



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CAGLIARI

Facoltà di Scienze

Corso di laurea triennale in Fisica

Microspettroscopia di nanofibre organiche eteroepitassiali

Tesi di laurea di :
Damiano Angioni

Relatore:
Prof. Francesco Quochi

Anno accademico:
2014/2015

Indice :

1 <u>Introduzione</u>	4
2 <u>Tecniche di deposizione e di caratterizzazione</u>	
2.1 Hot Wall Epitaxy (HWE)	6
2.1.1 Parametri di crescita dei campioni	7
2.2 Microscopia ad epifluorescenza	8
2.3 Microscopia a Forza Atomica (AFM)	9
2.4 Spettroscopia di fotoluminescenza risolta in tempo	10
2.4.1 Charge-Coupled Device camera (CCD)	11
2.4.2 Streak-camera	12
3 <u>Risultati sperimentali</u>	
3.1 Risultati sperimentali dettagliati	13
3.2 AFM e microscopia ad epifluorescenza	20
3.3 Misura del tempo di vita degli stati eccitati	21
4 <u>Conclusioni</u>	23
5 <u>Bibliografia</u>	24

A partire dagli anni '90 del secolo scorso, a causa dello sviluppo tecnologico che ha permesso la realizzazione di dispositivi elettroluminescenti organici, si è diffuso l'interesse per le proprietà ottiche di materiali a stato solido costituiti da molecole organiche. Tali proprietà si differenziano da quelle dei cristalli inorganici per due ragioni fondamentali:

- Gli stati eccitati elettronici e quelli vibrazionali sono localizzati attorno alle molecole. Questo significa che le proprietà degli aggregati in fase solida di tali molecole sono molto simili a quelle delle molecole stesse. L'utilizzo dello stato solido è utile per incorporare in un dispositivo elettroluminescente grandi densità di molecole che emettono luce, senza introduzione di effetti fisici sostanziali.
- Le transizioni ottiche sono di carattere vibronico. Le transizioni cambiano simultaneamente gli stati elettronici e vibrazionali delle molecole. Questo è ugualmente vero sia per molecole isolate sia per materiali molecolari a stato solido. Nei solidi l'aspetto vibronico delle transizioni è in qualche modo modificato dal numero maggiore di modi vibrazionali presenti rispetto al caso delle molecole isolate [1].

L'avanzamento della ricerca ha permesso la realizzazione di diversi dispositivi basati sui semiconduttori organici, ad esempio gli OLED. Non sono mai stati realizzati però dei diodi LASER basati sui semiconduttori organici. Questi dispositivi potrebbero avere importanti applicazioni come nanosensori ottici integrati ad alta sensibilità. Rispetto a tutte le varie classi di semiconduttori organici le etero-strutture epitassiali basate su molecole organiche sembrano essere particolarmente adatte, a causa delle loro proprietà di auto-assemblamento in nanostrutture ordinate in grado di generare emissione LASER per applicazioni alla nanoscala.

Il disordine morfologico delle nanofibre può produrre il cosiddetto fenomeno del “random lasing” se si raggiunge la condizione di soglia. Nel corso degli anni passati sono state studiate nanofibre organiche eteroepitassiali di para-esafenile (p6P, composto omociclico, formula stechiometrica $C_{36}H_{26}$) e α -esatofene (6T, composto eterociclico dello zolfo, $C_{24}H_{24}S_6$) depositate in alto vuoto sopra un substrato mica-muscovite. La mica-muscovite è un silicato del gruppo delle miche. Le miche sono miscele isomorfe con cristalli tipo “TOT”, ovvero costituiti dall'alternanza di piani di molecole di struttura tetraedrica (T) ed ottaedrica (O). La formula chimica della mica-muscovite è $K_2Al_4(Si_6Al_2O_{20})(OH)_4$. Questo tipo di silicato è risultato essere un buon materiale di substrato per la formazione di nanofibre. E' stato dimostrato che nanofibre eteroepitassiali multistrato 6T/p6P/mica possono esibire il fenomeno del random lasing sia sulla banda di emissione del p6P (425-450 nm) che su quella del 6T (525-600nm) [2].

In questo lavoro di tesi si sono studiate le proprietà di eterostrutture simili a quelle citate sopra nelle quali viene sostituito il 6T con altre molecole. In questo lavoro sono stati analizzati dei campioni costituiti da nanofibre eteroepitassiali di p-6P e pentatofene (5T, formula $C_{20}H_{20}S_5$), dove il p-6P funge da assorbitore di radiazione nel vicino ultravioletto e da donore di energia al 5T attraverso il processo del “Resonance Energy Transfer” (RET)[3]. Si sono studiate le proprietà morfologiche e ottiche alla scala microscopica, attraverso tecniche di Microscopia a Forza Atomica (AFM) e microscopia ad epifluorescenza, nonché la dinamica del trasferimento di energia e del decadimento di stato eccitato del donore e dell’acceptore mediante spettroscopia di fotoluminescenza risolta in tempo alla scala dei picosecondi.

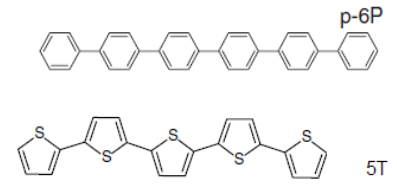


Illustrazione 1.1: Struttura della molecola di para-esafenile (sopra) e del pentatofene (sotto)

2.1 Hot-Wall Epitaxy (HWE)

La HWE è una tecnica utilizzata per la deposizione di strati ultrasottili ($<1 \mu\text{m}$) di semiconduttori organici coniugati. Il processo di formazione delle nanofibre sulla mica muscovite implica una transizione di fase tra lo stato gassoso e lo stato solido del materiale.

La figura 2.1 superiore mostra uno schema logico del processo di deposizione dei materiali in questione.

Il substrato sul quale si vuole depositare il materiale si muove tra due strutture (reattori) costituite dai crogioli contenenti le polveri delle due sostanze che formeranno la struttura eteroepitassiale e forni per controllare la temperatura di vari stadi dei reattori

Ciascun tubo presenta diverse sezioni, come si nota dalla figura 2.1 in basso.

Nella parte bassa è posto il crogiolo col materiale che si vuole depositare. La temperatura in questa sezione (T_{sorg}) è controllata tramite un apposito forno. Il calore fornito a questa sezione permette l'evaporazione del materiale.

Il materiale evaporato attraversa la sezione centrale del tubo, nella quale un altro forno provvede al controllo della temperatura (T_{wall}). Infine, nella parte alta del tubo è posto il substrato sul quale si vuole depositare il materiale e anche in

questo caso un forno controlla la temperatura del substrato

($T_{\text{iniziale}} / T_{\text{crescita}}$). All'interno del tubo è praticato il vuoto. Ciascuna di temperatura può essere variata indipendentemente dalle altre, consentendo un controllo preciso delle condizioni di realizzazione del campione. La tecnica HWE permette di avere sulla superficie del substrato un flusso di molecole circa uniforme ed isotropico[4].

Di seguito sono riportati i parametri utilizzati per la deposizione delle eterostrutture studiate

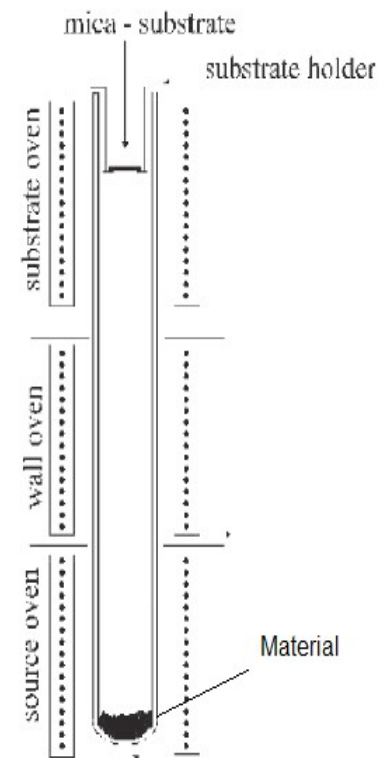
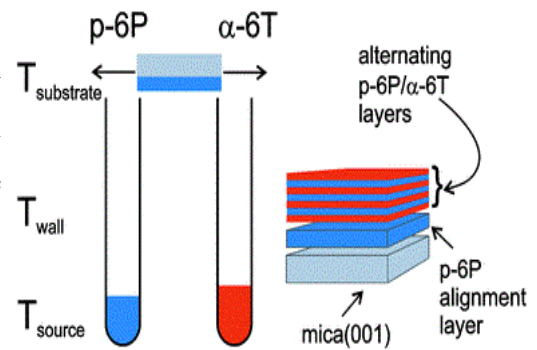


Illustrazione 2.1: In alto: Schema di costruzione e della struttura dei campioni. In basso: Schematizzazione della struttura del forno

Campione	T _{sorg} p-6P[°C]	T _{sorg} 5T[°C]	T _{wall} p-6P[°C]	T _{wall} 5T[°C]	t _{pre} [min]
1807	232	165	260	185	30
1808	232	165	260	185	30
1813	232	165	260	185	30
1815	232	165	260	185	30
1809	232	160	260	180	30
1812	232	160	260	180	30
1816	232	160	260	180	30

Tabella 1a: Caratteristiche costruttive

Le misure vengono suddivise in due gruppi, caratterizzati da parametri di crescita simili, indicati in Tabella 1a. I gruppi in questione verranno chiamati **Prima Serie** e **Seconda Serie**.

I campioni della **Prima Serie** sono stati depositati a temperature costanti e senza interruzioni.

E' stato depositato preliminarmente uno strato di p-6P con tempo di deposizione di 20 min.

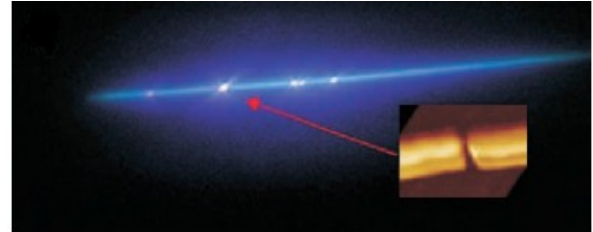
I campioni della **Seconda Serie** sono stati depositati con temperature costanti e diverse dalle precedenti. E' stato depositato preliminarmente uno strato di p-6P a temperatura di 160°C e tempo di deposizione 120 min. In seguito il campione è stato raffreddato per 30 min fino alle temperature costruttive riportate.

