrutture periodiche è associato alla competizione tra la tendenza alla separazione di fase dei segmenti polimerici, dovuta alla loro incompatibilità, e la connettività chimica dei blocchi che tende a limitare la separazione; si formano così strutture periodiche con tendenza alla minimizzazione dell'area di contatto tra i microdomini incompatibili. Le microstrutture ottenibili possono avere diverse geometrie, con formazione di domini sferici, cilindrici o lamellari, in dipendenza della natura chimica dei blocchi e delle masse molecolari relative dei blocchi, cioè dalla composizione in frazione in volume, mentre la dimensione dei nanodomini e la periodicità dipendono dalle masse molecolari dei singoli blocchi. E' possibile quindi modulare periodicità e dimensioni dei nanodomini delle nanostrutture in intervalli abbastanza ampi, da poche decine a centinaia di nanometri, attraverso la modifica delle masse molecolari dei blocchi.

La possibilità di manipolare attraverso sintesi chimica l'architettura molecolare dei BCP e i pesi molecolari dei blocchi rende questi sistemi ideali per la progettazione di nanostrutture per applicazioni specifiche, come ad esempio la creazione di *patterns* ordinati sulla superficie di film sottili, difficilmente realizzabili con le tecniche tradizionali di litografia e di grande importanza per l'industria elettronica ed optoelettronica.

Il completo sviluppo dei copolimeri a blocchi per applicazioni industriali nel campo delle nanotecnologie richiede, tuttavia, controllo dell'orientazione dei nanodomini che si formano spontaneamente, ad esempio, rispetto ad un substrato. A volte per molte applicazioni è richiesto ordine su larga scala dell'orientamento dei nanodomini. Innanzitutto per le applicazioni più promettenti è necessario preparare film sottili di copolimeri a blocchi con spessori di poche decine di nanometri a diversi micrometri mediante casting, spin-coating o dip-coating, a partire da soluzioni relativamente diluite (approssimativamente 1-5% in peso) su substrati solidi. Successivamente, è necessario indurre l'orientazione dei microdomini voluta, con o senza elevato ordine su larga scala delle morfologie ottenute. Le tecniche per indurre le orientazioni volute dei microdomini sono varie (5). Una strategia utilizzata in questo progetto è l'utilizzo di substrati particolari su cui creare il film polimerico, ad esempio, per spin-coating, e sfruttare il principio delle interazioni superficiali tra supporto e superficie del film polimerico per indurre le orientazioni volute dei nanodomini. L'integrazione di queste tecniche costituisce un elegante approccio bottom-up per la fabbricazione di *patterns* sulla superficie di film polimerici. In generale, l'approccio bottom-up nella costruzione di nanostrutture consiste nel partire da piccoli componenti (molecole o aggregati di molecole) e di controllarne e indirizzarne l'assemblaggio. Con queste strategie bottom-up, i componenti attivi di un qualunque dispositivo optoelettronico sono direttamente le strutture ottenute dal processo di autoassemblaggio e l'utilizzo dei BCPs costituisce un approccio bottom-up particolarmente versatile ed elegante.

