



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI CAGLIARI

Facoltà di scienze matematiche, fisiche e naturali

Corso di Laurea in Fisica

Anno Accademico 2008/2009

# Proprietà ottiche di nanofibre organiche eteroepitassiali

Tesi di laurea triennale

**Relatore**

Prof. Giovanni Bongiovanni

**Co-relatore**

Dott. Francesco Quochi

**Laureando**

Riccardo Casula



# Indice

Introduzione.....	5
Capitolo 1 - Luminescenza.....	8
1.1 Transizioni radiative negli atomi.....	8
1.2 Fotoluminescenza.....	11
1.3 Righe di emissione .....	12
Capitolo 2 - Semiconduttori organici ...	14
2.1 Benzene e gap HOMO-LUMO .....	14
2.2 Fluorescenza molecolare.....	17
2.3 Resonance Energy Transfer (RET) .....	20
2.4 Para-esafenile .....	23
2.5 $\alpha$ -Esatofene .....	28
2.6 Drogaggio del p-6P con l' $\alpha$ -6T .....	30
Capitolo 3 - Tecniche sperimentali.....	32
3.1 I campioni analizzati.....	32
3.2 Fluorescenza risolta spazialmente e temporalmente .....	34
Capitolo 4 - Dati sperimentali .....	39
4.1 Fluorescenza risolta spazialmente .....	39
4.2 Fluorescenza risolta temporalmente .....	51
Bibliografia.....	55
Sitografia .....	57



# Introduzione

I materiali molecolari sono stati oggetti di ampi studi nel corso dell'ultimo decennio grazie alle loro applicazioni di rilievo nell'optoelettronica. Trovano particolare interesse come dispositivi elettronici: nano emettitori, celle fotovoltaiche, OLED (Organic Light Emitting Diode), OFET (Organic Field Effect Transistor), ecc. I nuovi dispositivi elettronici a film sottile sono pertanto destinati ad occupare quelle fette di mercato di nicchia per le quali il bassissimo costo di realizzazione li rende vantaggiosi rispetto alle controparti inorganiche.

I semiconduttori organici coniugati possono essere costituiti da polimeri o oligomeri. Nei dispositivi elettronici, i polimeri coniugati hanno le proprietà dei classici semiconduttori con il vantaggio di essere molto economici, tuttavia i polimeri all'interno dei film sottili tendono ad assumere uno stato abbastanza disordinato da diminuire drasticamente il trasporto di carica. Dall'altra parte, dagli oligomeri si possono ottenere materiali aventi un bassissimo grado di impurità e quindi un'alta mobilità di carica. Inoltre, una caratteristica importante degli oligomeri è la loro capacità di auto assemblarsi su substrati inorganici (muscovite mica,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , KCl, NaCl, Au, ecc.) per formare delle nanostrutture ordinate.

Esistono varie tecniche di crescita ad alto-ultra vuoto, come l'Hot Wall Epitaxy (HWE) e l'Organic Molecular Beam Epitaxy (OMBE), che permettono agli oligomeri di auto assemblarsi formando delle nanofibre di lunghezza macroscopica di qualche millimetro e di dimensioni trasversali dell'ordine di qualche decina di nanometri. Queste nanofibre sono caratterizzate da un elevato grado di purezza e di ordine cristallino che permettono il raggiungimento di un'elevata mobilità di carica. Queste caratteristiche le rendono molto interessanti per le loro proprietà anisotrope di luce e di trasporto di carica.

L'oligomero utilizzato è il *para*-esafenile (*p*-6P), costituito da sei unità benzeniche avente un gap di energia di 3,1 eV e caratterizzato dall'aver un'alta efficienza di luminescenza ed un'elevata resistenza ai trattamenti chimici e termici. Nonostante le ottime caratteristiche, il *p*-6P è

un materiale avente uno spettro di emissione stretto (400 – 500 nm) che non consente un'ampia accordabilità delle lunghezze d'onda. Una classe di molecole organiche altamente efficienti per le proprietà elettriche, strutturali ed optoelettroniche sono i tiofeni e in particolare l' $\alpha$ -esatofene (T6). I loro spettri si estendono dal rosso al verde garantendo un'ampia accordabilità dell'emissione.

Tuttavia, se da un lato il drogaggio di nanofibre di esafenile con oligomeri di esatofene consente di modulare opportunamente le proprietà ottiche ed elettriche del materiale organico, dall'altro lato si riscontrano parecchie difficoltà nel mantenere l'ordine cristallino dell'eterostruttura. Studi recenti condotti dai ricercatori dell'Università di Linz (Austria), hanno mostrato che anche un'elevata concentrazione di molecole di T6 non modifica le proprietà ottiche e la morfologia delle nanofibre di *p*-6P.

Tuttora non sono ancora note le proprietà elettroniche ed ottiche delle nanofibre di esafenile drogate con esatofene, come lo stato di aggregazione delle molecole di T6.

Scopo di questo lavoro di tesi è (i) lo studio delle proprietà ottiche di tre particolari campioni di *p*-6P:T6, tra quelli molteplici a nostra disposizione forniti dai ricercatori dell'Università di Linz; (ii) studio dello stato di aggregazione dell'esatofene all'interno delle nanofibre.

La tesi è suddivisa in quattro capitoli:

- **CAPITOLO 1:** si parlerà dei fenomeni fisici che coinvolgono un'onda elettromagnetica ed un materiale: transizioni radiative negli atomi e fotoluminescenza;
- **CAPITOLO 2:**
- **CAPITOLO 3:**
- **CAPITOLO 4:**



# Capitolo 1 - Luminescenza

Questo primo capitolo discuterà dei fenomeni fisici che coinvolgono l'interazione tra un'onda elettromagnetica ed un materiale: assorbimento ed emissioni spontanea. Si descriverà, in particolar modo, la luminescenza come proprietà dei materiali semiconduttori di emettere luce una volta irradiati in maniera opportuna.

## 1.1 Transizioni radiative negli atomi

Quando un atomo interagisce con un onda elettromagnetica si possono verificare tre diversi fenomeni: *emissione spontanea*, *assorbimento* ed *emissione stimolata*. Questi tre processi entrano in competizione ed il fatto che uno prevalga sull'altro dipende dal tipo di materiale considerato. In questo paragrafo si discuterà solo dei primi due fenomeni, in quanto il terzo esula dagli obiettivi preposti in questo lavoro di tesi.

Per questo si consideri un atomo a due livelli energetici generici  $E_1$  ed  $E_2$ , con ( $E_2 > E_1$ )

- Emissione spontanea

Se un atomo si trova al livello 2 (atomo eccitato), allora decade al livello 1 più stabile perché non si trova in una configurazione di energia minima. Il decadimento al livello inferiore costringe l'atomo ad emettere, per il principio di conservazione dell'energia, un fotone di energia pari alla separazione tra i due livelli:

$$h\nu = E_2 - E_1$$

Se invece di un singolo atomo, si prende una popolazione di  $N_2$  atomi che, al tempo  $t = 0$ , decadono dal livello 2 al livello 1, il tasso di decadimento sarà regolato dalla legge:



$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2$$

dove  $A_{21}$  è la probabilità che una frazione di atomi del secondo livello possono decadere, nell'unità di tempo, nel primo. Inoltre,  $\tau = A_{21}^{-1}$  è il *tempo di vita media* dell'atomo eccitato. Se per ogni decadimento radiativo c'è un'emissione (spontanea) radiativa di un fotone, allora anche l'intensità  $I$  dell'emissione segue la stessa legge di tipo esponenziale decrescente:

$$I(t) = I(0)e^{-t/\tau}$$

dove  $\tau$  è il tempo di vita dell'emissione spontanea.

- Assorbimento

Una popolazione di  $N_1$  atomi del primo livello vengono investiti da un flusso di fotoni di energia pari alla differenza tra i due livelli o superiore. Il numero di atomi dello stato fondamentale diminuisce, nell'unità di tempo, secondo la legge:

$$\frac{dN_1}{dt} = -A_{12}N_1u(\lambda)$$

dove  $u(\lambda)$  è la densità di energia dell'onda elettromagnetica che incide il sistema atomico. Aggiungendo questo fattore, si stabilisce che solo una parte dello spettro elettromagnetico dell'onda incidente può essere assorbito dal sistema.

La *Regola d'oro di Fermi* esprime, in maniera del tutto generale, le transizioni per unità di tempo  $W_{i \rightarrow f}$ , da uno stato iniziale  $i$  ad uno finale  $f$ :

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{if}|^2 g(E)$$

questo tiene conto della densità degli stati finali  $g(E)$  e della matrice  $M_{if}$ , che è l'elemento di matrice della perturbazione causa della transizione. Si può calcolare, secondo un modello semi-classico, che l'elemento di matrice

è data dall'interazione del momento di dipolo della transizione e dal campo elettrico della radiazione che investe l'atomo:

$$M_{if} = -\boldsymbol{\mu}_{if} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}}_0$$

Ma non tutte le transizioni sono permesse, e ciò conduce alle *regole di selezione* per i numeri quantici  $L, S, J$  che descrivono lo stato di un atomo a molti elettroni. Le regole di selezione impongono che :

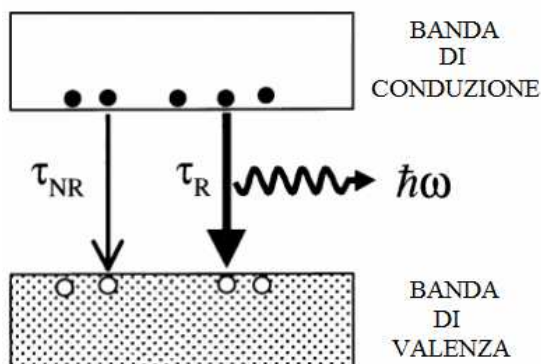
- Deve cambiare la parità della funzione d'onda
- $\Delta L = 0, \pm 1$  ; ma se  $L = 0 \rightarrow 0$  la transizione è proibita
- $\Delta J = 0, \pm 1$  ; ma se  $J = 0 \rightarrow 0$  la transizione è proibita
- $\Delta S = 0$

La regola di parità segue dal fatto che l'operatore di dipolo è dispari poiché proporzionale ad  $\mathbf{r}$ . La condizioni su  $\Delta L$  e  $\Delta J$  significa che i fotoni trasportano momento angolare, che può essere  $\pm h$ . Infine, l'ultima regola nasce dal fatto che i fotoni non interagiscono con lo spin degli elettroni.

Se gli stati iniziali e finali non obbediscono alle regole di selezione allora la transizione è *proibita*. Queste transizioni generano fenomeni di fosforescenza (§ 2.1) [\[1\]](#).

## 1.2 Fotoluminescenza

Gli atomi emettono luce per emissione spontanea quando gli elettroni negli stati eccitati decadono a livelli più bassi attraverso una transizione radiativa come visto nel paragrafo §1.1. [2] Nei solidi il processo di emissione radiativa è detta *luminescenza*. In particolare, si parla di *fotoluminescenza* quando un solido, in particolare un semiconduttore, emette fotoni luminosi dopo aver assorbito quelli di energia maggiore del gap, di solito dell'ordine di qualche eV. Quest'emissione è dovuta alla ricombinazione della coppia elettrone-buca creata dall'assorbimento dell'onda elettromagnetica.



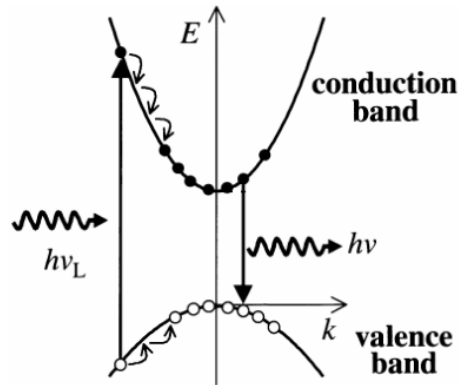
**Fig. 1.1.** Approssimazione a due livelli. Un elettrone passa dallo stato fondamentale a quello eccitato attraverso l'assorbimento di un fotone opportuno. Il decadimento radiativo e non radiativo competono e determinano l'efficienza della luminescenza del solido.

Possiamo considerare, come in fig. 1.1, il livello più alto della banda di valenza e il fondo della banda di conduzione come i soli due livelli permessi nelle transizioni elettroniche all'interno di un cristallo semiconduttore. L'intensità della luminescenza ad una data frequenza  $\nu$  è proporzionale al tasso di decadimento, cioè:

$$I(h\nu) \propto W_{2 \rightarrow 1} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{12}|^2 g(h\nu)$$

Dove  $M_{12}$  contiene la perturbazione dell'onda elettromagnetica incidente  $M_{12} = \langle 2|H'|1\rangle$ , dove  $H' = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}_0$  è l'energia di interazione di un dipolo in un campo elettrico.

Se si passa ad un sistema con una banda di valenza ed una di conduzione separata da un gap di energia, lo spettro di emissione sarà esteso in un certo intervallo di lunghezze d'onda. In particolare, molti semiconduttori organici hanno la proprietà di assorbire efficacemente fotoni UV e riemettere radiazioni in una parte dello spettro visibile.



**Fig. 1.2.** Schema della luminescenza in un cristallo semiconduttore. Un elettrone assorbe un fotone  $h\nu_L$ , si rilassa in circa 100 fs allo stato più basso permesso, e poi decade allo stato fondamentale (banda di valenza), emettendo un fotone  $h\nu$  non necessariamente di energia uguale a quella del gap.

### 1.3 Righe di emissione

In generale, l'emissione spontanea di un atomo non consiste in un fotone perfettamente monocromatico. La funzione che descrive l'intensità di un'onda monocromatica è una *delta di Dirac*. Poiché non possiamo stringere a zero il campo di lunghezza d'onda per il principio di indeterminazione, l'intensità si distribuisce nel dominio delle frequenze secondo la funzione *Lorentziana*  $g_\omega(\omega)$  centrata in  $\omega_0$  con larghezza a metà altezza (FWHM)  $\Delta\omega$ . Per questo intervallo esiste un allargamento *omogeneo* (o naturale) e *disomogeneo*. Queste generano forme di righe lorentziane e gaussiane rispettivamente.

Come visto nel precedente paragrafo, il tasso di decadimento è inversamente proporzionale alla vita media degli stati eccitati. Il tempo di vita è legato alla larghezza  $\Delta\omega$  in accordo con il principio di indeterminazione tempo-energia:

$$\Delta E \Delta t \sim \hbar$$

per cui

$$\Delta\omega = \frac{\Delta E}{\hbar} \simeq \frac{1}{\tau}$$

Quindi all'aumentare dei tempi di vita, l'allargamento delle righe nel dominio delle lunghezze d'onda deve aumentare.

Esistono dei fenomeni che possono dar luogo ad un allargamento delle righe di emissione. Questi sono dovuti al fatto che l'emissione spontanea può essere *non radiativa*. In particolar modo, si può considerare un solido semiconduttore in cui l'elettrone eccitato può perdere la sua energia con le vibrazioni termiche reticolari (*fononi*). Quindi, si può facilmente calcolare che il tempo di vita media totale è la somma di quello radiativo e non radiativo:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}$$

Poiché in condizioni normali le diseccitazioni non radiative avvengono in tempi ( $10^{-13}$  s) molto più brevi di quelle radiative ( $10^{-8}$  s), allora si può ottenere un allargamento di circa 10 nm.