Campione	N° cicli	t _{dep} 5T [s]	t _{dep} p-6P[s]	T _{iniziale} [°C]	T _{crescita} [°C]
1807	50	10	72	160	160
1808	600	10	6	160	160
1813	600	10	15	160	160
1815	600	5	6	160	160
1809	50	10	72	160	100
1812	600	10	6	160	100
1816	600	10	6	160	120

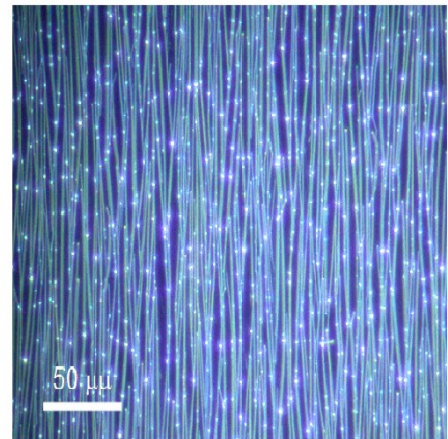
Tabella 1b: Caratteristiche costruttive

La microscopia ad epifluorescenza misura l'emissione spontanea delle nanofibre nel campione. Un fascio di luce UV è proiettato con incidenza normale sul campione. Questo tipo di radiazione ha energia sufficiente per eccitare gli delle molecole (donore e accettore) e la luminescenza risultante viene osservata, con opportuni filtri, tramite un microscopio ottico al quale viene collegata una fotocamera.

Le immagini risultanti sono simili a quella riportata in figura 2.2.



La tecnica in questione permette di osservare lo strato di nanofibre del campione e fornisce informazioni di massima sulla lunghezza delle fibre. Nelle immagini sono presenti dei punti brillanti. Questi sono punti di interruzione delle nanofibre stesse. L'immagine AFM (in alto) permette di vedere nel dettaglio un'interruzione (immagine acquisita tramite Microscopia a Forza Atomica, vedi paragrafo successivo). La figura 2.2 mostra anche un'immagine di un



campione analizzato su un' area più grande. Sono presentitutte le caratteristiche succitate . Si nota inoltre che l'analisi in microscopia ad epifluorescenza permette di valutare qualitativamente la distribuzione spaziale delle fibre. Analisi più accurate consentono di valutare la composizione delle fibre in base al colore dell'emissione radiativa, dato che ogni sostanza ha uno spettro di emissione caratteristico.

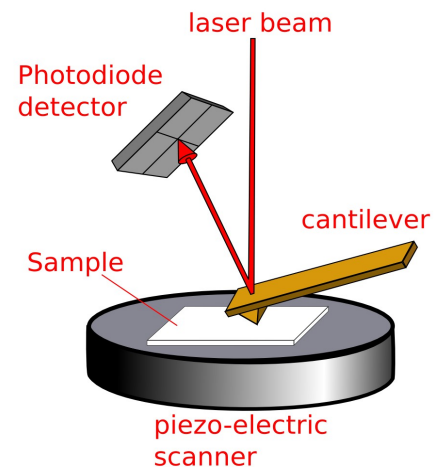
Illustrazione 2.2: In alto: Immagine rappresentativa di una singola fibra. In basso: Immagine di microscopia ad epifluorescenza di un campione analizzato.

STRUMENTI UTILIZZATI :

- Microscopio ottico Nikon Eclipse TE2000-U, con annessa lampa UV ai vapori di mercurio fornita dal costruttore.

Questa tecnica permette di eseguire scansioni della superficie dei campioni e ottenere immagini 3D. L'immagine risultante mostra la topografia dell'area analizzata.

Il microscopio consiste in una microleva alla cui estremità è montata una punta che presenta un raggio di curvatura nanometrico. La punta in prossimità del campione subisce una forza di Van der Waals (Figura 2.3 in basso), che agisce provocando una deflessione della microleva. Tale deflessione viene misurata utilizzando il riflesso del punto laser su un fotodiodo a quadranti.



Di solito viene utilizzato un meccanismo che regola la distanza tra punta e campione in modo da mantenere la forza tra questi costante. Generalmente il portacampioni è accoppiato a trasduttori piezoelettrici, che consentono di spostarlo in direzione perpendicolare alla superficie del campione, al fine di mantenere la forza costante e analizzare la superficie, e di traslarlo in direzione parallela ad essa.

Le scansioni ottenute con l'AFM pertanto rappresentano la topografia di superficie del campione in esame¹.

Le misure effettuate in questo lavoro sono state eseguite in modalità contatto intermittente (IC) o “tapping mode” con una punta di silicio.

In questa modalità la punta viene fatta oscillare alla sua frequenza di risonanza. L'interazione con la superficie causa una diminuzione dell'ampiezza di oscillazione e il cambiamento della fase. L'ampiezza d'oscillazione viene usata come segnale di rilevamento e la scansione viene eseguita in modo da mantenere costante l'ampiezza di oscillazione predefinita (inferiore rispetto all'ampiezza di oscillazione nello spazio libero).

Il segnale è quindi digitalizzato e raccolto tramite un software apposito. Questo significa che oltre alle immagini si possono ottenere dati in formato digitale da poter analizzare.

STRUMENTI UTILIZZATI:

- Microscopio AFM NT-MDT SMENA

Illustrazione 2.3: In alto: Schema di funzionamento di un microscopio AFM. In basso: Dipendenza della forza di Van der Waals dalla distanza campione-punta.

¹ Se le dimensioni della punta sono confrontabili o maggiori degli oggetti da osservare, l'immagine non risulta precisa. Questo tipo di imprecisione riguarda maggiormente la scansione nel piano della superficie.

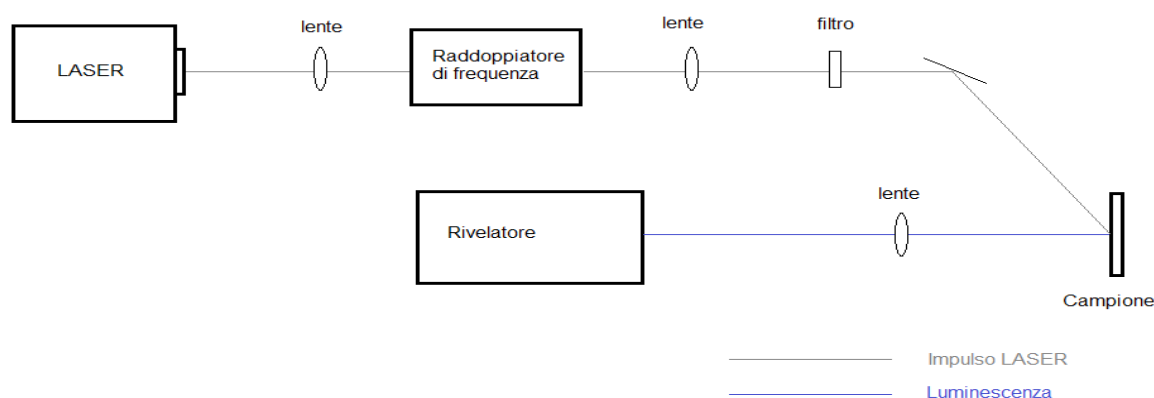


Illustrazione 2.4: Schematizzazione dell'apparato di misura utilizzato

La spettroscopia di fotoluminescenza risolta in tempo alla scale dei picosecondi è realizzata su un banco ottico attraverso un complesso sistema di strumenti di misura. Un LASER impulsato genera un fascio di impulsi luminosi che viene opportunamente manipolato e inviato sul campione in incidenza normale. In questo lavoro sono stati utilizzati due LASER per eseguire misure su due scale temporali diverse: Un LASER di Ti:zaffiro che opera in modo “mode locking” generando impulsi ultrabrevi (100 fs) alla lunghezza d’onda di 780 nm con frequenza di ripetizione pari a 82 MHz, ed un LASER che opera in modo “Q-switching” ed emette impulsi di durata 300 ps alla lunghezza d’onda di 355 nm, con frequenza di ripetizione di 1 kHz. Un raddoppiatore di frequenza converte gli impulsi del laser Titanio-Zaffiro in impulsi a ca. 390 nm di lunghezza d’onda per fotoeccitare gli strati di p6P delle nanofibre. Filtri neutri sono utilizzati per attenuare opportunamente il fascio laser, e una lente di quarzo lo focalizza sul campione. La radiazione UV eccita gli elettroni del campione, rendendo possibili le transizioni elettroniche 0-1 e 0-2 e 0-3 per il p-6P e il 5T.

La radiazione emessa dai campioni è collimata, filtrata tramite un filtro passa basso (GG400) che blocca la radiazione laser residua ed inviata ad uno degli strumenti di misura, che varia a seconda della grandezza che si vuole determinare.

Per la misura dello spettro di emissione è stata usata una camera CCD raffreddata ad azoto liquido accoppiata ad un spettrometro singolo, mentre per effettuare le misure spettroscopiche risolte in tempo è stata usata una streak-camera, anch’essa accoppiata ad uno spettrometro singolo.

La camera CCD è un dispositivo ad accoppiamento di carica (Charge-Coupled Device) in grado di generare della carica elettrica proporzionale all'intensità della radiazione elettromagnetica incidente.

Il dispositivo è costituito da un insieme accoppiato di elementi che formano una griglia.

I fotoni incidono sulla superficie dell'elemento MOS (Metallo, Ossido Silicio, mostrato in figura 2.5 in alto) creando coppie elettrone-buca. Un'opportuna differenza di potenziale permette di respingere le buche, e quindi di accumulare elettroni nell'area di svuotamento. Questi elettroni possono essere trasmessi tra elementi adiacenti verso un dispositivo di lettura. Il trasporto del segnale è controllato tramite l'applicazione di opportune differenze di potenziale come schematizzato in figura 2.5.

Tramite un opportuno circuito di lettura è possibile estrarre il segnale associato a ciascun elemento.

La misura dello spettro di intensità della radiazione emessa dai campioni è effettuata attraverso uno spettrometro a reticolo di diffrazione accoppiato con la camera CCD. Lo spettrometro disperde la radiazione in lunghezza d'onda permettendo così di costruire lo spettro di intensità della radiazione come immagine sulla camera CCD.

Segnali deboli sono acquisiti aumentando il tempo di esposizione della camera CCD. I dati raccolti vengono elaborati dal software di gestione dello strumento.