Oltre alla possibilità di creazione di patterns ordinati su superfici di film sottili mediante approccio bottom-up, le nanostrutture di BCP che si formano spontaneamente trovano interessanti applicazioni come matrici di nanocompositi, una classe di materiali compositi costituiti da matrice polimerica e rinforzi particellari (*nanofillers*) aventi almeno una dimensione dell'ordine del nanometro. Infatti, le nanostrutture ordinate, formate per *self-assembly*, possono essere utilizzate come matrici (*host*) per l'inclusione di molecole ospiti (*guest*) e la dispersione di differenti tipi di nanoparticelle al fine di ottenere nanocompositi con proprietà fisiche speciali (6). La grande innovazione di questi studi consiste nel fatto che l'utilizzo come matrice di copolimeri a blocchi, quindi materiali già nanostrutturati, invece di omopolimeri, offre l'importante opportunità di controllare la distribuzione spaziale e orientazionale dei *nanofillers*. Le nanoparticelle attive, che inducono proprietà specifiche, non sono, infatti, distribuite a caso nella matrice polimerica ma sono sequestrate nei microdomini ordinati e, quindi, distribuite in modo ordinato nella matrice: questo permette un maggiore controllo delle proprietà fisiche finali dei nanocompositi. Le possibili prospettive aperte dallo sviluppo di nanocompositi a base di copolimeri a blocchi sono legate alla possibilità di ottenere il massimo miglioramento delle proprietà fisiche finali del materiale e alle molteplici applicazioni che possono emergere dalla presenza di ordine a lungo raggio nella disposizione spaziale di nanoparticelle. In tal modo è possibile sfruttare sia le proprietà fisiche della matrice polimerica già nanostrutturata, sia le caratteristiche "nanospecifiche" dei componenti inclusi. In particolare l'auto-assemblaggio di molecole organiche combinate con componenti inorganici, permette potenzialmente la realizzazione di dispositivi elettronici a base di matrici organiche. L'uso di questi nuovi materiali in sostituzione dei classici materiali inorganici (ad esempio, silicio drogato) offre una serie di vantaggi, quali l'ottenimento di apparecchiature flessibili e leggere, caratterizzate da un'area attiva di dimensioni nanometriche, attraverso processi di produzione semplici e di basso costo (7,8).

2.2 Nanocompositi a base di copolimeri a blocchi come strato attivo di celle solari: metodologia sperimentale e risultati.

L'attività di ricerca svolta si è focalizzata sullo studio di nanocompositi costituiti da copolimeri a blocchi (BCPs) nanostrutturati e molecole organiche attive per la fabbricazione di celle solari organiche. L'attività ha previsto lo sviluppo di procedure per la realizzazione di strati polimerici in cui incorporare in modo selettivo molecole dell'estere metilico dell'acido [6,6]-fenil-C61-butirrico (PCBM), per la preparazione di film di nanocompositi da integrare in celle fotovoltaiche organiche. Infatti, il PCBM è un derivato del fullerene ed è un accettore di elettroni che in combinazione con donatori di elettroni può essere utilizzato per la costruzione di celle solari organiche.

È stato utilizzato un copolimero di-blocco poli(stirene-*b*-metilmetacrilato) (PS-*b*-PMMA) caratterizzato da masse molecolari dei blocchi e frazioni in volume tali da garantire la formazione di nanostrutture con geometria di tipo lamellare. Film sottili dello spessore di 70 nm sono stati ottenuti mediante tecniche quali spin coating e drop casting a partire da soluzioni piuttosto diluite (2% e 0.5% in peso rispettivamente) di copolimero in toluene utilizzando come substrato un ossido trasparente e conduttivo, cioè l'ossido di indio drogato con stagno (ITO) che è una soluzione solida di ossido di Indio (III) (In_2O_3) e ossido di stagno (IV) (SnO_2), tipicamente in percentuale in peso intorno al 90% In_2O_3 e 10% SnO_2 .

Il substrato di ITO utilizzato ha permesso di controllare l'orientazione dei microdomini lamellari di PS-*b*-PMMA come si può osservare dalle immagini TEM (*Transmission Electron Microscopy*) di figura 1 (9). L'acquisizione di tale immagine è stata effettuata sottoponendo il materiale ad un processo di *staining* con vapori di tetrossido di rutenio (RuO_4), che è in grado di reagire con i doppi legami aromatici del PS e, quindi, marcare i corrispondenti domini. Nella figura 1 è possibile notare la presenza di domini lamellari di PS (le regioni scure) e PMMA (le regioni chiare) orientati perpendicolarmente rispetto al substrato, con spacing medio pari a 13 nm per i domini di PS e 19 nm per quelli di PMMA (9). L'orientazione perpendicolare rispetto al substrato dei domini lamellari è stata ottenuta grazie all'impiego del substrato di ITO, che mostra una superficie neutra con assenza di interazioni preferenziali con i domini di PS e PMMA. Questo ha permesso, quindi, un controllo accurato sia del comportamento superficiale del copolimero a blocchi che dell'affinità relativa di due componenti rispetto alla superficie. Questo controllo è di particolare importanza per la progettazione di una nanostruttura particolare che potrà essere utilizzata per ospitare, in maniera