# Capitolo 2 -

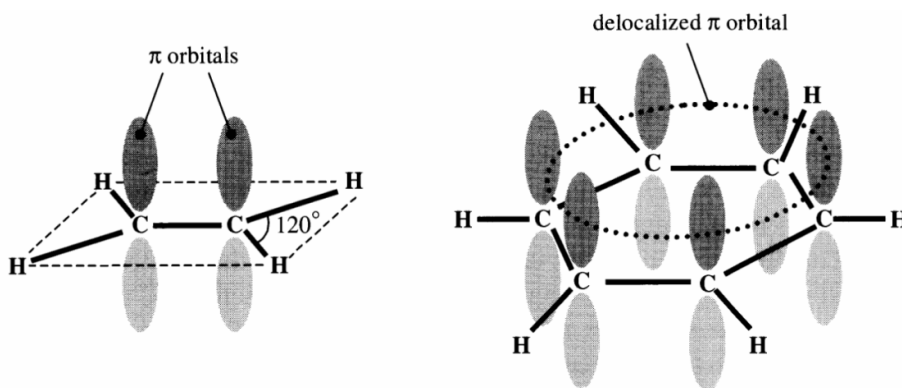
## Semiconduttori organici

Questo capitolo tratterà delle proprietà fisiche (gap HOMO-LUMO e fluorescenza) della molecola di benzene, che ci aiuterà a capire la struttura del *para*-esafenile e dell' $\alpha$ -esatofene, oligomeri organici importanti per le loro applicazioni come dispositivi optoelettronici. La crescita epitassiale di molecole di *p*-6P drogate con  $\alpha$ -6T su mica, permette la formazione di nanofibre parallele interessanti per le loro proprietà anisotrope di luce.

### 2.1 Benzene e gap HOMO-LUMO

I semiconduttori organici sono degli aggregati molecolari costituiti fondamentalmente da atomi di carbonio ( $1s^2 2s^2 2p^2$ ) ed idrogeno ( $1s^1$ ). Le interazioni intermolecolari nelle molecole organiche allo stato solido sono di tipo di *van der Waals*. Quindi, se da un lato le proprietà ottiche dei semiconduttori inorganici derivano dalla loro struttura cristallina, dall'altro quelle dei materiali organici sono principalmente legate alle proprietà ottiche della singola molecola.

Le molecole organiche sono molto numerose grazie alla possibilità dell'atomo di carbonio di ibridizzarsi, con i suoi quattro elettroni di valenza, in orbitali  $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$  con gli orbitali degli atomi vicini. Per esempio, si ha ibridazione completa  $sp^3$  nella molecola di metano  $CH_4$  combinando linearmente le funzioni d'onda corrispondenti agli orbitali  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ . In questo caso si dà luogo ad una struttura tetraedrica, mentre per gli orbitali  $sp^2$ ,  $sp$  assumono una configurazione planare e lineare rispettivamente.



**Fig. 2.1.** Molecola di etilene ( $C_2H_4$ ) e di benzene. Entrambe sono molecole planari caratterizzate da doppio legame C-C ( $sp^2$ ) per l'etilene e da un ibrido di risonanza per il benzene. La delocalizzazione degli elettroni  $\pi$  è sopra e sotto il piano. Le linee continue nere indicano legami  $\sigma$  tra gli atomi [2].

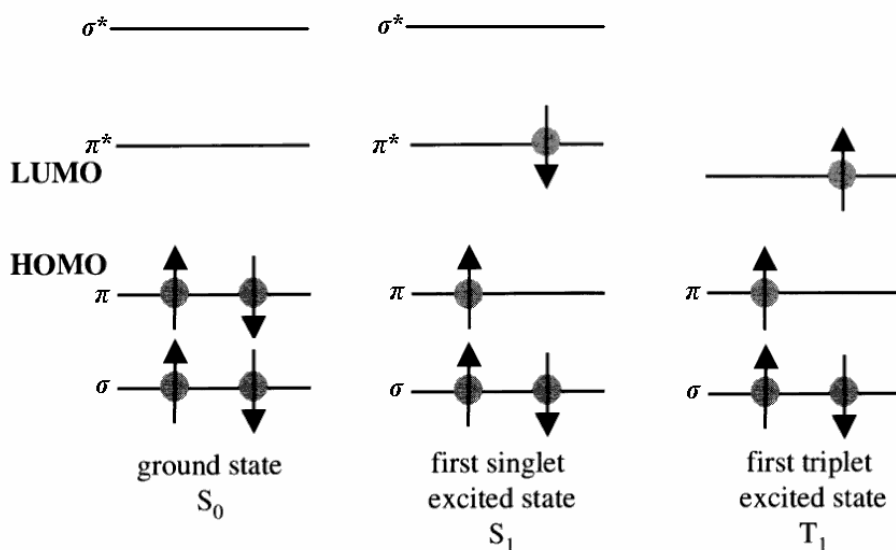
La *teoria degli orbitali molecolari* può descrivere i legami chimici che porta alla formazione di una molecola. Secondo questa teoria, al legame interatomico concorrono gli elettroni degli stessi atomi che costituiscono la molecola. Per cui la sovrapposizione di due orbitali atomici genera un orbitale molecolare esteso dato dalla combinazione dei due, e quindi gli elettroni di valenza di tutti gli atomi appartengono all'intera molecola.

In una molecola organica il legame C-C può essere singolo, doppio e triplo. Il legame singolo contiene il solo orbitale  $\sigma$  in cui la densità di carica è localizzata tra i due atomi. Questi orbitali  $\sigma$  sono responsabili dei legami covalenti. Il secondo ed il terzo legame contengono orbitali  $1\sigma + 1\pi$  e  $1\sigma + 2\pi$ , dove l'orbitale  $\pi$  è data dalla sovrapposizione parallela di una coppia di orbitali  $p$ . Gli elettroni  $\pi$  si trovano in uno stato di energia maggiore rispetto a quelli degli orbitali  $\sigma$ , e si trovano delocalizzati sopra e sotto il piano della molecola e quindi possono avere proprietà di conduzione.

Le molecole di maggior interesse nell'ambito dell'optoelettronica sono le *molecole coniugate*, caratterizzate dall'alternanza tra legami singoli e doppi. Quella più caratteristica è il *benzene* ( $C_6H_6$ ). La sua struttura è planare e ogni singolo atomo di carbonio è ibridizzato  $sp^2$ . Il quarto elettrone spaiato sta nell'orbitale non ibridizzato  $p_z$ , dove gli elettroni  $\pi$  sono

delocalizzati su tutto l'anello benzenico. Tali proprietà contrassegnano questo tipo di molecola come *aromatica* (regola di Huckel).

Secondo il principio di esclusione di Pauli, gli orbitali molecolari non possono avere la stessa energia. Ragione per cui anche nelle molecole organiche esiste un gap di energia corrispondente alla differenza di energia del livello più alto occupato chiamato HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e quello più basso non occupato, detto LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Tipicamente questo gap è dell'ordine di qualche eV.



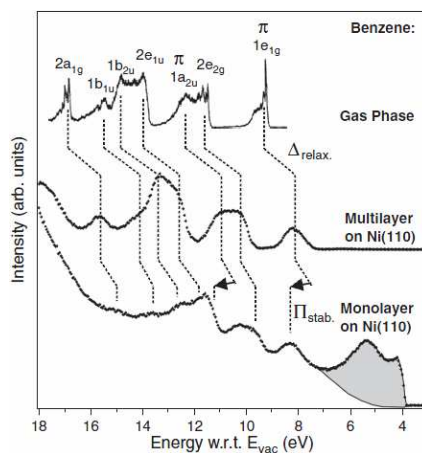
**Fig. 2.2.** Orbitali HOMO-LUMO. Gli orbitali  $\pi^*$  sono *antileganti*, quindi instabili e decadono allo stato  $\pi$  emettendo un fotone di energia corrispondente. Nel benzene in fase gassosa il gap HOMO-LUMO è pari a circa **TOT eV**.

Le transizioni  $\pi \rightarrow \pi^*$  (fig. 2.2) ottenute pompando il sistema nel VIS-UV, sono quelle più interessanti dal punto di vista optoelettronico. Le transizioni tipo  $\pi \rightarrow \sigma^*$  coinvolgono energie di eccitazione maggiori, ma hanno probabilità minore di verificarsi poiché il momento della transizione è diretto perpendicolare al piano della molecola, per cui queste eccitazioni in uno spettro di assorbimento non sono osservabili.

È interessante (fig. 2.3), dal punto di vista dell'applicazioni nel campo dell'optoelettronica, notare che lo spettro di emissione di un mono o multistrato di molecole di benzene adsorbite da un substrato inorganico è spostato verso il rosso rispetto all'emissione della singola molecola in fase



gassosa. Questo *red-shift* dipende dalle interazioni degli orbitali molecolari con gli elettroni del substrato.



**Fig. 2.3.** Spettro di emissione del benzene in fase gassosa e condensata (gap 4 eV) (mono e multistrato su Ni(110)). Il red-shift è maggiore per il multistrato rispetto al monostrato [3] [4].

L'effetto principale delle interazioni intermolecolari sulla struttura elettronica del cristallo molecolare consiste in una separazione energetica degli stati elettronici  $\pi$  della singola molecola in più livelli. La differenza tra il livello più basso e quello più alto generato è detta *Davydov splitting*.

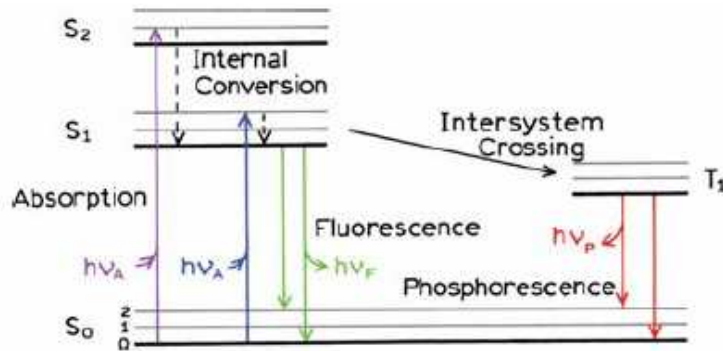
Tuttavia, l'energia di eccitazione non coincide esattamente con la differenza in energia tra diversi stati elettronici. L'assorbimento di un fotone porta la molecola su uno stato rotovibrazionale eccitato in uno stato di singoletto. Al rilassamento intramolecolare, seguirà l'emissione spontanea di un fotone che porta l'elettrone dallo stato *antilegante*, a quello più stabile:  $\pi^* \rightarrow \pi$ . Questo processo di emissione spontanea viene detto *fluorescenza*.

## 2.2 Fluorescenza molecolare

La *fluorescenza* è la proprietà di alcune sostanze di rimettere a lunghezze d'onda più grandi le radiazioni ricevute, per esempio assorbimento di fotoni ultravioletti ed emissione di fotoni ottici.

I *diagrammi di Perrin-Jablosky* illustrano i processi che avvengono tra l'emissione e l'assorbimento di un fotone da parte di una molecola. In fig. 2.4, lo stato fondamentale, il primo e il secondo stato elettronico

eccitato, sono indicati rispettivamente da  $S_0$ ,  $S_1$  ed  $S_2$ . Si sono trascurati i fenomeni di *quenching*, e *processi multimolecolari* che sono rilevanti nei casi di alta densità di eccitazione.

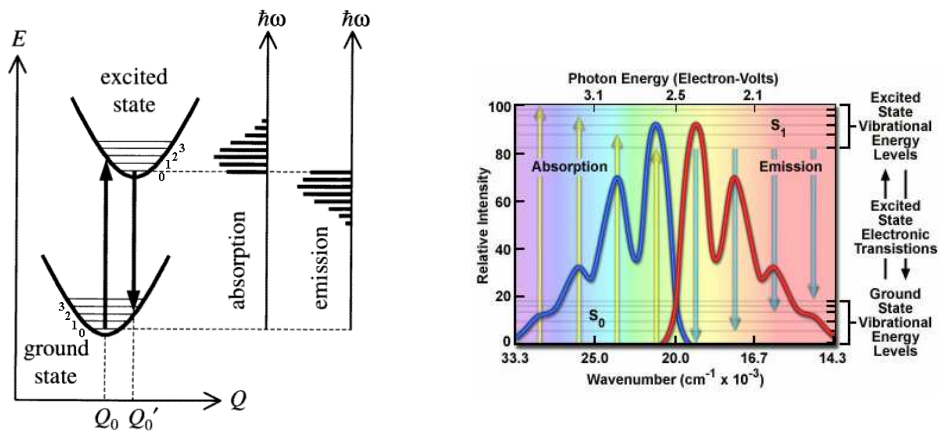


**Fig. 2.4.** Diagramma di Jablonski. La temperatura ambiente non è sufficiente per popolare significativamente gli stati vibrazionali più alti. L'assorbimento e l'emissione avvengono principalmente da molecole al più basso livello vibrazionale. La differenza di energia tra  $S_0$  ed  $S_1$  è troppo grande per eccitare termicamente le molecole. Ragione per cui il pompaggio ottico induce la fluorescenza [5].

Un fotone eccita un *fluoroforo* (molecola con proprietà di fluorescenza) ad uno stato eccitato  $S_1$  o  $S_2$ . Le molecole in fase condensata si rilassano rapidamente ( $\sim$  ps) al livello più basso di  $S_1$  (*conversione interna*). Poiché i tempi di decadimento della fluorescenza avviene intorno ai  $10^{-8}$ - $10^{-9}$  s, la conversione interna prevale sulla fluorescenza. Quindi, l'emissione per fluorescenza avviene in condizioni di equilibrio termico, cioè quando i livelli vibrazionali di  $S_1$  sono al minimo. Come conseguenza di questo fatto, lo spettro di emissione non dipende dalla lunghezza d'onda di eccitazione.

Un elettrone che si trova nello stato di singoletto  $S_1$  può subire un inversione di spin che lo porta allo stato di tripletto  $T_1$  (*intersystem crossing*), avente energia leggermente inferiore. L'emissione dovuta al decadimento dallo stato  $T_1$  a quello fondamentale è detto *fosforescenza*. Questa transizione  $S_1 \rightarrow T_1$  tuttavia è poco probabile, infatti i tempi di decadimento della fosforescenza sono molto più lunghi ( $10^{-3} - 10^2$  s) di quelli relativi alla fluorescenza [5].

I processi finora menzionati sono da considerare tali per cui le transizioni vibrazionali ed elettronici avvengono in modo simultaneo. Il *principio di Franck-Condon*, visto da una prospettiva classica, stabilisce che il moto dei nuclei è trascurabile rispetto a quello degli elettroni durante una transizione elettronica, e questo avviene in tempi dell'ordine del femtosecondo. Dal punto di vista quanto meccanico, il principio afferma che durante una transizione elettronica il cambiamento da un livello vibrazionale ad un altro avviene più frequentemente se le funzioni d'onda corrispondenti ai due stati coincidono. In particolare, poiché la probabilità di transizione è quella mostrata nel paragrafo e l'elemento di matrice  $M_{12}$  dipende solo dalle coordinate, allora la probabilità di transizione elettronica diventa direttamente proporzionale al fattore di Franck-Condon  $|\langle x_i | x_f \rangle|^2$  che rappresenta la sovrapposizione tra lo stato vibrazionale iniziale e finale della



molecola [6].

**Fig. 2.5.** (*sinistra*) Diagramma di configurazione per due stati elettronici in un molecola. Le transizioni *vibroniche* (vibrazionali-elettroniche) sono indicate dalle frecce verticali. Insieme a queste sono rappresentati schematicamente gli spettri di emissione e di assorbimento.  $Q$  rappresenta la configurazione nucleare della molecola. Gli stati 0,1,2,3, ..., sono i modi vibrazionali. Il potenziale che meglio rappresenta la molecola biatomica è quello di *Morse* (non tracciato in figura) [2].