STRUMENTI UTILIZZATI:

- Camera CCD Princeton instruments 7439-0001
- Spettrometro a reticolo di diffrazione Action Spectra pro 2500i di lunghezza 50 cm

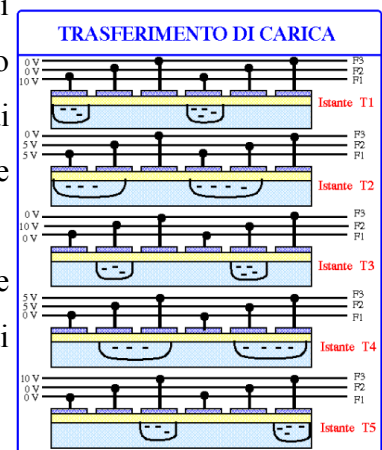
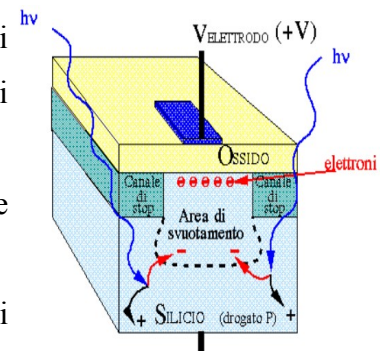


Illustrazione 2.5: In alto: Rappresentazione di un elemento MOS. In basso: Schematizzazione del trasporto della carica

La streak-camera è un dispositivo che disperde la luce temporalmente su scale ultraveloci fino al picosecondo.

Il segnale luminoso da misurare è fatto passare attraverso una fenditura. Successivamente incide su un fotocatodo, che quindi emette fotoelettroni.

I fotoelettroni emessi sono accelerati tramite un'apposita griglia e passano attraverso degli elettrodi di deflessione.

Illustrazione 2.6: In alto: Principio di funzionamento della streak-camera.

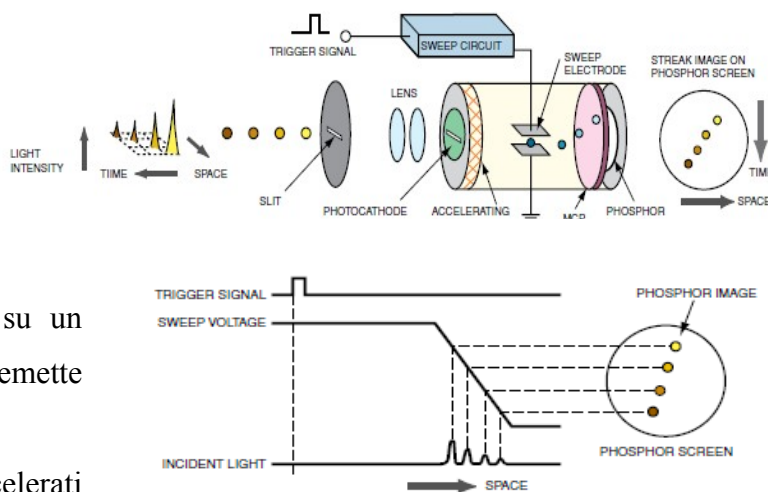
In basso: Sincronizzazione segnale-differenza di potenziale variabile

postosi prima di uno schermo di fosforo, il quale converte gli elettroni nuovamente in radiazione.

Un circuito di trigger sincronizza l'inizio della variazione del potenziale delle piastre, e quindi l'inizio della scansione, con l'arrivo del segnale da misurare.

L'immagine risultante presenta quindi risoluzione spaziale (o spettrale) della misura sull'asse orizzontale, risoluzione temporale sull'asse verticale e misura dell'intensità incidente indicata da variazioni di colore.

Operando in modalità "synchroscan" a 82 MHz di frequenza si sono potuti acquisire spettrogrammi con 10 ps di risoluzione e 1.8 ns di range temporale complessivo, mentre in modalità "single shot", utilizzata nel nostro caso alla frequenza di 1 kHz, si sono acquisiti dati con una risoluzione temporale limitata dal laser Q-switched (300 ps) e range temporale complessivo di 5 ns, adatto alla misura dei tempi di rilassamento delle specie molecolari accettore di energia (5T).



STRUMENTI UTILIZZATI:

- Streak-camera Hamamatsu C5680
- Spettrometro Action Spectra pro 2300i di lunghezza 30 cm

3 Risultati sperimentali

3.1 Risultati sperimentali dettagliati

CAMPIONE 1807:

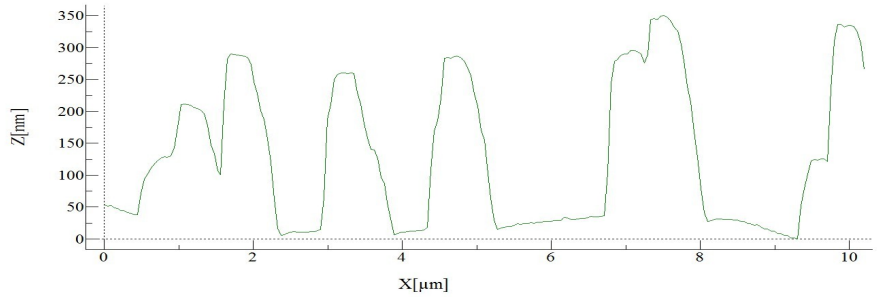
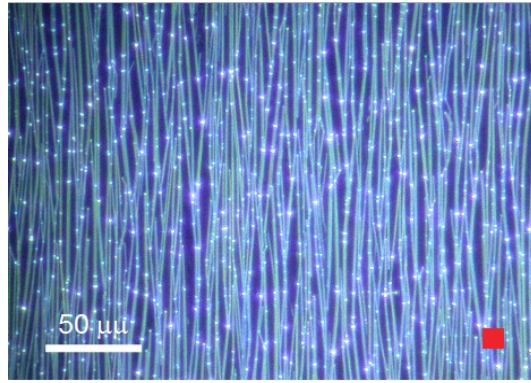
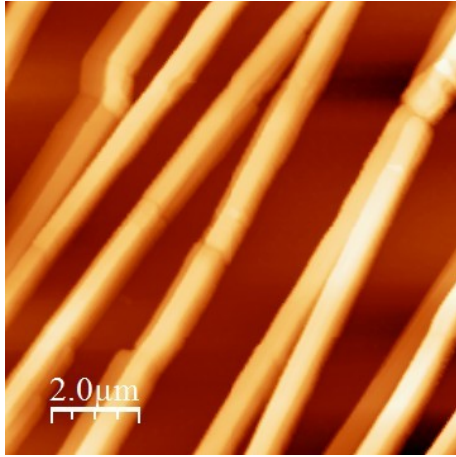
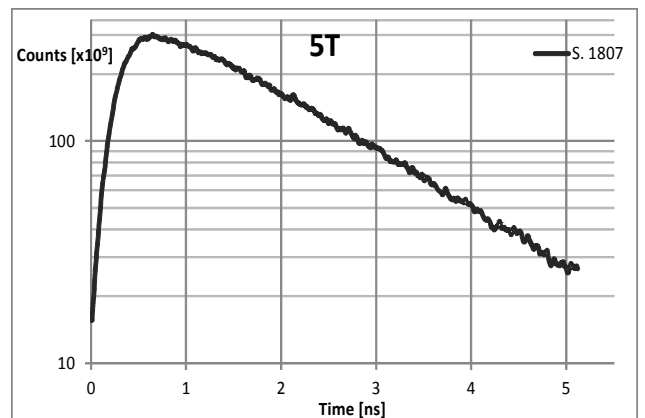
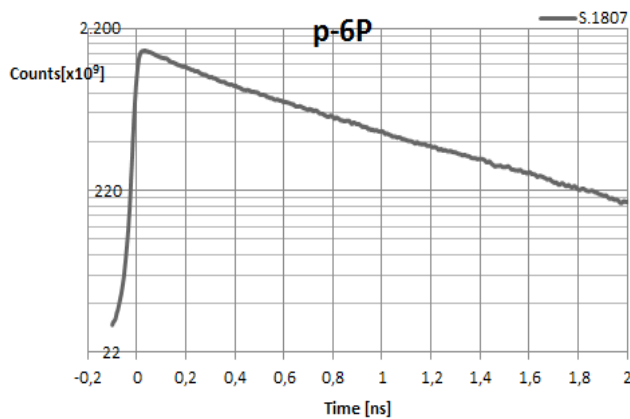
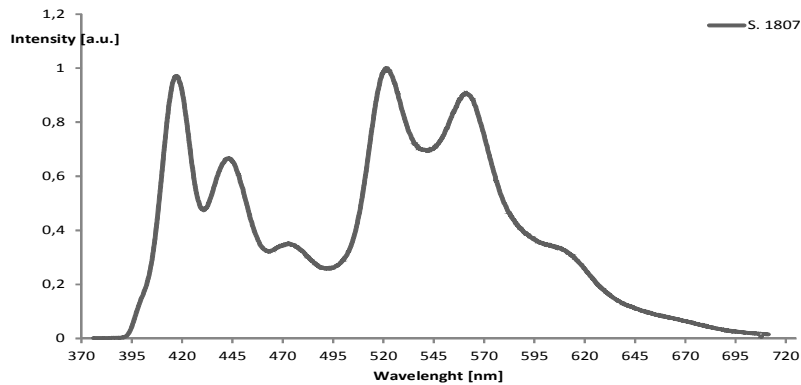
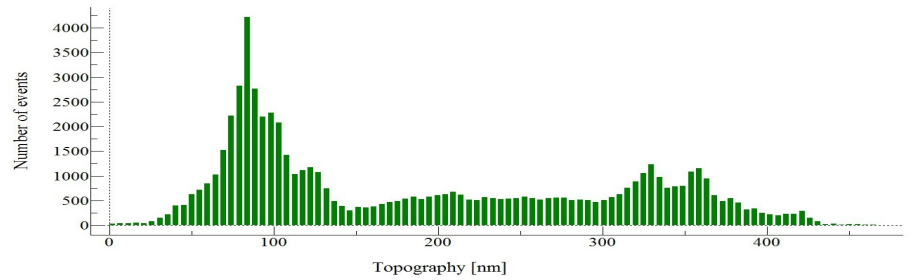


Illustrazione 3.1: In alto: Immagine di microscopia a epifluorescenza. In mezzo: Immagine topografica AFM, analisi di profilo e istogramma delle altezze. In basso: Spettro di emissione, decadimento del p-6P e 5T