selettiva, le molecole di PCBM. In altre parole, l'uso del substrato di ITO ha reso possibile il raggiungimento di un'orientazione perpendicolare delle lamelle con ordine a corto raggio nel parallelismo tra le superfici lamellari stesse. Infatti, film di PS-*b*-PMMA depositati su supporto di vetro sono caratterizzati da una morfologia lamellare con lamelle orientate con la superficie parallela alla superficie del substrato, indotta probabilmente da interazioni non neutre del substrato con i domini di PS e PMMA.

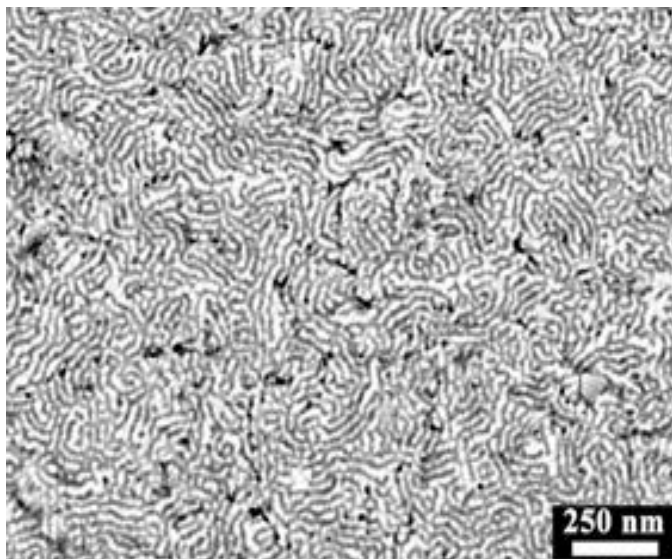


Figura 1. Immagine TEM bright-field di film sottili di PS-*b*-PMMA depositato su ITO mediante spin coating (3000 rpm, 30 s) da una soluzione di toluene al 2wt% di BCP and trattato con RuO₄.

È stata, successivamente, studiata la possibilità di utilizzare le strutture lamellari di figura 1 per realizzare un nanocomposito attraverso l'inclusione selettiva di molecole di PCBM in uno specifico dominio. La struttura del PCBM è mostrata nella figura 2. Il PCBM è un accettore di elettroni che, disperso in nanodomini del BCP in combinazione con un donatore di elettroni, può essere la base per la costruzione di celle solari organiche.

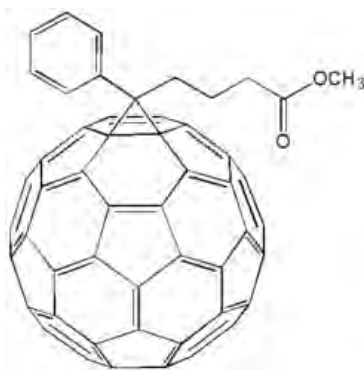


Figura 2. Struttura dell'estere metilico del [6,6]-fenil-C61-acido butirrico (PCBM).

In generale, l'inclusione selettiva di nanoparticelle può essere ottenuta mediante sintesi in-situ di nanoparticelle o mediante sintesi ex-situ e co-assembly successivo di nanoparticelle modificate superficialmente per aumentare l'affinità chimica delle nanoparticelle con nanodomini specifici della nanostruttura [6]. Nel caso del PCBM la struttura stessa delle molecole dovrebbe assicurare maggiore affinità verso i domini di PS del BCP.