**Fig. 2.6.** (*destra*) Spettro di assorbimento e di emissione. I picchi sono relativi alle transizioni vibroniche, da sinistra a destra,  $0 \rightarrow 3, 0 \rightarrow 2, 0 \rightarrow 1, 0 \rightarrow 0$ . Per l'emissione:  $0 \rightarrow 0, 0 \rightarrow 1, 0 \rightarrow 2, 0 \rightarrow 3$ . La differenza tra il massimo dello spettro di emissione e quello di assorbimento è conosciuto come *shift di Stokes*. Lo Stokes shift è nullo solo per quelle

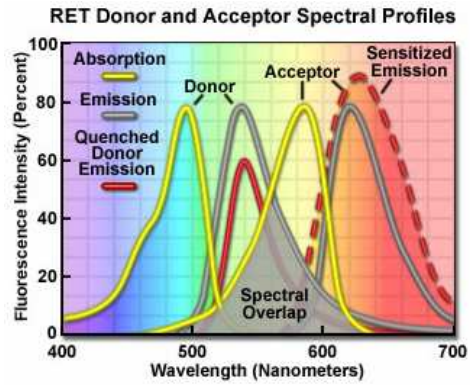
transizioni che coinvolgono unicamente i livelli vibrazionali a più bassa energia dello stato elettronico fondamentale e di quello eccitato, ossia per le transizioni risonanti [A].

Secondo questo fattore, ne consegue che lo spettro di emissione e quello di assorbimento sono simmetrici quando la molteplicità dei livelli vibrazionali è la stessa nello stato fondamentale e in quello eccitato (fig. 2.6). Ma in molti casi, l'energia di eccitazione può essere sufficiente per portare l'elettrone dallo stato  $S_0$  a quello  $S_2$ . L'elettrone poi si rilassa allo stato  $S_1$  in tempi brevi ed emette per fluorescenza. Questo significa che l'assorbimento 0-2 prevale sull'emissione 1-0 portando ad un'asimmetria tra lo spettro di assorbimento e quello di emissione.

## 2.3 Resonance Energy Transfer (RET)

Un fluoroforo allo stato eccitato può decadere ai livelli più bassi trasferendo ad un'altra molecola la sua energia attraverso collisioni (dissipazione non-radiativa) o contribuendo alla formazione di aggregati più complessi (fenomeni di *quenching*). Esiste anche un altro processo, dove un fluoroforo (*donore*) allo stato eccitato, può trasferire la sua energia ad un *cromoforo* (*accettore*) attraverso interazioni non radiative di tipo dipolo-dipolo a distanze di qualche nanometro. Quest'ultimo fenomeno si chiama *Resonance Energy Transfer* (RET).

Il trasferimento di energia tra le due molecole è legata alla sovrapposizione dello spettro di emissione del donore con lo spettro di assorbimento dell'accettore. Questo overlap *sensibilizza* lo spettro di emissione dell'accettore nella banda di emissione corrispondente a quella di assorbimento del donore e l'emissione del donore diminuisce. Questo si può ottenere pompando il donore nella regione delle lunghezze d'onda dove l'assorbimento del donore è massimo [6] [A].



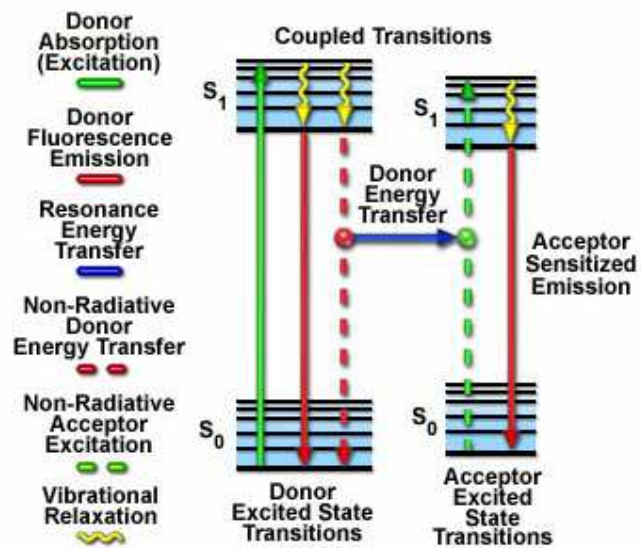
**Fig. 2.7.** Lo spettro di emissione del donore si aggancia con quello di assorbimento dell'accettore entrando in *risonanza*. Poiché il trasferimento è non radiativo, il risultato è la sensibilizzazione dell'emissione dell'accettore con conseguente quenching dell'emissione del donore [A].

Il *tasso del trasferimento di energia* dipende dalla sesta potenza della distanza donore-accettore (1-10 nm):

$$K_T = \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_F}{r} \right)^6$$

Dove  $R_F$  è il *raggio di Forster* e  $\tau_D$  è il tempo di vita media del donore in assenza dell'accettore. La distanza di Forster dipende a sua volta dall'orientazione dei dipoli delle due molecole, dall'efficienza quantica del donore in assenza dell'accettore, e dall'integrale di sovrapposizione tra lo spettro di emissione del donore e di assorbimento dell'accettore. Mentre l'*efficienza del trasferimento* di energia donore-accettore può essere scritta come:

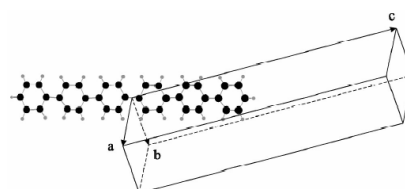
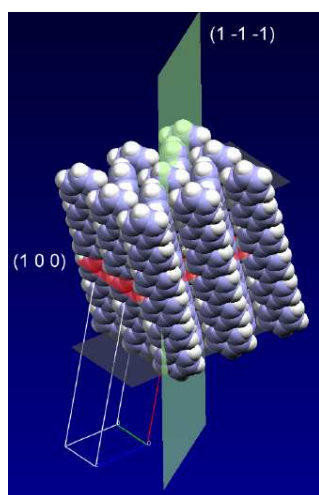
$$E_T = \frac{1}{1 + \left( \frac{r}{R_F} \right)^6}$$



**Fig. 2.8.** Diagramma del Resonance Energy Transfer. Il donore eccitato stimola l'acceptore attraverso il trasferimento non radiativo di energia. L'emissione dell'acceptore viene conseguentemente sensibilizzata [A].

## 2.4 *Para*-esafenile

Il *para*-esafenilene (*p*-6P) è una molecola coniugate che suscita particolare interesse negli ultimi anni nel campo dell'optoelettronica e della fotonica. Queste molecole possono auto-assemblarsi crescendo in modo ordinato su substrati diversi (*muscovite mica* ( $K_2Al_4(Si_6Al_2O_{20})(OH_4)$ ),  $TiO_2$ , KCl, Au, Al, ecc.), e possono formare una serie di lunghe nanofibre tra loro parallele. Tale configurazione rende le nanofibre interessanti dal punto di visto ottico ed elettrico per le loro proprietà anisotrope di emissione di luce e di conduzione di carica. Per questo si possono trovare varie applicazioni come emettitori (OLED) o come dispositivi elettronici (FET). Questo dipende dalla particolare configurazione cristallografica delle molecole di *p*-6P sopra il substrato [7].



**Fig. 2.9.** Molecola del *para*-esafenile singola (*sopra*) e in forma cristallina (due molecole per cella monoclina) a temperatura ambiente (*sinistra*). Se le interazioni con il substrato sono piccole, le molecole del *p*-6P tendono a crescere con la faccia (1 0 0) parallela al substrato [8].

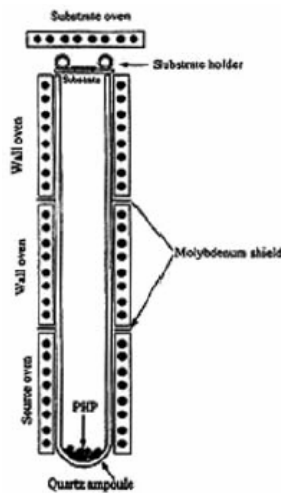
Il *p*-6P ( $C_{36}H_{26}$ ) è un oligomero lungo 2,6 nm [9] costituito da sei anelli benzenici concatenati con un singolo legame  $\sigma$ . I cristalli di *para*-esafenile sono semiconduttori di tipo *p* (donore), emettono nel vicino ultravioletto (396 – 492 nm) ed hanno elevata mobilità di carica. Il gap di separazione HOMO-LUMO è di 3,1 eV ne consegue che il massimo di assorbimento è intorno ai 300 nm e quello di emissione è a 423 nm, corrispondente alla transizione vibronica  $S_0 \rightarrow S_1$ . Seguono le altre bande vibroniche 0-0, 0-2, 0-3 (fig. 2.13).

L'efficienza quantica del *p*-6P è del 30% poiché gli eccitoni sono in un regime di accoppiamento debole e si avvicinano all'emissione della

molecola isolata. Dalle bande di assorbimento e di emissione si può notare un grande spostamento Stokes che limita la sovrapposizione tra i due spettri e i conseguenti processi di riassorbimento.

La crescita di molecole di *p*-6P perpendicolarmente al substrato di mica determina la formazione di nanofibre disposte parallelamente al piano del substrato. In particolare, il momento di dipolo delle molecole assume un angolo di 14° rispetto all'asse verticale della fibra [10].

Esistono vari metodi di crescita epitassiale con cui ottenere nanofibre, per esempio, l'HWE (*Hot-Wall Epitaxy*) [11]. La crescita HWE consiste nell'evaporazione del *p*-6P sul substrato tenuto ad una fissata temperatura.

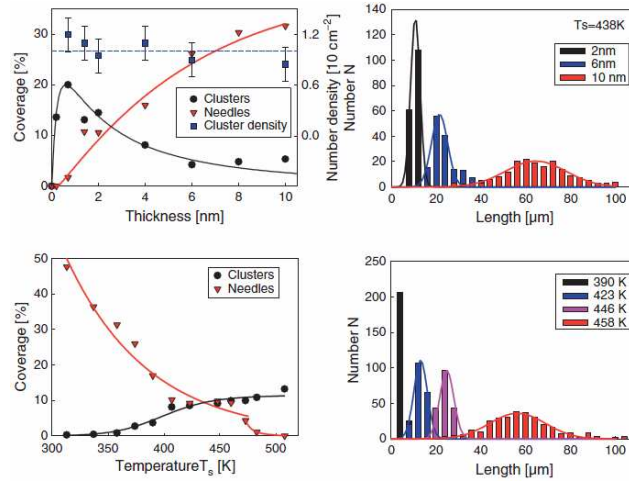


**Fig. 2.10.** Sezione del sistema Hot-Wall Epitaxy

Nel fondo di un'ampolla al quarzo ci sta il *p*-6P, dall'altra parte il substrato di mica. Tutto l'insieme è racchiuso da un tubo con pareti riscaldate da diversi forni in modo da rendere più efficiente la deposizione del materiale sulla mica. La temperatura del substrato e il tempo di deposizione costituiscono dei parametri importanti per la formazione delle nanofibre.



La crescita epitassiale di film organici ed inorganici, in generale, avviene seguendo vari passaggi. Nei primi secondi di deposizione, le molecole depositate formano degli aggregati chiamati *nuclei* e in seguito



**Fig. 2.11.** (*sinistra*) Copertura di isole e nanofibre sull'intero substrato di muscovite mica in funzione dello spessore e della temperatura del substrato  $T_s$ . (*destra*) Distribuzione delle lunghezze delle nanofibre in funzione della temperatura e al variare dello spessore delle fibre. [12]

alla nucleazione, si procede alla formazione di *isole* o *clusters* uniformemente distribuiti su tutto il substrato. L'equilibrio tra la pressione ambiente e quella di vapore delle molecole satura il sistema con una densità di isole dell'ordine di  $10^9 \text{cm}^{-2}$  e temperature intorno ai  $100^\circ\text{C}$ . Successivamente, le isole si raggruppano formando nanofibre di lunghezza variabile [13].

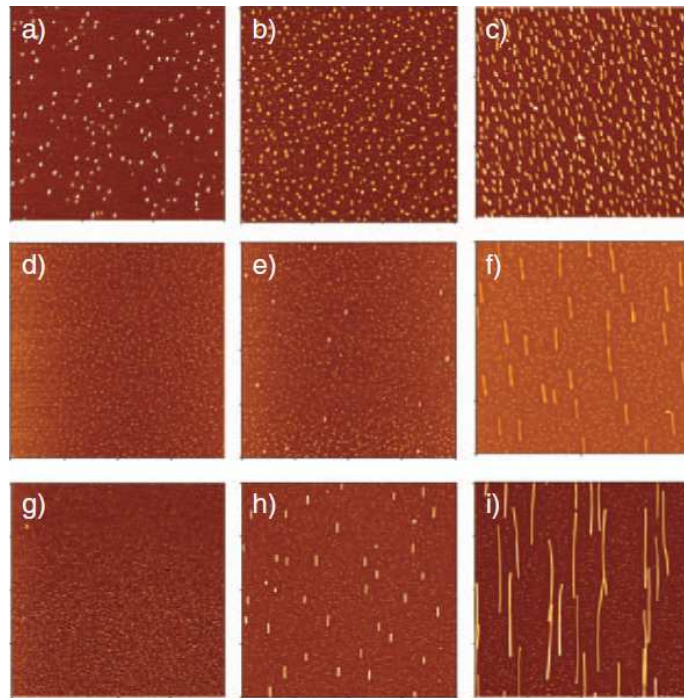
Si può prevedere per la densità un andamento esponenziale con la temperatura:

$$n \propto R^\kappa e^{\frac{E_N}{kT}}$$

dove  $R$  è il tasso di deposizione con il parametro sperimentale  $\kappa$  ed energia di attivazione  $E_N$ , che dipende dal tipo di condensazione e dalla grandezza dei nuclei. Ad esempio, l'energia di attivazione per l'esatofene sulla mica è di circa  $360 \text{ meV}$  [14]. Tuttavia, i processi di crescita delle nanofibre non sono ancora ben noti. Probabilmente l'allineamento delle nanofibre è favorito dall'interazione dipolo-dipolo tra le molecole organiche e quelle del

substrato, mentre la struttura cristallina delle molecole adsorbite dipende esclusivamente dalle forze intermolecolari.

Le immagini ottenute attraverso il *microscopio a forza atomica* (AFM) permettono di mettere in evidenza la crescita delle nanofibre al variare dei parametri di nucleazione.

