



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CATANIA
IN CONVENZIONE CON

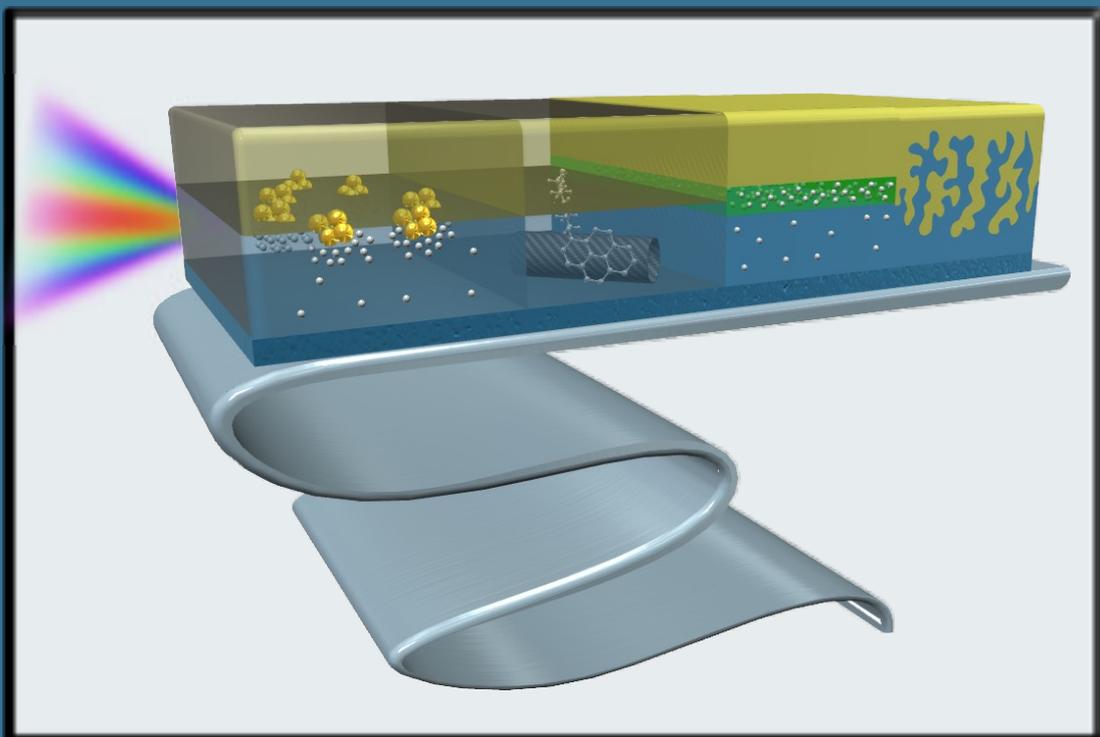


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PALERMO

DOTTORATO DI RICERCA IN
SCIENZA DEI MATERIALI E NANOTECNOLOGIE - XXIX CICLO

CAMILLO SARTORIO

Film sottili organizzati in 3D su scala nanometrica per applicazioni in elettronica su plastica



Tutor

Prof. Bruno Pignataro

Coordinatore del Dottorato

Prof.ssa Maria Grazia Grimaldi

TESI PER IL CONSEGUIMENTO DEL TITOLO DI DOTTORE DI RICERCA



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CATANIA

IN CONVENZIONE CON



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PALERMO

DOTTORATO DI RICERCA IN

SCIENZA DEI MATERIALI E NANOTECNOLOGIE - XXIX CICLO

Camillo Sartorio

**Film sottili organizzati in 3D su scala nanometrica
per applicazioni in elettronica su plastica**

Tutor

Prof. Bruno Pignataro

Coordinatore del Dottorato

Prof.ssa Maria Grazia Grimaldi

TESI PER IL CONSEGUIMENTO DEL TITOLO DI DOTTORE DI RICERCA

Indice

INDICE ABBREVIAZIONI E ACRONIMI	I
INTRODUZIONE	1
BIBLIOGRAFIA	18
CONTROLLO NANOSCOPICO DELLA MORFOLOGIA IN SISTEMI ORGANICI A ETEROGIUNZIONE	23
1.1 INTRODUZIONE	24
1.2 RISULTATI E DISCUSSIONE	26
1.3 CONCLUSIONI	40
1.4 PARTE SPERIMENTALE	41
BIBLIOGRAFIA	45
CONTROLLO DELLE STRUTTURE E DELLE PROPRIETÀ DI INTERFACCIA IN SISTEMI A ETEROGIUNZIONE	49
2.1 INTRODUZIONE	50
2.2 RISULTATI E DISCUSSIONE	56
FUNZIONALIZZAZIONE COVALENTE	56
FUNZIONALIZZAZIONE SUPRAMOLECOLARE	68
2.3 CONCLUSIONI	75
2.4 PARTE SPERIMENTALE	76
BIBLIOGRAFIA	85
INCREMENTO DELL'EFFICIENZA IN DISPOSITIVI FOTOVOLTAICI A TRE COMPONENTI	89
3.1 INTRODUZIONE	90
3.2 RISULTATI E DISCUSSIONE	96
PHJ CON F8BT	96
PHJ CON AU-NPS	101
3.3 CONCLUSIONI	116
3.4 PARTE SPERIMENTALE	117
BIBLIOGRAFIA	126
CONCLUSIONI	132
RINGRAZIAMENTI	137
CURRICULUM VITAE ET STUDIORUM	141

INDICE ABBREVIAZIONI E ACRONIMI

OSC	Celle Solari Organiche
PHJ	Eterogiunzione planare
BHJ	Eterogiunzione bulk
MHJ	Eterogiunzione a multistrati planari
PCE	Efficienza di conversione di potenza
IPCE	Efficienza di conversione di fotoni incidenti a corrente
EQE	Efficienza quantica esterna
LDE	Lunghezza di diffusione eccitonica
P_{max}	Massima potenza sviluppata
P_{in}	Potenza in ingresso
V_{oc}	Potenziale di circuito aperto
I_{sc}	Corrente di cortocircuito
FF	Fill factor
V_{MPP}	Potenziale nel punto di massima potenza
I_{MPP}	Corrente nel punto di massima potenza
SC	Spin-Coating
LB	Langmuir-Blodgett
LS	Langmuir-Schaefer
HTL	Hole transport alayer
ITO	ossido misto di indio e stagno, In ₂ O ₃ -SnO ₂
PET	Polietilene tereftalato
PEDOT:PSS	poli(3,4-etilendiossiofene):polistirensolfonato
P3HT	poli(3-esiltiofene)
PCBM	Estere metilico dell'acido [6,6]-fenil-C ₆₁ -butirrico
LASiS	Sintesi in soluzione mediante ablazione laser
Au-NPs	Nanoparticelle di oro
NM-NPs	Nanoparticelle di metalli nobili
DT-Au-NPs	Nanoparticelle di oro funzionalizzate con dodecantiolo
NT-Au-NP	Nanoparticelle di oro funzionalizzate con naftalentiolo
F8BT	poli(9,9-diottilfluorene-co-benzotiadiazolo)
CNT	Nanotubi di carbonio
SWCNT	Nanotubi di carbonio a singola parete
-TPy	Tienil-pirrolidina
-TPh	Tienil-fenile
-MPh	Metossifenile
AFM	Microscopia a forza atomica
TEM	Microscopia elettronica a trasmissione
C-AFM	Microscopia a forza atomica conduttiva
XPS	Spettroscopia fotoelettronica a raggi-X
FRET	Förster Resonance Energy Transfer
DFT	Teoria del Funzionale di Densità

Derivati del pirene:

1a	2-(tiofen-3-il)etil piren-1-il carbossilato
1b	2-(tiofen-3-il)etil piren-1-il acetato
1c	2-(tiofen-3-il)etil piren-1-il butirrato
2	2-([2-2'-ditiofen]-3-il)etil piren-1-il acetato
NCP	N-cicloesilpirrolidone
EDC	1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimide
DMAP	4-dimetilaminopiridina
TBAPF6	tetrabuttilammonio esafluorofosfato
SPR	Risonanza plasmonica di superficie
DDA	Discrete Dipole Approximation
FLIM	Fluorescence Lifetime Imaging

INTRODUZIONE

In questo capitolo viene fornita una breve introduzione sull'elettronica su plastica e sulle possibili applicazioni. Dopo un excursus sui semiconduttori organici e sul loro impiego in celle solari, l'attenzione è rivolta all'importanza del raggiungimento di un controllo nanoscopico sul processo di ingegnerizzazione del dispositivo. Nell'ultimo paragrafo, oltre a illustrare l'obiettivo del lavoro, viene descritta la suddivisione in Capitoli, riportandone brevemente i contenuti.

Introduzione

Il progresso e lo sviluppo tecnologico degli ultimi decenni hanno portato ad una notevole diffusione delle tecnologie, nate nell'ambito scientifico, nella vita di tutti i giorni, al punto tale che si stima che ogni individuo si serva quotidianamente di circa 30-40 processori. Parallelamente, la richiesta energetica si è fatta sempre più crescente e, come riportato dall'*International Energy Agency* (IEA) nell'edizione 2014 del *World Energy Outlook* (WEO-2014), tra il 2010 e il 2040 il consumo di energia mondiale aumenterà del 37%, con una crescita media dell'1.1% l'anno.

Mentre l'elettronica su silicio ha risolto molti dei problemi associati all'accresciuto utilizzo della tecnologia, chimici, fisici e ingegneri hanno rivolto la loro attenzione verso la ricerca di nuovi materiali, il cui impiego possa consentire di espandere il mondo dell'elettronica in settori inaccessibili al silicio. A tal proposito, i materiali organici hanno suscitato notevole interesse principalmente per le loro proprietà modulabili, gli elevati coefficienti di assorbimento ($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$), che offrono la possibilità di produrre dispositivi molto sottili, e i bassi costi di lavorazione che ne scaturirebbero dal loro impiego. Inoltre, le metodologie e i processi impiegati sono realizzabili a temperature ambiente e ciò, oltre a rappresentare un requisito fondamentale ai fini della necessità di ricorrere a processi *eco-friendly*, consente l'impiego di supporti plastici, altrimenti inutilizzabili con tecnologie che richiedono elevate temperature di processo. Le tecniche impiegate per la realizzazione di dispositivi organici, quali per esempio processi di stampa, consentono la produzione di dispositivi flessibili di notevoli dimensioni, che potrebbero essere integrati su superfici curve e di differente forma. L'impiego della plastica, infatti, permette di esplorare settori ed applicazioni inaccessibili all'inorganico quali, per esempio, retine artificiali, vele fotovoltaiche e qualsiasi altra applicazione in cui la leggerezza, la portabilità, l'interfacciabilità con sistemi biologici e l'integrazione su tessuti rappresentano un aspetto cruciale (Figura 1).

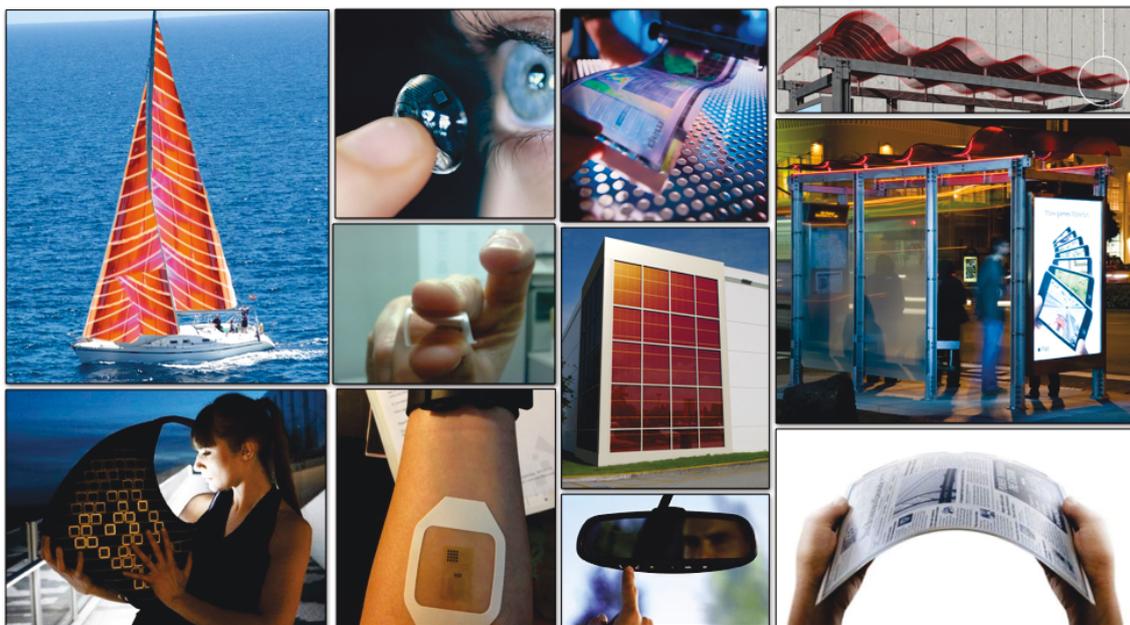


Figura 1 Alcuni esempi di possibili applicazioni di dispositivi organici.

Già all'inizio del ventesimo secolo venivano pubblicati i primi lavori sugli effetti associati ai solidi organici, quali conduttività, fotoconducibilità, effetto fotoelettrico, fluorescenza ed elettroluminescenza.^[1, 2] Lo sviluppo dei semiconduttori organici, comunque, è stato influenzato in modo significativo dalla scoperta dei polimeri conduttori avvenuta nel 1970, ad opera di Heeger, MacDiarmid e Shirakawa, per la quale ricevettero il premio Nobel per la Chimica nel 2000.^[3]

Per comprendere la natura elettrica dei polimeri organici bisogna far riferimento alla struttura elettronica del materiale stesso. Inizialmente, quest'ultima è stata erroneamente interpretata prendendo come riferimento il classico modello a bande, tipico dei semiconduttori inorganici. Tale modello, infatti, pone l'accento sugli effetti polaronici e, quindi, sulla variazione delle lunghezze di legame in una catena polimerica quando è presente una carica sul polimero, ma non tiene conto delle interazioni tra le cariche. Solo agli inizi degli anni '90 si è compreso come le interazioni coulombiane tra le cariche all'interno di un polimero siano essenziali per una corretta descrizione della struttura elettronica. L'origine delle proprietà elettroniche di un polimero conduttore risiede nella presenza, lungo il *backbone* principale, di doppi legami coniugati, ovvero di legami π delocalizzati lungo tutta l'estensione della catena. Per definizione, infatti, un

sistema coniugato, sia esso un polimero o una semplice molecola, è costituito da un insieme di legami singoli (σ) e doppi (σ e π) disposti in maniera alternata. In un legame σ la sovrapposizione orbitalica avviene sempre lungo l'asse internucleare, mentre la sovrapposizione tra gli orbitali p_z di atomi vicini, con conseguente delocalizzazione degli elettroni sopra e sotto il piano, porta alla formazione degli orbitali π and π^* (Figura 2).

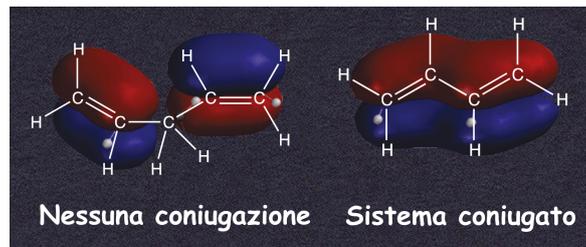


Figura 2 Confronto tra un sistema coniugato (destra) ed uno privo di coniugazione (sinistra).

L'orbitale π a più alta energia è chiamato HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), mentre quello π^* a più bassa energia non occupato è il LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). La differenza in energia tra questi due orbitali (*energy gap*) determina le proprietà optoelettroniche del materiale e dipende dalla struttura del sistema coniugato. In particolar modo, l'*energy gap* diminuisce all'aumentare del numero di unità ripetitive che costituiscono il polimero (Figura 3).

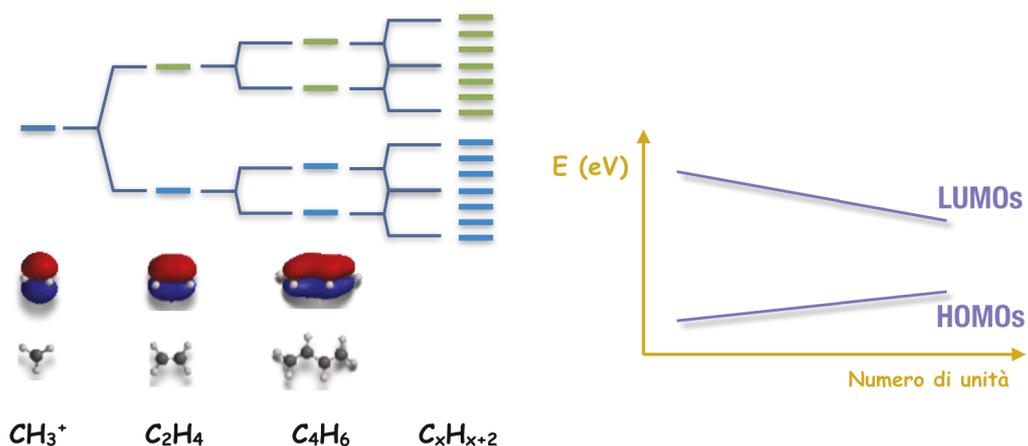


Figura 3 Rappresentazione schematica dell'addensamento dei livelli energetici (in alto a sinistra) all'aumentare delle unità ripetitive del polimero (in basso a sinistra) con conseguente riduzione dell'*energy gap* (a destra).

La proprietà fondamentale che scaturisce dalla coniugazione riguarda la maggiore mobilità degli elettroni π rispetto a quelli σ . Il sistema π delocalizzato, infatti, permette agli elettroni di muoversi liberamente lungo la catena polimerica. Proprio il

trasporto di carica rappresenta un aspetto cruciale, nonché il principale fattore limitante le prestazioni di un dispositivo organico. Infatti, il processo di trasporto di carica in un materiale organico è notevolmente differente da quello in un semiconduttore inorganico, a causa della diversa natura dei due materiali. I semiconduttori inorganici, infatti, sono costituiti da atomi i cui legami sono formati da orbitali parzialmente occupati che generano delle bande di conduzione (CB) e di valenza (VB). Se consideriamo un analogo sistema organico, quali i cristalli molecolari, l'unità fondamentale che costituisce il cristallo non è rappresentata da atomi, bensì da molecole neutre che interagiscono debolmente fra loro tramite forze di Van der Waals. Nel caso di polimeri, o più in generale di sistemi molecolari amorfi, la presenza di difetti strutturali e il disordine dovuto ai gradi di libertà conformazionale, causano interruzioni di coniugazione lungo la catena, con conseguente formazione di infiniti segmenti coniugati di differente lunghezza e quindi con differente energie HOMO-LUMO. Tali differenze energetiche generano stati elettronici localizzati sulle singole molecole e, conseguentemente, il trasporto di carica non avviene all'interno delle bande, bensì attraverso *hopping* tra uno stato ed un altro.^[4, 5] Quanto detto si traduce in una bassa mobilità delle cariche, resa ulteriormente peggiore dall'elevato grado di disordine dei solidi organici. Basti pensare che, a temperatura ambiente, la mobilità di un semiconduttore organico cristallino può raggiungere valori compresi tra 0.1 cm²/V·s e 20 cm²/V·s, mentre in un sistema amorfo scende sotto il valore di 0.1 cm²/V·s.^[6-11] Per film polimerici con elevato grado di disordine, infatti, la mobilità di carica presenta valori compresi tra 10⁻⁶ cm²/V·s e 10⁻³ cm²/V·s, ma aumenta notevolmente quando la catena polimerica, mediante *self-assembly*, riesce a generare strutture ordinate.^[12] Nel modello a *hopping*, il trasporto di carica dipende fortemente dalla temperatura e dal campo elettrico esterno. L'espressione di Poole-Frenkel correla la mobilità μ al campo elettrico E :

$$\mu(E) = \mu_0 \exp(\gamma\sqrt{E})$$

dove μ_0 e γ rappresentano rispettivamente la mobilità di carica, in assenza di campo elettrico, e un parametro che ne descrive la dipendenza. Per quanto riguarda la dipendenza dalla temperatura, essa è associata all'aumento dell'energia interna che

permette ai portatori di carica di superare la barriera energetica dovuta al disordine del reticolo. In assenza di campo elettrico, quanto detto è riassunto dall'espressione di Bässler:

$$\mu(T) = \mu_0 \exp \left[- \left(\frac{2\sigma}{2k_B T} \right)^2 \right] = \mu_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^2 \right]$$

dove σ rappresenta un parametro che tiene conto del disordine energetico interno.^[13, 14]

Altra differenza notevole tra semiconduttori inorganici e organici riguarda la costante dielettrica relativa che, essendo molto bassa in questi ultimi, ne influenza notevolmente le prestazioni, per esempio, in dispositivi fotovoltaici. Infatti, a differenza dei semiconduttori inorganici, a seguito dell'assorbimento della radiazione elettromagnetica, non si ha formazione di coppie libere di portatori di carica, ma del cosiddetto eccitone di Frenkel, in cui l'elettrone e la corrispondente lacuna sono legati insieme da interazioni coulombiane (0.3 - 1 eV).^[15, 16] A causa di tale legame la separazione dell'eccitone, con conseguente formazione di cariche libere, non è un processo bulk, bensì avviene all'interfaccia tra materiali che presentano una differenza di affinità elettronica tale da consentire la rottura del legame.