Sono stati preparati films sottili di nanocompositi PS-*b*-PMMA/PCBM contenenti 5wt%, 7wt%, and 10wt% di PCBM mediante spin coating delle corrispondenti soluzioni di toluene su substrati di ITO/quarzo. I films

sono stati seccati in vuoto e ricotti a 150 °C per 6 h e quindi analizzati al TEM. Nella figura 3 vengono mostrate le immagini TEM di films dei nanocompositi PS-*b*-PMMA/PCBM con 5% e 10% di PCBM, trattati con RuO₄. Le regioni scure corrispondono ai domini di PS contenenti le molecole di PCBM, assumendo che anche gli anelli aromatici del PCBM siano marcati con RuO₄. La presenza di regioni chiare, corrispondenti ai domini di PMMA, indica che le molecole di PCBM sono incluse selettivamente solo nei domini di PS.¹⁰ Questi dati indicano che l'auto-assemblaggio del BCP genera un nanotemplate che consente di controllare la posizione spaziale delle molecole PCBM. L'affinità delle molecole di PCBM con i nanodomini di PS permette l'inclusione selettiva e una distribuzione uniforme delle molecole di PCBM. L'inclusione di PCBM produce una variazione della morfologia del BCP puro di figura 1, con incremento delle dimensioni dei domini di PS e, per alte concentrazioni di PCBM viene persa anche la struttura lamellare (figura 3b).

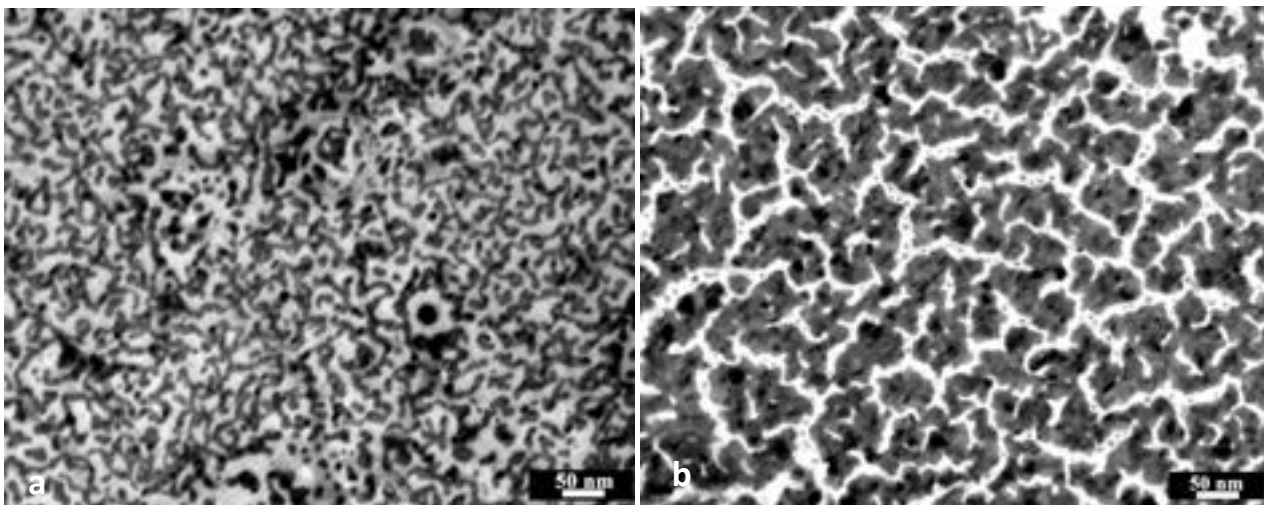


Figura 3. Immagini TEM bright-field di films di nanocompositi PS-*b*-PMMA/PCBM con 5wt% (a) and 10 wt% (b) di PCBM ottenuti per spin coating a temperature ambiente da soluzioni di toluene trattati con RuO₄ e ricotti a 150°C per 6 h.

L'inclusione selettiva di PCBM nei nanodomini di PS è stata anche dimostrata dall'analisi di immagini TEM di films di nanocompositi ottenuti dalla dispersione di PCBM in una matrice del solo omopolimero PMMA. Questi films sono stati ottenuti per spin-coating di soluzioni di PMMA e PCBM in toluene. Le immagini TEM di films di nanocompositi PMMA/PCBM con 5 wt% di PCBM prima e dopo il trattamento con RuO₄ sono riportate nella figura 4. Non è visibile alcun contrasto nell'immagine senza staining di figura 4a, mentre si osservano spots scuri dopo staining (figura 4b). Questo dimostra che RuO₄ è un reagente selettivo per i doppi legami aromatici delle molecole di PCBM e gli spots scuri rappresentano le molecole di PCBM marcate con RuO₄ disperse nella matrice dell'omopolimero PMMA.