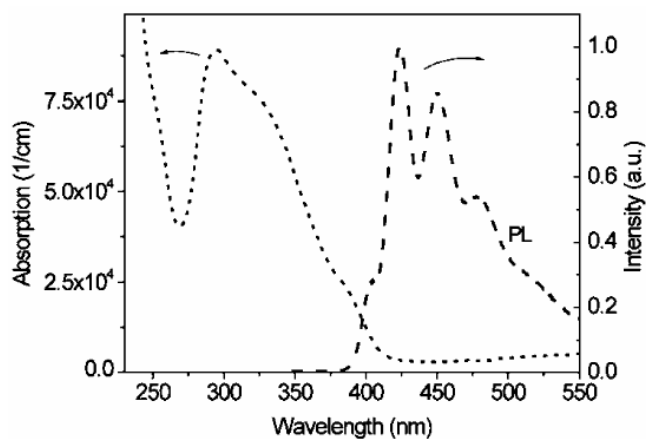


**Fig. 2.12.** Immagini di fibre *p-6P* su mica ottenute con l'AFM ( $6-20 \mu\text{m}^2$ ). Spessore delle fibre crescente verso destra e la temperatura del substrato aumenta verso il basso  $64-134-155^\circ\text{C}$ . [12]

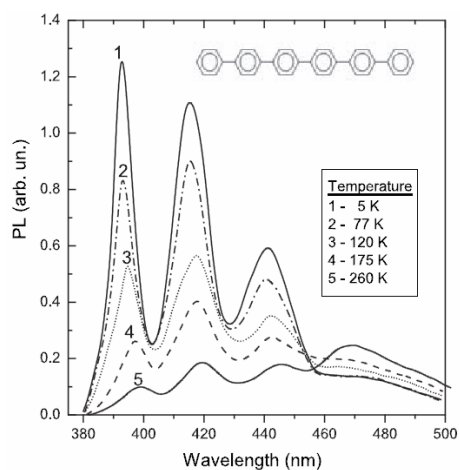
Inoltre, si possono mettere in evidenza difetti che dipendono non solo dal tipo di substrato, ma anche dal suo clivaggio. Si possono formare vari diversi piani di clivaggio che creano delle distorsioni del deposito e che orientano in diverse direzioni le nanofibre autoassemblanti.

Durante il processo di crescita si possono formare due domini di fibre, che formano un angolo di  $120^\circ$  fino a raggiungere dimensioni del  $\text{cm}^2$ . Le nanofibre cambiano orientazione quando percorrono un numero pari di piani di clivaggio, ma mantengono la loro direzione quando il numero è dispari.

A volte, all'interno dei domini si trovano dei difetti che appaiono come circolari di diametro di alcuni micrometri e attorno ai quali le nanofibre non crescono. Ma nei bordi le fibre diventano più alte, più dense e più corte a causa della diminuzione dell'interazione tra le molecole ed il substrato. Inoltre, si possono osservare delle rotture delle nanofibre causate da un gradiente di temperatura del substrato durante la crescita. Queste fratture tuttavia possono essere responsabili di fenomeni di azione laser (*random lasing*) [15].



**Fig. 2.13.** Spettro di assorbimento (sinistra) e di emissione (destra) del para-esafenile. Si possono notare in quattro picchi vibronici 0-0 (400 nm), 0-1, 0-2, 0-3 a lunghezze d'onde via via crescenti [16].



**Fig. 2.14.** Spettro di emissione di un film di *p*-6P a diverse temperature (crescita su substrato di mica (001) a 78°C). Le basse temperature (5 K) enfatizzano l'emissione a zero fononi 0-0 [17].

## 2.5 $\alpha$ -Esatofene

Il *tiofene* è una molecola coniugata costituita da quattro atomi di carbonio e da uno di zolfo legati covalentemente tra di loro e disposti in modo da formare una struttura pentagonale planare detta *eterociclo*,

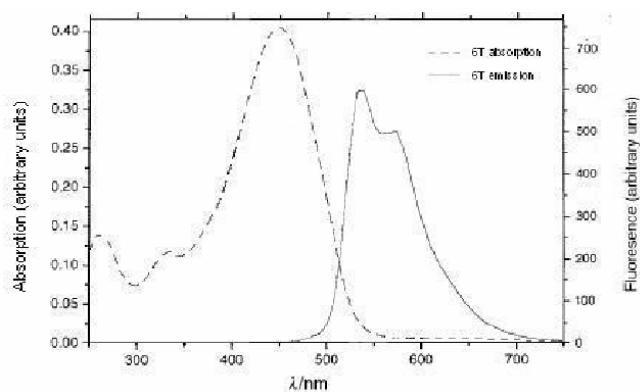


**Fig. 2.15.** Molecola di tiofene. Le posizioni degli atomi di carbonio in 2 e 5 sono dette  $\alpha$ , mentre quelle in 3 e 4 sono dette  $\beta$ .

caratterizzata dall'alternanza di legami covalenti doppi e singoli tra gli atomi di Carbonio. Come la molecola di benzene, anche quella del tiofene ibridizza  $sp^2$ , e gli orbitali  $\pi$  sono delocalizzati sopra e sotto il piano della molecola.

La molecola di  *$\alpha$ -esatofene* ( $\alpha$ -T6 o  $\alpha$ -6T o  $\alpha$ -T<sub>6</sub>) è un oligomero costituito da sei molecole di tiofene legate nelle posizioni  $\alpha$ . Gli oligotiofeni hanno ricevuto notevole attenzione per via della loro alta stabilità chimica e per la possibilità di modulare facilmente le loro proprietà ottiche variandone la lunghezza della catena. Si può in questo modo spostare verso il rosso la banda di emissione, aumentando le unità di tiofene a causa della delocalizzazione degli elettroni  $\pi$  su tutta la catena oligomerica. In particolare, lo spettro di emissione dell'esatofene cristallino si estende dai circa 520 nm agli oltre 725 nm con un picco a 600 nm.

Allo stato solido queste sue proprietà non possono essere sfruttate completamente a causa della loro scarsa efficienza quantica (1%). Ma sono interessanti le sue proprietà in soluzione, in quanto l'efficienza quantica del' $\alpha$ -6T aumenta fino al 44%.



**Fig. 2.16.** Spettro di assorbimento (linea tratteggiata) e di emissione (linea continua) del T6 in una soluzione di cloroformio con concentrazione di cromofori a  $6,7 \cdot 10^{-6}$  mol/L. Lo spettro di emissione è spostato verso il rosso rispetto all'esatofene cristallino [17].

I cristalli di esatofene possono depositarsi su substrati di mica con tecniche di crescita epitassiali HWE descritte nel paragrafo precedente. Al contrario delle fibre di *p*-6P su mica, i cristalli di esatofene non formano dei domini di fibre parallele. In particolare, crescono isole dendritiche costituite da molecole dritte insieme a isole ramificate e piccoli clusters di molecole sdraiate e la differenza consiste nella loro altezza [12].

La più importante differenza tra la crescita di oligofenili e oligotiofeni su mica è la loro orientazione. Si è visto come le fibre di *para*-esafenile si allineano parallelamente in domini che possono raggiungere dimensioni di centimetri quadri. Dall'altra parte l' $\alpha$ -6T cresce formando fibre orientate come in fig. 2.17 [17].



**Fig. 2.17.** (sinistra) Cella unitaria dell'esatofene. (destra) Cristalli di esatofene cresciuti su mica a 120°C per 60 minuti.

## 2.6 Drogaggio del *p*-6P con l' $\alpha$ -6T

Le ottime caratteristiche delle fibre di *p*-6P (autoassemblamento, anisotropia di emissione e di conduzione di carica, alta mobilità di carica, e buona efficienza quantica) non consentono, tuttavia, un'ampia accordabilità delle lunghezze d'onda a causa dello stretto spettro di emissione (400-500nm). Viste le proprietà di emissione dell' $\alpha$ -esatofene, questo consente, insieme al *para*-esafenile, di garantire un ampio spettro di emissione.

Il drogaggio del *para*-esafenile con l' $\alpha$ -esatofene consente di conservare le caratteristiche di entrambi i materiali organici.

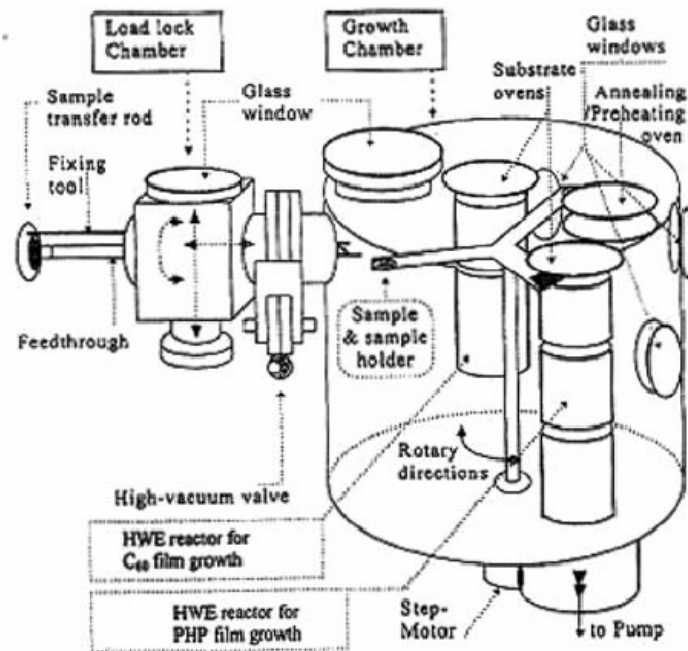
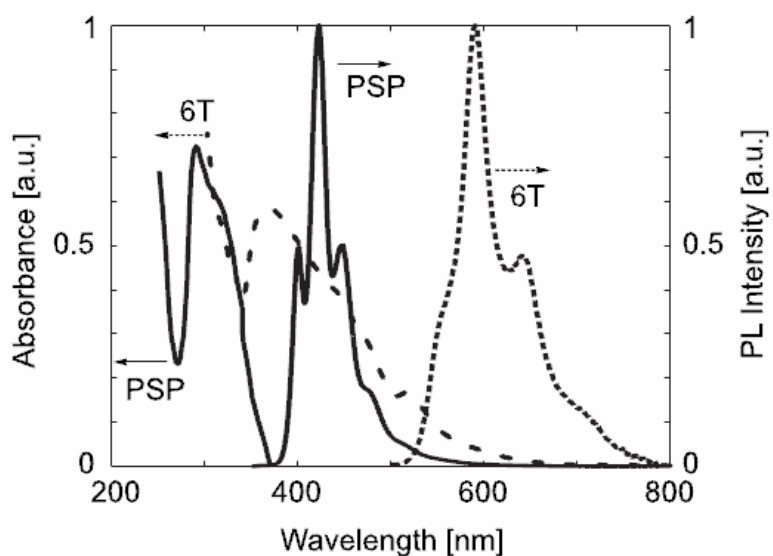


Fig. 2.18. Sistema hot-wall beam epitaxy.

L'*Hot-wall beam epitaxy* (HWBE), a differenza del solo HWE visto precedentemente, consente di alternare la deposizione di dei due materiali sullo stesso substrato. Quest'ultimo è posto su una piattaforma rotante passante sopra diversi reattori HWE che si occupano di depositare separatamente materiali organici differenti, scaldati da forni indipendenti affinché, tramite la temperatura, possa essere controllato il tempo di deposizione di ciascun materiale sul substrato [3].

L'eterostruttura  $p$ -6P/ $\alpha$ -6T su mica esprime uno spettro largo su tutto il visibile, l'intensità di uno o dell'altro materiale dipenderà dalla concentrazione, cioè dal tempo di deposizione.

Lo spettro di emissione del  $p$ -6P si aggancia con lo spettro di assorbimento dell'esatofene, permettendo il trasferimento non radiativo di energia donore( $p$ -6P)-accettore( $\alpha$ -6T) e, quindi, sensibilizzando la fluorescenza della molecola ospite.

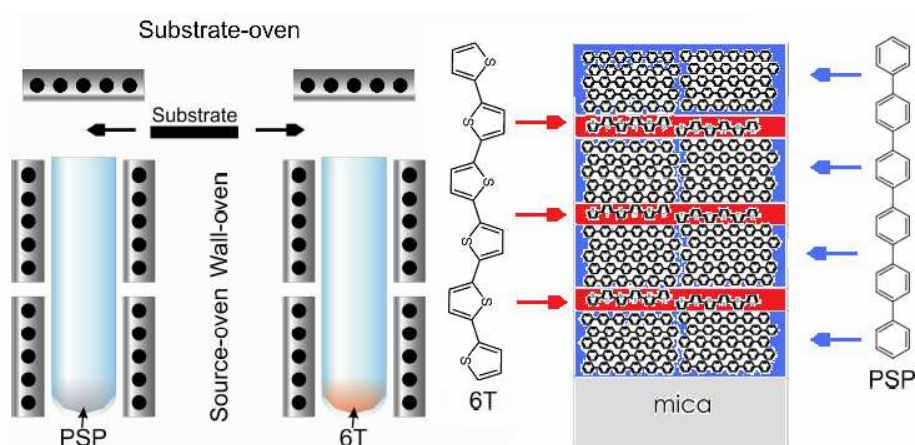


**Fig. 2.19.** Spettro di emissione e di assorbimento del  $p$ -6P (linea tratteggiata) e del T6 (linea continua) in forma cristallina.

# Capitolo 3 - Tecniche sperimentali

## 3.1 I campioni analizzati

I campioni sono stati realizzati presso i laboratori del Dipartimento per i semiconduttori dell'università di Joannes Kepler di Linz (Austria) attraverso tecniche di crescita epitassiale ad alto vuoto (HWE, vedi §2.1). Secondo quanto descritto nel paragrafo precedente, si è creata una struttura a doppio strato di *p*-6P e  $\alpha$ -6T su substrato di mica alle temperature di 120°C e 150°C. L'autoassemblamento delle molecole ha permesso la formazione di nanofibre di larghezza di qualche centinaio di nanometri di lunghezza dell'ordine dei millimetri.



**Fig. 3.1.** Schema di una struttura di multistrato di *p*-esafenile su esatofene. I campioni studiati hanno un solo strato di  $\alpha$ -6T (zona rossa) su uno di *p*-6P (zona blu).

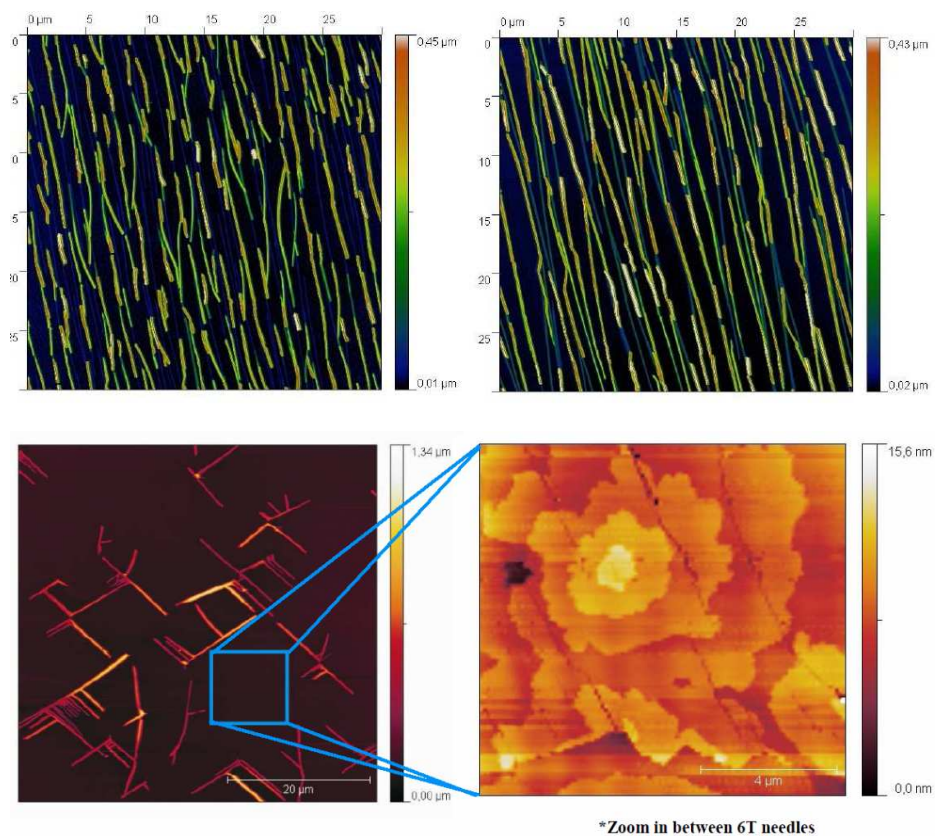
Gli esperimenti sono stati condotti studiando tre campioni, due come quelli di cui sopra ed un campione con sole fibre di  $\alpha$ -T6 cresciute epitassialmente su un substrato di mica alla temperatura di 120°C per 90



minuti. Nella tabella 3.1 sono riportati i tempi di deposizione dei due oligomeri per i tre campioni e nella figura 3.3 le immagini in AFM.