Nonostante i semiconduttori organici abbiano le limitazioni appena descritte, riguardanti principalmente la scarsa mobilità di carica, gli elevati coefficienti di assorbimento consentono comunque la realizzazione di film sottili anche appena 100 nm. Come già accennato, tale prerogativa li rende i candidati ideali per "sostituire" i semiconduttori inorganici nella realizzazione di dispositivi fotovoltaici. A causa dell'ampio gap energetico, comunque, riescono ad assorbire solamente una piccola porzione della luce solare incidente. Infatti, un *energy gap* di 1.1 eV determina un assorbimento di circa il 77% della radiazione solare, mentre un gap di circa 2 eV, tipico della maggior parte dei polimeri organici, riduce notevolmente l'assorbimento ad appena il 30%.^[17] Come già accennato, a seguito dell'assorbimento della radiazione luminosa, in un materiale organico si ha la formazione di un eccitone di singoletto con un tempo di vita piuttosto ridotto, dell'ordine dei nanosecondi. Gli eccitoni formati possono decadere allo stato fondamentale per via radiativa, dando vita a fenomeni di

luminescenza che rappresentano un meccanismo di perdita nei dispositivi fotovoltaici. Alternativamente, l'energia dell'eccitone può essere dissipata per via non radiativa attraverso vibrazioni, con conseguente emissione di fononi. Un altro canale di decadimento dell'eccitone dallo stato eccitato riguarda l'*intersystem crossing* al più basso stato di tripletto T1. L'eccitone di tripletto così formatosi è caratterizzato da un tempo di vita maggiore (microsecondi) rispetto a quello di singoletto, in quanto il decadimento radiativo allo stato fondamentale rappresenta una transizione proibita. Ciò si traduce in una maggiore lunghezza di diffusione eccitonica (LDE) che, nel caso dell'eccitone di tripletto, può raggiungere anche i 100 nm, invece che 5-10 nm tipici del singoletto. Proprio la LDE rappresenta un aspetto cruciale, in quanto affinché si verifichi l'effetto fotovoltaico è fondamentale che l'eccitone, sia esso nello stato di tripletto o di singoletto, dissoci nelle corrispondenti cariche libere, invece che decadere allo stato fondamentale.

È stato stimato che, in polimeri coniugati, solamente il 10% delle fotoeccitazioni conduce alla formazione di portatori di carica separati.^[18] Considerata, infatti, l'elevata energia di legame tra elettrone e lacuna, la dissociazione intrinseca degli eccitoni può essere ritenuta impossibile; motivo per cui è necessario un campo elettrico che competa con l'interazione Coulombiana e permetta, quindi, tale separazione. Il processo può essere descritto dalla teoria di Onsager che considera l'efficienza di foto-dissociazione ϕ dell'eccitone come una potenza in serie del campo elettrico E :

$$\phi = \phi_0 \exp\left(-\frac{r_c}{r_0}\right) \left[1 + \frac{r_c e E}{2! k_B T} + \dots\right]$$

dove r_c è la distanza critica sotto la quale l'energia di Coulomb è maggiore dell'energia cinetica e r_0 rappresenta la cosiddetta distanza di "termalizzazione", cioè la distanza alla quale l'energia di legame della coppia elettrone-lacuna è comparabile con l'energia termica $k_B T$. Come accennato precedentemente, in prossimità di un'interfaccia tra due materiali, in cui si verificano bruschi cambiamenti di energia potenziale, è possibile che si instaurino dei campi elettrici locali interfacciali, tali da consentire la dissociazione all'eccitone. Per esempio, una giunzione all'interfaccia con un metallo, o tra due sistemi capaci di fungere uno da donatore e l'altro da accettore di elettroni, rappresenta una

regione di dissociazione eccitonica, che può essere considerata alla stregua di una classica giunzione p-n. Ovviamente, la lunghezza di diffusione dell'eccitone limita notevolmente l'architettura del dispositivo dal punto di vista dello spessore del *layer*. L'interfaccia, infatti, deve essere raggiunta prima che l'eccitone possa decadere secondo i diversi meccanismi precedentemente accennati, e non utili ai fini fotovoltaici. Anche il trasporto delle cariche libere, formatesi a seguito della dissociazione, è influenzato da processi di ricombinazione che saranno ancor più significativi nel caso in cui uno stesso materiale serva da mezzo di trasporto sia per gli elettroni sia per le lacune. Questo è il caso delle cosiddette omogiunzioni, o dispositivi a singolo strato, che rappresentano la prima generazione di celle fotovoltaiche organiche.

Le celle a singolo strato (*single layer*) sono costituite da un solo materiale semiconduttore, posto tra due elettrodi con differente funzione lavoro. Vengono spesso denominati dispositivi di tipo Schottky, in quanto la dissociazione eccitonica si verifica lungo una giunzione rettificante con un elettrodo, definita appunto giunzione Schottky. Le efficienze ottenute con tali dispositivi sono molto basse, generalmente inferiori all'1%,^[19] a causa dell'inefficiente separazione eccitonica e dei fenomeni di ricombinazione di carica sopracitati.

In un dispositivo a doppio strato (*bilayer*) la capacità dell'interfaccia donatore/accettore di dissociare l'eccitone è notevolmente superiore rispetto a quella dell'interfaccia semiconduttore organico/metallo presente in un dispositivo a *single layer*.^[20] A differenza che in quest'ultimo, inoltre, i fenomeni di ricombinazione di carica sono notevolmente ridotti in quanto il trasporto degli elettroni e delle lacune avviene rispettivamente nel *layer* accettore e in quello donatore. I primi dispositivi *bilayer*, o a eterogiunzione planare (PHJ – *planar heterojunction*), a mostrare efficienze di poco superiori a 1% erano costituiti da derivati di ftalocianina e di perilene, impiegati rispettivamente come semiconduttori *p-type* e *n-type*.^[21] Nel corso degli anni sono stati realizzati numerosissimi dispositivi *bilayer*, in cui sono state sperimentate diverse coppie donatore/accettore, con l'obiettivo principale di aumentarne l'efficienza. Tra gli accettori più utilizzati, quello che ha suscitato maggiore interesse è sicuramente il fullerene (C60), il quale, oltre ad avere un'elevata affinità elettronica, presenta una

mobilità di circa $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$.^[22-24] Studi successivi hanno messo in evidenza come, in tali dispositivi, il trasferimento di carica fotoindotto si verifichi su una scala temporale di circa 45 fs, cioè molto più velocemente di un qualsiasi altro processo di rilassamento che non contribuisca al processo fotovoltaico.^[25] I principali svantaggi che scaturiscono dall'impiego di un'architettura PHJ riguardano la ridotta interfaccia donatore/accettore, che ne limita la dissociazione eccitonica, e l'inefficace assorbimento della radiazione dovuto alla necessità di ricorrere a *layers* spessi non più di 40 nm. Infatti, così come nel caso del *single layer*, aumentare eccessivamente lo spessore dello strato attivo ridurrebbe notevolmente la frazione di eccitoni capaci di raggiungere l'interfaccia per dissociare e aumenterebbe i fenomeni di ricombinazione.

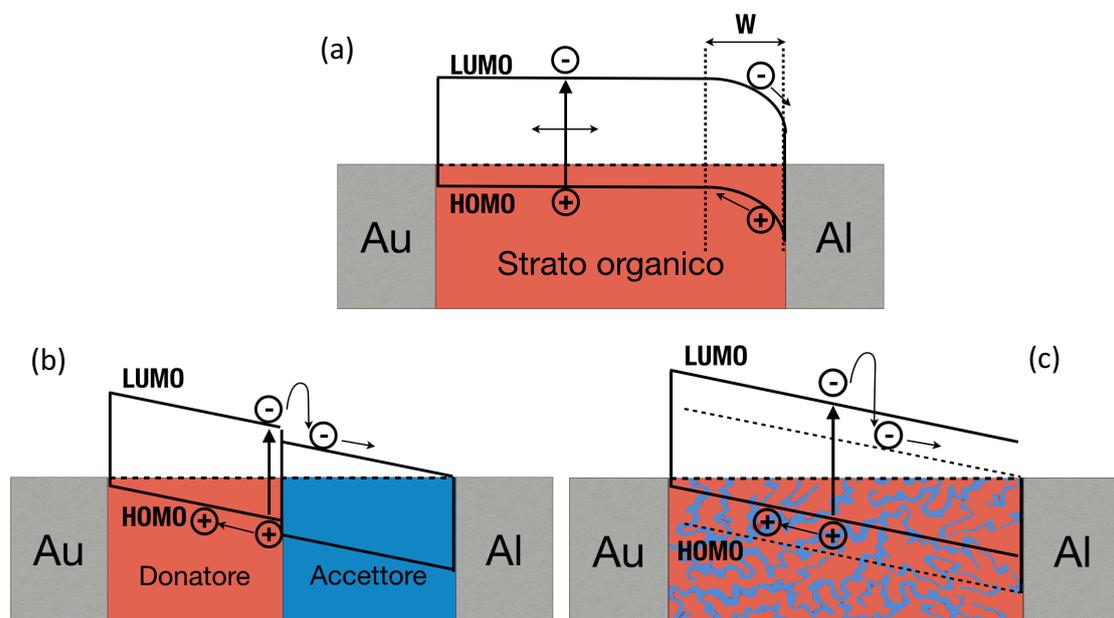


Figura 4 Rappresentazione schematica di tre tipi di strutture di OSC con i rispettivi livelli energetici. a) Eterogiunzione a singolo strato con un contatto di Schottky con l'elettrodo di Alluminio e la corrispondente zona di deplezione W . b) PHJ e c) BHJ.

L'eterogiunzione bulk (BHJ – *bulk heterojunction*), nella quale donatore e accettore sono miscelati in maniera tale da formare un network compenetrante, può essere considerata l'evoluzione della PHJ. A differenza di un dispositivo PHJ, in cui le fasi donatore e accettore, essendo completamente separate, sono selettivamente a contatto con i rispettivi elettrodi, in una BHJ entrambe le fasi sono interconnesse fra loro. Tali fasi devono generare una struttura bicontinua che permetta alle cariche, una volta separate, di poter raggiungere i rispettivi elettrodi. L'impiego di tale giunzione permette di ovviare agli inconvenienti appena descritti, in quanto garantisce una

maggior interfaccia donatore/accettore e, conseguentemente, consente l'utilizzo di *layers* spessi anche 150 nm. Infatti, se l'eterogiunzione esibisce una separazione di fase su una scala nanometrica (non superiore a 10 - 20 nm), ogni interfaccia donatore/accettore si troverà entro la distanza di diffusione dell'eccitone, ovunque esso si generi.^[26]

Nel corso degli ultimi anni, notevoli sforzi sono stati rivolti allo sviluppo di nuovi materiali e all'ideazione di nuove architetture e strutture per poter migliorare l'efficienza dei dispositivi organici. Recentemente, per esempio, sono stati raggiunti valori di efficienza poco inferiori al 12 % nel caso di celle organiche a BHJ,^[27, 28] e di circa 11 % per celle organiche tandem (Figura 5).^[29, 30]

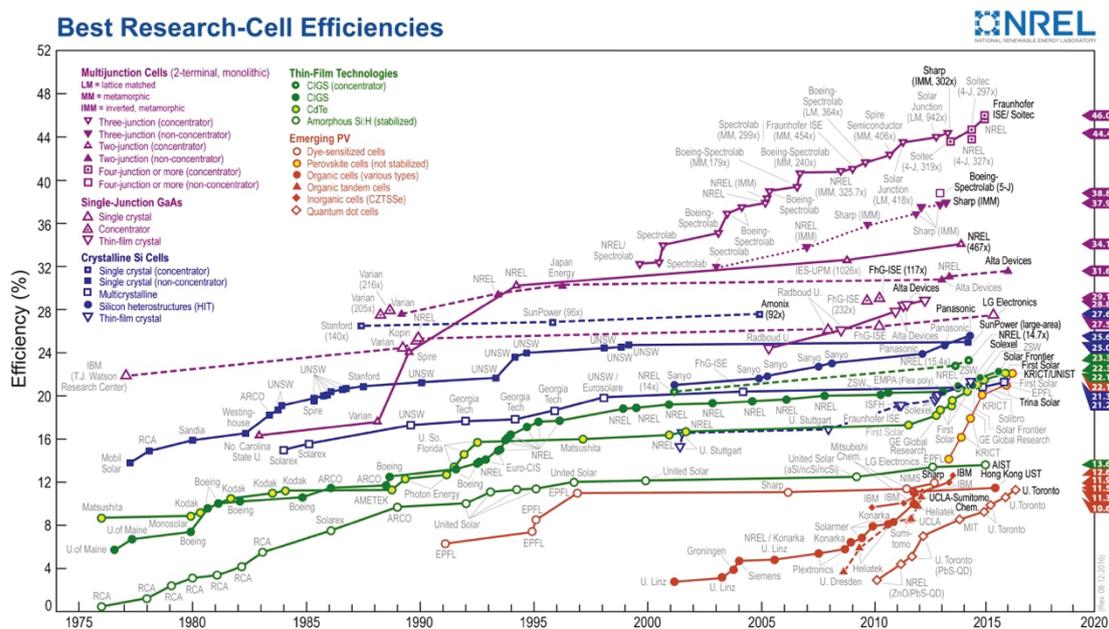


Figura 5 Grafico dei record di efficienza certificati dei diversi dispositivi fotovoltaici dal 1975 al 2016.

Quando si parla di efficienza di un dispositivo fotovoltaico si è soliti riferirsi all'efficienza di conversione di potenza η (PCE – *power conversion efficiency*), definita come il rapporto tra la massima potenza elettrica sviluppata dalla cella (P_{max}) e quella in ingresso (P_{in}), rappresentata dalla potenza della radiazione incidente. Tale valore permette di confrontare le prestazioni dei diversi dispositivi, ma al fine di ottenere informazioni circa i processi fisici e i corrispondenti parametri che ne influenzano il funzionamento, è necessario far riferimento alla cosiddetta curva corrente - potenziale

(I - V) (Figura 6). La PCE, infatti, dipende da tre fattori: il potenziale di circuito aperto (V_{oc}), la corrente di cortocircuito (I_{sc}) e il cosiddetto *fill factor* (FF):

$$\eta = \frac{P_{Max}}{P_{in}} = \frac{V_{MPP} \cdot I_{MPP}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF}{P_{in}}$$

dove V_{MPP} e I_{MPP} rappresentano rispettivamente il potenziale e la corrente nel punto di massima potenza, mentre il FF è definito come:

$$FF = \frac{V_{MPP} \cdot I_{MPP}}{V_{oc} \cdot I_{sc}}$$

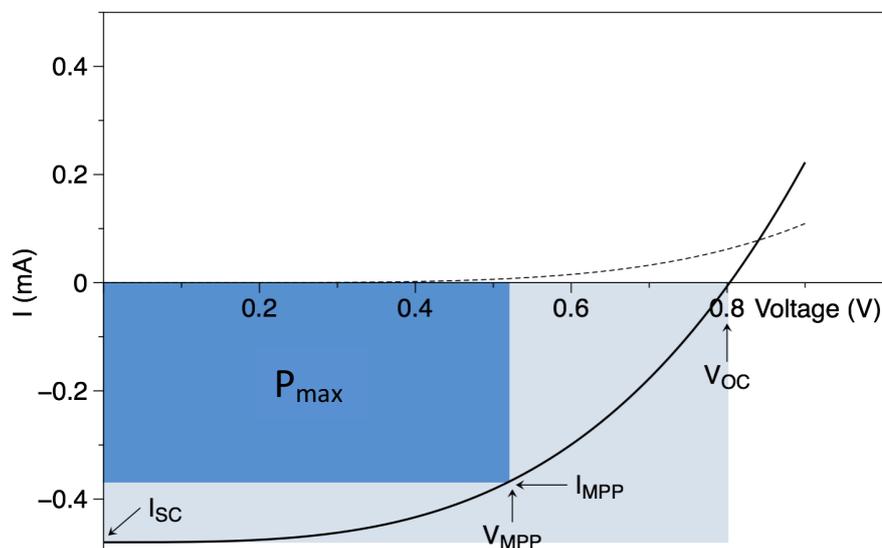


Figura 6 Tipica curva I-V di un generico dispositivo fotovoltaico.

Tale parametro è possibile associarlo alla capacità dei portatori di carica di raggiungere gli elettrodi ed è strettamente connesso alle resistenze che si instaurano all'interno del dispositivo. Graficamente non è altro che il rapporto tra l'area (la più grande possibile) del rettangolo che è possibile inscrivere all'interno della curva I - V e quella del rettangolo i cui lati sono definiti dai valori di V_{oc} e I_{sc} (Figura 6). Tali grandezze rappresentano rispettivamente il potenziale capace di rendere nulla la corrente nella cella e la corrente che circola quando non è applicato alcun potenziale. Il valore di I_{sc} è correlato con l'efficienza quantica esterna (EQE) o efficienza di conversione dei fotoni incidenti in corrente (IPCE - *incident photon to current efficiency*), attraverso la seguente relazione:

$$IPCE = \frac{hc}{e} \cdot \frac{I_{sc}}{P_{in} \cdot \lambda}$$

dove h è la costante di Planck, c la velocità della luce, e la carica elementare e λ la lunghezza d'onda della radiazione incidente.