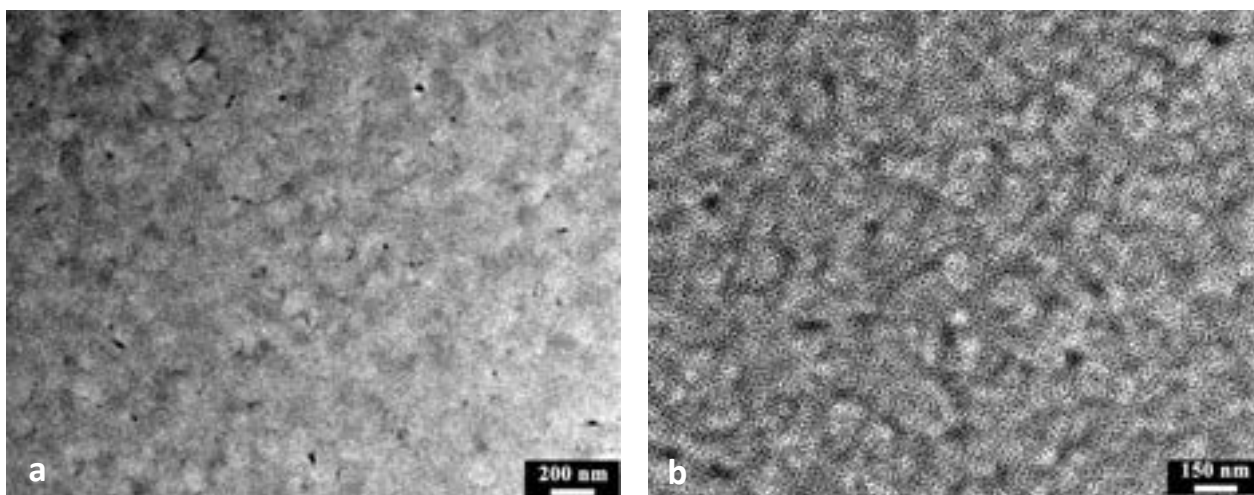


Figura 4. Immagini TEM bright-field di films di nanocompositi PMMA/PCBM con 5wt% di PCBM ottenuti per spin coating a temperature ambiente da soluzioni di toluene prima (a) e dopo (b) trattamento con RuO₄.

Le caratteristiche elettriche di questi nanocompositi sono state determinate effettuando misure corrente/tensione (IV). Il comportamento elettrico è stato valutato su dispositivi a sandwich ITO/PS-b-PMMA:PCBM/Al. L'elettrodo superiore in alluminio è stato depositato per evaporazione e successiva condensazione sulla superficie del film del nanocomposito sotto alto vuoto (10⁻⁷ mbar). Le proprietà elettriche del sistema sono mostrate nel grafico I-V di Figura 5. Le misure IV mostrano che il sistema è conduttivo e che la densità di corrente aumenta all'aumentare della concentrazione di PCBM, fino a 5wt% (rispetto al peso di BCP), e diminuisce per concentrazioni maggiori (10wt%). La diminuzione della conducibilità con l'aumentare del contenuto PCBM è dovuta alla parziale distruzione della morfologia a fasi separate (Figura 3b), associata alla tendenza del PCBM ad auto-aggregarsi ad alte concentrazioni.