Campione	Temperatura substrato	Tempo di deposizione del <i>p</i> -6P (s)	Tempo di deposizione dell' $\alpha$ -6T (s)
1199	120°C	150	1800
1202	150°C	150	1800
1224	120°C	---	5400

**Tabella 3.2.** Parametri di crescita dei campioni.

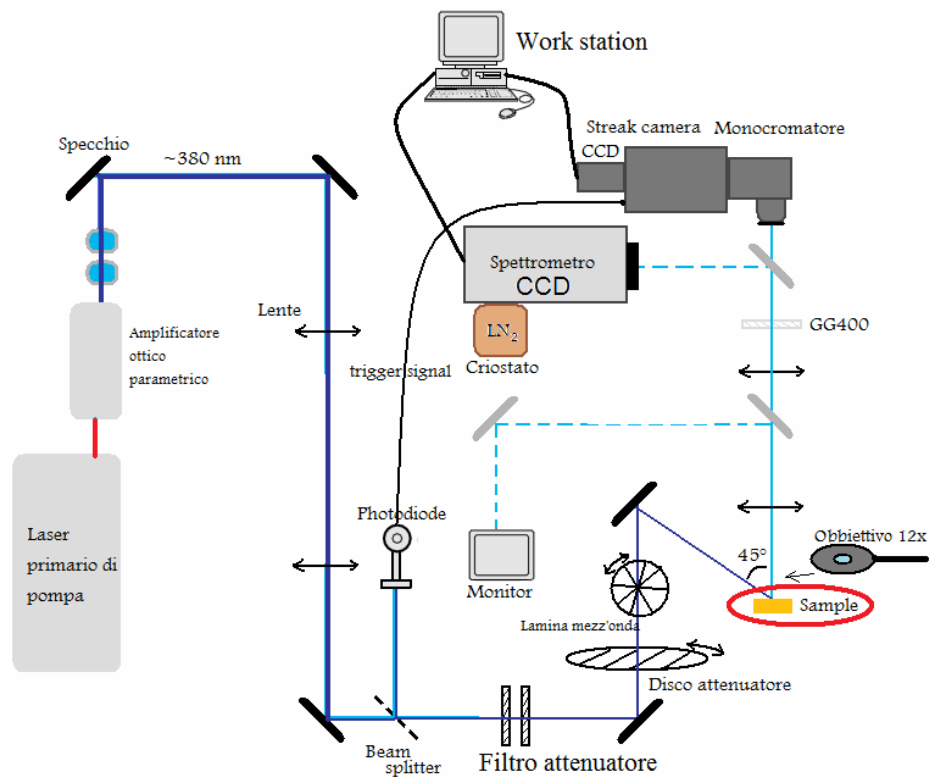


\*Zoom in between 6T needles

**Fig. 3.3.** Immagini AFM topografiche della morfologia del campione 1199 (*in alto a sinistra*), 1202 (*in alto a destra*) e 1224 (*in basso a sinistra*). Per i primi due campioni, le fibre di *p*-6P sono di colore blu, quelle di  $\alpha$ -6T sono colorate di giallo-verde. Nella figura in basso a destra è riportata una zona dove non sono cresciute le nanofibre di esatiofene.

## 3.2 Fluorescenza risolta spazialmente e temporalmente

I campioni sono stati studiati con tecniche di spettroscopia ottica ultraveloce, risolta temporalmente e spettralmente, utilizzando laser ad impulsi ultraveloci (150 fs) e con frequenza di ripetizione di 1 kHz e 80 MHz.



**Fig. 3.4.** Schema dell'apparato sperimentale: la sorgente è costituita da amplificatore Titanio:Zaffiro operante alla frequenza di ripetizione di 1 kHz, da un amplificatore parametrico con quadruplicatore di frequenza ottica. In uno schema alternativo, la sorgente consiste in un oscillatore Titanio:Zaffiro operante a 80MHz è duplicato in frequenza.

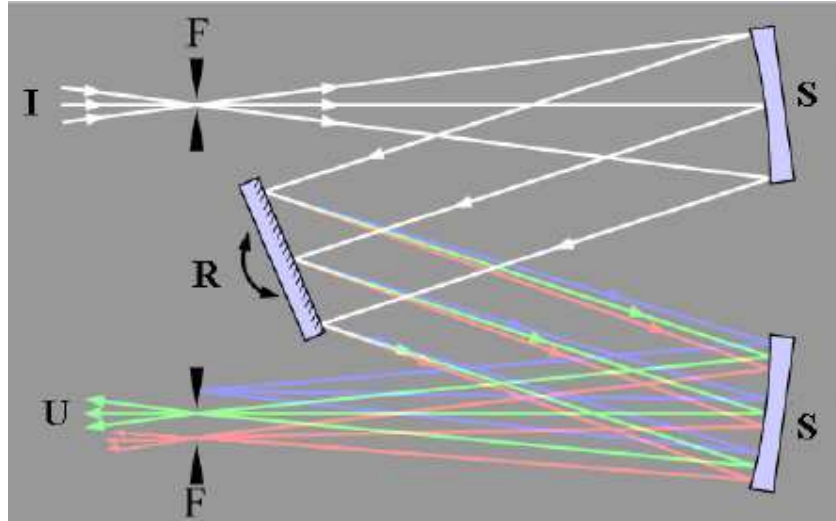
L'apparato sperimentale comprende:

- Laser primario di pompa
- Amplificatore ottico parametrico che restituisce gli impulsi laser di eccitazione a 392 nm alla frequenza di 1 kHz, oppure a 380 nm a 80 MHz.
- Sistema di specchi, di lenti di focalizzazione e di collimazione per gli impulsi di eccitazione e di raccolta dell'emissione di luminescenza dei campioni
- Filtri passa basso ( $\lambda > 400$  nm) e di attenuazione
- Streak camera per la risoluzione temporale del segnale
- CCD per l'analisi spettrale e spaziale dei campioni

Il laser primario di pompa è posto in serie con un amplificatore ottico parametrico Topas della Clark-MXR che emette un segnale di lunghezza d'onda a 1480 nm per generazione di differenza di frequenza. Questo segnale viene successivamente quadruplicato in frequenza da due cristalli non lineari posti in serie. Il risultato è un fascio laser a ~392 nm utile perché si trova nella regione di bassa energia dello spettro di assorbimento del *p*-6P. Il fascio UV è stato focalizzato in uno spot circolare di diametro ~100  $\mu\text{m}$  in geometria di riflessione ( $45^\circ$ ) con uno specchio. In particolare, la luminescenza del campione viene raccolta da un lente, attraversa filtri (GG400) passa basso ( $\lambda > 400$  nm) che tagliano la luce residua del laser. Focalizzando il segnale con una lente sulla fenditura d'ingresso del monocromatore accoppiato alla *streak camera*, questa permette misure dell'intensità in funzione del tempo e della lunghezza d'onda.

Secondo lo schema in figura 3.4, il *beam splitter* permette di indirizzare gli impulsi ad un fotodiodo che produce il segnale di trigger in modo che il circuito di *sweep* della streak camera sia sincronizzato temporalmente con il segnale incidente il campione. Dall'altra parte, il segnale di pompa attraversa un cristallo che lo amplifica in frequenza. Quindi, il segnale, per essere attenuato in potenza, passa attraverso degli attenuatori tali che la potenza del fascio sia dell'ordine dei mW, in questo modo il campione non riceve troppa potenza. Questa può essere regolata per

mezzo di un disco di attenuazione: ruotandolo in verso o nell'altro si può aumentare o diminuire la potenza del fascio a seconda dell'esigenza. Così si può avere un metodo per la regolazione fine della potenza del fascio di pompa. Il laser infine incide sul campione che può restituire il segnale in luminescenza su una videocamera utile per individuare la zona del campione da analizzare, e sulla streak camera per l'analisi temporale.

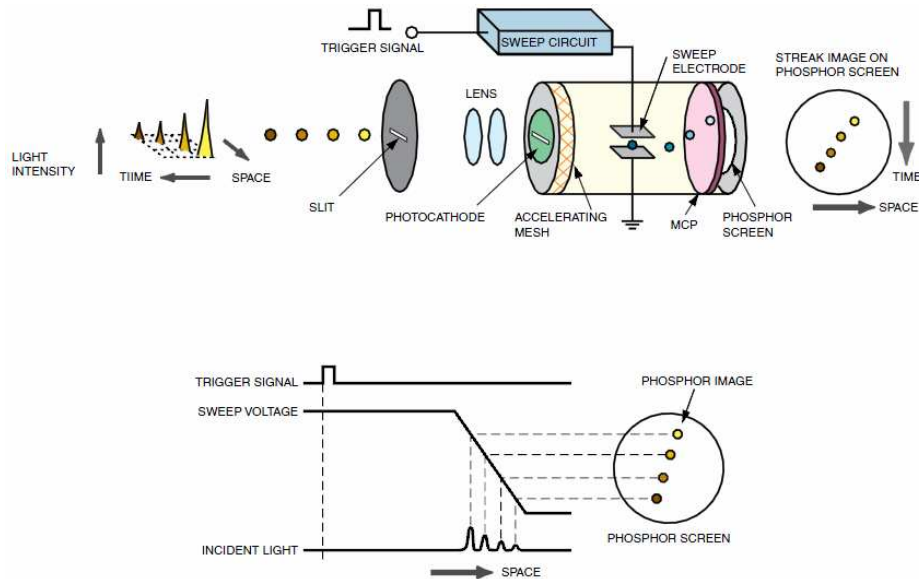


**Fig. 3.5.** Schema di funzionamento di un monocromatore Czerny-Turner. Il segnale passa attraverso la fenditura di ingresso I e riflessa attraverso uno specchio al reticolo di diffrazione R capace di ruotare sul piano. I fasci monocromatici dispersi escono dalla fenditura di ingresso U dopo essere stati riflessi da un altro specchio S.

Il monocromatore, posto in serie con la streak camera, permette di scomporre il segnale policromatico di luminescenza del campione. Lo spot di luminescenza ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ) viene focalizzato sulla fenditura di ingresso del monocromatore. All'interno del monocromatore, un sistema di specchi riflette il fascio su un reticolo di diffrazione che disperde le varie componenti monocromatiche del fascio ad angoli differenti nel piano  $x,y$ . Le righe riflesse passano attraverso una fenditura di uscita, la cui larghezza può essere regolata per il passaggio di una certa banda di lunghezze d'onda.

Gli impulsi luminosi uscenti dal monocromatore devono essere convertiti in impulsi elettrici per le analisi dei dati. A tale scopo, il fascio viene guidato attraverso un sistema di specchi su un punto del fotocatodo

utile per la conversione di fotoni in elettroni, attraverso effetto fotoelettrico all'interno del materiale. In questo modo si ottiene un segnale elettrico proporzionale all'intensità del fascio incidente.



**Fig. 3.6.** (in alto) Schema di funzionamento di una streak camera commerciale. Il segnale di trigger, proveniente dal segnale di eccitazione, sincronizza le placche di deflessione con l'arrivo degli impulsi di luminescenza. (in basso) Diagramma temporale degli impulsi di trigger. La tensione di *sweep* deflette i foto-elettroni disperdendoli temporalmente verso il basso. Lo schermo ai fosfori restituisce l'immagine.

I foto-elettroni così ottenuti vengono accelerati da un campo statico longitudinale e poi deflessi lungo l'asse  $z$  da una coppia di elettrodi. La dispersione verticale degli elettroni risolve temporalmente il segnale, utile per lo studio dei decadimenti della luminescenza dei campioni. Dopo che gli elettroni deflessi vengono moltiplicati migliaia di volte da un *Micro Channel Plate* (MCP), colpiscono uno schermo ai fosfori che riconverte il segnale elettrico in segnale luminoso, acquisito da una matrice CCD. Questa visualizza un'immagine nello schermo dove l'asse  $z$  crescente verso il basso rappresenta l'asse dei tempi e l'asse  $x$  quello spaziale delle lunghezze d'onda. È possibile visualizzare l'immagine all'ordine zero risolta temporalmente o solo spazialmente. Nel primo caso si può effettuare un test sulla risoluzione temporale degli impulsi di eccitazione del laser; e nel secondo caso si può misurare la dimensione dello spot di luminescenza dei

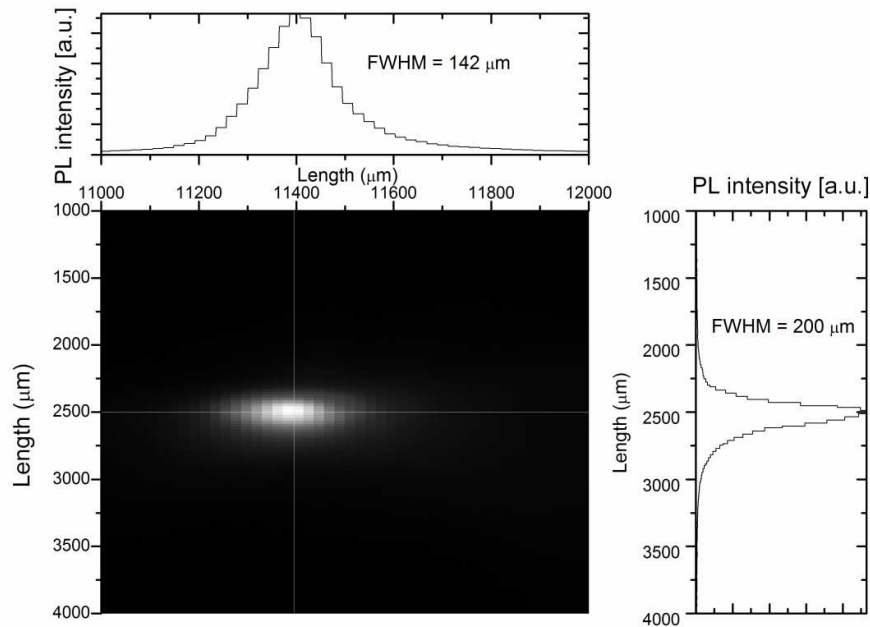
campioni settando la streak camera in modalità *focus*. Oppure si può acquisire la stessa immagine focalizzando il segnale di fotoluminescenza sulla fenditura di ingresso dello spettrometro equipaggiato con un CCD.