Tale grandezza è quindi una misura di quanto efficientemente il dispositivo riesce a convertire la radiazione incidente in energia elettrica ad una data lunghezza d'onda. Può essere intesa anche come il rapporto tra numero di portatori di carica e numero di fotoni incidenti. Il valore di I_{sc} , inoltre, è strettamente correlato alla quantità di carica che riesce a raggiungere gli elettrodi, infatti può essere determinato dal prodotto tra la densità di portatori carica fotoindotti (ρ) e la loro mobilità (μ) all'interno del semiconduttore organico:

$$I_{sc} = \rho \cdot e \cdot \mu \cdot E$$

Tale mobilità è un parametro fortemente dipendente, oltre che dal materiale in questione, dalla capacità di quest'ultimo di formare strutture più o meno organizzate e quindi dalla morfologia del film.^[31-33]

Per quanto riguarda il valore di V_{oc} , si è visto essere linearmente dipendente dall'HOMO del donatore e dal LUMO dell'accettore. Scharber et al. hanno mostrato una chiara correlazione lineare tra il primo potenziale di riduzione (livello LUMO) di derivati del fullerene, utilizzati come accettori, e il V_{oc} .^[34] Analogamente, Gadisa et al. hanno studiato la variazione del V_{oc} in funzione del primo potenziale di ossidazione del polimero coniugato impiegato come donatore (livello HOMO), trovando anche in tal caso una correlazione lineare.^[35] Si è visto, inoltre, come tale parametro sia influenzato dalla morfologia del *layer*, in celle solari BHJ, costituite da derivati del fullerene.^[36] Generalmente, nella realizzazione di un dispositivo fotovoltaico, lo strato attivo non viene posto direttamente a contatto tra i due elettrodi. Infatti, al fine di migliorare l'allineamento degli orbitali di frontiera con le funzioni lavoro dei rispettivi elettrodi e, quindi, incrementare il processo di estrazione di carica da parte di questi ultimi, si è soliti interporre degli strati sottili di materiali, ottimi conduttori di lacune e di elettroni, rispettivamente a contatto con l'anodo e il catodo.^[37] Inoltre, possibili effetti

interfacciali, quale per esempio la formazione di ossidi, fanno variare la funzione lavoro degli elettrodi con conseguente alterazione del valore del V_{oc} .^[38] Quanto appena descritto è riassunto in maniera schematica nella tabella seguente.

Grandezze elettriche	Parametri fondamentali
<p>Potenziale di circuito aperto</p> <p>V_{oc}</p>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Interfacce ✓ LUMOn-type – HOMOp-type ✓ Morfologia BHJ
<p>Corrente di corto circuito</p> <p>I_{sc}</p>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ E_g (<i>gap band</i>) ✓ ϵ (coefficiente di assorbimento) ✓ Morfologia BHJ
<p>Fill Factor</p> <p>FF</p>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Mobilità portatori di carica ✓ Morfologia BHJ

Tabella 1 Principali grandezze fotovoltaiche e corrispondenti parametri ad esse correlati.

Si evince facilmente come i diversi parametri fotovoltaici e, conseguentemente, la PCE, siano strettamente connessi alla morfologia e al processo di ingegnerizzazione dei diversi strati del dispositivo.

Operare con sistemi organici offre il vantaggio di poter disporre di una vasta gamma di strutture più o meno complesse, i cui processi di *self-assembly*, tuttavia, rimangono non del tutto compresi. Nonostante sia noto come piccoli cambiamenti nella microstruttura possano influenzare notevolmente il *self-assembly* su larga scala, nella maggior parte dei casi è difficile, se non impossibile, prevedere in che modo ciò avviene.

Non riuscire ad avere un accurato controllo sull'organizzazione di strutture organiche, limita profondamente lo sviluppo di dispositivi costituiti da tali sistemi e, conseguentemente, il progresso dell'elettronica su plastica. La realizzazione di strutture ordinate su scala nanometrica, infatti, rappresenta un aspetto di notevole interesse per diversi settori come la nanoscienza, la nanotecnologia, la biotecnologia e per tutti quegli ambiti riguardanti lo sviluppo di dispositivi, le cui prestazioni sono strettamente correlate all'ordine interno del film attivo. Riuscire ad avere un maggiore controllo sull'organizzazione gerarchica di strutture ordinate, richiede una maggiore comprensione, non solo delle proprietà elettroniche del sistema organico in questione, ma anche di come tali proprietà variano quando il materiale si trova in contatto con un altro sistema. Il premio Nobel Herbert Kroemer, con la celebre frase "*the interface is the device*", intendeva sottolineare come le interfacce, e quindi le regioni di transizione,

abbiano un ruolo fondamentale nelle prestazioni di un qualsiasi dispositivo. Basti pensare al grafene, uno dei materiali maggiormente studiati negli ultimi anni, la cui mobilità di carica di circa $200.000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ nel vuoto, si riduce di diversi ordini di grandezza quando lo stesso materiale è supportato su un substrato.

Negli ultimi anni, comunque, grazie al continuo sviluppo della scienza e della tecnologia delle superfici,^[39-42] si è registrato un notevole progresso nel campo delle nanotecnologie e della *soft-matter*,^[43, 44] riguardante lo sviluppo di dispositivi e materiali funzionali avanzati. Fabiano et al. hanno messo in evidenza come sia possibile ottenere un certo controllo sulla realizzazione di *patterns* nanoscopici di differente forma e dimensione, modulando i parametri dinamici di processo in sistemi fuori equilibrio.^[45]

A tal proposito, l'ingegnerizzazione di strutture molecolari e supramolecolari realizzate su supporti solidi è di particolare interesse in quanto rappresenta un grande potenziale per diverse applicazioni emergenti, che richiedono un notevole controllo 3D su scala nanometrica.^[46-55] Come già accennato, nel caso del fotovoltaico organico, per esempio, le prestazioni del dispositivo dipendono notevolmente dalla morfologia dello strato attivo. Riuscire, quindi, ad ottenere un elevato controllo sul processo di "nano-ingegnerizzazione" del film attivo, rappresenta un aspetto imprescindibile per lo sviluppo di dispositivi organici.^[56] Dopo i risultati promettenti a seguito dell'introduzione delle BHJs, grazie all'elevata interfaccia donatore/accettore e al veloce trasferimento di carica ($< 100 \text{ fs}$), si è presa sempre maggiore consapevolezza dell'importanza di ottenere un preciso controllo sulla morfologia dei diversi strati che costituiscono un dispositivo.^[57] Nel caso della BHJ, per esempio, si è visto come le prestazioni siano estremamente sensibili all'organizzazione su scala nanometrica dello strato attivo, la cui morfologia è influenzata da fenomeni spontanei di separazione di fase tra donatore ed accettore.^[58-62] Ottimizzare la separazione di fase rappresenta un aspetto cruciale dal punto di vista sia della dissociazione eccitonica all'interfaccia, sia del trasporto delle cariche agli elettrodi. Comunque, un'adeguata modulazione della separazione di fase, della morfologia e della cristallinità del film, rimane una sfida ancora insuperabile. Sono stati impiegati diversi approcci, quali trattamenti termici o da solvente (*thermal/solvent annealing*),^[63-65] l'introduzione di additivi, l'ideazione di nuove architetture^[66] e di nuovi

materiali donatori e accettori con elevata compatibilità a solubilità,^[67-70] con il fine ultimo di ottenere un maggiore controllo sulla strutturazione nanoscopica del dispositivo. Per esempio, è risaputo che ricorrere ad un trattamento di *annealing* determina una riduzione della rugosità del film, con conseguente miglioramento delle interfacce, e un aumento della cristallinità del sistema polimerico (Figura 7).

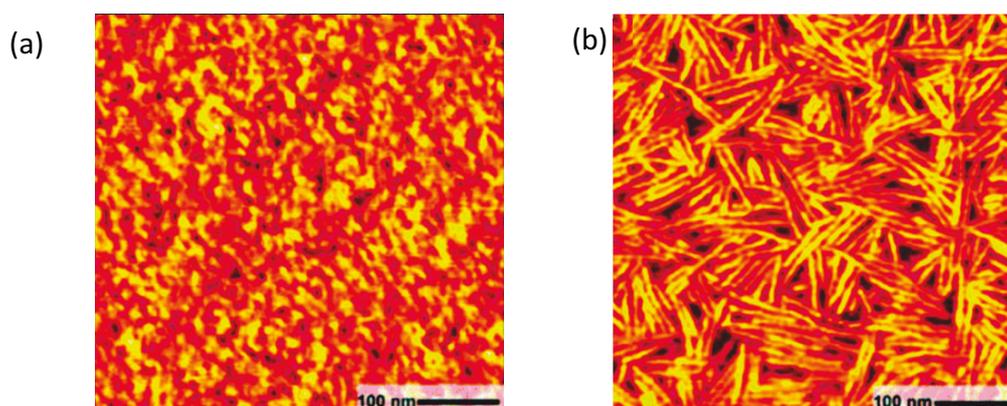


Figura 7 Immagini AFM di un film polimerico prima (sinistra) e dopo (destra) il trattamento termico.

Recentemente Busireddy et al. hanno messo in evidenza come sia possibile ottenere un miglior controllo morfologico della BHJ mediante l'utilizzo di *small molecules* di ditienopirroli e benzoditiofeni, invece che complessi polimeri, in combinazione con il PC₇₁BM.^[71] In un sistema analogo, in cui come materiali donatori sono stati utilizzati *small molecules* a base di fluorobenzotriazolo e ditienosilolo, Keshtov et al. sono riusciti ad ottenere efficienze superiori al 6%, grazie, anche in questo caso, al migliore controllo morfologico dello strato attivo.^[72] Wang et al. hanno dimostrato come, cambiando il *building block* e le catene alchiliche laterali di un sistema polimerico, si riesca a modulare le proprietà optoelettroniche e la morfologia di un copolimero.^[73]

Anche l'ottimizzazione delle interfacce tra i diversi strati rappresenta, ormai da diversi anni, un settore della ricerca in continua evoluzione.^[74, 75] Un'appropriata ingegnerizzazione del *layer* interfacciale può assicurare molteplici funzioni: migliorare l'allineamento dei livelli energetici,^[37, 76] definire la polarità degli elettrodi,^[77, 78] modulare l'energia superficiale alterando la morfologia dello strato attivo,^[79] fungere da spaziatore ottico o da produttore di effetti plasmonici per modulare l'assorbimento della radiazione^[80, 81] e migliorare la stabilità tra i diversi strati.^[82, 83]

L'obiettivo del progetto riguarda la realizzazione di films sottili di miscele di semiconduttori molecolari, operando in maniera tale da garantire un elevato controllo sulle dimensioni, sulla continuità, sulla densità dei domini di donatore e accettore e sui processi che si verificano all'interfaccia. L'ottenimento di tali sistemi è anche rivolto al miglioramento delle prestazioni di dispositivi a eterogiunzione, da implementare su supporti plastici flessibili, che potrebbero trovare impiego per la realizzazione di retine artificiali, vele fotovoltaiche o più in generale elementi architettonici e capi di abbigliamento.^[84-89] In particolare, l'attenzione è stata rivolta principalmente allo studio dei processi di trasferimento di carica che si verificano all'interfaccia donatore/accettore e che sono alla base del principio di funzionamento della maggior parte dei dispositivi organici. Sono stati presi in considerazione diversi sistemi molecolari, sia noti in letteratura sia di nuova sintesi, i cui films sono stati realizzati mediante l'impiego di differenti tecniche, quali *spin-coating* (SC) e *Langmuir-Blodgett* (LB). Si è cercato, infatti, di perseguire l'obiettivo parallelo di operare mediante tecniche di deposizione a basso costo, quali appunto quelle da soluzione, il cui utilizzo ha consentito, inoltre, di ricorrere ad esigue quantità di materiale. Quest'ultimo aspetto si è rivelato di fondamentale importanza nel momento in cui si è deciso di lavorare con nuovi sistemi, sintetizzati in quantità da laboratorio. Le differenti strutture, così ottenute, sono state esaminate al fine di comprendere la natura di possibili correlazioni tra morfologia e proprietà ottiche ed elettriche del film.

Il progetto proposto si colloca all'interno di un contesto tecnico-scientifico in cui alla pura ricerca di base – studio dei fenomeni di strutturazione e di auto-organizzazione dei films, correlazioni tra la struttura e le proprietà elettriche, ottiche e meccaniche dei films e delle loro interfacce con altri materiali (conduttori, semiconduttori, substrati di supporto, dielettrici ecc..) – si affianca la ricerca applicata, finalizzata alla costruzione di dispositivi elettronici che potrebbero rivelarsi utili nel settore della conversione energetica, ma anche della sensoristica chimica/biochimica, ecc..

Nel Capitolo I viene descritta la prima parte del lavoro di tesi che ha rappresentato il punto di partenza per il successivo studio dei differenti materiali. In particolar modo, viene discussa la definizione di un protocollo per la realizzazione di BHJ,

partendo da strutture ad eterogiunzione a multistrati planari (MHJ) costituite da strati alternati di donatore e di accettore di elettroni, con un elevato controllo sia sullo spessore totale del film sia su quello dei singoli strati.

Il metodo proposto si è rivelato efficace per tutti i sistemi presi in esame, quali per esempio la coppia donatore/accettore costituita dal poli(3-esiltiofene) (P3HT) e nanotubi di carbonio opportunamente funzionalizzati (CNTs), descritti nel Capitolo II. Per tale sistema, viene riportato lo studio sul trasferimento di carica, con particolare attenzione sull'effetto della funzionalizzazione dei CNTs, sia covalente sia supramolecolare, sull'interazione con il P3HT, dal punto di vista sia del trasferimento elettronico sia della compatibilità tra i due materiali.

Sulla possibilità di incrementare il numero di eccitoni e migliorarne la dissociazione si basa, invece, il Capitolo III, nel quale viene descritto lo studio sull'ingegnerizzazione di eterogiunzioni a tre componenti. In particolare, il P3HT come donatore e il PCBM (estere metilico dell'acido [6,6]-fenil-C₆₁-butirrico) come accettore sono stati impiegati in eterogiunzioni in cui l'introduzione di un terzo sistema, F8BT (poli(9,9-diottilfluorene-co-benzotiadiazolo)) in un caso e nanoparticelle di oro (Au-NPs) in un altro, consente un miglioramento delle proprietà optoelettroniche. In entrambi i casi viene riportato l'effetto del differente posizionamento di tale sistema all'interno dello strato attivo e, nel caso del sistema con le Au-NPs, particolare attenzione viene rivolta al tipo di funzionalizzazione che influenza l'interazione con la matrice polimerica. Tale sistema ha permesso di realizzare dispositivi con efficienze tra le più alte ottenute per materiali analoghi supportati su plastica.

Bibliografia

- [1] A. Pochettino *Rendiconti*. **1906**, 15, 355.
- [2] J. Königsberger, K. Schilling *Annals of Physics*. **1910**, 32, 179.
- [3] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 1098-1101.
- [4] F. Schindler, J. Jacob, A. C. Grimsdale, U. Scherf, K. M. Ilen, J. M. Lupton, J. Feldmann *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2005**, 44, 1520-1525.
- [5] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J.-L. Brédas *Chem. Rev.* **2007**, 107, 926-952.
- [6] N. Karl *Synth. Met.* **2003**, 133, 649.
- [7] W. Warta, N. Karl *Phys. Rev. B.* **1985**, 32, 1172.
- [8] V. Podzorov, V. M. Pudalov, M. E. Gershenson *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 1739.
- [9] Y. Shirota *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 75.
- [10] T. Kreouzis, D. Poplavskyy, S. M. Tuladhar, M. Campoy-Quiles, J. Nelson, A. J. Campbell, D. D. C. Bradley *Phys. Rev. B.* **2006**, 73, 235201.
- [11] S. Holliday, J. E. Donaghey, I. McCulloch *Chem. Mater.* **2014**, 26, 647-663.
- [12] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. de Leeuw *Nature*. **1999**, 401, 685.
- [13] G. A. N. Connell, D. L. Camphausen, W. Paul *Philos. Mag.* **1972**, 26, 541-551.
- [14] H. Bässler *physica status solidi (b)*. **1993**, 175, 15-56.
- [15] R. Pacios, D. D. C. Bradley *Synth. Met.* **2002**, 127, 261-265.
- [16] R. N. Markst, J. J. M. Hallst, D. D. C. Bradley, R. H. Friendt, A. B. Holmes *J. Phys.: Condens. Matter* **6**. **1994**, 1379-1394.
- [17] J. M. Nunzi *C. R. Phys.* **2002**, 3, 523-542.
- [18] P. B. Miranda, D. Moses, A. J. Heeger *Phys. Rev. B.* **2001**, 64, 81201.
- [19] D. L. Morel, A. K. Ghosh, T. Feng, E. L. Stogryn, P. E. Purwin, R. F. Shaw, C. Fishman *Appl. Phys. Lett.* **1978**, 32, 495-497.
- [20] J. Nelson *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.* **2002**, 6, 87-95.
- [21] C. W. Tang *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183-185.
- [22] M. Hassan Bhuiyan *Thin Solid Films.* **2003**, 441, 187-191.
- [23] H. Spanggaard *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2004**, 83, 125-146.
- [24] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl *Synth. Met.* **1993**, 59, 333-352.
- [25] C. J. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, S. De Silvestri, S. Luzzati, J. C. Hummelen, S. Sariciftci *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 340, 232-236.
- [26] H. Hoppe, N. S. Sariciftci *J. Mater. Res.* **2004**, 19, 1924-1945.
- [27] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop *Prog. Photovoltaics.* **2013**, 21, 1-11.
- [28] J. Zhao, Y. Li, G. Yang, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, W. Ma, H. Yan *Nature Energy.* **2016**, 1, 15027.
- [29] Heliatek in Heliatek consolidates its technology leadership by establishing a new world record for organic solar technology with a cell efficiency of 12%, Vol. (Ed. ^Eds.: Editor), City, **2013**.
- [30] C.-C. Chen, W.-H. Chang, K. Yoshimura, K. Ohya, J. You, J. Gao, Z. Hong, Y. Yang *Adv. Mater.* **2014**, 26, 5670-5677.