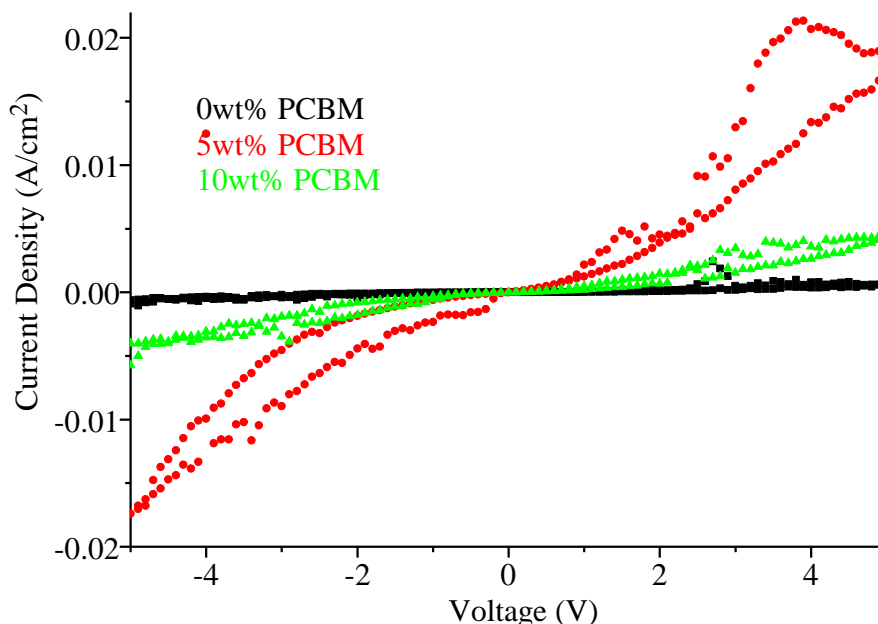


Figure 5. Grafico corrente-tensione (I-V) per il sistema ITO/PS-b-PMMA:PCBM/Al con 0wt%, 5wt% and 10wt% di PCBM.

3 Conclusioni

L'attività di ricerca è stata rivolta allo studio di nanocompositi a base di copolimeri a blocchi nanostrutturati come matrice per l'infiltrazione selettiva di molecole organiche attive per lo sviluppo di celle solari organiche. È stato impiegato un copolimero a blocchi simmetrico, PS-*b*-PMMA, che, attraverso il fenomeno di self-assembly ha dato origine a nanostrutture di tipo lamellare caratterizzate da domini di PS alternati a domini di PMMA. La morfologia ideale, caratterizzata da domini lamellari, orientati perpendicolarmente rispetto alla superficie del substrato, è stata ottenuta grazie all'impiego di un substrato trasparente e conduttivo di ITO, caratterizzato da una superficie neutra che non ha dato luogo ad interazioni preferenziali con i domini di PS e PMMA. Da queste nanostrutture sono stati poi realizzati nanocompositi mediante incorporazione selettiva di molecole di PCBM all'interno dei soli domini di PS. Questi films hanno mostrato promettenti proprietà elettriche con conducibilità che aumenta all'aumentare della concentrazione di PCBM. Questi sistemi nanostrutturati costituiscono un passo verso la realizzazione di celle solari organiche. Infatti, il PCBM è un derivato del fullerene ed è un accettore di elettroni che in combinazione con donatori di elettroni può essere utilizzato per la costruzione di celle solari. Questo studio conferma che la strategia basata sull'utilizzo di copolimeri a blocchi nanostrutturati per la costruzione di dispositivi optoelettronici, è una strada promettente.

4 Riferimenti bibliografici

1. F. S. Bates, G. H. Fredrickson, "Block copolymer thermodynamics: theory and experiment", *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 41, (1990), 525-557.
2. L. Leibler, "Theory of microphase separation in block copolymers", *Macromolecules*, 13, (1980), 1602-1617.
3. M. Park, C. K. Harrison, P. M. Chaikin, A. Richard, D. H. Adamson, "Block copolymer lithography: periodic arrays of ~1011 holes in 1 square centimeter", *Science*, 276, (1997), 1401-1404.
4. P. Mansky, P. M. Chaikin, E. L. Thomas, "Monolayer films of diblock copolymer microdomains for nanolithographic applications" *J. Mat. Sci.*, 30, (1995), 1987-1982.
5. C. Park, J. Yoon, E. L. Thomas, "Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns", *Polymer*, 44, (2003), 6725-6760.
6. M. Bockstaller, R. A. Mickiewicz, E. L. Thomas, "Block copolymer nanocomposites: Perspectives for tailored functional materials", *Adv. Mater.*, 17, (2005), 1331-1349.
7. J. C. Scott, "Materials science: Is there an immortal memory?", *Science*, 304, (2004), 62-63.
8. K. S. Kwok, J. C. Ellenbogen, "Moletronics: future electronics", *Mater. Today*, 5, (2002), 28-37.
9. C. Diletto, P. Morvillo, R. Di Girolamo, C. De Rosa, F. Auriemma, "Nanocomposites from Block Copolymer Lamellar Nanostructures and Selective Gold Deposition", *Journal of Nanosciences and Nanotechnologies*, 13, (2013), 5215-5220.
10. C. Diletto, P. Morvillo, R. Di Girolamo, F. Auriemma, C. De Rosa, "Selective inclusion of chromophore molecules into poly(styrene-*b*-methylmethacrylate) block copolymer nanodomains: a study of morphological, optical and electrical properties", *Journal of Sol-Gel Science and Technology JSST*, in press 2014.