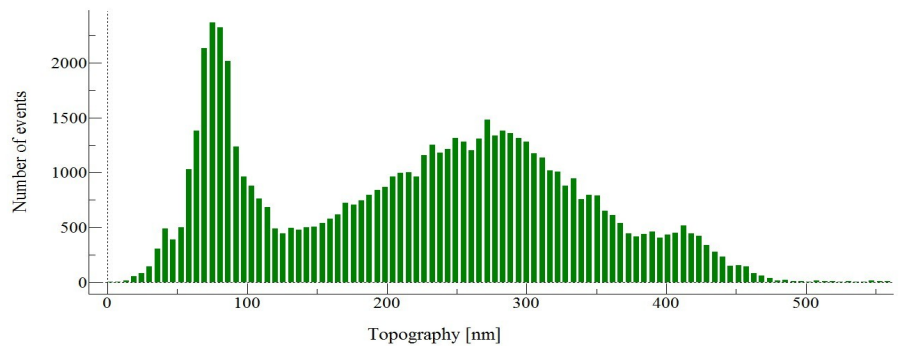
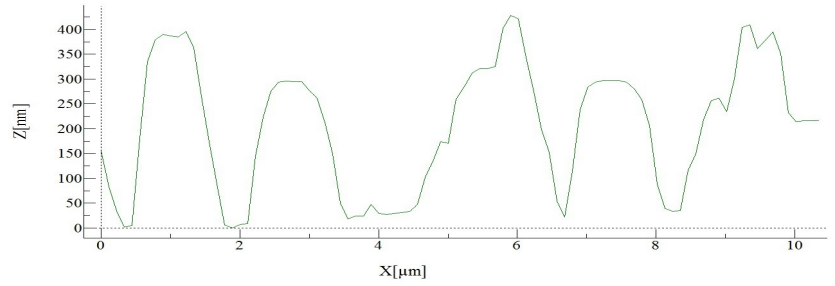
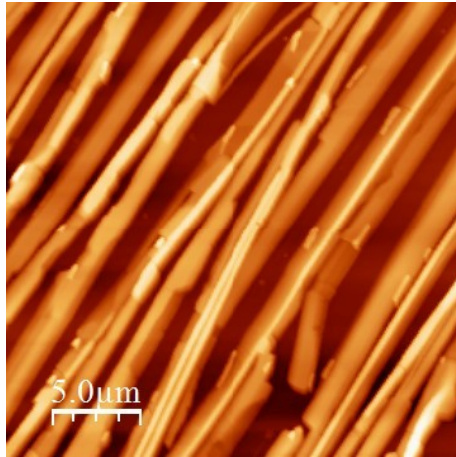
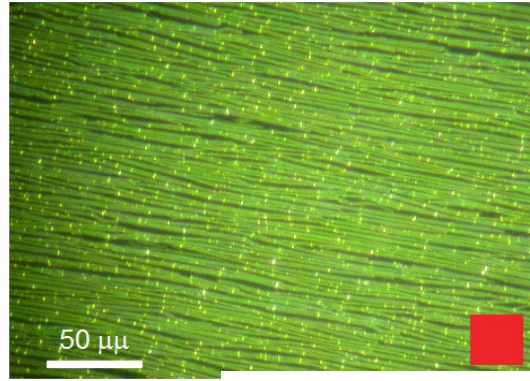
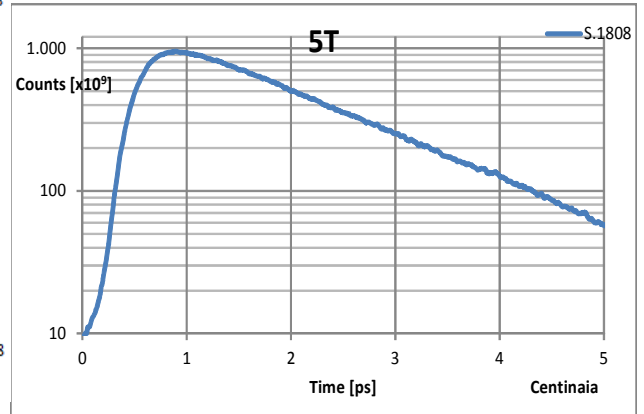
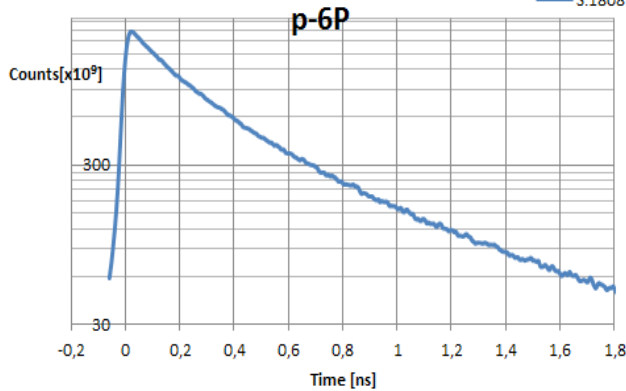
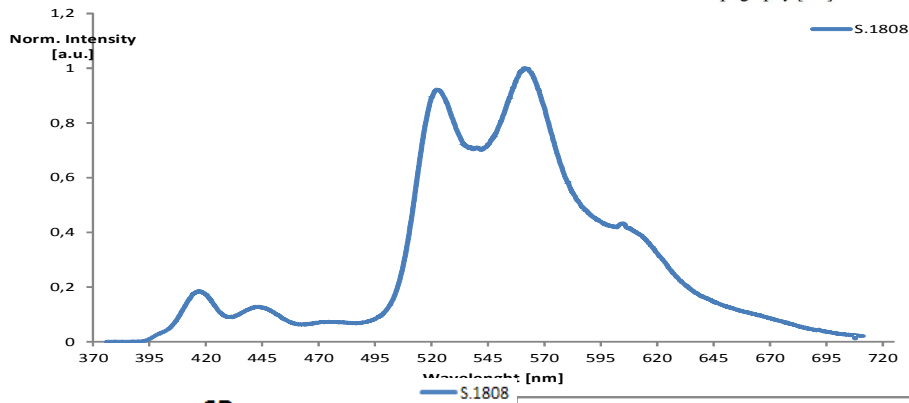


Illustrazione 3.2: In alto: Immagine di microscopia a epifluorescenza. In mezzo: Immagine topografica AFM, analisi di profilo e istogramma delle altezze. In basso: Spettro di emissione, decadimento del p-6P e 5T



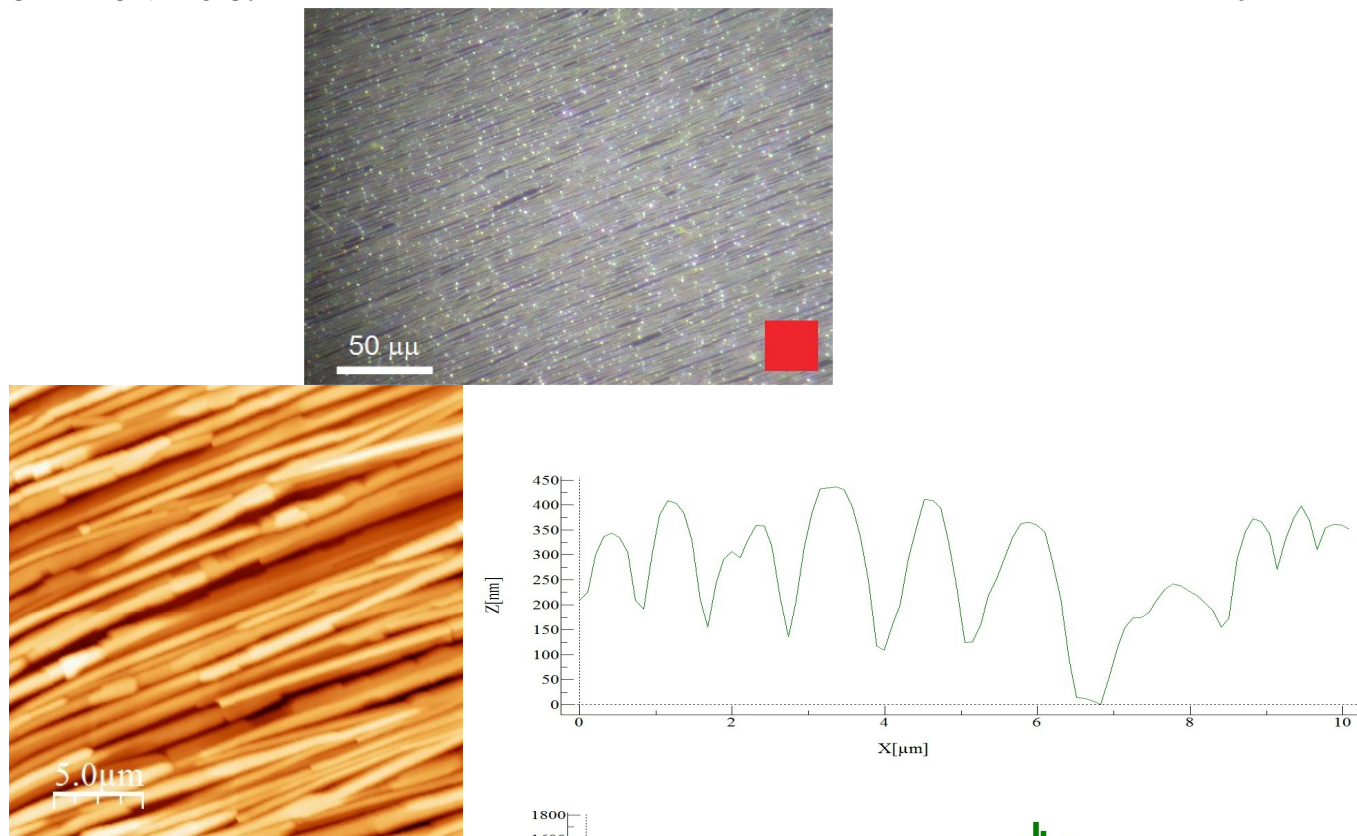
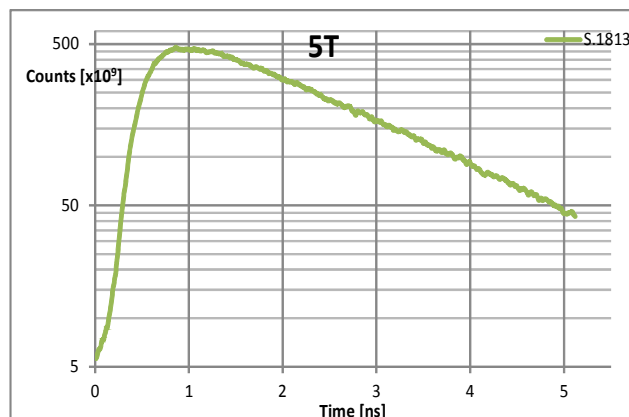
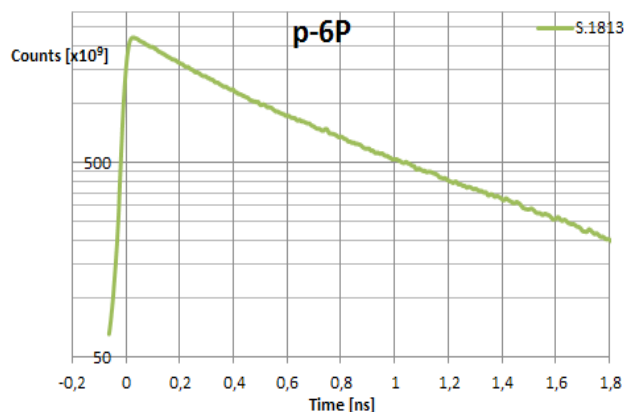
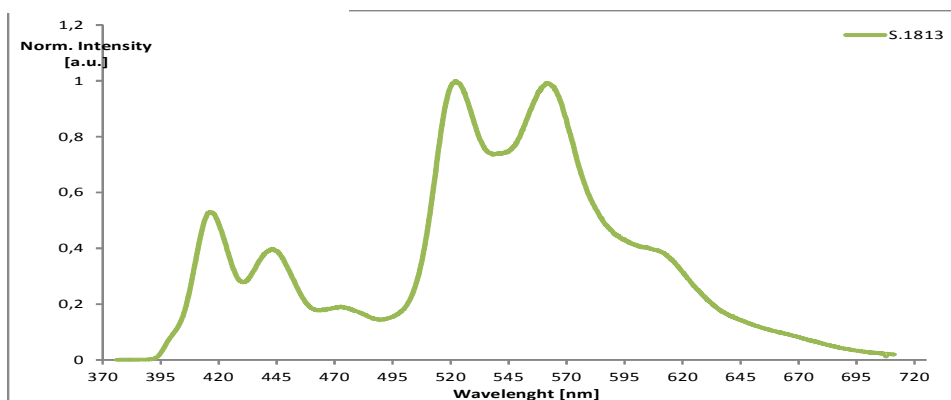