La risposta in luminescenza del campione è stata risolta temporalmente in un intervallo temporale di 2100 ps perché si potesse studiare il trasferimento non radioattivo di energia donore-accettore e i relativi spettri di decadimento. Acquisita l'immagine dal programma della streak camera, si può integrare un profilo temporale anche selezionando una parte dell'immagine. Inoltre, da tali finestre spazio temporali si possono mettere in evidenza in maniera opportuna gli spettri di emissione di varie regioni spaziali, in particolare quelli del *p-6P* e del *6T*. Tuttavia, l'analisi spettrale (intensità-lunghezza d'onda) non conviene studiarla con la streak camera per vari motivi: non consente di ottenere un buon rapporto segnale-rumore nei casi in cui la risposta del campione sia relativamente debole; l'intervallo in lunghezza d'onda che il CCD della streak camera riesce ad acquisire non è sufficientemente ampio (100 nm) da tracciare un profilo chiaro di tutto il campione; infine, il fotocatodo non può convertire in elettroni lo stesso numero di fotoni a tutte le lunghezze d'onda, e quindi non può avere la stessa sensibilità in tutto l'intervallo. In soccorso a tali difetti, lo studio degli spettri di emissione del *p-6P* e del *6T*, che si estendono in tutto lo spettro visibile (400-740 nm), è stato portato avanti con l'utilizzo di uno spettrometro su cui è montato un CCD. Questo permette, al contrario della streak camera, di misurare gli spettri di emissione in una banda di lunghezza d'onda più larga del visibile a bassissimo rumore termico raffreddando in modo opportuno il CCD con azoto liquido in un criostato. Inoltre, è possibile proiettare un'immagine specifica del campione aprendo la fenditura dello spettrometro ( $>100\mu\text{m}$ ); si può richiudere la slit a  $10\mu\text{m}$  per far filtrare, ad esempio, la luminescenza di una singola fibra.

# Capitolo 4 - Dati sperimentali

## 4.1 Fluorescenza risolta spazialmente

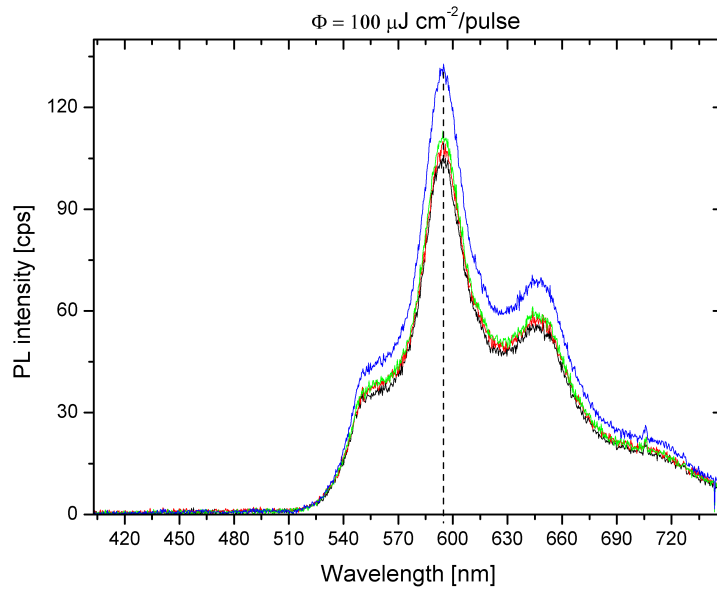
Prima di effettuare le misure degli spettrogrammi intensità-lunghezza d'onda, si è passati alla calibrazione dell'intensità del fascio di eccitazione misurando la dimensione dello spot di luminescenza emessa dai campioni. Per questo, si è posizionato il monocromatore all'ordine zero.



**Fig. 4.1.** Immagine dello spot di luminescenza dei campioni dove si sono evidenziate le larghezze a metà altezza (FWHM).

Dallo spettrogramma acquisito, si è calcolato che la superficie dello spot è di circa  $2,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$ .

Fatto questo test preliminare, si è passati all'acquisizione degli spettri di luminescenza dei campioni. Nel particolare, si sono eccitati quattro punti del campione di pure fibre di esatofene su mica per verificarne l'omogeneità (fig. 4.28).

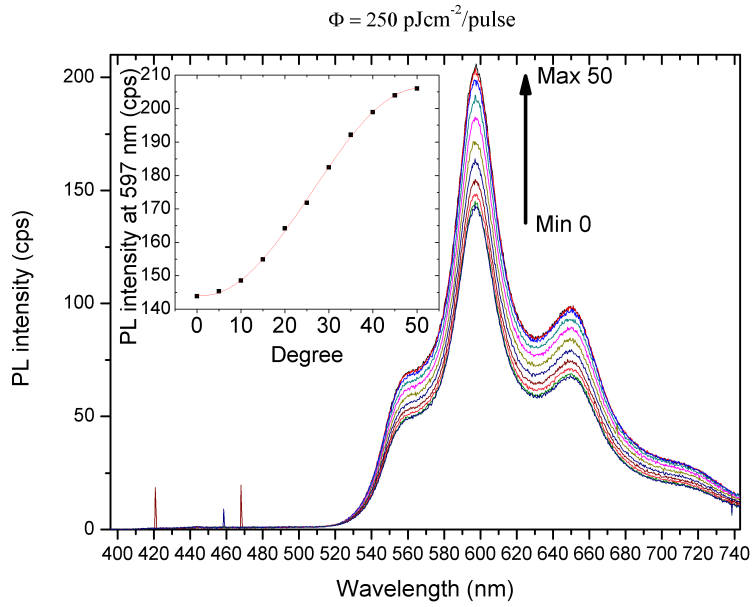


**Fig. 4.2.** Spettro di fotoluminescenza del campione 1224. La fase cristallina dell'esatofene mostra un picco di emissione (transizione vibronica 0-1) intorno a 595 nm.

Dalle misure effettuate ci si può rendere conto dei picchi degli stati vibrazionali-elettronici 0-0 a 535 nm, 0-1 a 597 nm, 0-2 a 645 nm.

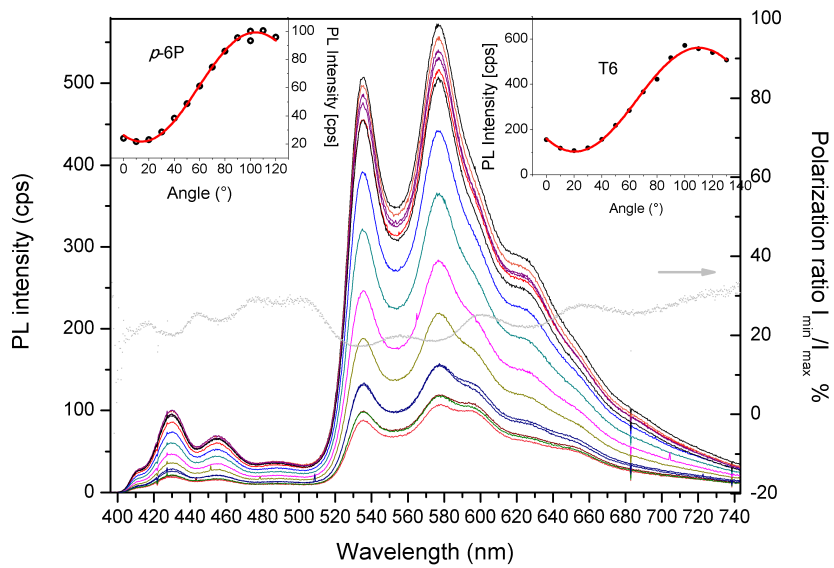
Successivamente, si è passati alla misura degli spettri di fotoluminescenza (PL) in funzione dell'angolo di polarizzazione del fascio laser che eccita il campione di nanofibre di esatofene e quello di *p*-6P drogato T6 con  $T_{\text{sub}} = 120^{\circ}\text{C}$ .

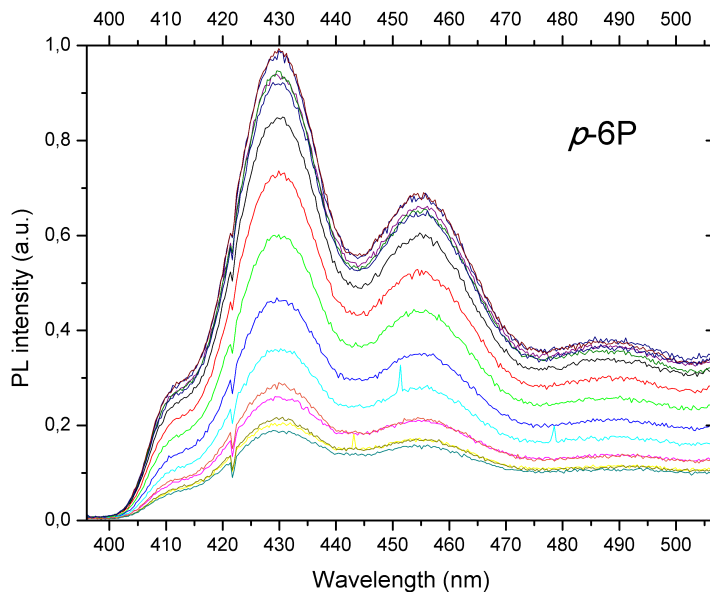




**Fig. 4.3.** Misura della fotoluminescenza (PL) in funzione dell'angolo polarizzazione del fascio laser per il campione 1224 (vedi tabella 3.2) a densità di eccitazione di  $250 \text{ pJcm}^{-2}/\text{pulse}$ .

■





**Fig. 4.4.** (*sopra*) Fotoluminescenza in tutto lo spettro visibile del campione 1199 con nanofibre di *p*-6P:T6 su mica a  $T_{\text{Sub}} = 120^\circ\text{C}$ . (*sotto*) Emissione del *p*-6P dello stesso campione.

In fig. 4.4 si possono evidenziare i picchi vibronici nella regione di emissione del *p*-6P, in particolare quelli relativi a 412 nm, 430 nm, 455 nm e 489 nm, più o meno concordi con quelli noti in letteratura [20]. Inoltre, l'intensità delle transizioni vibroniche di entrambe le molecole seguono approssimativamente un andamento periodico sinusoidale, secondo la legge di Malus:

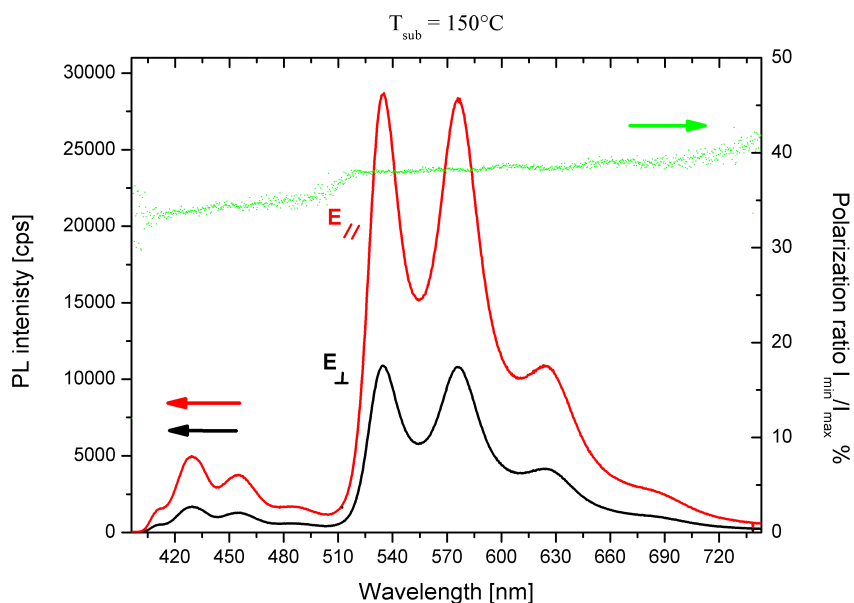
$$I = I_0 \cos^2 \alpha$$

$I$  è l'intensità di luminescenza del campione,  $I_0$  è quella del laser,  $\alpha$  è l'angolo compreso tra il piano di polarizzazione del fascio laser e la direzione del dipolo di transizione della molecola di *p*-6P.

Le molecole di esafenile, parallele al substrato e perpendicolari alla direzione della nanofibra, hanno un momento di dipolo elettrico nella direzione dell'asse molecolare. Per cui l'intensità della luminescenza è massima quando il laser è polarizzato parallelamente al dipolo, ed è minima quando è perpendicolare.

I rapporti di intensità tra il minimo ed il massimo delle due molecole variano intorno al 30%. Questo rapporto traccia un profilo qualitativo sulla disposizione del *p*-6P e del T6 all'interno delle nanofibre.

Si può vedere, inoltre, la risposta in luminescenza dei campioni al massimo e al minimo di polarizzazione per lo stesso campione con temperatura del substrato  $T_{\text{sub}} = 150^\circ\text{C}$ .



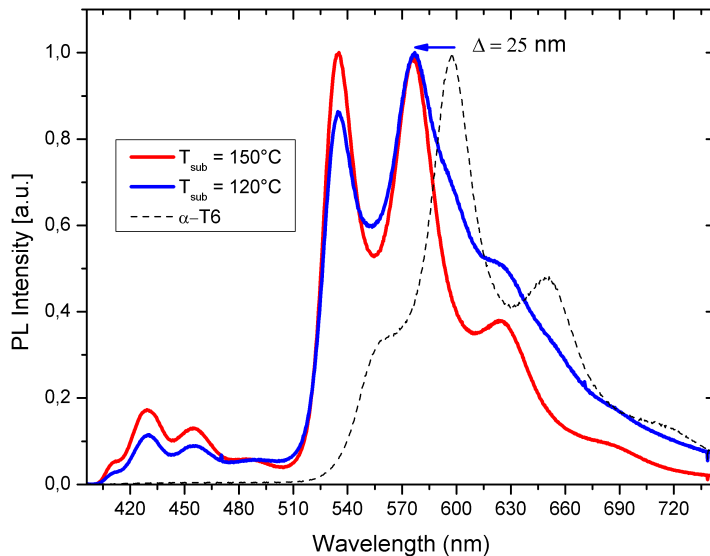
**Fig. 4.5.** Spettro di fluorescenza del campione a  $T_{\text{sub}} = 150^\circ\text{C}$  a parità di densità di eccitazione ( $\Phi = 250 \text{ pJcm}^{-2}/\text{pulse}$ ).

In questo caso, si può notare come il rapporto dei massimi di intensità del *p*-6P e del T6 è del 30% e del 40% rispettivamente. La differenza suggerisce che l'aggregazione tra molecole di T6 cresciute su *p*-6P sia alquanto limitata.