5 Abbreviazioni ed acronimi

BCPs – Copolimeri a blocchi

PS-*b*-PMMA - poli(stirene-*b*-metilmetacrilato)

ITO - (Indium Tin Oxide)

PCBM - [6,6] -fenil-C61-butirrico estere metilico

Curriculum Scientifico

Gruppo di Fisica dei polimeri - Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Napoli Federico II

Il Gruppo di Fisica dei Polimeri del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli "Federico II" svolge ricerche in vari settori della chimica dei polimeri tra cui la sintesi e la caratterizzazione chimico-fisica e meccanica di materiali polimerici, in particolare di poliolefine e copolimeri di olefine, e di compositi a matrice polimerica. L'attività di ricerca ha come motivo dominante lo studio delle relazioni che intercorrono tra la struttura molecolare e le proprietà fisiche di polimeri cristallini. Queste ricerche hanno riguardato, più in particolare, lo studio delle strutture cristalline e delle proprietà fisiche e meccaniche di nuovi polimeri e copolimeri stereoregolari preparati con nuovi catalizzatori metallocenici. Molte delle proprietà di questi materiali sono state interpretate sulla base degli studi strutturali e sono state individuate possibili applicazioni pratiche. Questi studi hanno riaffermato la lunga tradizione della scuola italiana nel campo dello studio strutturale di poliolefine. Nell'ambito di questi studi strutturali un aspetto di un certo rilievo è stato lo studio del disordine strutturale che è spesso presente nella fase cristallina di polimeri e dell'organizzazione molecolare delle modificazioni mesomorfe di molti polimeri.

Obiettivo ultimo di questi studi è la completa comprensione delle relazioni che intercorrono tra la struttura del catalizzatore utilizzato per la preparazione dei polimeri, la struttura molecolare delle macromolecole prodotte (cioè stereoregolarità, regioregolarità, distribuzione di difetti e masse molecolari), la struttura cristallina dei polimeri e le proprietà fisiche e meccaniche dei materiali prodotti. Queste conoscenze consentono di progettare materiali con proprietà fisiche mirate attraverso il "design" del catalizzatore. Uno dei risultati di rilevanza non solo scientifica ma anche industriale è stato lo sviluppo, grazie a questi studi, di materiali flessibili ed elastomerici innovativi a base di polipropilene isotattico a stereoregolarità controllata e di copolimeri del propene, e di una nuova classe di elastomeri a rigidità controllata, definiti "elastomeri cristallini" a base di polipropilene sindiotattico e di suoi copolimeri con altre olefine.

Infine, attività di ricerca più recente riguarda lo studio di nanostrutture formate per segregazione di fase di copolimeri a blocchi semicristallini e amorfi. In questo campo, un tema di ricerca portante consiste nella preparazione e caratterizzazione di nano-compositi ibridi organico/inorganico utilizzando *nanocluster* metallici funzionalizzati in superficie dispersi in matrici polimeriche costituite dalle nanostrutture di copolimeri a blocchi. Questi materiali possono essere utilizzati in molte applicazioni nelle nanotecnologie, in particolare, in microelettronica e optoelettronica (memorie, sensori, cristalli fotonici etc.)