Illustrazione 3.3: In alto: Immagine di microscopia a epifluorescenza. In mezzo: Immagine topografica AFM, analisi di profilo e istogramma delle altezze. In basso: Spettro di emissione, decadimento del p-6P e 5T



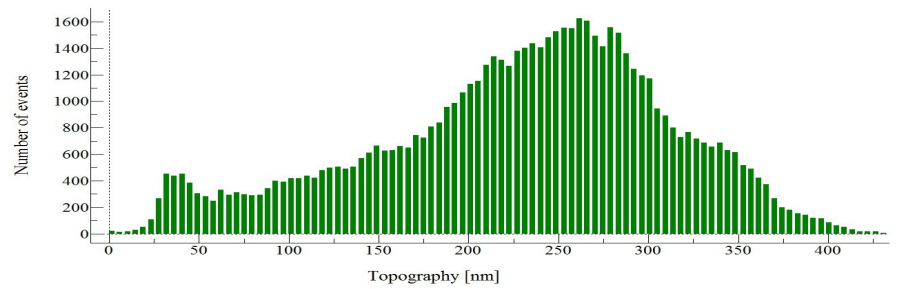
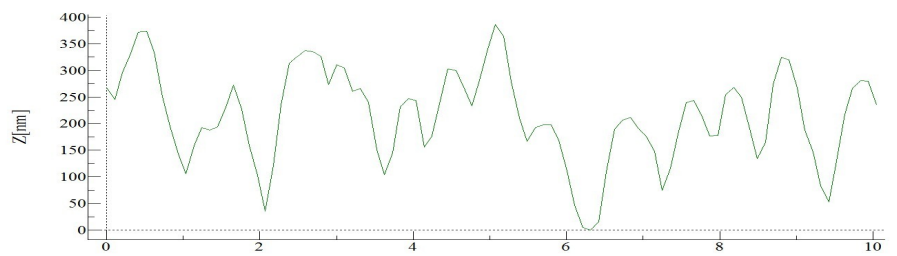
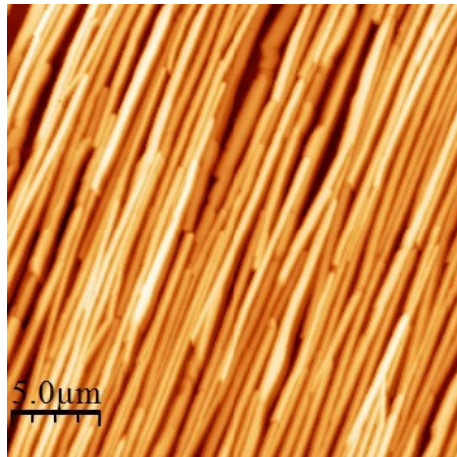
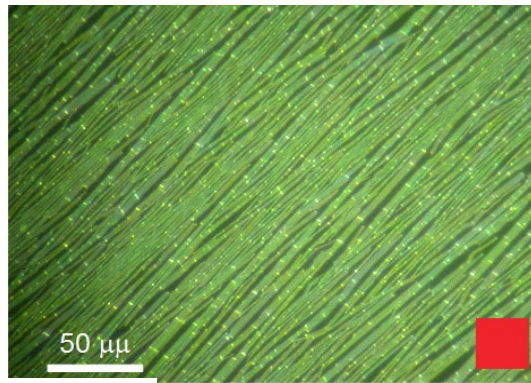
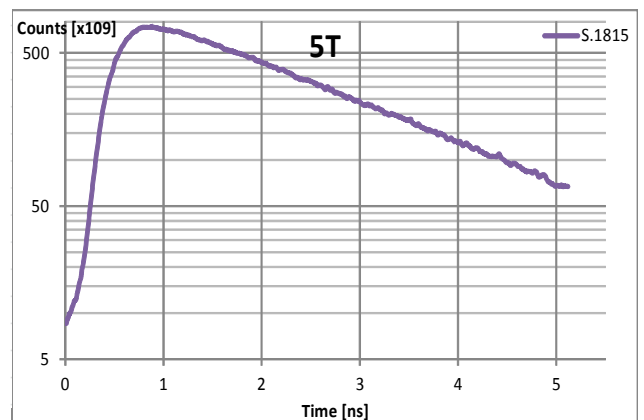
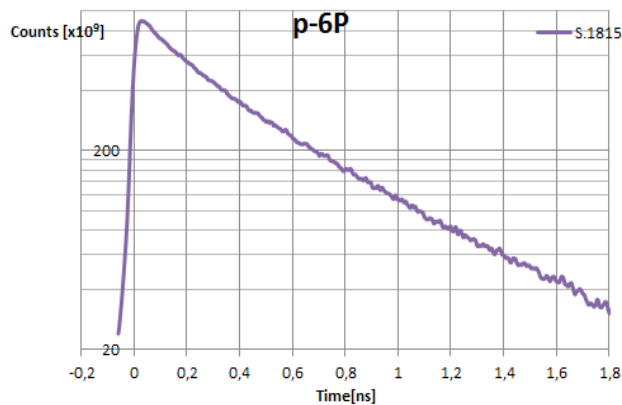
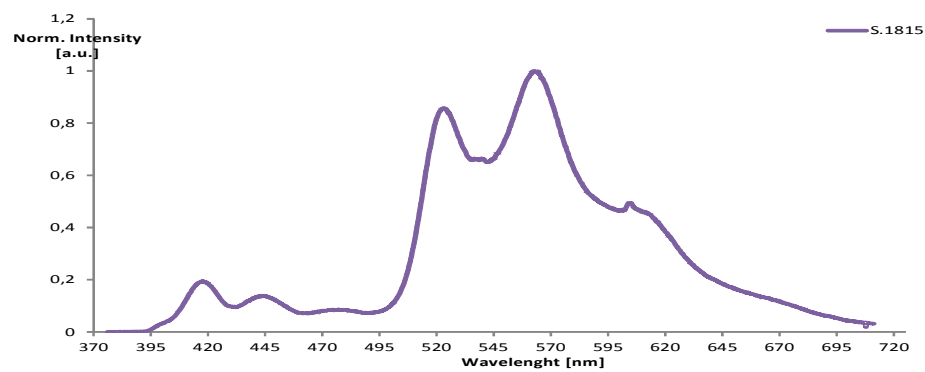


Illustrazione 3.4: In alto: Immagine di microscopia a epifluorescenza. In mezzo: Immagine topografica AFM, analisi di profilo e istogramma delle altezze. In basso: Spettro di emissione, decadimento del p-6P e 5T