- [31] T. Martens, J. D'Haen, T. Munters, Z. Beelen, L. Goris, J. Manca, M. D'Olieslaeger, D. Vanderzande, L. De Schepper, R. Andriessen *Synth. Met.* **2003**, 138, 243-247.
- [32] H. Hoppe, M. Niggemann, C. Winder, J. Kraut, R. Hiesgen, A. Hinsch, D. Meissner, N. S. Sariciftci *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 1005-1011.
- [33] D. Gebeyehu, C. J. Brabec, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, D. Badt, H. Schindler, N. S. Sariciftci *Synth. Met.* **2001**, 118, 1-9.
- [34] M. C. Scharber, D. Muhlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec *Adv. Mater.* **2006**, 18, 789.
- [35] A. Gadisa, M. Svensson, M. R. Andersson, O. Inganas *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 1609-1611.
- [36] J. Liu, Y. Shi, Y. Yang *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 420-424.
- [37] C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, N. S. Sariciftci, P. Denk *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 1288-1290.
- [38] J. K. J. v. Duren, J. Loos, F. Morrissey, C. M. Leewis, K. P. H. Kivits, L. J. v. IJzendoorn, M. T. Rispens, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen *Adv. Funct. Mater.* **2002**, 12, 665-669.
- [39] B. Pignataro, G. Grasso, L. Renna, G. Marletta *Surf. Interface Anal.* **2002**, 33, 54-58.
- [40] C. Musumeci, C. Cascio, A. Scandurra, G. F. Indelli, C. Bongiorno, S. Ravesi, B. Pignataro *Surf. Sci.* **2008**, 602, 993-1005.
- [41] Y. Yang, S. Li, W. Yang, J. Xu, Y. Jiang, J. Wen *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2013**, 24, 1382-1388.
- [42] B. B. Y. Hsu, J. Seifert, C. J. Takacs, C. Zhong, H. R. Tseng, I. D. W. Samuel, E. B. Namdas, G. C. Bazan, F. Huang, Y. Cao, A. J. Heeger *ACS Nano.* **2013**, 7, 2344-2351.
- [43] L. Torsi, G. M. Farinola, F. Marinelli, M. C. Tanese, O. H. Omar, L. Valli, F. Babudri, F. Palmisano, P. G. Zambonin, F. Naso *Nat. Mater.* **2008**, 7, 412-417.
- [44] L. Li, M. Hirtz, W. Wang, C. Du, H. Fuchs, L. Chi *Adv. Mater.* **2010**, 22, 1374-1378.
- [45] S. Fabiano, B. Pignataro *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 6859-6873.
- [46] M. Cavallini, P. Stoliar, J.-F. Moulin, M. Surin, P. Leclère, R. Lazzaroni, D. W. Breiby, J. W. Andreasen, M. M. Nielsen, P. Sonar, A. C. Grimsdale, K. M. Ilen, F. Biscarini *Nano Lett.* **2005**, 5, 2422-2425.
- [47] S. D. Oosterhout, M. M. Wienk, S. S. van Bavel, R. Thiedmann, L. Jan Anton Koster, J. Gilot, J. Loos, V. Schmidt, R. A. J. Janssen *Nat. Mater.* **2009**, 8, 818-824.
- [48] A. Luzio, C. Musumeci, C. R. Newman, A. Facchetti, T. J. Marks, B. Pignataro *Chem. Mater.* **2011**, 23, 1061-1069.
- [49] S. Fabiano, B. Pignataro *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 14848-14860.
- [50] B. Pignataro *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 3338-3350.
- [51] C. M. Niemeyer, M. Adler, B. Pignataro, S. Lenhert, S. Gao, C. Lifeng, H. Fuchs, B. Dietmar *Nucleic Acids Res.* **1999**, 27, 4553-4561.
- [52] E. Nagelli, R. Naik, Y. Xue, Y. Gao, M. Zhang, L. Dai *Nanotechnology.* **2013**, 24.
- [53] M. Gleiche, L. F. Chi, H. Fuchs *Nature.* **2000**, 403, 173-175.
- [54] E. Delamar, A. Bernard, H. Schmid, B. Michel, H. Biebuyck *Science.* **1997**, 276, 779-781.
- [55] W. Liu, J. Kou, H. Xing, B. Li *Biosens. Bioelectron.* **2014**, 52, 76-81.
- [56] D. Chen, A. Nakahara, D. Wei, D. Nordlund, T. P. Russell *Nano Lett.* **2010**, 11, 561-567.
- [57] C. Lee, Y. Li, W. Lee, Y. Lee, J. Choi, T. Kim, C. Wang, E. D. Gomez, H. Y. Woo, B. J. Kim *Macromolecules.* **2016**, 49, 5051-5058.
- [58] J. S. Moon, C. J. Takacs, Y. Sun, A. J. Heeger *Nano Lett.* **2011**, 11, 1036.

- [59] D. K. Susarova, P. a. Troshin, Y. L. Moskvina, S. D. Babenko, V. F. Razumov *Thin Solid Films*. **2010**, 4-7.
- [60] Z. Xu, L. M. Chen, G. W. Yang, C. H. Huang, J. H. Hou, Y. Wu, G. Li, C. S. Hsu, Y. Yang *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 1227-1234.
- [61] M. Campoy-Quiles, T. Ferenczi, T. Agostinelli, P. G. Etchegoin, Y. Kim, T. D. Anthopoulos, P. N. Stavrinou, D. D. C. Bradley, J. Nelson *Nat. Mater.* **2008**, 7, 158-164.
- [62] C. Bjorstrom, S. Nilsson, a. Bernasik, a. Budkowski, M. Andersson, K. Magnusson, E. Moons *Appl. Surf. Sci.* **2007**, 253, 3906-3912.
- [63] W. Yu-Ting, C. Mei-Hsin, L. Chao-Ting, F. Jian-Jhih, C. Che-Jui, L. Chih-Wei, Y. Atsushi, W. Kaung-Hsiung, K. Takayoshi *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2015**, 7, 4457-4462.
- [64] M. S. Ryu, H. J. Cha, J. Jang *Curr. Appl. Phys.* **2010**, 10, S206-S209.
- [65] G. De Luca, E. Treossi, A. Liscio, J. M. Mativetsky, L. M. Scolaro, V. Palermo, P. Samorì *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 2493-2493.
- [66] H. Kang, G. Kim, J. Kim, S. Kwon, H. Kim, K. Lee *Adv. Mater.* **2016**, 28, 7821-7861.
- [67] J. W. Jung, J. W. Jo, C.-C. Chueh, F. Liu, W. H. Jo, T. P. Russell, A. K. Y. Jen *Adv. Mater.* **2015**, 27, 3310-3317.
- [68] C. Lee, H. Kang, W. Lee, T. Kim, K.-H. Kim, H. Y. Woo, C. Wang, B. J. Kim *Adv. Mater.* **2015**, 27, 2466-2471.
- [69] D. Mori, H. Benten, H. Ohkita, S. Ito *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5, 1500304-n/a.
- [70] H. Kang, M. A. Uddin, C. Lee, K.-H. Kim, T. L. Nguyen, W. Lee, Y. Li, C. Wang, H. Y. Woo, B. J. Kim *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 2359-2365.
- [71] M. R. Busireddy, V. N. R. Mantena, N. R. Chereddy, B. Shanigaram, B. Kotamarthi, S. Biswas, G. D. Sharma, J. R. Vaidya *Org. Electron.* **2016**, 37, 312-325.
- [72] M. L. Keshtov, D. Y. Godovsky, S. A. Kuklin, J. Lee, J. Kim, B. Lim, H. K. Lee, S. Biswas, E. N. Koukaras, G. D. Sharma *Dyes Pigm.* **2016**, 132, 387-397.
- [73] X. Wang, L. Lv, L. Li, Y. Chen, K. Zhang, H. Chen, H. Dong, J. Huang, G. Shen, Z. Yang, H. Huang *Adv. Funct. Mater.* **2016**, 26, 6306-6315.
- [74] H. Zeng, X. Zhu, Y. Liang, X. Guo *Polymers*. **2015**, 7, 333-372.
- [75] T.-H. Lai, S.-W. Tsang, J. R. Manders, S. Chen, F. So *Mater. Today*. **2013**, 16, 424-432.
- [76] S. van Reenen, S. Kouijzer, R. A. J. Janssen, M. M. Wienk, M. Kemerink *Advanced Materials Interfaces*. **2014**, 1, n/a-n/a.
- [77] H.-L. Yip, A. K. Y. Jen *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 5994-6011.
- [78] D. Bilby, B. Frieberg, S. Kramadhati, P. Green, J. Kim *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2014**, 6, 14964-14974.
- [79] J. R. Manders, S.-W. Tsang, M. J. Hartel, T.-H. Lai, S. Chen, C. M. Amb, J. R. Reynolds, F. So *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 2993-3001.
- [80] S.-W. Baek, G. Park, J. Noh, C. Cho, C.-H. Lee, M.-K. Seo, H. Song, J.-Y. Lee *ACS Nano*. **2014**, 8, 3302-3312.
- [81] N. Li, T. Stubhan, D. Baran, J. Min, H. Wang, T. Ameri, C. J. Brabec *Adv. Energy Mater.* **2013**, 3, 301-307.
- [82] M. Jørgensen, K. Norrman, S. A. Gevorgyan, T. Tromholt, B. Andreasen, F. C. Krebs *Adv. Mater.* **2012**, 24, 580-612.
- [83] Z. Yin, Q. Zheng, S.-C. Chen, D. Cai *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2013**, 5, 9015-9025.
- [84] H. Lorach, G. Goetz, Y. Mandel, X. Lei, T. I. Kamins, K. Mathieson, P. Huie, R. Dalal, J. S. Harris, D. Palanker *Vision Research*. **2015**, 111, Part B, 142-148.
- [85] D. Boinagrov, X. Lei, G. Goetz, T. I. K. Kamins, K. Mathieson, L. Galambos, J. S. H. Harris, D. Palanker *Biomedical Circuits and Systems, IEEE Transactions on*. **2015**, PP, 1-1.

[86] H. Lorach, G. Goetz, R. Smith, X. Lei, Y. Mandel, T. Kamins, K. Mathieson, P. Huie, J. Harris, A. Sher, D. Palanker *Nat Med.* **2015**, 21, 476-482.

[87] W. Lele, K. Mathieson, T. I. Kamins, J. D. Loudin, L. Galambos, G. Goetz, A. Sher, Y. Mandel, P. Huie, D. Lavinsky, J. S. Harris, D. V. Palanker *Journal of Neural Engineering.* **2012**, 9, 046014.

[88] D. Ghezzi *Frontiers in Neuroscience.* **2015**, 9.

[89] D. Ghezzi, M. R. Antognazza, M. Dal Maschio, E. Lanzarini, F. Benfenati, G. Lanzani *Nat Commun.* **2011**, 2, 166.

Capitolo I

CONTROLLO NANOSCOPICO DELLA MORFOLOGIA IN SISTEMI ORGANICI A ETEROGIUNZIONE

Nelle pagine seguenti viene proposto un nuovo approccio che consente di realizzare eterogiunzioni con un'elevata area di interfaccia tra donatore e accettore e con un accurato controllo su nanoscala delle dimensioni dei domini. La tecnica messa a punto, ha rappresentato il punto di partenza per lo sviluppo del successivo lavoro.

1.1 Introduzione

Come già ampiamente discusso nel capitolo introduttivo, riuscire ad ottenere un controllo 3D su nanoscala in films sottili molecolari rappresenta un aspetto cruciale in svariati settori dell'elettronica, riguardanti, per esempio, la realizzazione di OLEDs, displays, sensori, transistors, dispositivi fotovoltaici, ecc..^[1-5] Nel caso, per esempio, delle OSCs, il *design* del dispositivo, unitamente allo spessore e alla morfologia dello strato attivo, hanno un ruolo fondamentale per quanto riguarda l'assorbimento della luce, la diffusione e la dissociazione degli eccitoni e il trasporto delle cariche.^[6-17] Ognuno di questi processi richiede specifiche caratteristiche strutturali ed elettroniche che necessitano essere ottimizzate. Volendo delineare quelle che sono tali caratteristiche, almeno da un punto di vista strutturale, che un'eterogiunzione ideale dovrebbe mostrare, la rappresentazione schematica riportata in Figura 1. 1 risulta sufficientemente esplicativa.

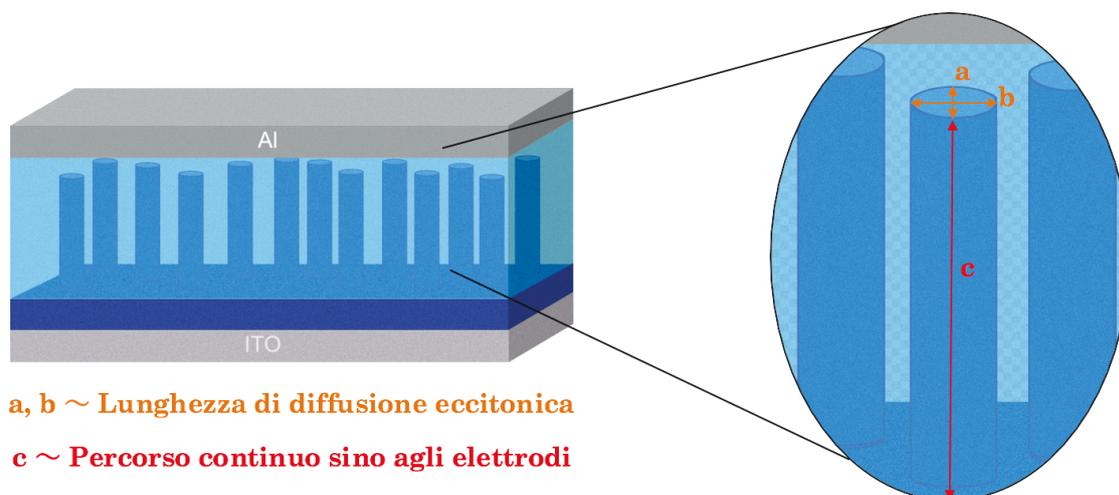


Figura 1. 1 Rappresentazione schematica di una eterogiunzione ideale.

Il *layer* attivo ottimale dovrebbe essere costituito da una struttura bicontinua ordinata, in cui i domini di donatore e di accettore si sviluppino perpendicolarmente agli elettrodi, con dimensioni uguali o prossimi alla lunghezza di diffusione eccitonica (LDE).^[18-23] Inoltre, al fine di evitare possibili fenomeni di ricombinazione agli elettrodi, dovrebbe essere presente uno strato continuo di donatore ed uno di accettore in contatto rispettivamente con l'anodo e con il catodo.

Realizzare una struttura sì fatta risulta alquanto proibitivo, ma riuscire a controllare e, quindi, modulare l'evoluzione morfologica dello strato attivo durante i processi di deposizione del film, rappresenterebbe un notevole passo avanti nel processo di ingegnerizzazione di tali sistemi.^[5, 24-31] Se si considera, per esempio, la struttura a BHJ, ad oggi ancora la più impiegata nelle OSCs in quanto ritenuta la più simile alla struttura ideale, la deposizione è talmente poco controllabile da non garantire riproducibilità del processo. Tale struttura, infatti, dipende fortemente dalle condizioni di deposizione e dalle proprietà dei materiali in questione, quali la reciproca miscibilità e l'energia superficiale.^[12, 32-38]

I primi lavori sull'ottimizzazione delle BHJs focalizzavano l'attenzione sulle condizioni di processo, quali la scelta del solvente, il metodo di deposizione o l'impiego di trattamenti termici.^[33, 39-50] Diversi lavori hanno messo in evidenza come il controllo morfologico in una BHJ risulti alquanto complesso a causa dell'instaurarsi di incontrollati fenomeni di separazione verticale di fase.^[35, 51-53] Tali fenomeni, attribuiti alle differenti energie superficiali dei componenti della BHJ e alle loro interazioni con il substrato, si verificano sia durante il processo di realizzazione del film, sia nei successivi trattamenti post-deposizione.^[51, 53] Tali trattamenti, quale per esempio l'*annealing* termico, rappresentano ormai degli steps indispensabili nella costruzione del dispositivo, in quanto migliorano le interfacce tra i diversi componenti, riducono la rugosità delle superfici e aumentano il grado di cristallinità del sistema polimerico, migliorandone la conducibilità.^[39, 50, 54-56] Se da un lato, quindi, ottimizzano le performance del dispositivo per i motivi appena descritti, dall'altro non fanno altro che far evolvere ulteriormente il processo di segregazione, iniziato durante la deposizione, allontanandosi in tal modo da quella che viene considerata la struttura ideale.^[35, 51-53]

Partendo proprio da quanto appena descritto, si è deciso di studiare in maniera dettagliata tali processi di segregazione, cercando di "convertirli" da fenomeni indesiderati a mezzo tramite il quale poter controllare l'evoluzione morfologica e strutturale dello strato attivo.

Nei paragrafi seguenti viene brevemente descritta la definizione di un protocollo per la realizzazione di films molecolari ordinati con un elevato controllo sulla morfologia

e sulle dimensioni dei domini di donatore e di accettore. Tale approccio si è rivelato di notevole importanza in quanto ha rappresentato il punto di partenza per lo studio e lo sviluppo dei sistemi descritti nei capitoli successivi.

1.2 Risultati e Discussione

L'idea di partenza si basa sul concetto secondo il quale in un sistema costituito da films sottili di materiali immiscibili, se la tensione superficiale del substrato solido sul quale sono supportati, è maggiore di quella dei due componenti del film, si verificherà una segregazione di fase che, in condizioni di equilibrio, porterà il materiale con la tensione superficiale più bassa ad accumularsi sulla superficie del film.^[57-62]

Oltre alla possibilità di ottenere un sistema bicontinuo, la metodologia proposta consente uno stretto controllo della dinamica del processo di interdiffusione. Infatti, intervenendo su alcuni parametri del processo, quali la temperatura, il tempo del trattamento o l'architettura di partenza, è possibile modulare la quantità di area interfacciale tra i due diverse materiali. In particolar modo, partendo da strutture a multi-strati planari (MHJ), è possibile mediante uno stimolo esterno (*annealing* termico o da solvente) fare evolvere il sistema verso una struttura bicontinua (Figura 1. 2). Bloccando il processo in stati fuori dall'equilibrio termodinamico, dovrebbe essere possibile ottenere un controllo sulla strutturazione finale della BHJ, in maniera tale da ottenere la morfologia desiderata, in termini di dimensione, continuità e densità dei domini.

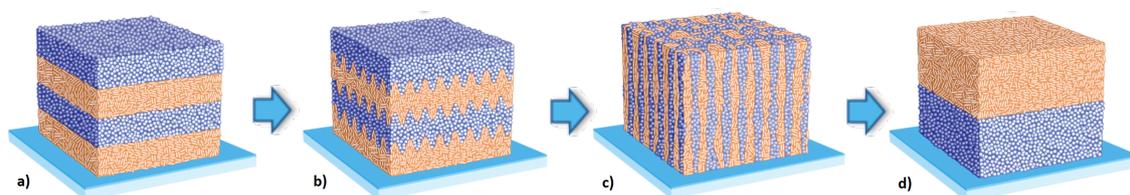


Figura 1. 2 Rappresentazione schematica del processo di interdiffusione indotto da uno stimolo esterno per una MHJ costituita da due materiali immiscibili. Il sistema dovrebbe evolvere da MHJ (a) a BHJ (c) mediante perturbazione delle interfacce (b); un prolungato *annealing* dovrebbe condurre ad uno stato di equilibrio caratterizzato dalla completa separazione dei due componenti (d).

Tale approccio, quindi, consiste di due steps principali: preparazione di MHJs, costituite da strati alternati di un donatore ed un accettore di elettroni, con spessore

controllato su scala nanoscopica; realizzazione di BHJs mediante interdiffusione promossa da trattamento termico.

La prima parte del lavoro ha riguardato, quindi, la definizione di un protocollo per la realizzazione di films molecolari ordinati con un elevato controllo sulla morfologia e sulle dimensioni. A tal fine, ci si è serviti della tecnica Langmuir-Schaefer (LS), che consiste nel trasferire su di un supporto solido un film molecolare che viene fatto formare all'interfaccia aria/acqua, dove viene compattato mediante un sistema di barriere mobili. Tale tecnica si è rivelata di notevole efficacia nel depositare films uniformi con un preciso controllo sullo spessore dei singoli strati, impiegando, inoltre, esigue quantità di materiale (0.1 - 0.5 mg/mL). Un ulteriore vantaggio nell'impiego della tecnica LS, riguarda la possibilità di utilizzare materiali che non necessariamente siano solubili in uno stesso solvente. Infatti, poiché ogni *layer* viene realizzato all'interfaccia aria/acqua, è possibile realizzare MHJs con materiali solubilizzati in solventi differenti.

Al fine di valutare l'effetto dell'architettura di partenza e, quindi, del gradiente chimico, sono state realizzate MHJs con una differente alternanza degli strati di donatore e di accettore. La strategia consiste nel realizzare *d layers* consecutivi di donatore sui quali vengono depositati *a layers* di accettore e nel reiterare l'intero processo *n* volte sino ad ottenere un'eterogiunzione con l'architettura desiderata $\binom{d}{a} \times n$ (Figura 1. 3).