In entrambe le eterostrutture, le intensità di emissione più evidenti nella regione dell'esatofene corrispondono a 535 nm, 576 nm e a 625 nm. Quest'ultimo è più intenso nel campione a  $T_{\text{sub}} = 150^\circ\text{C}$  (fig. 4.5) rispetto a quello del campione a  $T_{\text{sub}} = 120^\circ\text{C}$

Si può subito evidenziare che le transizioni vibroniche dell'esatofene cristallino sono spostate verso il rosso di 20-30 nm rispetto alla stessa molecola cresciuta sulle fibre di *p*-6P come mostrato in figura 4.6. Lo stato cristallino dell'esatofene abbassa il gap HOMO-LUMO in

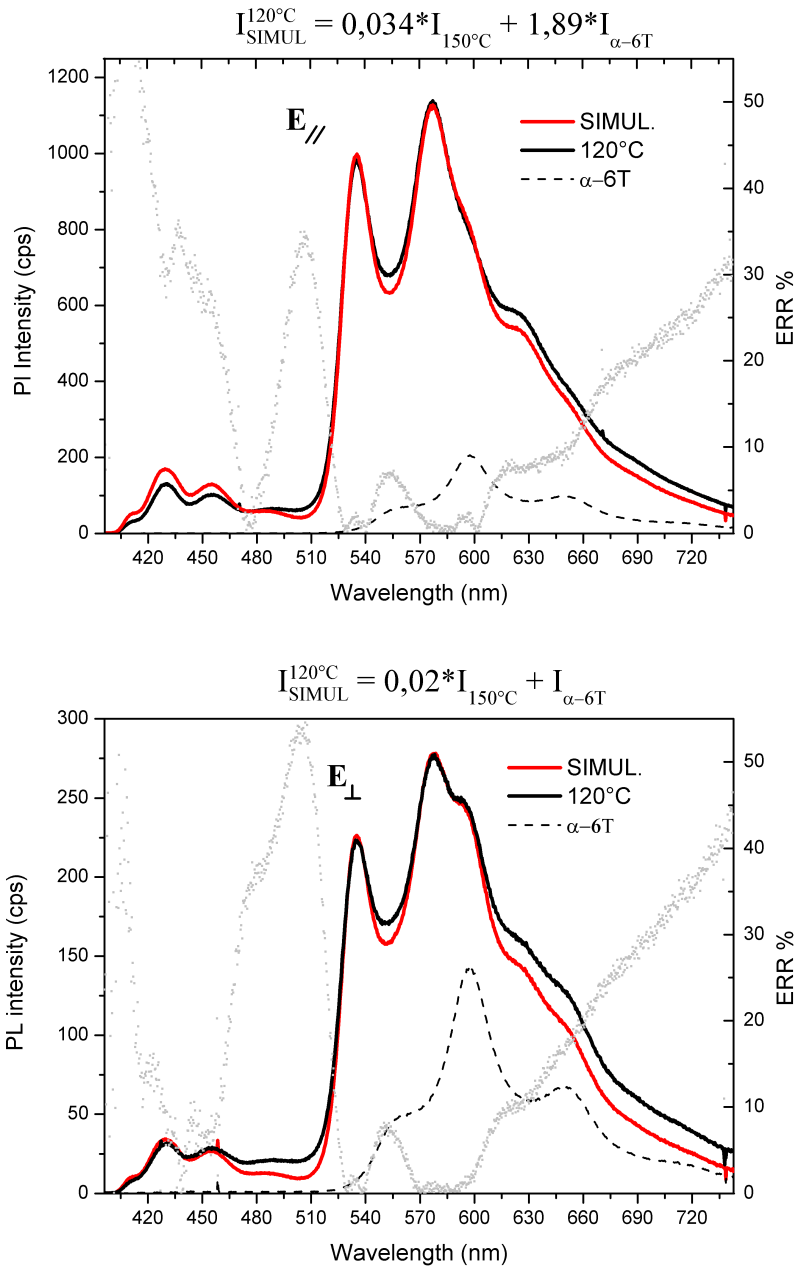
quanto l'elettrone  $\pi$  si delocalizza maggiormente favorendo emissioni ad energie più basse. Quando invece le nanofibre di esafenile ospitano le molecole di esatofene, queste mostrano un comportamento tendente a quello della singola molecola in soluzione.



**Fig. 4.6.** Spettro di luminescenza di tutti e tre i campioni normalizzati (polarizzazione massima).

Dallo stesso grafico è possibile distinguere le forme delle due righe di emissione dello spettro di T6: diminuzione dell'intensità per il campione a  $T_{\text{sub}} = 150^\circ\text{C}$  (linea blu); allargamento asimmetrico della riga a 576 nm.

Lo spettro di emissione a  $T_{\text{sub}} = 120^\circ\text{C}$  si può grossolanamente ottenere combinando linearmente lo spettro del campione a  $T_{\text{sub}} = 150^\circ\text{C}$  con quello con solo fibre di  $\alpha$ -6T (fig. 3.13), poiché la presenza di un doppietto intorno a 576 nm (soprattutto quando la polarizzazione del fascio laser è minima) suggerisce la presenza di due stati di aggregazione dell'esatofene: fase di singola molecola in soluzione e fase cristallina.

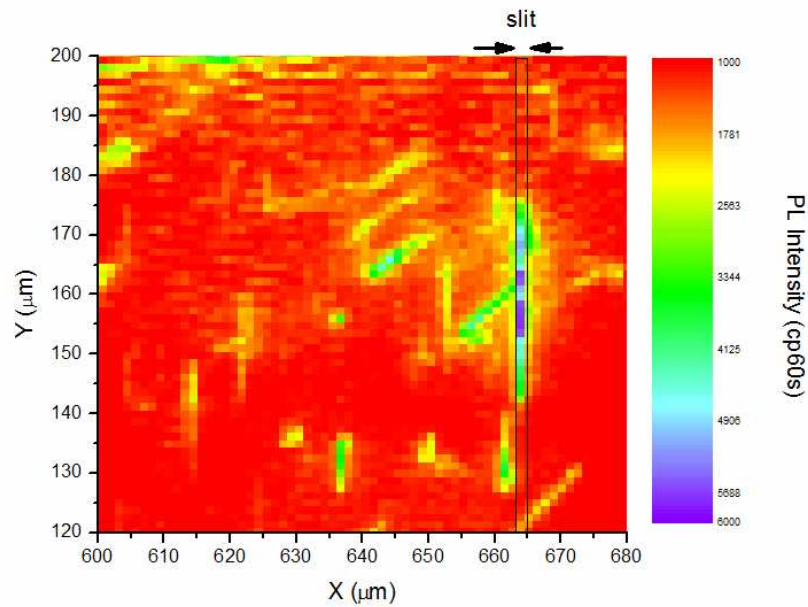


**Fig. 4.7.** Spettri di emissione del campione a  $T_{\text{sub}} = 120^\circ\text{C}$  a polarizzazione massima (*in alto*) e polarizzazione minima (*in basso*) ottenuta sommando con un certo peso il contributo del cristallo di esatofene (*linea tratteggiata*). I parametri del fitting sono stati ottenuti minimizzando l'errore attorno ai due massimi principali sotto la soglia del 3%.

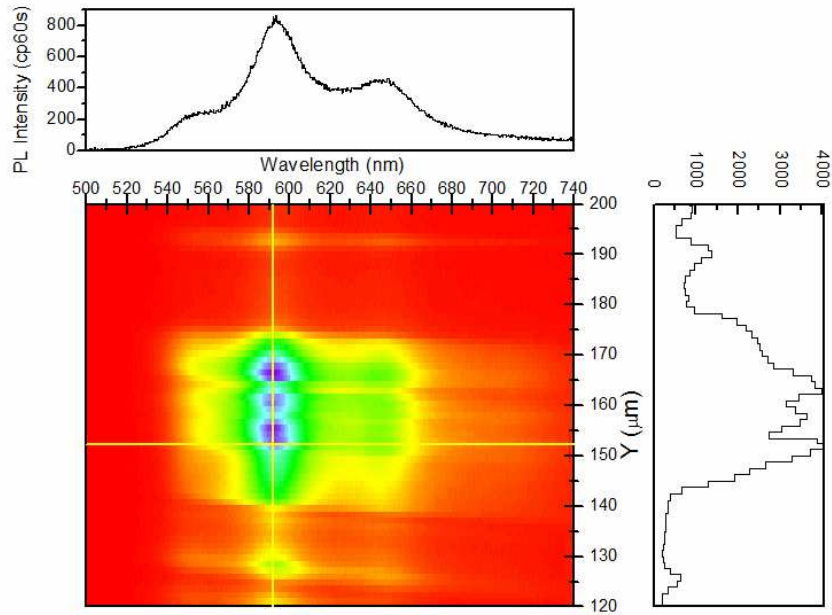
Il coefficiente dell'intensità del campione a  $T_{\text{sub}} = 150^\circ\text{C}$  mostra come l'intensità dipenda dalla temperatura del substrato. In particolare, l'emissione si riduce di un fattore di circa 100 quando  $T_{\text{sub}} = 120^\circ\text{C}$ . Quando

la polarizzazione del fascio laser è minima per il *p*-6P, si nota una maggiore emissione del T6 cristallino, rispetto allo stesso campione eccitato a polarizzazione massima. In altri termini, il cristallo di T6 non sembra essere in fase con le nanofibre di *p*-6P.

L'immagine del campione ingrandita sul CCD permette di acquisire lo spettrogramma di una singola nanofibra di T6.

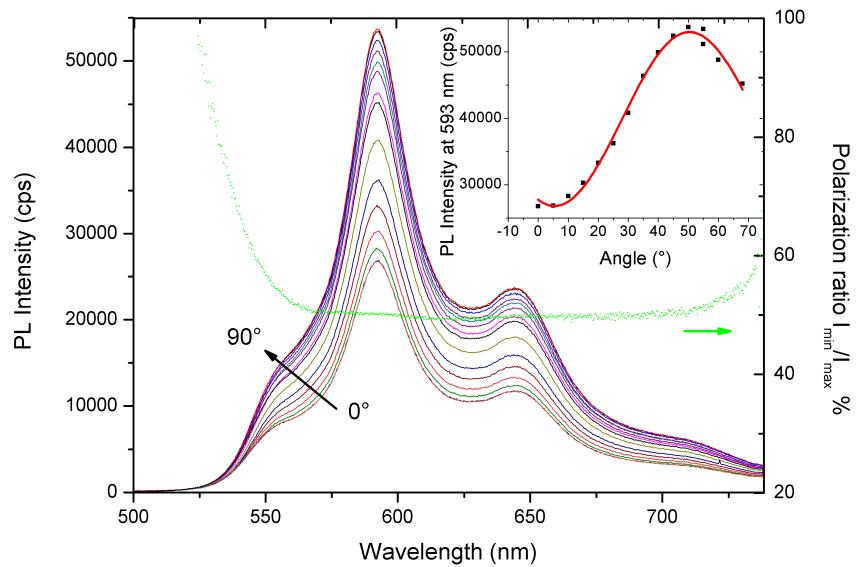


**Fig. 4.8.** Immagine che mostra la morfologia del campione di nanofibre di T6 cresciute su mica. La fenditura, larga 10  $\mu\text{m}$ , permette di filtrare la luminescenza di una sola nanofibra.



**Fig 4.9.** Spettrogramma della singola fibra di T6 lunga circa 30  $\mu\text{m}$  mostrata in fig. 4.8. La matrice riporta lungo l'asse X la lunghezza d'onda e lungo Y la lunghezza dell'immagine del campione.

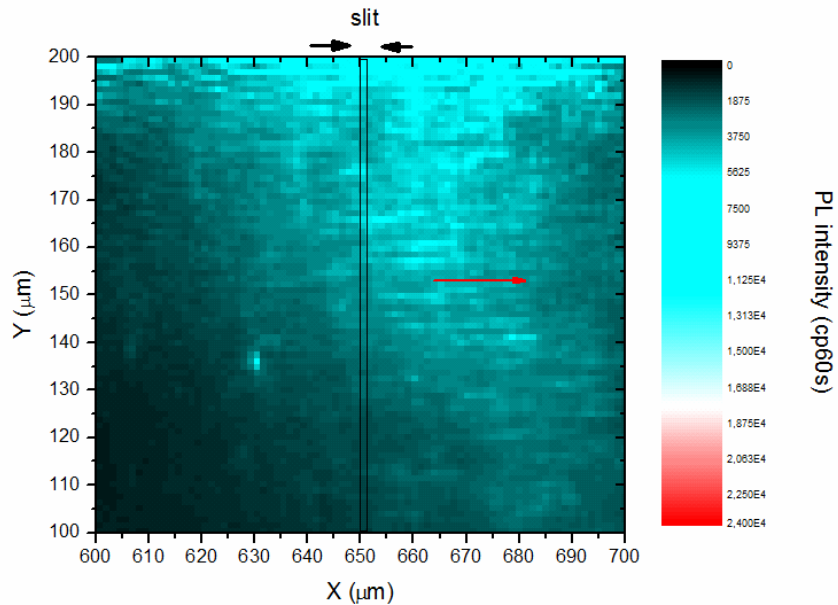
Anche in questo caso si può studiare lo spettro di luminescenza in funzione dell'angolo di polarizzazione del laser.



**Fig. 4.10.** Spettri di luminescenza (integrata nella finestra spaziale compresa tra i 140 e 170  $\mu\text{m}$ ) di singola nanofibra di T6 cresciuta su mica muscovite, in funzione dell'angolo di polarizzazione del laser.

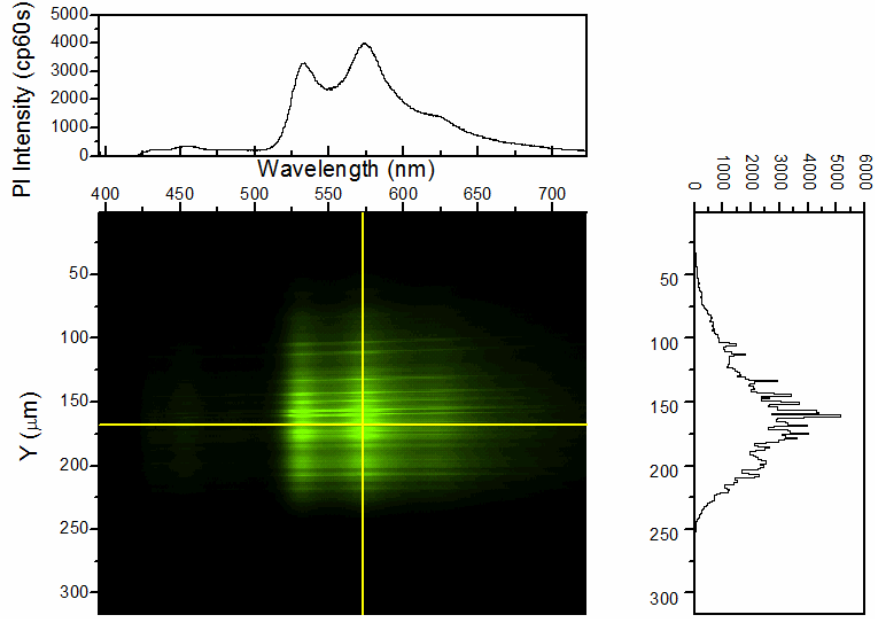
Il rapporto tra il massimo ed il minimo di polarizzazione è pari circa a 2. L'intensità della luminescenza segue approssimativamente la legge di Malus. Ciò indica l'orientazione dei dipoli di transizione del T6, ovvero gli assi molecolari all'interno della nanofibra.

L'analisi spettroscopica del campione 1199 con fibre di *p*-6P:T6 ( $T_{\text{sub}} = 120^\circ\text{C}$ ) in funzione dell'angolo di polarizzazione permette di studiare l'orientazione delle due molecole. In figura 4.11 viene riportata un'immagine ingrandita del campione.

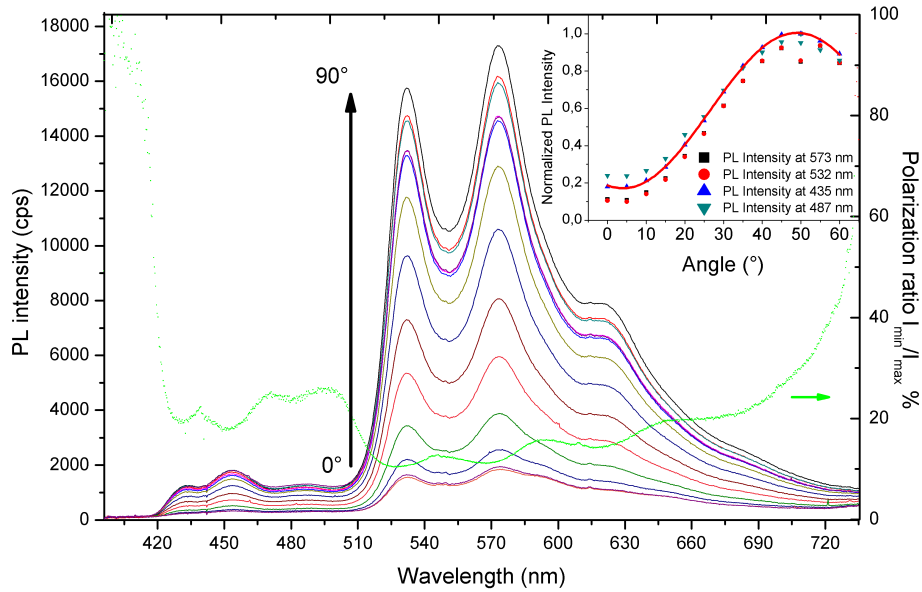


**Fig. 4.11.** Immagine topografica della morfologia del campione di fibre di *p*-6P drogate T6. Le nanofibre, la cui direzione è indicata dalla freccia rossa, sono perpendicolari alla fenditura larga 10  $\mu\text{m}$ .