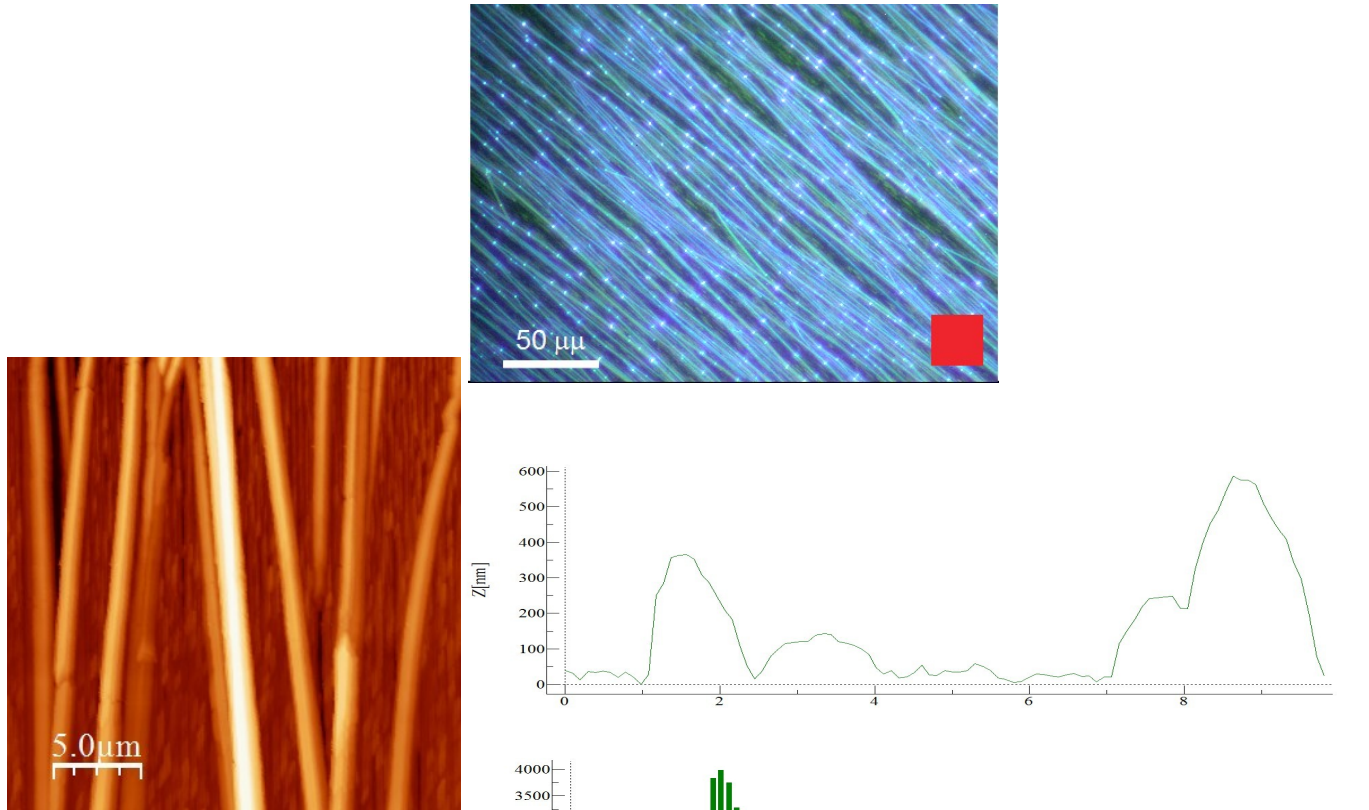
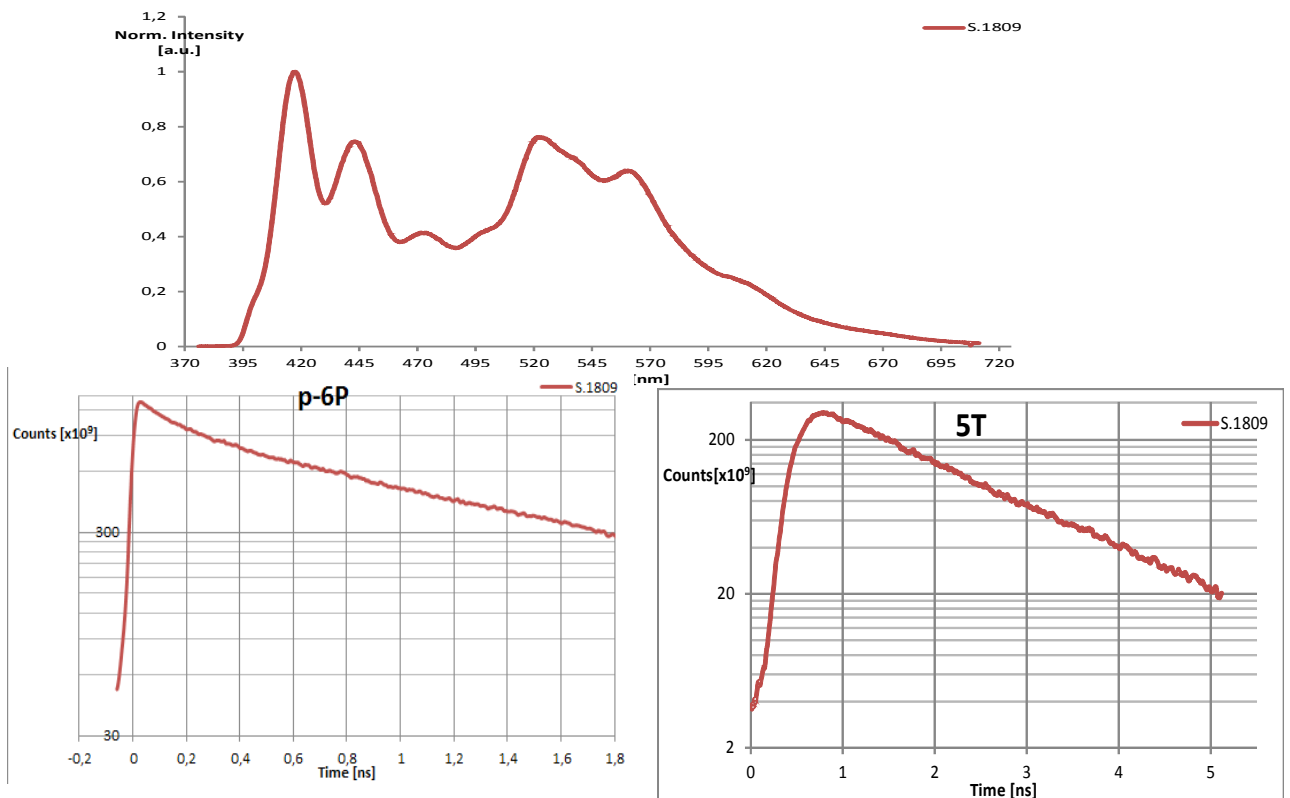


Illustrazione 3.5: In alto: Immagine di microscopia a epifluorescenza. In mezzo: Immagine topografica AFM, analisi di profilo e istogramma delle altezze. In basso: Spettro di emissione, decadimento del p-6P e 5T



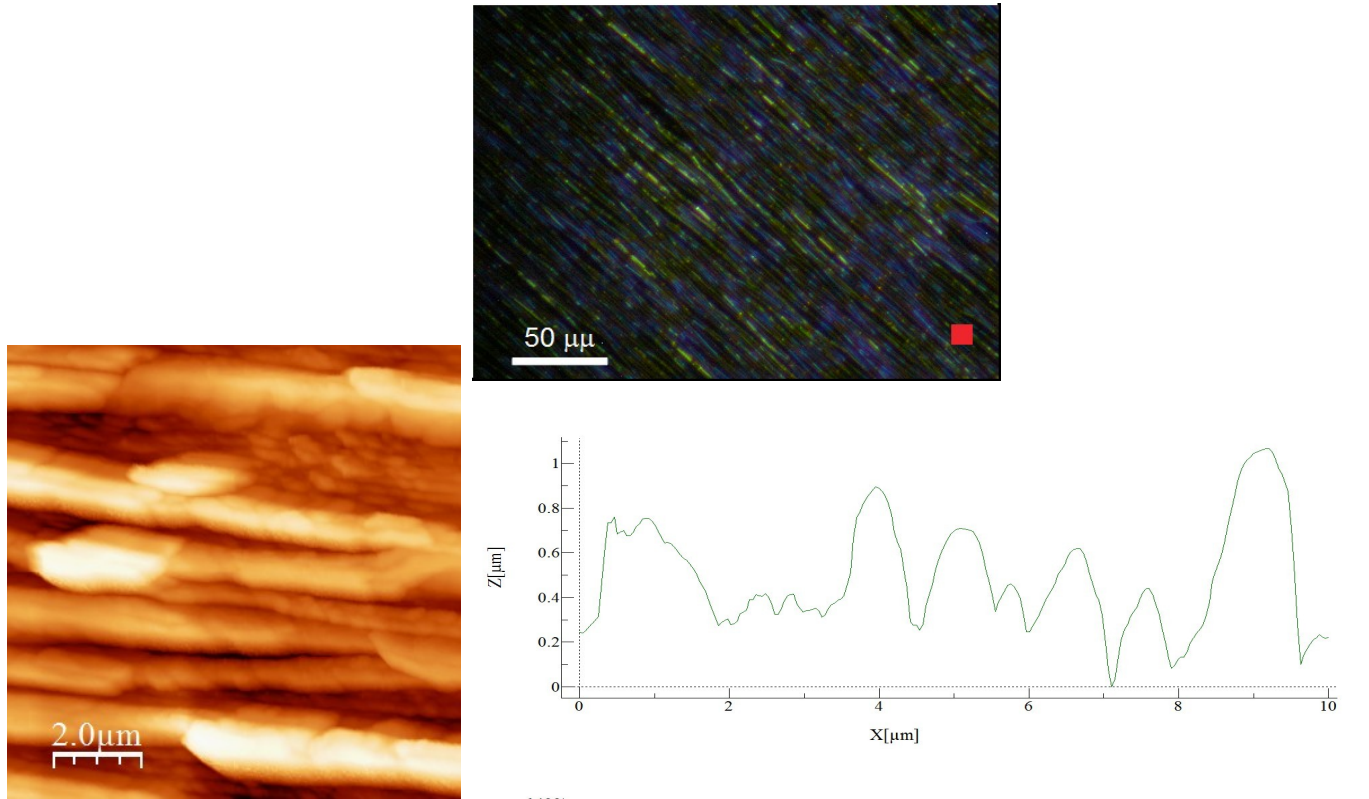
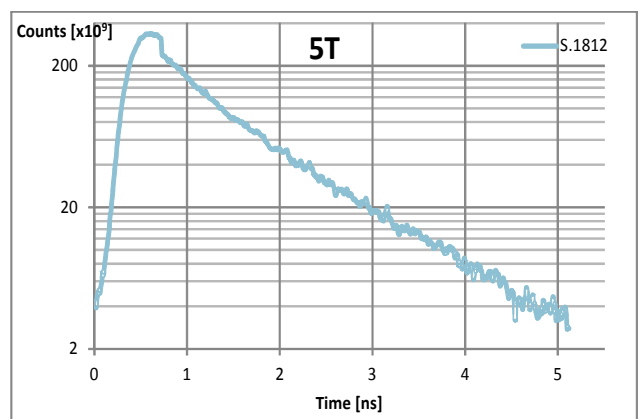
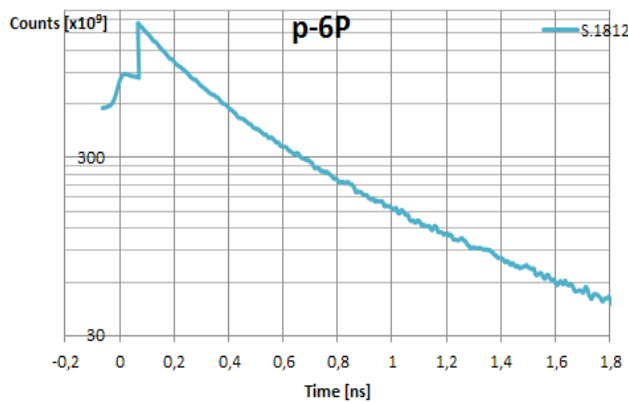
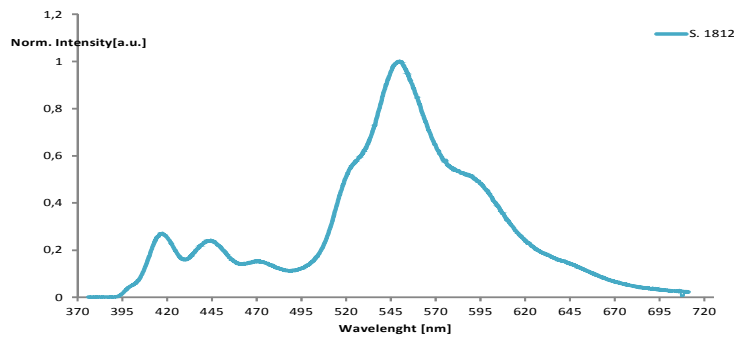
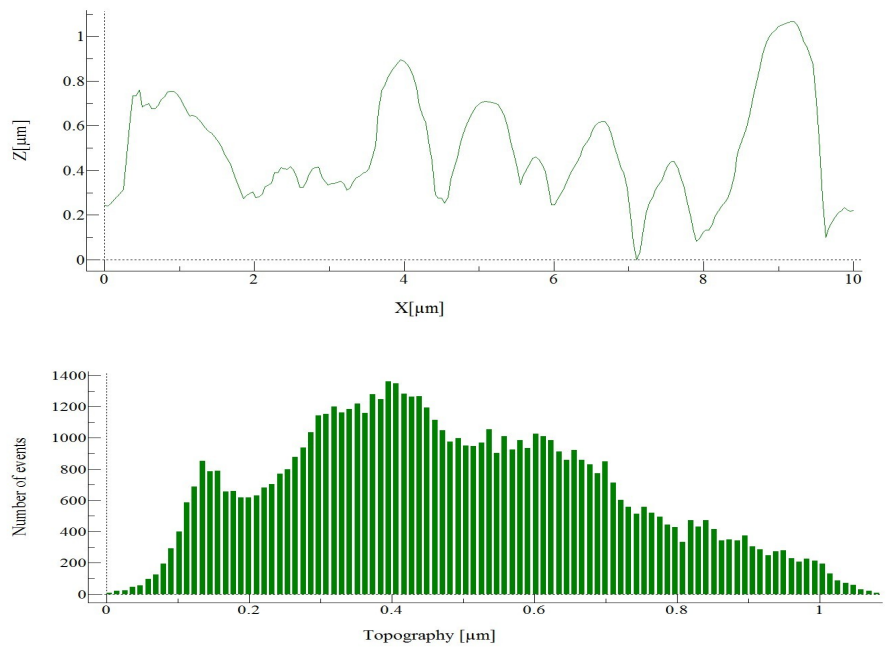