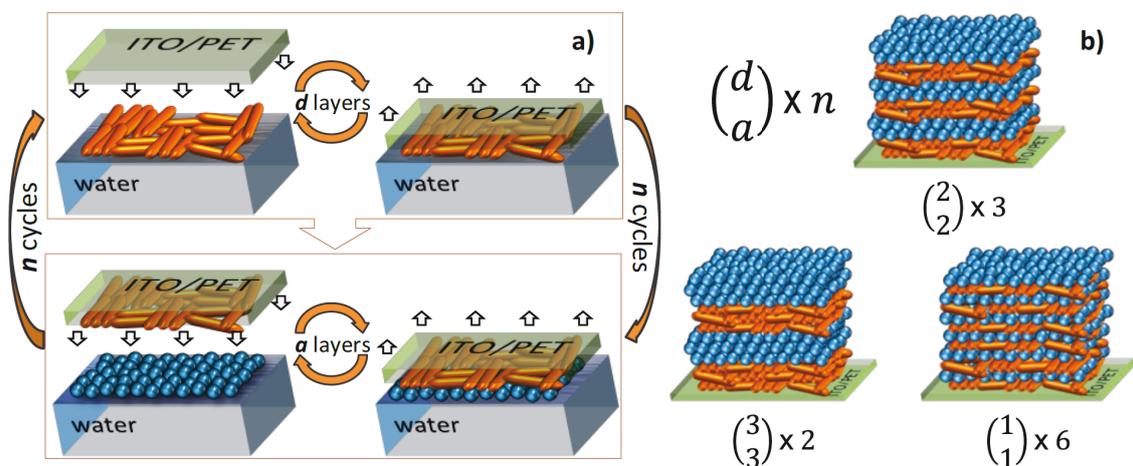


Figura 1. 3 Raffigurazione dello schema di deposizione a strati alternati (a) per la realizzazione di MHJs con differenti architetture (b).

Le architetture mostrate, indicate come $\binom{2}{2} \times 3$, $\binom{3}{3} \times 2$ e $\binom{1}{1} \times 6$, sono identiche dal punto di vista della spessore complessivo della MHJ e della percentuale dei due materiali, ma differiscono nello spessore degli strati di donatore e accettore. Una volta ottenute le MHJs, i campioni sono stati sottoposti a trattamento termico, variandone sia la temperatura sia i tempi di trattamento.

I fenomeni di instabilità tipici del fronte di propagazione di films 2D che diffondono su superfici solide, sono stati già ampiamente studiati, al fine di realizzare strutture ordinate bidimensionali.^[63, 64] Estendere tali concetti ai sistemi 3D, comporta l'ulteriore difficoltà di dover considerare un grado di libertà in più che risulta determinante nella propagazione delle biforcazioni.

Il metodo proposto è stato testato su due differenti sistemi, costituiti rispettivamente dalla coppia P3HT:PCBM ed F8BT:P3HT, per i quali i fenomeni di segregazione sono già noti.^[38, 65, 66] Al fine di verificare l'efficacia del metodo di deposizione proposto, le MHJs, realizzate in maniera analoga a come mostrato in Figura 1. 3, sono state analizzate mediante microscopia a forza atomica (AFM). In particolare, mediante una procedura di *scratching* che ha consentito di misurare lo spessore dei singoli strati, è stato possibile dimostrare come la deposizione di *layers* consecutivi risulti perfettamente riproducibile, sia in termini di spessore sia da un punto di vista morfologico. Infatti, in entrambi i sistemi donatore e accettore, ogni singolo strato ha mostrato uno spessore di circa 6 nm, mentre lo spessore complessivo di una MHJ con 12 *layers* è risultato essere circa 70 nm (appunto circa 6 nm per ogni strato).

In Figura 1. 4 sono riportate le immagini AFM, sia di topografia sia di fase, di un campione MHJ con struttura $\binom{2}{2} \times 4$, prima e dopo il trattamento termico a 130 °C. In particolare, si nota come la superficie del campione prima di tale trattamento, mostri la classica morfologia, caratterizzata da strutture globulari, riconducibile al PCBM, essendo stato appunto l'ultimo strato depositato (Figura 1. 4 a). Scaldando la MHJ per circa 10 minuti, tali strutture vengono meno e, come confermato dalle immagini di contrasto di fase (Figura 1. 4 e), la superficie inizia a mostrare la presenza di due sistemi differenti. Ciò è dovuto alla diffusione del P3HT che tende a segregare in superficie, rimpiazzando il PCBM che, invece, inizia a migrare verso il substrato, in questo caso rappresentato da

ITO (ossido misto di indio e stagno, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$) su PET (polietilene tereftalato). Tale fenomenologia trova conferma nei rispettivi valori di energia superficiale (γ), calcolati per ogni sistema interessato (Tabella 1. 1).

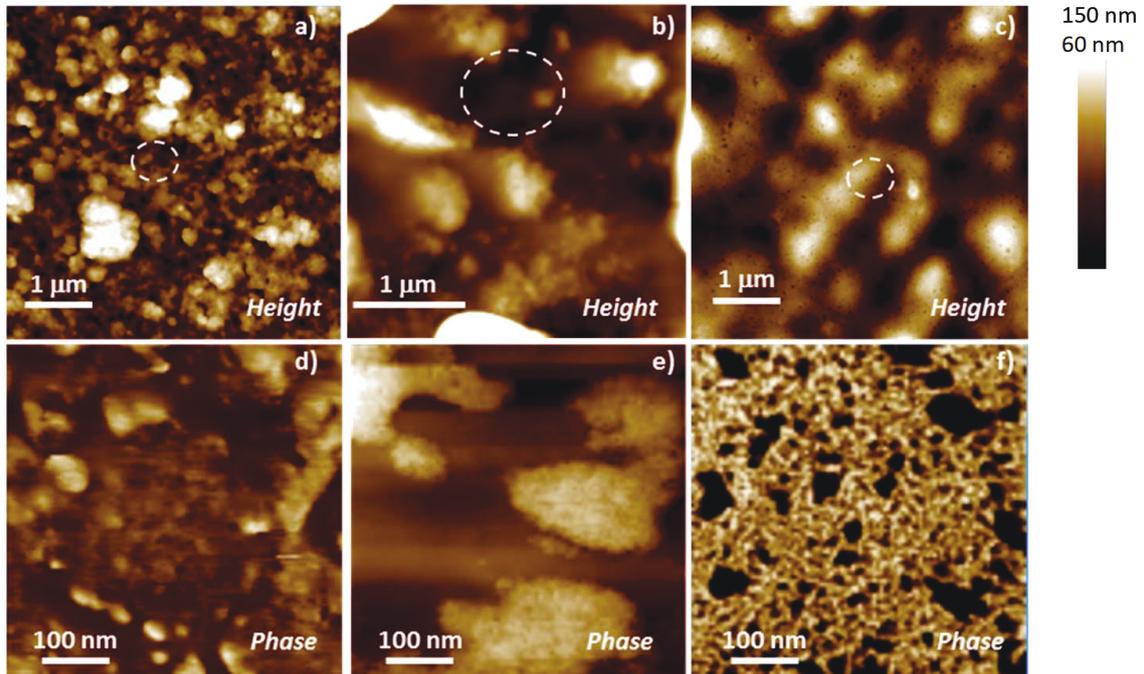


Figura 1. 4 Immagini AFM, morfologiche (a-c) e di contrasto di fase (d-f) della MHJ $\left(\frac{2}{2}\right) \times 4$ di P3HT:PCBM su ITO/PET prima (a, d) e dopo il trattamento termico a 130 °C per 10 minuti (b, e) e 20 minuti (c, f).

Il valore inferiore di γ_{P3HT} rispetto a γ_{PCBM} e γ_{ITO} , giustifica la tendenza del P3HT ad accumularsi in superficie, e quella del PCBM a venire a contatto con il substrato.

Materiale	γ
<i>P3HT</i>	17.5 mJ/m ²
<i>PCBM</i>	38 mJ/m ²
<i>ITO/PET*</i>	65 mJ/m ²

Tabella 1. 1 Energie superficiali dei tre materiali della MHJ.

Dopo 20 minuti di trattamento termico, si osserva una notevole riduzione della rugosità superficiale, da circa 20 nm a meno di 8 nm, sintomatica di una diminuzione delle strutture di notevoli dimensioni, quali, appunto, quelle globulari. Le immagini AFM (Figura 1. 4 c, f), infatti, mostrano una superficie ricca di fibre di P3HT che circondano aggregati di PCBM, aventi dimensioni comprese tra 10 nm e 20 nm (domini scuri visibili

* L'ITO/PET trattato mediante plasma (si veda la parte sperimentale) mostra un'energia superficiale differente dal quello non trattato.

in Figura 1. 4 f). A questo punto del trattamento termico, le fibre di P3HT hanno mostrato diametri di 5-9 nm, quindi prossimi alla LDE tipica di tale polimero.^[19, 67, 68]

Al fine di fornire un'ulteriore conferma del processo di interdiffusione tra i due materiali ed ottenere informazioni su come esso influenzi il bulk, oltre che la superficie, sono state effettuate misure AFM sulle sezioni delle MHJs, prima e dopo il trattamento termico. In questo caso, al fine di rendere maggiormente visibile i campioni, sono state realizzate delle MHJs con spessori maggiori (circa 200 nm) rispetto alle precedenti eterogiunzioni. Come è possibile osservare in Figura 1. 5, prima del trattamento termico il film mostra una strutturazione verticale, riconducibile alla stratificazione della MHJ di partenza. A seguito dell'*annealing* termico tale strutturazione viene meno e compare un sistema miscelato in cui sono evidenti domini circolari aventi diametro di 10-20 nm.

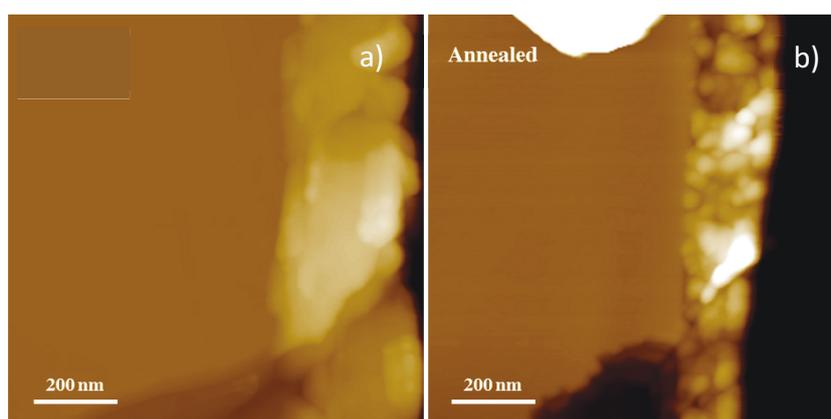


Figura 1. 5 Immagini morfologiche AFM della sezione di una MHJ $\left(\begin{smallmatrix} 3 \\ 3 \end{smallmatrix}\right) \times 4$ di P3HT:PCBM, prima (a) e dopo il trattamento a 130 °C per 20 minuti (b).

Al fine di investigare in maniera più approfondita sull'evoluzione strutturale dell'eterogiunzione e trovare ulteriori conferme su quanto osservato con l'AFM, analoghi campioni sono stati sottoposti a misure di spettroscopia fotoelettronica a raggi-X (XPS). In particolar modo, si è deciso di monitorare il segnale relativo allo zolfo, presente esclusivamente nell'unità tiofenica del P3HT (Figura 1. 6 a). Nella MHJ prima dell'*annealing* è possibile notare solamente un piccolissimo segnale S_{2p} , che mostra come la superficie sia composta quasi esclusivamente da uno strato omogeneo di PCBM. L'esigua percentuale di zolfo osservata è da attribuire, con molta probabilità, alla presenza di qualche difetto nello strato superficiale di PCBM, quale per esempio una cavità; lo spessore degli strati di PCBM nel campione in esame (circa 20 nm), infatti,

eccede la profondità di campionamento dell'XPS (9 - 10 nm).^[69] Dopo il trattamento termico a 130 °C per 10 minuti, il segnale S_{2p} aumenta notevolmente e subisce uno *shift* di circa 0.23 eV verso *binding energies* più basse, rispetto all'analogo segnale del P3HT in assenza di PCBM.

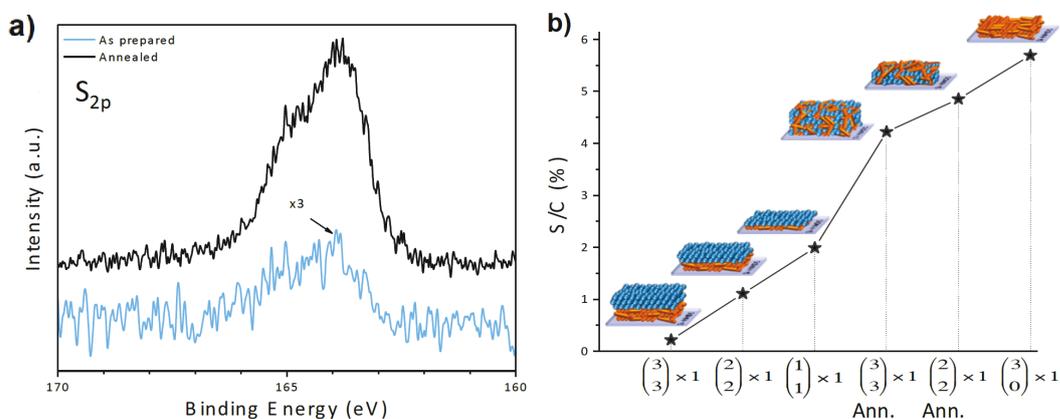


Figura 1. 6 Spettri XPS della regione S_{2p} per una MHJ $\begin{pmatrix} 3 \\ 3 \end{pmatrix} \times 1$ di P3HT:PCBM (a) prima (linea azzurra) e dopo il trattamento termico a 130 °C per 10 minuti (linea nera). Rapporto S/C per le differenti architetture mostrate (b).

Tale *shift* è indicativo di un aumento dell'interazione P3HT/PCBM e, conseguentemente, dell'area interfacciale tra i due sistemi, in accordo con quanto riportato in letteratura.^[58, 70] Per una più esauriva descrizione del processo di evoluzione del sistema da MHJ a BHJ, in Figura 1. 6 b) viene mostrato un grafico del rapporto percentuale S/C in differenti architetture. Come è possibile notare, la percentuale di zolfo rivelata sulle MHJ non sottoposte a trattamento termico è funzione dello spessore degli strati superficiali di PCBM. Dopo il trattamento, la percentuale di zolfo cresce notevolmente specialmente in quei campioni in cui tali strati sono molto sottili, come nel caso del campione con struttura iniziale $\begin{pmatrix} 2 \\ 2 \end{pmatrix} \times 1$, nel quale il P3HT è quasi completamente in superficie, dopo appena 10 minuti a 130 °C.

Le tecniche sin qui mostrate hanno permesso di ottenere informazioni dettagliate principalmente su quanto avviene in superficie, cioè su come il processo di interdiffusione dei due sistemi P3HT e PCBM possa modificare gli strati superficiali dell'eterogiunzione. I dati riportati permetterebbero di ipotizzare che quanto osservato in superficie sia il risultato di un processo di evoluzione da MHJ a BHJ, così come preventivato. Al fine di verificare che effettivamente tale processo di miscelamento abbia condotto ad una BHJ costituita da un sistema bicontinuo che si estenda per l'intero

spessore del film, ci si è serviti dell'AFM conduttiva (C-AFM). Tale tecnica, infatti, permette di ottenere informazioni circa la continuità di un dominio dal punto di contatto superficiale sino al substrato. Ovviamente, ciò rappresenta un requisito fondamentale per un dispositivo fotovoltaico nel quale le cariche, una volta formate, devono poter giungere ai rispettivi elettrodi. La Figura 1. 7 mostra le immagini acquisite su uno stesso campione con struttura $(\text{3}) \times 2$, prima e dopo il trattamento termico, applicando un potenziale di -3 V tra la punta e il substrato di ITO.

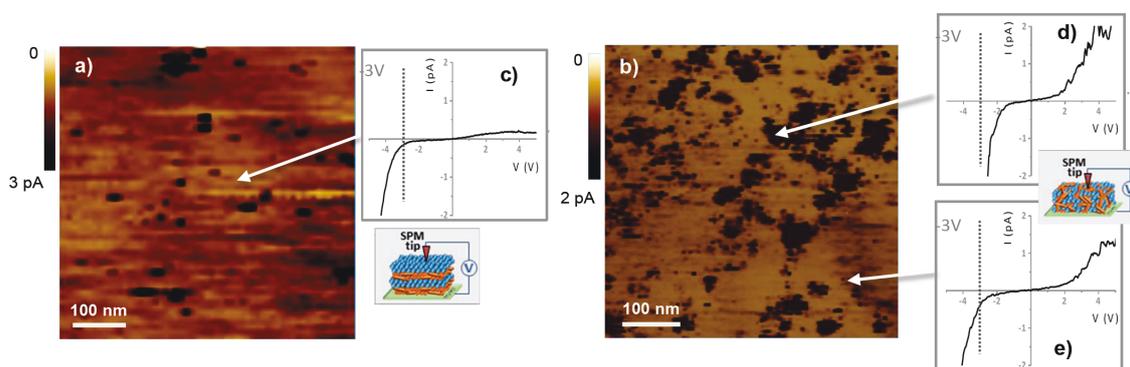


Figura 1. 7 C-AFM della MHJ $(\text{3}) \times 2$ di P3HT:PCBM prima (a) e dopo (b) il trattamento termico a 130 °C per 10 minuti; c, d, e) corrispondenti curve I-V acquisite nei punti indicati della frecce. La linea tratteggiata indica il valore di potenziale al quel sono state registrate le mappe di corrente.

In particolare, prima del trattamento termico si osserva una mappa di corrente sufficientemente omogenea lungo tutta la superficie, eccezion fatta per qualche zona più scura (alte correnti) dovuta a piccoli difetti del film. La corrispondente curva I-V (Figura 1. 7 c) mostra il tipico comportamento da diodo, in quanto la MHJ in questione non è altro che un sistema costituito da 3 giunzioni p-n connesse in serie.^[71] Dopo il trattamento termico la formazione di strutture verticali, continue sino al substrato, è confermata dalla presenza di numerosi domini con elevati valori di corrente. Dalle curve I-V ricavate sia all'interno sia all'esterno di tali domini, si nota il tipico comportamento di un dispositivo metallo-semiconduttore-metallo con una barriera di Schottky.