**Fig. 4.12.** Spettrogramma del campione di fibre di *p*-6P:T6 ( $T_{\text{sub}} = 120^{\circ}\text{C}$ )

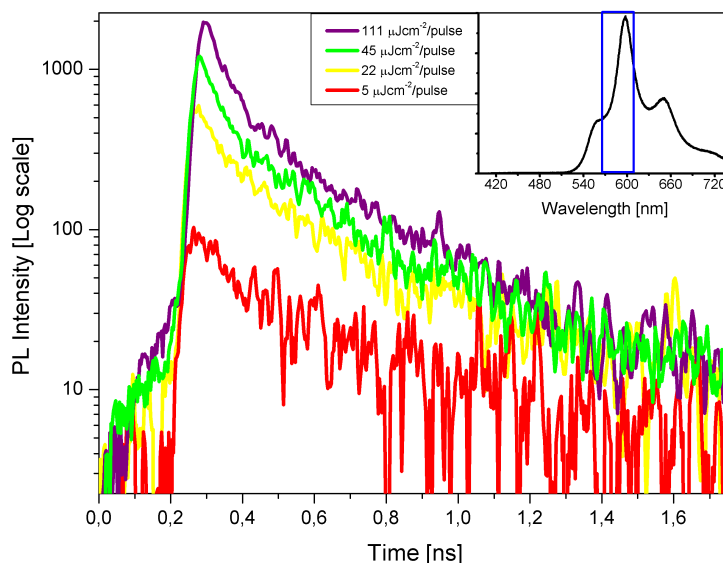


**Fig. 4.13.** Spettri di luminescenza in funzione della polarizzazione integrata nella finestra spaziale (fig 4.12) compresa tra 0 e 317  $\mu\text{m}$ . La transizione 0-0 del *p*-6P è tagliata da un filtro passa basso ( $\lambda > 420$  nm). *Inserto*: intensità normalizzata in funzione della polarizzazione per i due massimi di emissione del *p*-6P e del T6. La curva rossa è un fitting che indica la periodicità dell'intensità al variare dell'angolo di polarizzazione.

Si può notare che l'intensità degli spettri di emissione del *p*-esafenile e dell'esatofene sono in fase (figura 4.13). Il rapporto percentuale dei massimi di intensità variano intorno al 20-30% per il *p*-6P e per il T6. Ciò suggerisce l'allineamento di entrambe le molecole all'interno delle nanofibre.

## 4.2 Fluorescenza risolta temporalmente

Lo studio dei decadimenti della luminescenza delle due molecole permette di individuare la componente cristallina e della molecola di T6 debolmente aggregata. Si vuole mostrare un profilo semi-quantitativo del decadimento della luminescenza del campione di nanofibre di T6.



**Fig. 4.14.** Decadimento della fluorescenza del T6 integrata nella regione delle lunghezze d'onda intorno al massimo di emissione (565-605 nm) (vedi *inserto*). La curva di decadimento è bi-esponenziale poiché nei primi decimi di nanosecondi prevale il decadimento non radiativo dovuto ai processi multi-eccitonici.

Gli spettri mostrati in figura 4.14 mostrano il decadimento dell'intensità di luminescenza delle molecole di T6 all'interno delle nanofibre cristalline. L'aumento della densità di eccitazione è pressoché lineare con l'intensità massima del segnale di luminescenza. Tuttavia, nei primi istanti fenomeni di quenching diminuiscono la luminescenza del segnale.

In ogni materiale eccitato esistono fenomeni di quenching che ne riducono la fluorescenza. Il quenching può essere di tipo collisionale, dove la diseccitazione del fluoroforo avviene per contatto diretto con un'altra molecola, oppure può essere statico nel caso in cui la stessa molecola eccitata formi un complesso stabile con un'altra.

Ad alte densità di eccitazione si può avere quenching statico per annichilazione singoletto-singoletto, singoletto-polarone, singoletto-tripletto, e vari processi multi molecolari. In particolare, nei film cristallini il processo multieccitonico più frequente è il quenching singoletto singoletto-singoletto, soprattutto in quelli in cui la costante di diffusione  $D$  è più grande. Il tasso di quenching singoletto-singoletto  $k_{SS}$

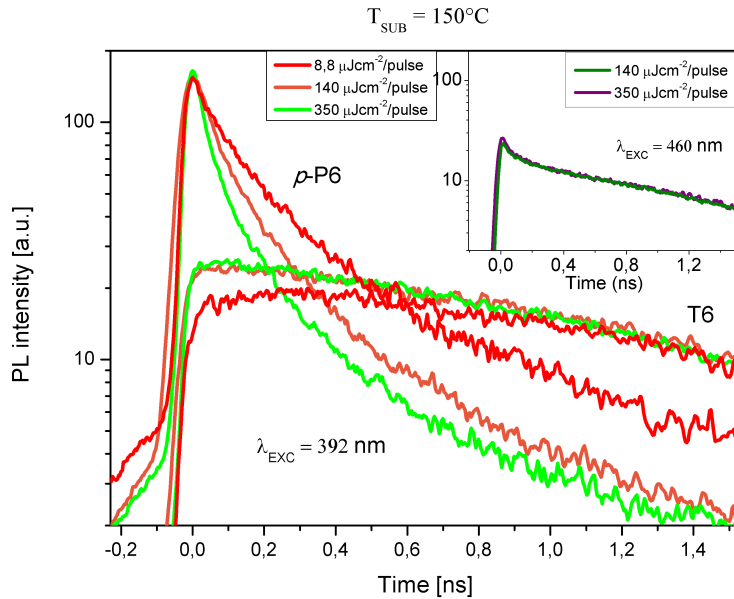
$$k_{SS} = 4DR_{SS}$$

dipende dalla costante di diffusione e dal raggio  $R_{SS}$  di trasferimento non radiativo di energia tra i due stati di singoletto. La ricombinazione bimolecolare perciò incrementa il tasso di decadimento degli stati eccitati

$$\frac{dN}{dt} = -k_{PL}N + k_{SS}N$$

e risulta maggiore rispetto al tasso di decadimento  $k_{PL}$  in assenza di processi bimolecolari e di altre perdite nel film.

Nell'immagine in figura 4.15 si mostrano le curve di decadimento della fluorescenza delle molecole di  $p$ -6P e del T6 all'interno delle nanofibre cresciute a temperature del substrato  $T_{SUB} = 150^\circ\text{C}$ .



**Fig 4.15.** Campione  $p$ -6P:T6 ( $T_{sub} = 150^\circ\text{C}$ ) eccitato a varie intensità del fascio laser. Il decadimento del  $p$ -6P è stato integrato nella regione compresa tra i 407 e i 509 nm; quello

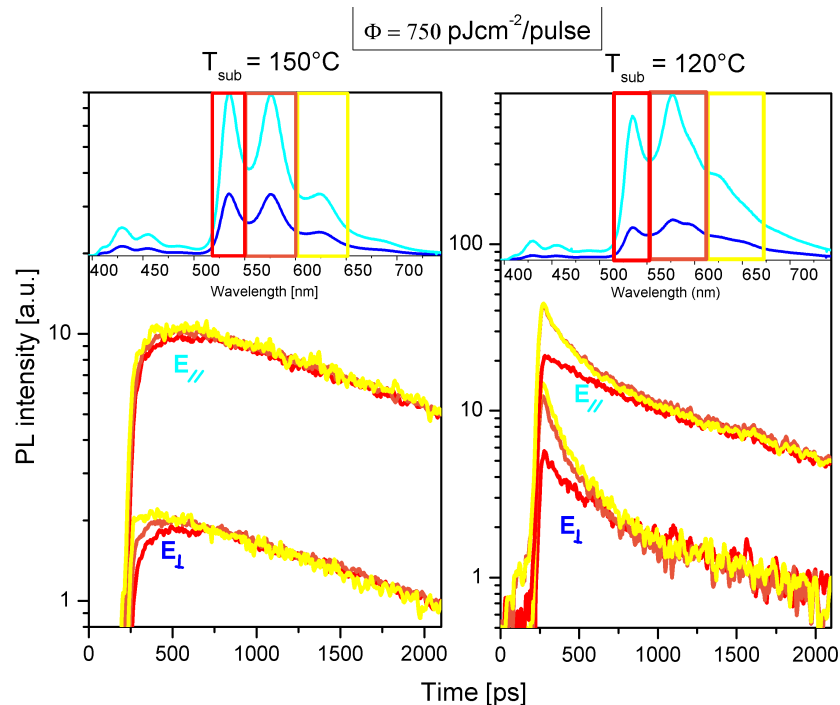
del T6 tra i 507 e i 609 nm. Il trasferimento non-radiativo di energia donore-accettore avviene in tempi dell'ordine delle centinaia di picosecondi. *Inserto*: eccitazione diretta del T6 a 460 nm.

Le curve di decadimento del *p*-esafenile sono biesponenziali poiché una frazione della popolazione di queste molecole si diseccita non radiativamente trasferendo l'energia all'accettore T6. Quest'ultimo, eccitato direttamente dal donore, decade secondo una curva mono-esponenziale per fluorescenza in tempi dell'ordine di frazione dei nanosecondi.

All'aumento dell'intensità di eccitazione del fascio laser corrispondono tempi di trasferimento donore-accettore sempre più brevi, quindi tempi di salita dell'intensità del T6 minori.

Eccitando direttamente le molecole di T6 a 460 nm a varie intensità di eccitazione, i tempi di salita non variano in maniera apprezzabile.

In seguito, vengono messi a confronto i decadimenti degli spettri di luminescenza del T6 dei due campioni eccitati a densità di circa  $750 \text{ pJ}\cdot\text{cm}^{-2}/\text{pulse}$ .



**Fig. 4.16.** Decadimento degli spettri di emissione di T6 per i due campioni. Le curve rosse-arancioni-gialle sono state integrate nell'intervallo di lunghezza d'onda 520-550 nm, 550-

600 nm, 600-650 nm rispettivamente, per polarizzazione massima (*curva celeste*) e per polarizzazione minima (*curva blu*) del laser.

Analizzando i decadimenti dell'intensità del T6 per il campione a  $T_{\text{SUB}} = 150^{\circ}\text{C}$ , si nota che i tempi di salita del T6 decrescono per lunghezze d'onda sempre più grandi, cioè nella regione di emissione dove predomina la fluorescenza del cristallo di T6.

Il grafico di destra in figura 4.16 mostra il decadimento della luminescenza del T6 del campione  $T_{\text{SUB}} = 120^{\circ}\text{C}$ . I tempi di salita sono troppo brevi per essere apprezzati. In questo caso però, dominano gli effetti non lineari del cristallo di T6. Per questo motivo la fluorescenza decade più velocemente nei primi 500 ps soprattutto nell'intervallo di lunghezza d'onda compresa tra i 550 – 650 nm. A lunghezze d'onda minori, 520 – 550 nm, si osserva un decadimento quasi mono-esponenziale soprattutto a polarizzazione massima del laser di eccitazione.

In definitiva, a temperature del substrato maggiori predomina l'emissione della singola molecola di T6. Quando la temperatura del substrato è inferiore, si osserva un comportamento dove l'emissione del cristallo di T6 non è trascurabile, visti i fenomeni di quenching che diminuiscono la luminescenza.

# Bibliografia

- [1] Fox Mark - *Quantum Optics. An introduction* - Oxford
- [2] Fox Mark - *Optical Properties of Solids* - Oxford
- [3] H. Sitter et al. – *Fundamentals of Growth and Characterisation in Organic Nanostructures for Next Generation Devices*, Katharina Al-Shamery, Horst-Gunter Rubahn & Helmut Sitter editors
- [4] K. Jacobi, Landolt-Bornstein (New Series), vol. 24 Chap. *Electronic structure of surfaces* (Springer, Berlin Heidelberg New York, 1994)
- [5] Lakowicz J.R. - *Principles of fluorescence spectroscopy* – (Springer 2006)
- [6] Valeur B. - *Molecular Fluorescence. Principles and applications* - (WILEY)
- [7] A. Andreev et al., *Fabrication and Characterization of Self-Organized nanostructured Organic Thin Films and Devices in Organic Nanostructures for Next Generation Devices*, Katharina Al-Shamery, Horst-Gunter Rubahn & Helmut Sitter Ed.
- [8] R. Resel – *Thin Solid Films* **433**, 1 (2003)
- [9] K. Baker, A. Frattini, T. Resch, H Knachel, W. Adams, E. Socci, B. Farmer - *Polymer* **34**, 1571 (1993)
- [10] F. Balzer, L. Kankate, H. Niehus, H.G. Rubahn, Proc. SPIE **5925**, 31 (2005)
- [11] H. Sitter - *Hot-Wall Epitaxial Growth of Films of Conjugated Molecules*, in *Organic Nanostructures for Next Generation Devices*, Katharina Al-Shamery, Horst-Gunter Rubahn & Helmut Sitter Ed.

- [12] F. Balzer – *OMBD Growth*, in *Organic Nanostructures for Next Generation Devices*, Katharina Al-Shamery, Horst-Gunter Rubahn & Helmut Sitter Ed.
- [13] JA Venables, GDT Spiller, M Hanbucken, *Nucleation of thin films*. Reports on Progress in Physics, 1984
- [14] F. Biscarini, R. Zamboni, P. Samori, P. Osotoja, C. Taliani, *Phys. Rev. B* **52**, 14868 (1995)
- [15] F. Quochi, F. Cordella, A. Mura, G. Bongiovanni, F. balzer, H.-G. Rubahn, *J. Phys Chem. B* **109**, 221690 (2005)
- [16] D. Schneider, T. Rabe, T. Riedl, T. Dobbertin, M. Kröger et alii, *Organic Solid-State lasers based on sexiphenyl as active chromophore*, *J.Appl.Phys.* **98**, 043104 (2005).
- [17] A. F. M. Kilbinger e W. J. Feast, *Solution Processable alternating PEO-block-co-polymers: synthesis and evidence for solvent dependent aggregation*, *J. Mater. Chem.* **10** (2000)
- [18] G. Horowitz, B. Bachet, A. Yassar, P. Lang, F. Demanze, J.L. Fave, and Francis Garnier - *Growth and Characterization of Sexithiophene Single crystal*, *Chem. Mater.* **1995**, **7**, 1337-1341
- [19] M. Pope, C.E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers* (Oxford University Press, New York, 1999).
- [20] G. Bongiovanni, A. Mura, A. Piaggi, G. Lanzani, W. Graupner, F. Meghdadi, and G. Leising, M. Nisoli. *Emission properties of para-hexaphenyl polycrystalline films*. *Phys. Rev. B* **56**, 10133 (1997)



# Sitografia

[A] <http://www.olympusmicro.com>

[B] [http://en.wikipedia.org/wiki/Main\\_Page](http://en.wikipedia.org/wiki/Main_Page)

# Ringraziamenti