Illustrazione 3.6: In alto: Immagine di microscopia a epifluorescenza. In mezzo: Immagine topografica AFM, analisi di profilo e istogramma delle altezze. In basso: Spettro di emissione, decadimento del p-6P e 5T



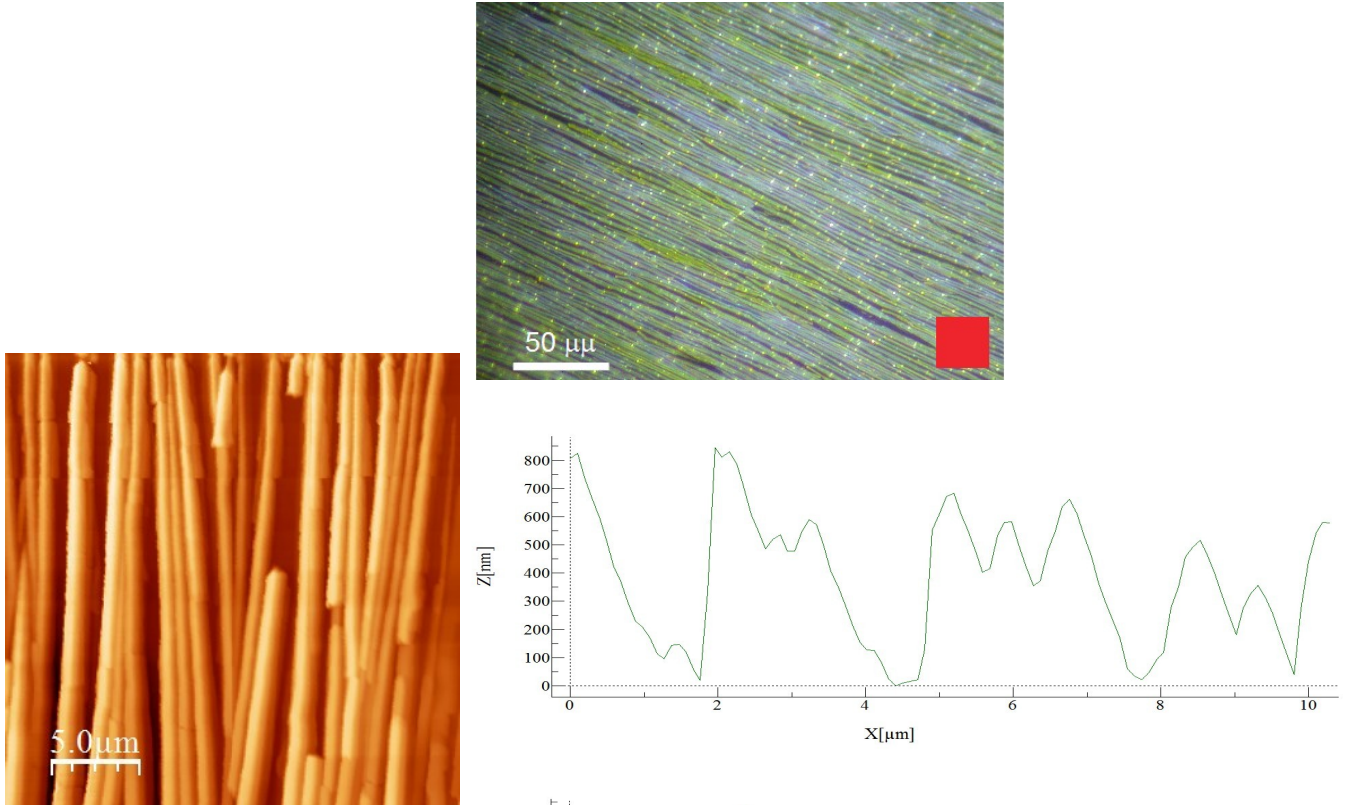
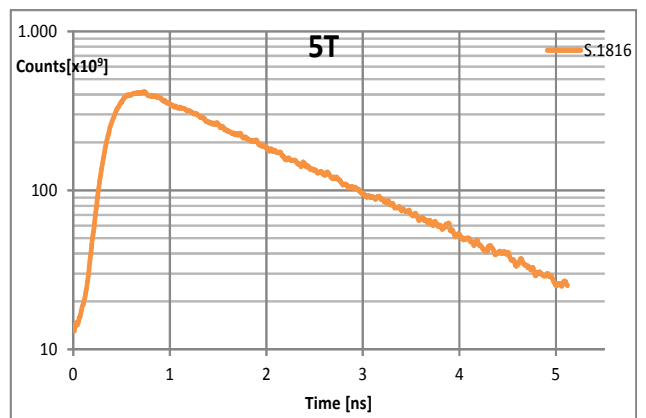
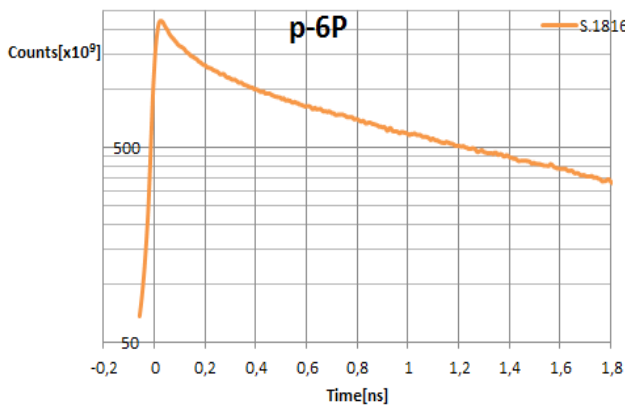
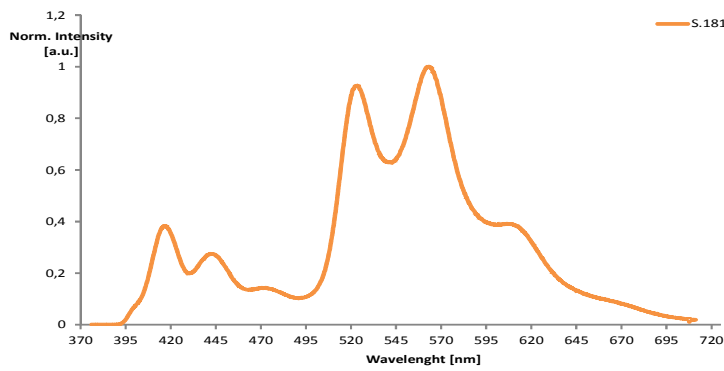
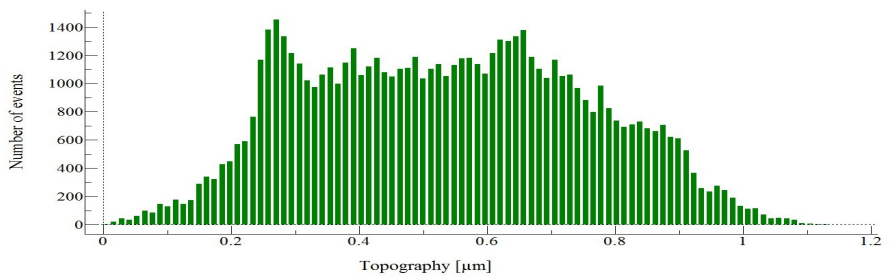


Illustrazione 3.7: In alto: Immagine di microscopia a epifluorescenza. In mezzo: Immagine topografica AFM, analisi di profilo e istogramma delle altezze. In basso: Spettro di emissione, decadimento del p-6P e 5T



3.2 AFM e microscopia ad epifluorescenza

I dati ottenuti tramite AFM sono stati elaborati utilizzando il software fornito dal costruttore dello strumento. Tali dati sono stati riportati in precedenza.

La deposizione di fibre di p-6P sulla mica-muscovite si è rivelata utile come modello di deposizione di eterostrutture orientate autoassemblate per l'alternanza p-6P/6T [4].

Anche nel caso dei campioni analizzati in questo lavoro, in cui il 6T è stato sostituito con il 5T, si osservano eterostrutture orientate autoassemblate.

I campioni appartenenti alla **Prima Serie** si presentano con densità delle fibre circa uniforme e in generale con buona definizione delle stesse.

I campioni della **Seconda Serie** (soprattutto il 1809 e il 1812) presentano maggiori spazi tra le fibre. Si evince dalle immagini AFM e da quelle di microscopia ottica che tali spazi contengono del materiale.

In particolare si nota dalla Tabella 1b) che i campioni 1807 e 1809 presentano parametri di crescita simili. Tuttavia, come già precisato, ci sono delle differenze tra i campioni. Una differenza importante nelle caratteristiche di questi campioni è il processo raffreddamento del campione in seguito allo strato preliminare di p-6P applicato ai campioni della seconda serie.

Inoltre varia la temperatura di crescita del campione. La combinazione di queste variazioni sembra sfavorire la formazione di fibre definite e prive di materiale tra le fibre stesse. Delle differenze analoghe si riscontrano tra i campioni 1808 e i campioni 1812 e 1816.

Tali grafici mostrano che i campioni hanno fibre di altezza diversa, che sembra crescere all'aumentare del tempo di deposizione e del numero di cicli di ripetizione dell'alternanza p-6P e 5T.