Analoghi risultati sono stati ottenuti per il sistema costituito da P3HT:F8BT, per il quale il processo di interdiffusione è regolato da una differenza di energia superficiale tra i due materiali ($\gamma_{\text{F8BT}} = 26.0 \text{ mJ/m}^2$) inferiore rispetto al sistema P3HT:PCBM. Tale differenza si traduce nella necessità di dover variare le condizioni di processo rispetto al sistema precedente, per esempio, dal punto di vista della durata e della temperatura di

annealing. Anche in tale sistema, comunque, la minore energia superficiale del P3HT porta alla segregazione di tale polimero in superficie, così come mostrato dalle immagini AFM (Figura 1. 8). In questo caso, sono riportate le immagini su campioni prima e dopo *annealing* a 130 °C per 15 minuti e a 220 °C per 30 minuti.* Dall'immagine di fase (Figura 1. 8 d), si può notare come la superficie del campione non trattato mostri un'uniformità riconducibile alla presenza di un singolo componente, in questo caso F8BT. A seguito del trattamento termico, invece, inizia a distinguersi un contrasto di fase dovuto alla segregazione del P3HT, che in questo caso non mostra la classica strutturazione a fibre, osservata in precedenza. Come è noto in letteratura, infatti, la formazione di fibre nel P3HT è favorita dalla presenza del PCBM, che ne induce una riorganizzazione con conseguente aumento del grado di cristallinità.^[66]

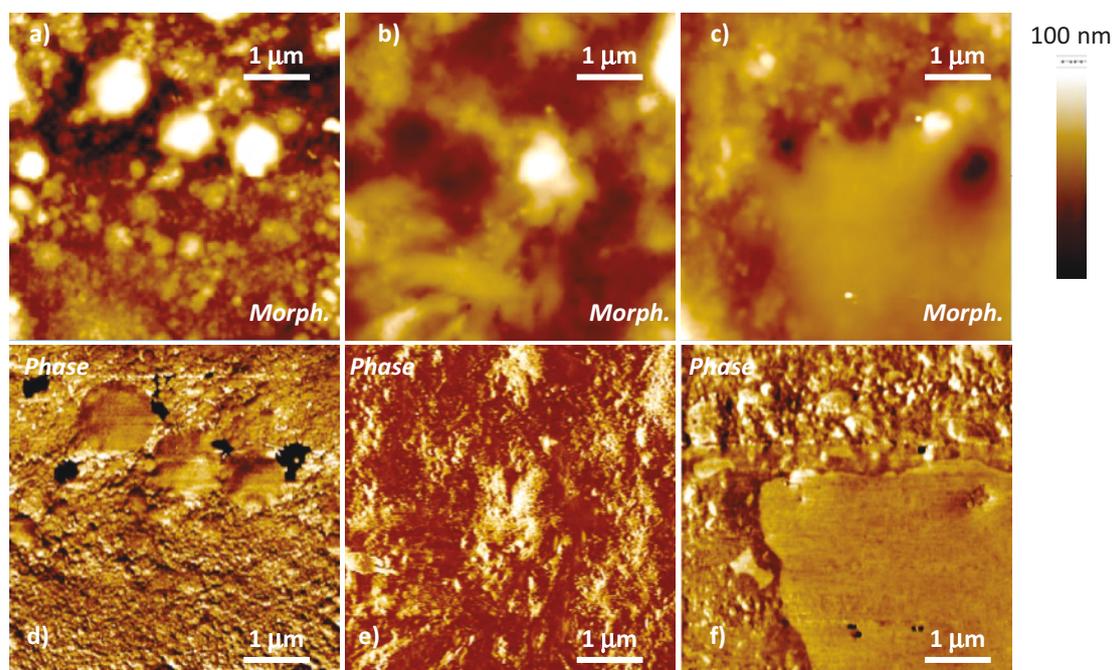


Figura 1. 8 Immagini AFM, morfologiche (a-c) e di contrasto di fase (d-f) della MHJ (3/3) x 2 di P3HT:F8BT su ITO/PET prima (a, d) e dopo il trattamento termico a 130 °C per 15 minuti (b, e) e a 220 °C per 30 minuti (c, f).

Oltre alla possibilità di ottenere un sistema bicontinuo, la metodologia proposta consente di controllare in modo accurato le dinamiche del processo di interdiffusione, permettendo di modulare la dimensione e la densità dei domini di donatore e di accettore e, conseguentemente, la loro area di interfaccia. Al fine di verificare quanto appena detto e, in particolar modo, studiare i processi di trasferimento che si verificano

* Per le misure a 220 °C le MHJs sono state realizzate su substrati in vetro.

proprio all'interfaccia tra i due materiali, sono state effettuate misure di quenching di fluorescenza. Ancora una volta, la tecnica di deposizione LS si è rivelata di notevole importanza per l'elevato controllo che riesce a garantire proprio sull'organizzazione dell'interfaccia. Per quanto riguarda la fluorescenza, permette di ottenere informazioni sul trasferimento di carica o di energia che si verifica tra due sistemi, in quanto tali fenomeni sono accompagnati dalla presenza di un *quenching*, anche parziale, del fluoroforo donatore. Mentre nel caso del sistema P3HT:PCBM avviene un trasferimento di carica nel quale il P3HT funge da donatore, nella coppia P3HT:F8BT, invece, il trasferimento è di tipo FRET (Förster Resonance Energy Transfer), quindi energetico, e il P3HT funge da accettore. Infatti, come è possibile notare dalla Figura 1. 9, vi è una completa sovrapposizione tra lo spettro di emissione dell'F8BT e quello di assorbimento del P3HT, condizione necessaria affinché si verifichi la FRET. Quindi, illuminando alla lunghezza d'onda di eccitazione dell'F8BT (340 nm), è possibile osservare anche l'emissione del P3HT, pur non essendo quest'ultimo eccitato direttamente.

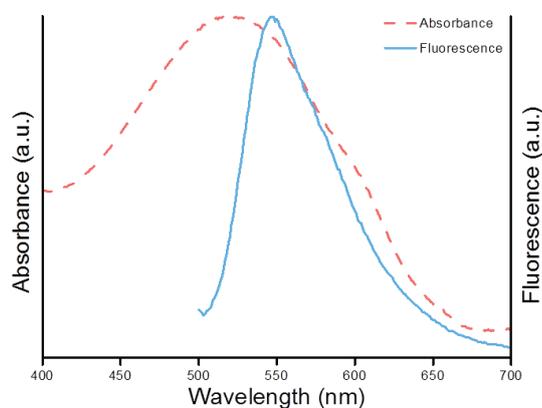


Figura 1. 9 Spettri di emissione dell'F8BT (curva in azzurro) e di assorbimento del P3HT (curva tratteggiata in rosso).

Essendo entrambi i processi, sia il trasferimento di carica sia la FRET, sensibili alla distanza tra donatore e accettore, grazie alle misure di quenching di fluorescenza è possibile ottenere informazioni sulle dimensioni dei rispettivi domini.

In Figura 1. 10 vengono riportati i grafici delle percentuali di quenching di fluorescenza di MJJs con quattro differenti architetture, in funzione dell'area di interfaccia donatore/accettore, per entrambi i sistemi esaminati, P3HT:PCBM e

P3HT:F8BT. Tale area viene stimata considerando il numero di interfacce in ogni MHJ e che la superficie di deposizione è di circa 1 cm^2 .

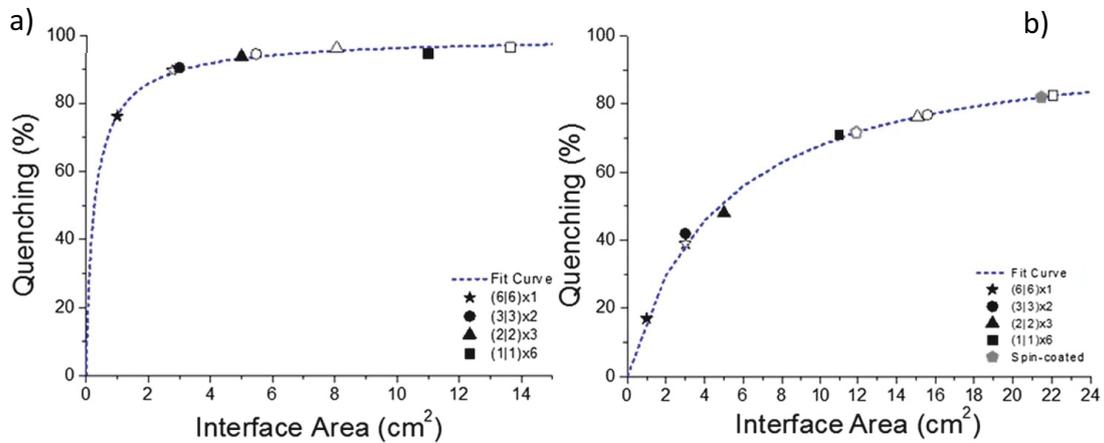


Figura 1. 10 Percentuali di quenching in funzione dell'area di interfaccia di differenti architetture prima (simboli in nero) e dopo (simboli in bianco) il trattamento termico, per il sistema P3HT:F8BT (a) (75°C; 30 sec) e P3HT:PCBM (b) (130°C; 10 min).

Ciascuna MHJ è costituita da 6 strati di ogni componente (6 strati di donatore e 6 di accettore), così come confermato dai rispettivi spettri UV-Vis, che hanno mostrato valori paragonabili di assorbanza nelle differenti strutture. Il quenching di fluorescenza dei diversi sistemi è stato valutato prendendo come riferimento un film costituito proprio da 6 strati del solo fluoroforo in questione. In entrambi i sistemi, è possibile notare come la percentuale di quenching di fluorescenza aumenti al crescere dell'interfaccia donatore/accettore, andando quindi dalla MHJ $\binom{6}{6} \times 1$, con una sola interfaccia, alla MHJ $\binom{1}{1} \times 6$ che ne presenta 11. L'andamento dei dati riportati viene ben descritto dalla funzione $Q \propto S^n / (k^n + S^n)$, dove Q rappresenta la percentuale di quenching, S l'area di interfaccia, k una costante e n un fattore esponenziale. In particolare, per il sistema P3HT:PCBM si è ottenuto $k = 4.7$ e $n = 1$, mentre per P3HT:F8BT $k = 0.2$ e $n = 0.77$.

Tale andamento trova spiegazione confrontando lo spessore degli strati di donatore con la corrispondente LDE in tali materiali (circa 6 nm per il P3HT e 14 nm per l'F8BT).^[19, 21, 67, 68, 72] Se l'eccitone si genera ad una distanza dall'interfaccia superiore alla LDE, tenderà a ricombinarsi generando fluorescenza; in caso contrario, cioè se tale distanza è uguale o inferiore, un gran numero di eccitoni riuscirà a raggiungere l'interfaccia e dar vita al trasferimento, sia esso di carica o energetico, con conseguente aumento del *quenching*. Per entrambi i sistemi mostrati, infatti, il maggiore *quenching*

è stato osservato nelle MHJs con il minore spessore del *layer* di donatore. Come è possibile notare osservando i grafici riportati (Figura 1. 10), la percentuale di quenching sembra raggiungere un valore di plateau in corrispondenza delle MHJs i cui strati di donatore presentano uno spessore paragonabile alla LDE. Da ciò si evince come tale tecnica possa rappresentare un valido strumento per poter estrapolare il valore di LDE di semiconduttori organici.

Sottoponendo gli stessi campioni al trattamento termico, a 130 °C per 10 minuti e a 75 °C per 30 secondi, rispettivamente per il sistema P3HT:PCBM e P3HT:F8BT, i corrispondenti valori di quenching aumentano in maniera più o meno significativa, in funzione dell'architettura di partenza. Come già accennato, l'impiego di un differente trattamento termico nei due sistemi è dettato dalla diversa fenomenologia del processo di interdiffusione. Infatti, nel caso della coppia P3HT:F8BT, il sistema evolve talmente velocemente da rendere necessario l'impiego di temperature e tempi inferiori a quelli utilizzati con P3HT:PCBM.

Al fine di confrontare il metodo proposto con la principale tecnica impiegata per realizzare *layer* organici, quale lo *spin-coating*, (SC) si è sottoposti al medesimo trattamento termico una BHJ (P3HT:PCBM) realizzata per SC e una MHJ costruita con l'approccio descritto. Da notare come, la MHJ $\left(\frac{6}{6}\right) \times 1$ (Figura 1. 10 b), dopo trattamento termico presenti un valore di *quenching* superiore a quello della BHJ ancor prima che quest'ultima venga sottoposta ad *annealing*. In realtà, dopo il trattamento, il valore di quenching ottenuto per la BHJ diminuisce ulteriormente da circa 81% a 72%, risultando quindi inferiore rispetto a tutte le MHJs trattate, mostrate precedentemente. Se si considera che, come già accennato, il trattamento termico rappresenta uno step inevitabile nel processo di costruzione di un dispositivo fotovoltaico, in quanto ne migliora le interfacce e la cristallinità del film organico, questo in realtà sembra far peggiorare il trasferimento di carica. Ciò rappresenta un aspetto di notevole interesse, poiché dimostra come sia possibile ottenere un più efficiente trasferimento di carica impiegando l'approccio proposto, e che quindi la struttura a MHJ sembra essere più efficace come sistema di partenza per ottenere una BHJ migliore.

Ulteriori misure, effettuate sottoponendo i campioni a differenti steps di *annealing*, hanno mostrato come il processo di interdiffusione sia strettamente correlato ai parametri del trattamento. In Figura 1. 11 a), per esempio, sono mostrati gli spettri di fluorescenza della MHJ P3HT:PCBM con struttura $\begin{pmatrix} 3 \\ 3 \end{pmatrix} \times 2$ prima e dopo il trattamento termico a 130 °C per 10, 15 e 20 minuti, confrontati con lo spettro di un film di solo P3HT. Come ci si aspettava, prolungando i tempi del trattamento termico, il *quenching* di fluorescenza continua ad aumentare, a conferma del fatto che il processo di interdiffusione si arresta appena cessa lo stimolo esterno, ma progredisce nuovamente una volta ripreso il trattamento. In questo caso, infatti, la percentuale più alta di quenching si raggiunge dopo circa 20 minuti di *annealing*, dopo i quali l'emissione del P3HT risulta quasi del tutto estinta. Situazione analoga per il sistema P3HT:F8BT, per il quale è possibile monitorare il processo FRET osservando la fluorescenza di entrambi i materiali (Figura 1. 11 b). Essendo, infatti, sia il P3HT sia l'F8BT dei fluorofori, il trasferimento energetico causa un *quenching* del donatore (F8BT) e un simultaneo incremento della fluorescenza nell'accettore (P3HT).

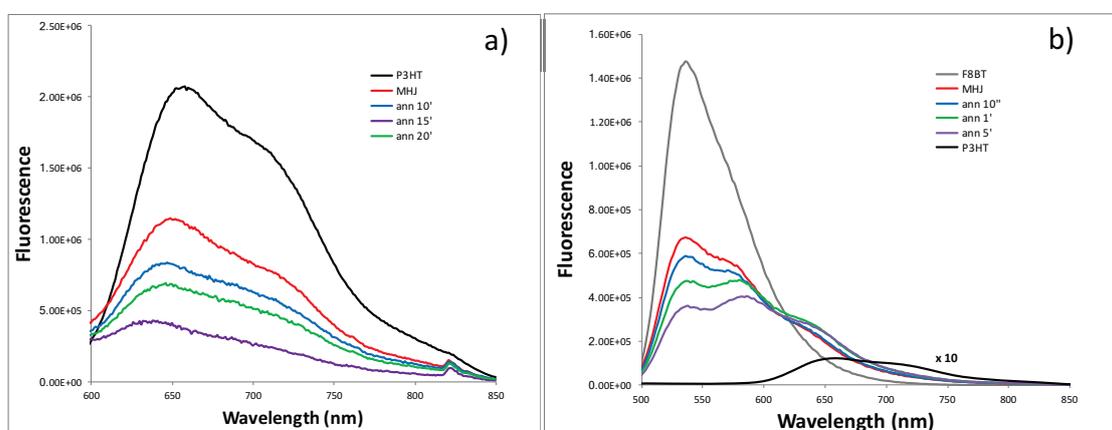


Figura 1. 11 Spettri di fluorescenza delle MHJs $\begin{pmatrix} 3 \\ 3 \end{pmatrix} \times 2$ di P3HT:PCBM (a) e $\begin{pmatrix} 2 \\ 2 \end{pmatrix} \times 3$ di P3HT:F8BT (b), sottoposti a trattamento termico per tempi differenti (come da leggenda).

In particolare, nella Figura 1. 11 b) vengono riportati gli spettri di fluorescenza della MHJ $\begin{pmatrix} 2 \\ 2 \end{pmatrix} \times 3$ prima e dopo il trattamento termico a 75 °C per 10 secondi, 1 minuto e 5 minuti, utilizzando come riferimento gli spettri dei films dei due polimeri depositati separatamente. Come è possibile notare, lo spettro di emissione del solo film di F8BT è notevolmente più intenso di quello del solo P3HT, al punto tale che, per una migliore comprensione dei grafici, quest'ultimo è stato riportato incrementato di un fattore 10.

Negli spettri delle MHJs è evidente come il contributo di entrambi i polimeri cambi in funzione del trattamento termico. Infatti, l'emissione relativa all'F8BT (con massimo a 535 nm) diminuisce all'aumentare del tempo di *annealing*, mentre quella del P3HT (con massimo a 650 nm) subisce un incremento. Per una più immediata comprensione in Figura 1. 12 vengono riportati gli spettri mostrati nella Figura 1. 11 b), dai quali è stato sottratto il contributo dell'emissione dell'F8BT.

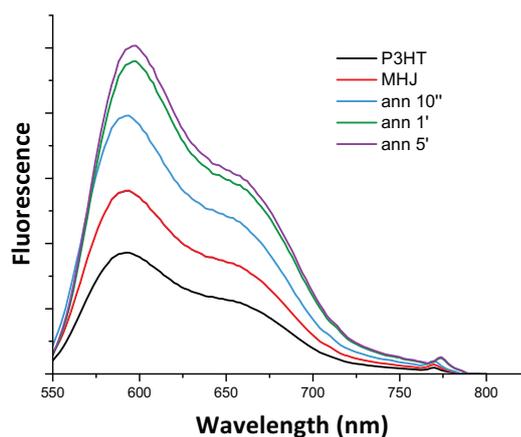


Figura 1. 12 Spettri di fluorescenza del sistema P3HT:F8BT, mostrato nella Figura 1. 11 b), dai quali è stato sottratto il contributo dell'emissione dell'F8BT.

In questo modo è ancora più evidente come l'effetto FRET sia accompagnato da un aumento della fluorescenza del P3HT, al punto tale che dopo appena 10 secondi di trattamento termico, l'intensità sia più che raddoppiata rispetto al film del solo P3HT.

Al fine di ottenere un quadro completo sul processo di interdiffusione dei sistemi presi in esame, in Figura 1. 13 sono mostrati gli andamenti dei *quenching* di fluorescenza in funzione del tempo di *annealing*, per il sistema P3HT:F8BT con tre diverse architetture e a differenti temperature di trattamento. Si può notare come tali andamenti siano fortemente influenzati non solo dai parametri di controllo del processo di *annealing*, ma principalmente dall'architettura di partenza. In quasi tutte le situazioni, le temperature elevate consentono di raggiungere i valori di *quenching* più alti, quindi un più intimo miscelamento tra donatore e accettore con formazione di domini sempre più prossimi alla LDE.

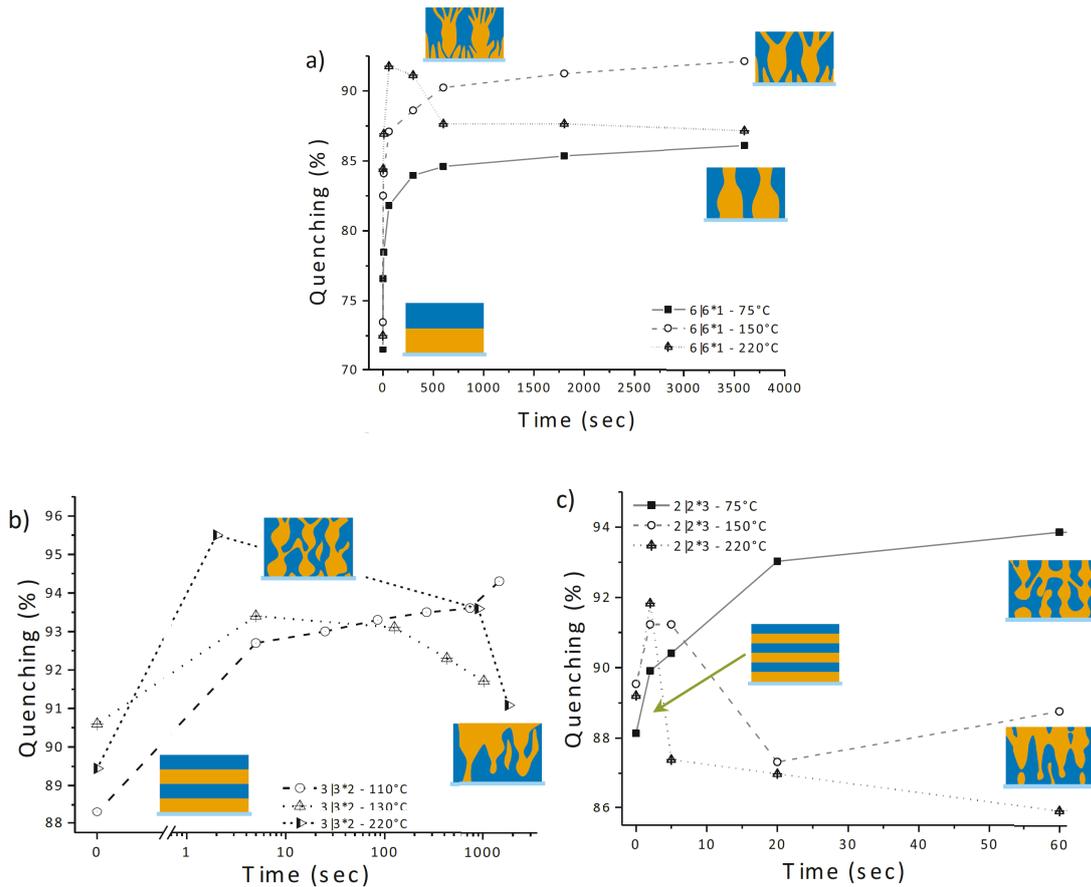


Figura 1. 13 Grafici dei quenching di fluorescenza in funzione del tempo di annealing, per il sistema P3HT:F8BT con tre diverse architetture e a differenti temperature di trattamento.