Dall'analisi delle altezze si nota che ci sono dei campioni che presentano picchi significativi nella distribuzione delle altezze; in particolare il 1807, il 1808 e il 1809 presentano picchi significativi per piccole altezze (circa 100 nm), il 1813 e il 1815 che presentano picchi ad altezze maggiori (circa 300nm), e il 1812 e 1816 (400-600 nm) che sono i campioni più alti. E' comunque necessario precisare il fatto che il confronto tra le caratteristiche dei campioni non è banale, e che le ipotesi fatte restano tali, in quanto nella fabbricazione di ciascun campione sono stati variati diversi parametri.

3.3 Misura del tempo di vita degli stati eccitati:

L'analisi dei dati ottenuti in questo ambito è stata effettuata con un software apposito.

Il software in questione permette due tipi di analisi:

- Analisi di decadimento semplice, in cui i dati ottenuti vengono approssimati con una combinazione lineare di esponenziali. Il tempo di vita è calcolato come media pesata dei parametri caratteristici di ciascun esponenziale.
- Analisi di salita e decadimento. In questo caso il software fornisce il tempo di salita caratteristico e il tempo di decadimento.

L'analisi del primo tipo è stata applicata ai dati relativi alla molecola p-6P. I dati relativi alle molecole di 5T sono stati trattati con il secondo tipo di analisi riportato in precedenza.

La trattazione differenziata è necessaria a causa del fatto che le due molecole non sono emettitori indipendenti. Infatti la molecola p-6P (donore) trasmette energia al 5T (accettore).

Campione	$t_{\text{vita p-6P}}$ [ps]	$T_{\text{breve p-6P}}$ [ps]	$t_{\text{salita 5T}}$ [ps]	$t_{\text{vita 5T}}$ [ns]
1807	850	240	450	1,7
1808	330	96	270	1,4
1813	670	270	440	1,6
1815	430	190	360	1,7
1809	1100	170	160	1,5
1816	800	140	120	1,6

Tabella 2: Potenza fascio incidente per $t_{\text{vita p-6P}} = 2\mu W$, potenza fascio incidente $t_{\text{vita 5T}}, t_{\text{salita 5T}} = 1\mu W$.
I tempi caratteristici sono riportati con due cifre significative

I tempi di vita del p-6P e il tempo di salita del 5T sono stati ottenuti dalle scansioni su scala 1.8 ns.

Il tempo di vita del 5T è stato ottenuto da dati relativi a delle scansioni su scala 5ns. La curva di decadimento del p-6P è stata approssimata da una combinazione di due esponenziali per tutti i campioni ad esclusione del campione 1808.

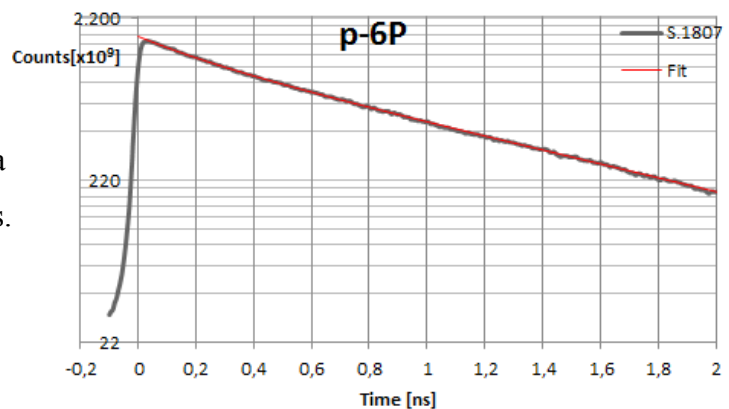


Illustrazione 3.8: Curva di decadimento del p-6P

Sono riportate delle immagini esemplificative ottenute dall'analisi dei dati.

Il punto di partenza dei fit che rappresentano il tempo di vita del p-6P e il tempo di salita del 5T è lo stesso.

Si nota che la scala temporale utilizzata per questa serie di misure non permette di analizzare il decadimento del 5T. Per questo motivo il tempo di vita degli stati eccitati del 5T è stato ricavato da delle serie di dati ottenute su scale temporali diverse.

E' possibile fare delle considerazioni sui tempi di vita e di salita misurati per i campioni.

L'immagine 3.9 in alto mostra il tempo di vita degli stati eccitati del p-6P in funzione del tempo di deposizione del singolo strato di materiale.

Si nota che il tempo di vita del p-6P è maggiore nei campioni con tempo di deposizione maggiore. Inoltre il trend della crescita sembra essere differenziato in base ad altri parametri di deposizione dei materiali.

Infatti si nota la diversa posizione dei campioni appartenenti alla **Prima Serie** e quelli appartenenti alla **Seconda Serie**.

La figura 3.9 in basso invece mostra il tempo di salita del 5T in funzione del tempo di vita del p-6P.

Anche in questo caso si notano due serie differenziate per parametri di deposizione dei materiali, con il tempo di salita crescente per valori del tempo di vita del p-6P crescenti.

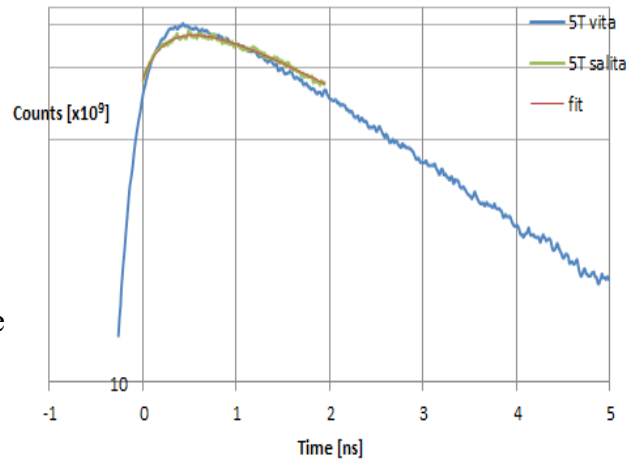


Illustrazione 3.9: Decadimento del 5T e salita del 5T misurati

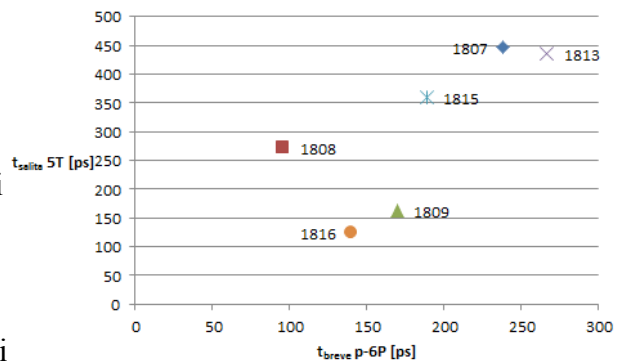
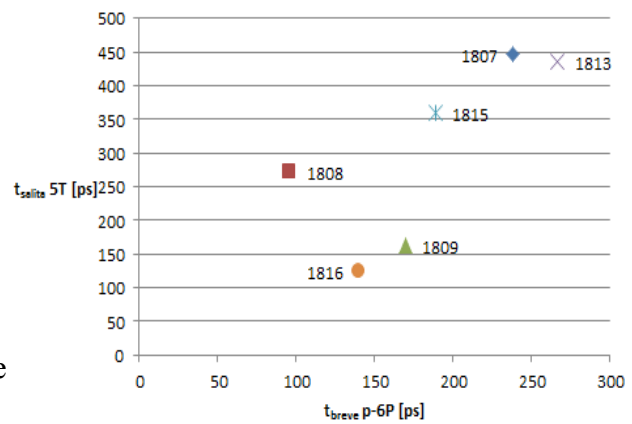


Illustrazione 3.10: In alto: Tempo di vita degli stati eccitati in funzione del tempo di deposizione per il p-6P. In basso: Tempo di salita del 5T in funzione del tempo di vita breve del p-6P

4 Conclusioni

E' stata eseguita la caratterizzazione morfologica e spettroscopica di nanofibre organiche ad eterostruttura p-6P/5T, cresciute su mica muscovite.

L'analisi del campione 1812 è stata interrotta per diverse cause; il campione è visivamente diverso dagli altri e presenta caratteristiche che si differenziano da quelle aspettate per campioni di questo tipo.

L'analisi degli altri campioni ha prodotto risultati che sembrano essere coerenti per quanto riguarda le caratteristiche spettroscopiche e morfologiche. L'alternanza di p-6P e 5T produce nanostrutture definite e ordinate per la maggior parte dei campioni. In particolare i parametri di deposizione utilizzati per i campioni della **Prima Serie** sembrano produrre strutture migliori dal punto di vista morfologico. L'analisi spettroscopica mostra spettri di emissione coerenti con quelli delle specie molecolari utilizzate.

Le proprietà di trasporto dell'energia attraverso il "Resonance Energy Transfer" (RET), investigate tramite il tempo di salita del 5T e la relazione tra il tempo di vita degli stati eccitati del p-6P e il tempo di salita del 5T, sembrano essere migliori per i campioni della **Prima Serie**.

La figura 3.10 in basso mostra che esiste una correlazione tra i punti corrispondenti a campioni della **Prima Serie**. In particolare la crescita del tempo di salita del 5T è proporzionale al tempo di vita breve del p-6P e il coefficiente angolare della retta che meglio approssima quei punti è circa unitario. Pertanto è presente del trasporto energetico tra donore e accettore per questa serie di campioni.

- [1] M.Fox. *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press ,2001
- [2] Francesco Quochi, *Random lasers based on organic epitaxial nanofibers*, J. Opt.12, 024003 (2010)
- [3] F.Quochi, G.Schwabegger, C. Simbrunner, F. Floris, M. Saba, A. Mura, H. Sitter, and G. Bongiovanni, *Extending the lasing wavelength coverage of organic semiconductor nanofibers by periodic organic-organic heteroepitaxy*, Adv. Optical Mater 1, 117-122 (2013)
- [4] F. Quochi, F. Cordella, A. Mura, and G. Bongiovanni, *Optical gain and random lasing in self-assembled organic nanofibers*, in: “Organic Nanostructures for Next Generation Devices”, edited by K. Al-Shamery, H.-G. Rubahn, H. Sitter, Springer Series in Materials Science, Vol. 101 (Springer, Berlin, 2008), p. 239
- [5] C. Simbrunner, F. Quochi, G. Hernandez-Sosa, M. Oehzelt, R. Resel, G. Hesser, M. Arndt, M. Saba, A. Mura, G. Bongiovanni, H. Sitter, *Organic-Organic Heteroepitaxy of Red-, Green-, and Blue-Emitting Nanofibers*, ACSNano 4, 6244 (2010)