È possibile osservare come, procedendo con il trattamento termico, tali valori di quenching tendono a diminuire, confermando quando ipotizzato inizialmente (Figura 1. 2), circa la possibilità che il sistema evolva verso il completo smiscelamento dei due materiali. In realtà, i differenti sistemi non riescono a raggiungere tale situazione di completa segregazione del P3HT in superficie e del PCBM o F8BT nello strato inferiore dell'eterogiunzione. Infatti, in nessun caso si osserva una riduzione così significativa del quenching, che dovrebbe raggiungere valori di circa 70%, paragonabili a quelli ottenuti per la MHJ con una sola interfaccia utile ($\binom{6}{6} \times 1$). La diminuzione del quenching conferma, comunque, la tendenza del sistema a formare domini di dimensione notevoli, superiori alla LDE.

Le temperature più basse (per esempio a 75 °C), comunque, comportano una ridotta mobilità molecolare e, quindi, una più lenta interdiffusione specialmente nelle MHJs con strati più spessi, dove le masse coinvolte nella separazione di fase sono maggiori. Ciò non consente di raggiungere elevati valori di quenching nel caso della MHJ

$(\frac{6}{6}) \times 1$ (Figura 1. 13 a), ma in un sistema in cui gli spessori coinvolti sono notevolmente inferiori, come nel caso della MHJ $(\frac{2}{2}) \times 3$, è l'unico modo per ottenere un elevato grado di miscelamento tra i due componenti. Infatti, in quest'ultimo caso (Figura 1. 13 c), il maggiore numero di interfacce e, conseguentemente, le ridotte masse coinvolte rendono il processo di interdiffusione talmente veloce che a temperature più elevate (150 °C e 220 °C) non è possibile "congelarlo" in una situazione di notevole miglioramento. Infatti, è possibile osservare un lieve aumento del quenching solamente dopo 2 secondi di *annealing*, mentre dopo appena 10 secondi di trattamento si raggiungono valori inferiori rispetto a quello della MHJ di partenza. Quanto detto rappresenta un'ulteriore conferma dell'importanza di trovare il giusto compromesso tra i parametri del processo di *annealing* e l'architettura iniziale, al fine di modulare il processo di interdiffusione.

1.3 Conclusioni

L'approccio utilizzato ha permesso di sviluppare un nuovo metodo per l'ingegnerizzazione 3D di BHJs a due componenti, con un elevato controllo su nanoscala sulla morfologia e sulle proprietà optoelettroniche del film attivo. La possibilità di impiegare esigue quantità di materiale (sino a tre ordini di grandezza inferiori), solubilizzabili in solventi differenti, rappresenta un ulteriore aspetto di notevole interesse. È stato dimostrato come riuscire a modulare un'eterogiunzione, partendo da una situazione altamente ordinata, permetta di ottenere migliori prestazioni rispetto alla classica BHJ realizzata mediante *spin-coating*. L'utilizzo di tale metodo, inoltre, consente di stimare la LDE di sistemi organici, rappresentando un utile strumento, per esempio, per materiali di nuova sintesi. Più in generale, il metodo proposto è di notevole interesse per tutte quelle applicazioni in cui le prestazioni dei dispositivi sono strettamente connesse all'ordine 3D del film attivo, e che quindi richiedono un accurato processo di ingegnerizzazione su nanoscala.

1.4 Parte Sperimentale

Materiali

Al fine di realizzare le differenti MHJs sono stati impiegati: P3HT (regioregolare, 99.995%, M_w 15000 – 4000, Sigma-Aldrich), PCBM (M_w 910.88, Sigma-Aldrich) e F8BT (M_w 21500, American Dye Source) (Figura 1. 14).

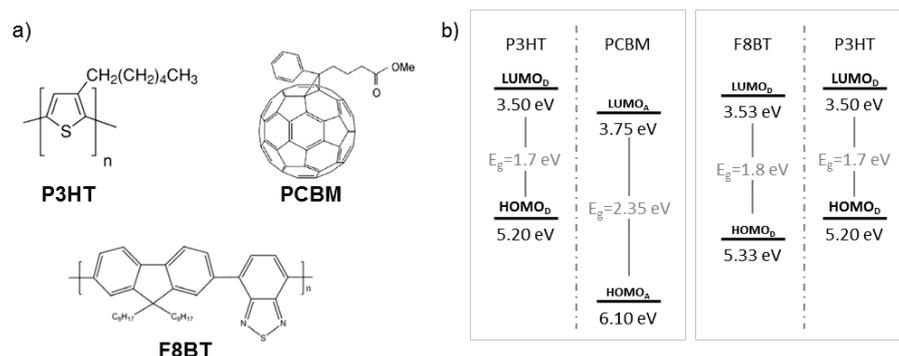


Figura 1. 14 Rappresentazione dei sistemi molecolari utilizzati (a) e dei rispetti livelli HOMO-LUMO (b).

Tutti i solventi impiegati sono stati acquistati dalla Sigma-Aldrich e utilizzati senza ulteriori purificazioni.

Realizzazione films LS

Come substrato per i films è stato utilizzato l'ITO/PET (Sigma-Aldrich), costituito da uno strato di ossido misto di indio e stagno ($\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$) depositato attraverso sputtering su polietilentereftalato (PET), caratterizzato da uno spessore di circa 1100 Å, una resistività superficiale di 45 Ω/sq e una trasmittanza superiore al 90%. Prima di procedere con la deposizione dei differenti strati, ogni substrato di ITO è stato sottoposto ad un trattamento di pulizia effettuando un lavaggio in etanolo ed un trattamento con plasma di ossigeno a 1 mbar e a 10 W, per un minuto. Ogni materiale (P3HT, PCBM e F8BT) è stato solubilizzato in cloroformio in maniera tale da ottenere soluzioni con una concentrazione di circa 0.1 mg/mL.

Per la realizzazione delle MHJs secondo lo schema descritto in precedenza (Figura 1. 3), ci si è serviti della tecnica LS, utilizzando una bilancia Langmuir-Blodgett KSV-minitrough. Ogni soluzione (400 μL per il P3HT, 800 μL per il PCBM and 300 μL per F8BT) è stata distribuita sulla superficie dell'acqua ultrapura (Millipore Milli-Q, 18.2

M Ω ·cm) utilizzata come subfase e termostata a 20 °C. Dopo l'evaporazione del solvente, il film presente all'interfaccia aria/acqua è stato compattato mediante l'uso di due barriere mobili in Teflon ad una velocità di 5 mm/min. I films ottenuti sono stati trasferiti sul substrato di ITO/PET ad una pressione superficiale di 20 mN/m, monitorata mediante l'ausilio della bilancia di Wilhelmy. La tecnica di deposizione LS differisce dalla classica LB per il modo in cui il substrato viene messo a contatto con la superficie della subfase. In particolar modo, in questo caso i films sono stati trasferiti avvicinando il supporto di ITO/PET in maniera parallela alla superficie, invece che per immersione. Si è notato, infatti, come la deposizione LS, per tali sistemi, riesca ad assicurare maggiore compattezza e uniformità del film rispetto alla classica deposizione per immersione (o emersione).

Caratterizzazione films

L'energia libera di superficie dei diversi films, costituiti da tre strati consecutivi depositati su ITO/PET, è stata ricavata mediante il metodo della goccia sessile. Le misure di angolo di contatto dei tre sistemi di riferimento, acqua Millipore, glicerolo (Sigma-Aldrich, 99%) e tricresilfosfato (Sigma-Aldrich, 90%), sono state effettuate a temperatura ambiente, mediante il sistema Kernco G-II Stage, depositando gocce da 5 μ L sulle superfici dei films di P3HT e F8BT. In Tabella 1. 2 sono riportati i valori medi di angolo di contatto, calcolati su 5 misure effettuate su differenti punti sulle superfici.

Materiale	F8BT	P3HT
<i>Acqua Millipore</i>	95°	95°
<i>Glicerolo</i>	86°	94°
<i>Tricresilfosfato</i>	55°	72°

Tabella 1. 2 Angolo di contatto per i tre sistemi di riferimento, depositati su film di P3HT ed F8BT.

Seguendo l'approccio di Oss-Chaudhury-Good,^[73, 74] in base al quale la tensione superficiale può essere considerata composta da due tipi di forze, Lifshitz-Van der Waals (γ^{LW}) e acido-base ($\gamma^-; \gamma^+$), è stato possibile calcolare i valori di energia superficiale dei films di P3HT e F8BT, grazie alla seguente relazione:^[75]

$$\gamma_l(1 - \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_l^{Lw}\gamma_s^{Lw}} + 2\sqrt{\gamma_l^-\gamma_s^+} + 2\sqrt{\gamma_l^+\gamma_s^-}$$

Per quanto riguarda la caratterizzazione morfologica dei films, si è utilizzato un AFM Nanoscope IIIa (Veeco Instruments Inc.). Le misure sono state realizzate utilizzando delle sonde piramidali in silicio, aventi una curvatura nominale di 10 nm ed un angolo interno nominale di 35°. Durante la scansione il cantilever, lungo 125 μm e con una costante di elasticità di 20 - 100 N/m, oscilla alla frequenza di risonanza di 300 kHz. Per lo studio morfologico si è operato in modalità dinamica (contatto intermittente o *Tapping mode*) in aria, acquisendo 512 x 512 punti per ogni scansione effettuata sulla superficie di interesse, ad una velocità mantenuta al di sotto di una linea al secondo. Per determinare le differenze delle proprietà meccaniche e/o di composizione delle superfici molecolari, sono state acquisite, simultaneamente alle immagini di topografia, delle immagini di contrasto di fase, mantenendo le stesse condizioni sperimentali impiegate per il *Tapping mode*. Al fine di determinare lo spessore dei differenti strati delle MHJs, si è operato, invece, nella cosiddetta modalità statica di contatto, applicando un setpoint di 6 - 8 V ad una velocità di scansione di 30 Hz, per un numero complessivo di 5 scansioni. Il campione, cioè, è stato sottoposto ad una procedura di *scratching* che consiste nell'incisione del layer superficiale, ad opera della sonda, con conseguente rimozione di parte del materiale organico da una piccola porzione della superficie stessa. Il profilo della cavità così ottenuta è stato, quindi, analizzato dopo aver acquisito l'immagine della superficie contenente la zona rimossa, nuovamente mediante modalità dinamica di contatto. Tale procedura ci restituisce direttamente il valore dello spessore del film depositato, in quanto lo strato di ITO, più resistente, non viene inciso in alcun modo dalla sonda di silicio (Figura 1. 15).

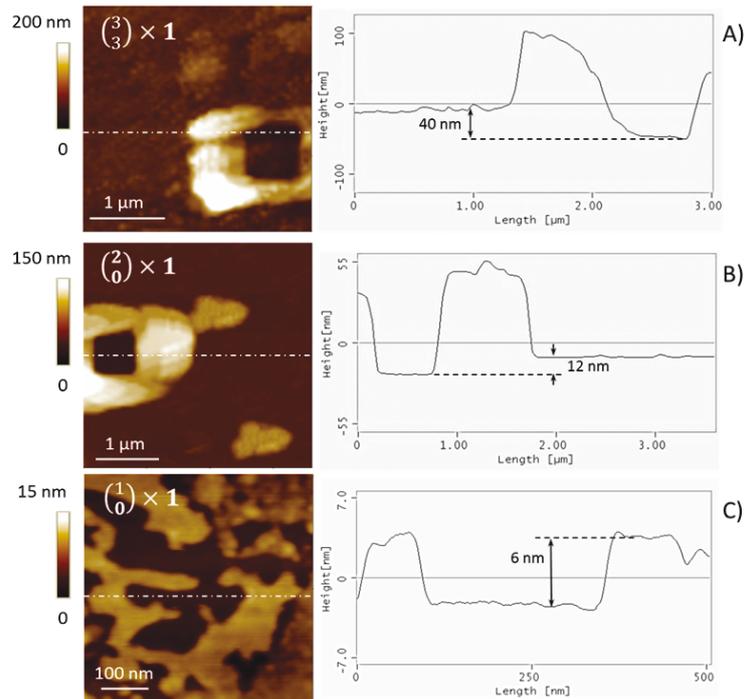


Figura 1. 15 Immagini AFM (a sinistra) e corrispondenti profili di profondità (a destra) delle zone sottoposte a *scratching*. P3HT:PCBM con architettura $\begin{pmatrix} 3 \\ 3 \end{pmatrix} \times 1$ (a); 2 layers di P3HT (b) e 1 layer di P3HT (c).

Le proprietà elettriche delle MHJs sono state studiate mediante C-AFM a 25 °C (50% di umidità) mediante un Dimension Nanoscope V (Veeco Instruments Inc.) equipaggiato con un modulo Tunneling AFM (TUNA). Le mappe di corrente sono state registrate in modalità di contatto utilizzando una sonda Pt/Ir (Veeco probes, SCM-PIC type).

La caratterizzazione XPS è stata effettuata utilizzando uno Spettrometro Kratos AXIS-HS con una radiazione Al K α di 1486.6 eV a 10 mA e 15 keV. Un'energia passante di 40 eV è stata impiegata sia per il *survey* sia per gli spettri ad alta risoluzione.

Gli spettri di assorbanza e di fluorescenza sono stati registrati sui campioni appena preparati, rispettivamente mediante uno spettrofotometro Specord S 600 (Analytik Jena, Jena, Germany) e uno spettrofluorimetro Fluoromax-4 (HORIBA Jobin Yvon, Edison, USA). Gli spettri di fluorescenza, ottenuti eccitando a 470 nm, sono stati normalizzati considerando le rispettive assorbanze.

Bibliografia

- [1] K. Asadi, D. M. de Leeuw, B. de Boer, P. W. M. Blom *Nat. Mater.* **2008**, 7, 547-550.
- [2] J. C. Scott, L. D. Bozano *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1452-1463.
- [3] M. Cavallini, P. Stoliar, J.-F. Moulin, M. Surin, P. Leclère, R. Lazzaroni, D. W. Breiby, J. W. Andreasen, M. M. Nielsen, P. Sonar, A. C. Grimsdale, K. M. Ilen, F. Biscarini *Nano Lett.* **2005**, 5, 2422-2425.
- [4] P. M. Beaujuge, J. M. J. Frechet *Journal of the American Chemical Society.* **2011**, 133, 20009-20029.
- [5] S. Fabiano, B. Pignataro *Physical Chemistry Chemical Physics.* **2010**, 12, 14848-14860.
- [6] M. Casalegno, D. Kotowski, A. Bernardi, S. Luzzati, R. Po, G. Raos *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 2447-2456.
- [7] U. Mehmood, A. Al-Ahmed, I. A. Hussein *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* **2016**, 57, 550-561.
- [8] Z. Yin, Q. Zheng, S.-C. Chen, D. Cai *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2013**, 5, 9015-9025.
- [9] S. Cataldo, C. Sartorio, F. Giannazzo, A. Scandurra, B. Pignataro *Nanoscale.* **2014**, 6, 3566-3575.
- [10] M. P. Gustafson, N. Clark, B. Winther-Jensen, D. R. MacFarlane *Electrochim. Acta.* **2014**, 140, 309-313.
- [11] C. W. Lee, O. Y. Kim, J. Y. Lee *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* **2014**, 20, 1198-1208.
- [12] N. Adhikari, D. Khatiwada, A. Dubey, Q. Qiao *PHOTOE.* **2015**, 5, 057207-057207.
- [13] J. Seok, T. J. Shin, S. Park, C. Cho, J. Y. Lee, D. Yeol Ryu, M. H. Kim, K. Kim *Scientific reports.* **2015**, 5, 8373.
- [14] H. Zeng, X. Zhu, Y. Liang, X. Guo *Polymers.* **2015**, 7, 333-372.
- [15] M. L. Keshtov, D. Y. Godovsky, S. A. Kuklin, J. Lee, J. Kim, B. Lim, H. K. Lee, S. Biswas, E. N. Koukaras, G. D. Sharma *Dyes Pigm.* **2016**, 132, 387-397.
- [16] J.-h. Lee, T. Sagawa, M. Takafuji, H. Ihara *Org. Electron.* **2016**, 28, 59-66.
- [17] C. Liu, K. Wang, X. Gong, A. J. Heeger *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 4825-4846.
- [18] R. R. Lunt, N. C. Giebink, A. A. Belak, J. B. Benziger, S. R. Forrest *Journal of Applied Physics.* **2009**, 105, 053711-053717.
- [19] P. E. Shaw, A. Ruseckas, I. D. W. Samuel *Advanced Materials.* **2008**, 20, 3516-3520.
- [20] J. Toušek, J. Toušková, I. Křivka, P. Pavlačková, D. Výprachtický, V. Cimrová *Org. Electron.* **2010**, 11, 50-56.
- [21] S. Westenhoff, I. A. Howard, R. H. Friend *Physical Review Letters.* **2008**, 101, 016102.
- [22] S. Barrau, V. Andersson, F. Zhang, S. Masich, J. Bijleveld, M. R. Andersson, O. Inganäs *Macromolecules.* **2009**, 42, 4646-4650.
- [23] S. Fabiano, Z. Chen, S. Vahedi, A. Facchetti, B. Pignataro, M. A. Loi *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 5891-5896.
- [24] X. He, F. Gao, G. Tu, D. Hasko, S. H. Ttner, U. Steiner, N. C. Greenham, R. H. Friend, W. T. S. Huck *Nano Letters.* **2010**, 10, 1302-1307.
- [25] S. D. Oosterhout, L. J. A. Koster, S. S. van Bavel, J. Loos, O. Stenzel, R. Thiedmann, V. Schmidt, B. Campo, T. J. Cleij, L. Lutzen, D. Vanderzande, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen *Advanced Energy Materials.* **2011**, 1, 90-96.
- [26] R.-Q. Png, P.-J. Chia, J.-C. Tang, B. Liu, S. Sivaramakrishnan, M. Zhou, S.-H. Khong, H. S. O. Chan, J. H. Burroughes, L.-L. Chua, R. H. Friend, P. K. H. Ho *Nat Mater.* **2010**, 9, 152-158.

- [27] S. Puri *Journal of Physics: Condensed Matter*. **2005**, 17, R101.
- [28] M. A. Ruderer, E. Metwalli, W. N. Wang, G. Kaune, S. V. Roth, P. Muller-Buschbaum *ChemPhysChem*. **2009**, 10, 664-671.
- [29] P. D. Topham, A. J. Parnell, R. C. Hiorns *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **2011**, 49, 1131-1156.
- [30] L. T. Yan, X. M. Xie *J. Chem. Phys.* **2008**, 128.
- [31] S. Zhu, Y. Liu, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, D. Gersappe, D. A. Winesett, H. Ade *Nature*. **1999**, 400, 49-51.
- [32] J. Peet, M. L. Senatore, A. J. Heeger, G. C. Bazan *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1521-1527.
- [33] L. Y. Park, A. M. Munro, D. S. Ginger *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 15916-15926.
- [34] A. L. Ayzner, C. J. Tassone, S. H. Tolbert, B. J. Schwartz *J. Phys. Chem. C*. **2009**, 113, 20050-20060.
- [35] Z. Xu, L. M. Chen, G. W. Yang, C. H. Huang, J. H. Hou, Y. Wu, G. Li, C. S. Hsu, Y. Yang *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 1227-1234.
- [36] D. Chen, A. Nakahara, D. Wei, D. Nordlund, T. P. Russell *Nano Lett.* **2010**, 11, 561-567.
- [37] D. S. Germack, C. K. Chan, R. J. Kline, D. A. Fischer, D. J. Gundlach, M. F. Toney, L. J. Richter, D. M. DeLongchamp *Macromolecules*. **2010**, 43, 3828-3836.
- [38] S. Swaraj, C. Wang, H. Yan, B. Watts, J. L. Ning, C. R. McNeill, H. Ade *Nano Lett.* **2010**, 10, 2863-2869.
- [39] A. L. Ayzner, D. D. Wanger, C. J. Tassone, S. H. Tolbert, B. J. Schwartz *J. Phys. Chem. C*. **2008**, 18711-18716.
- [40] Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C. S. Ha, M. Ree *Nat. Mater.* **2006**, 5, 197-203.
- [41] G. Li, V. Shrotriya, J. S. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang *Nat. Mater.* **2005**, 4, 864-868.
- [42] G. D. Sharma, V. S. Choudhary, M. S. Roy *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **2007**, 91, 275-284.
- [43] U. Zhokhavets, T. Erb, H. Hoppe, G. Gobsch, N. Serdar Sariciftci *Thin Solid Films*. **2006**, 496, 679-682.
- [44] Y. Kim, S. a. Choulis, J. Nelson, D. D. C. Bradley, S. Cook, J. R. Durrant *J. Mater. Sci.* **2005**, 40, 1371-1376.
- [45] G. De Luca, E. Treossi, A. Liscio, J. M. Mativetsky, L. M. Scolaro, V. Palermo, P. Samorì *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 2493-2493.
- [46] A. Amassian, V. a. Pozdin, R. Li, D.-M. Smilgies, G. G. Malliaras *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 2623-2623.
- [47] T. Guo, T. Wen, G. Lvovichpakhomov, X. Chin, S. Liou, P. Yeh, C. Yang *Thin Solid Films*. **2008**, 516, 3138-3142.
- [48] S. Bertho, G. Janssen, T. J. Cleij, B. Conings, W. Moons, A. Gadisa, J. D'Haen, E. Goovaerts, L. Lutsen, J. Manca, D. Vanderzande *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **2008**, 92, 753-760.
- [49] S. Ashizawa, R. Korikawa, H. Okuzaki *Synth. Met.* **2005**, 153, 5-8.
- [50] T. P. Nguyen, S. A. d. Vos *Appl. Surf. Sci.* **2004**, 221, 330-339.
- [51] D. K. Susarova, P. a. Troshin, Y. L. Moskvina, S. D. Babenko, V. F. Razumov *Thin Solid Films*. **2010**, 4-7.
- [52] M. Campoy-Quiles, T. Ferenczi, T. Agostinelli, P. G. Etchegoin, Y. Kim, T. D. Anthopoulos, P. N. Stavrinou, D. D. C. Bradley, J. Nelson *Nat. Mater.* **2008**, 7, 158-164.

- [53] C. Bjorstrom, S. Nilsson, a. Bernasik, a. Budkowski, M. Andersson, K. Magnusson, E. Moons *Appl. Surf. Sci.* **2007**, 253, 3906-3912.
- [54] M. S. Ryu, H. J. Cha, J. Jang *Curr. Appl. Phys.* **2010**, 10, S206-S209.
- [55] K. Kim, J. Liu, M. A. G. Namboothiry, D. L. Carroll *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, -.
- [56] J. Huang, P. F. Miller, J. C. de Mello, A. J. de Mello, D. D. C. Bradley *Synth. Met.* **2003**, 139, 569-572.
- [57] D. S. Germack, C. K. Chan, B. H. Hamadani, L. J. Richter, D. A. Fischer, D. J. Gundlach, D. M. DeLongchamp *Applied Physics Letters*. **2009**, 94, 233303.
- [58] Z. Xu, L.-M. Chen, G. Yang, C.-H. Huang, J. Hou, Y. Wu, G. Li, C.-S. Hsu, Y. Yang *Advanced Functional Materials*. **2009**, 19, 1227-1234.
- [59] S. Fabiano, B. Pignataro *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 6859-6873.
- [60] P. J. Flory *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 660-660.
- [61] M. L. Huggins *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 440-440.
- [62] C. R. McNeill *Energy & Environmental Science*. **2012**, 5, 5653-5667.
- [63] M. Gleiche, L. F. Chi, H. Fuchs *Nature*. **2000**, 403, 173-175.
- [64] A. Raudino, B. Pignataro *Journal of Physical Chemistry B*. **2007**, 111, 9189-9192.
- [65] S. van Bavel, E. Sourty, G. de With, K. Frolic, J. Loos *Macromolecules*. **2009**, 42, 7396-7403.
- [66] C. R. McNeill, A. Abrusci, I. Hwang, M. A. Ruderer, P. M. Iler-Buschbaum, N. C. Greenham *Advanced Functional Materials*. **2009**, 19, 3103-3111.
- [67] H. Wang, H.-Y. Wang, B.-R. Gao, L. Wang, Z.-Y. Yang, X.-B. Du, Q.-D. Chen, J.-F. Song, H.-B. Sun *Nanoscale*. **2011**, 3, 2280-2285.
- [68] O. V. Mikhnenko, A. Hamed, S. Markus, M. Mauro, W. M. B. Paul, L. Maria Antonietta *Energy & Environmental Science*. **2012**, 5, 6960-6965.
- [69] S. Hufner, S. Schmidt, F. Reinert *Nucl. Instrum. Meth. A*. **2005**, 547, 8-23.
- [70] V. Shrotriya, J. Ouyang, R. J. Tseng, G. Li, Y. Yang *Chemical Physics Letters*. **2005**, 411, 138-143.
- [71] C. J. Brabec, S. Gowrisanker, J. J. M. Halls, D. Laird, S. Jia, S. P. Williams *Advanced Materials*. **2010**, 22, 3839-3856.
- [72] D. Peckus, A. Devižis, D. Hertel, K. Meerholz, V. Gulbinas *Chemical Physics*. **2012**, 404, 42-47.
- [73] v. O. R.J. Good and C.J, in: M.E. Schrader, G. Loeb (Eds.) in, *Vol.*, Plenum, New York, **1991**, pp.p. 349.
- [74] C. J. Vanoss, M. K. Chaudhury, R. J. Good *Adv. Colloid Interface Sci.* **1987**, 28, 35-64.
- [75] X. Qin, W. V. Chang *J. Adhes. Sci. Technol.* **1995**, 9, 823-841.

Capitolo II

CONTROLLO DELLE STRUTTURE E DELLE PROPRIETÀ DI INTERFACCIA IN SISTEMI A ETEROGIUNZIONE

In questo capitolo viene descritto uno studio sull'organizzazione dell'interfaccia tra CNTs e P3HT, con il fine ultimo di migliorare il trasferimento di carica tra i due sistemi. Vengono presi in considerazione sia l'approccio covalente sia quello supramolecolare, impiegati per funzionalizzare i CNTs in maniera tale da migliorarne la processabilità, senza alterarne le proprietà optoelettroniche. Controllare il grado di funzionalizzazione e quindi l'organizzazione all'interfaccia permette di ottimizzare il trasferimento di carica.

2.1 Introduzione

Da diversi anni ormai, la ricerca si è focalizzata principalmente sul *design* e la sintesi di nuovi polimeri, cosiddetti *low band-gap*, o più in generale di sistemi molecolari il cui impiego possa migliorare le prestazioni dei dispositivi organici. La notevole crescita dei sistemi *p-type*, che ha portato negli ultimi anni a un netto miglioramento delle efficienze, per esempio, nel campo del fotovoltaico (circa 11%), purtroppo non è stata supportata da un parallelo sviluppo di nuovi materiali *n-type*.^[1-3]

Come accennato nel capitolo introduttivo, tra i sistemi accettori proposti, quelli maggiormente impiegati sono stati i derivati del fullerene,^[4-6] grazie principalmente all'elevata affinità elettronica e alla mobilità di carica di circa 10^{-4} S cm⁻¹.^[7-9] Tali proprietà sono strettamente correlate alla particolare struttura elettronica del fullerene, che non mostra la semplice ibridazione sp^2 . Infatti, diversamente dalle ibridazioni sp^3 e sp^2 , quella del fullerene ha caratteristiche variabili in base al numero di atomi di carbonio che costituiscono la molecola. Tale numero, oltre a determinare la dimensione della molecola, influenza il cosiddetto angolo di piramidalizzazione θ_p , che ne quantifica la deviazione rispetto alla struttura planare, tipica per un carbonio sp^2 , e viene definito come:

$$\theta_p = \theta_{\sigma\pi} - 90^\circ$$

dove $\theta_{\sigma\pi}$ è l'angolo tra l'orbitale p_z e il legame σ (Figura 2. 1).

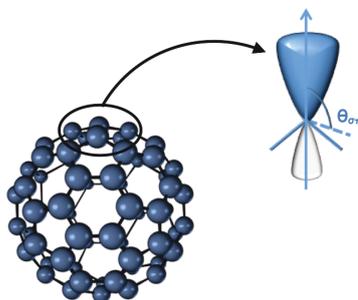


Figura 2. 1 Rappresentazione schematica dell'orbitale sp^2 deformato del fullerene

L'ibridazione del fullerene dipende proprio dall'angolo di piramidalizzazione che, deformando l'orbitale sp^2 , ne induce una re-ibridazione con conseguente aumento del

carattere s degli orbitali coinvolti. Proprio il maggiore contributo s , determina una superiore affinità elettronica, rispetto ad altri sistemi costituiti dai convenzionali orbitali sp^2 , che li rende i più efficienti sistemi accettori di elettroni impiegati sino ad oggi.

Per ragioni analoghe, le suddette proprietà sono tipiche anche di altre forme allotropiche del carbonio, quali i CNTs. Tali sistemi hanno suscitato un forte interesse in svariati settori tecnologici, grazie alle notevoli proprietà meccaniche, termiche elettriche e ottiche.^[10-15] Generalmente vengono suddivisi in due grandi categorie: i nanotubi a parete singola (SWCNTs - *Single Walled Carbon Nanotubes*) ed i nanotubi a parete multipla (MWCNTs - *Multi Walled Carbon Nanotubes*). Il diametro dei SWCNTs può variare da 1 a 10 nm, mentre i MWCNTs, formati da SWCNTs concentrici, presentano diametri superiori, in funzione del numero di pareti. Le proprietà dei SWCNTs dipendono dalla loro conformazione, che viene descritta da due numeri interi (n, m) che indicano la posizione degli atomi sul piano teorico di grafite, lungo i quali avviene l'ipotetico avvolgimento dal quale si considera si origini il nanotubo. In particolare, si distinguono tre tipologie di SWCNTs: *Armchair*, *Zig-Zag* e *Chirali* (Figura 2. 2).

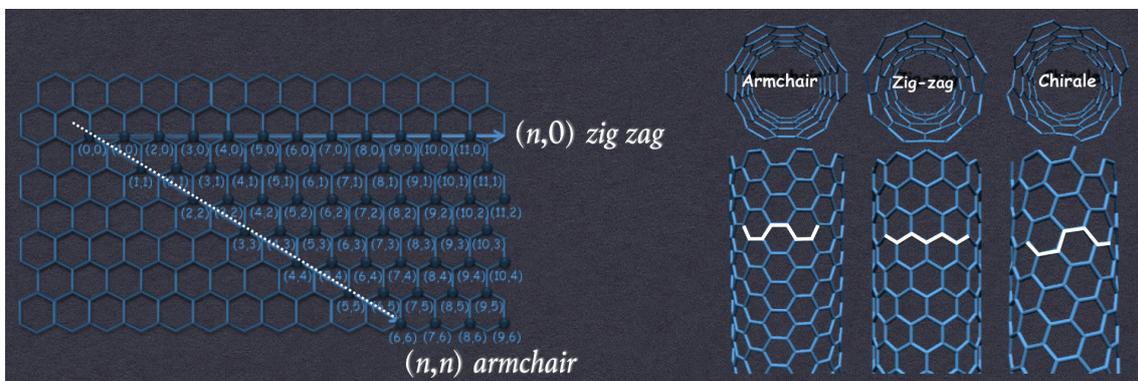


Figura 2. 2 Rappresentazione di tre differenti chiralità dei SWCNTs (a destra) e del foglio di grafite ipotetico dal quale si originano (a sinistra) per avvolgimento attorno ad uno dei possibili assi. La linea tratteggiata in bianco si riferisce alla direzione di avvolgimento nel caso dell'*armchair*.

Proprio la chiralità unitamente alle dimensioni del diametro dei nanotubi, ne determinano le proprietà elettroniche. Infatti, un generico SWCNT (n, n) è metallico, (n, m) con $n - m = 3j$ (con j intero diverso da zero) è semiconduttore con un gap di banda molto piccolo, tutti gli altri sono semiconduttori con un gap inversamente proporzionale al diametro del nanotubo. La possibilità, quindi, di modulare il gap di banda e,

conseguentemente, le proprietà optoelettroniche dei SWCNTs, rappresenta un aspetto di notevole interesse per le possibili applicazioni tecnologiche.^[16]

Per diversi anni, i CNTs sono stati considerati i materiali ideali da impiegare come principale componente dello strato attivo in diversi settori della nano-elettronica e optoelettronica.^[17-19] Per quanto riguarda il fotovoltaico, per esempio, l'impiego di tali sistemi, invece che dei derivati del fullerene, potrebbe portare ad un miglioramento delle prestazioni grazie a molteplici effetti che riguarderebbero principalmente: un aumento del *light harvesting*, della fotogenerazione e dissociazione degli eccitoni e della diffusione delle cariche libere.^[20-24] Il forte interesse nel sostituire i derivati del fullerene con i CNTs, deriva principalmente dalla necessità di ricorrere a sistemi che siano meno costosi, più stabili in aria e più promettenti dal punto di vista del trasporto di carica. La forma tubulare dei CNTs, oltre a fornire un'elevata area interfacciale che garantirebbe un esteso contatto con il materiale donatore, favorendo la dissociazione eccitonica, faciliterebbe il trasporto dei portatori di carica per diverse centinaia di nanometri, cioè per l'intera lunghezza del tubo.

Un altro vantaggio che scaturirebbe dall'impiego di CNTs in *layers* attivi, riguarda la capacità di tali sistemi di indurre processi di organizzazione in numerosi polimeri, influenzandone, quindi, le proprietà optoelettroniche.^[25-27] Infatti, tutti i polimeri impiegati nelle OSCs sono caratterizzati da una coniugazione π che genera una forte interazione $\pi - \pi$ con la superficie dei SWCNTs. Diversi studi di dinamica molecolare hanno messo in evidenza come tali polimeri tendano ad organizzarsi avvolgendosi attorno al SWCNT, aumentando in tal modo la lunghezza della coniugazione, indipendentemente dalla chiralità del nanotubo stesso. La migliorata coniugazione favorisce il trasferimento di carica tra i due sistemi.^[28] A tal proposito, Schuettfort et al. hanno mostrato come i CNTs riescano a fungere da nano-substrati per le catene polimeriche di P3HT, inducendo queste ultime ad organizzarsi attorno al tubo stesso, grazie a interazioni $\pi - \pi$ tra la superficie e gli anelli tiofenici del polimero (Figura 2. 3).^[26]

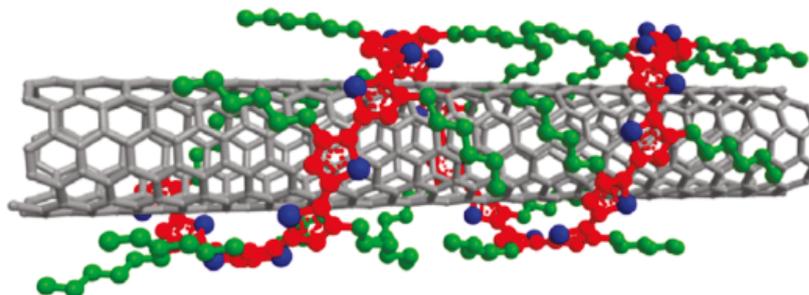


Figura 2. 3 Esempio di organizzazione supramolecolare indotta dalle interazioni $\pi - \pi$ tra SWCNTs e i tiofeni del P3HT.^[26]

Ulteriori studi hanno messo in evidenza come la cristallinità del P3HT migliori in funzione della concentrazione dei CNTs, con conseguente aumento della mobilità di carica lungo il polimero stesso.^[27, 29] Pradhan et al. hanno mostrato come sia possibile aumentare la conduttività di quattro ordini di grandezza, in un polimero di policarbonato, semplicemente introducendo il 5% di SWCNTs.^[30]

Il ruolo di tali sistemi in qualità di collettori di lacune, all'interno di una BHJ, è stato più volte studiato nel corso degli anni. Ltaief et al. hanno mostrato come, combinando i SWCNTs con il poli (2-metossil-5-(2-etossilesilossi)-1,4-fenilenevinilene) (MEH-PPV) in rapporto 1:1 si ottengono V_{oc} di 0.4 V, J_{sc} di $1 \mu A/cm^2$ e FF del 43%.^[31] Utilizzando il poli(3-octiltiofene) (P3OT) Kymakis et al. hanno mostrato come, disperdendo solamente l'1% di SWCNTs, sia possibile incrementare la fotocorrente di circa 500 volte rispetto a quella del solo polimero, grazie sia all'aumentata mobilità delle lacune, sia alla migliore dissociazione eccitonica.^[29] Ulteriori studi hanno messo in evidenza come introdurre SWCNTs in un sistema polimero:fullerene possa comportare un miglioramento delle prestazioni della BHJ. A tal proposito, utilizzare SWCNTs funzionalizzati covalentemente con aminotiofeni ha portato ad un miglioramento della PCE (1.78 %) rispetto sia al dispositivo senza nanotubi (1 %), sia a quello senza funzionalizzazione (1.41 %).^[32]

Nonostante dopo i primi lavori di Amaratunga^[33] e Kymakis,^[34-36] se ne siano susseguiti numerosi su *blend* CNTs:polimero,^[37, 38] le OSCs basate su tali sistemi non hanno ancora mostrato risultati soddisfacenti in termini di PCE.^[39, 40] Infatti, mentre i processi chimici per la preparazione di *layers* attivi costituiti da *small molecules* o da polimeri sono stati ampiamente investigati, l'utilizzo dei CNTs in tali sistemi richiede

ancora ulteriori sviluppi. Uno dei possibili motivi delle basse performance, risiede nella eterogeneità di tali sistemi che, generalmente, sono costituiti da una miscela di CNTs metallici e semiconduttori. Comunque, il principale problema che ne limita fortemente l'impiego deriva dalla limitata processabilità di tali strutture che mostrano una bassissima solubilità ($< 0.1 \text{ mg/mL}$) nei comuni solventi organici. Generalmente, il modo migliore per identificare il solvente ideale per un determinato sistema, consiste nel confrontare le rispettive energie superficiali. Nel caso dei SWCNTs tale valore, di circa 70 mN/m , è notevolmente superiore rispetto a quelli dei solventi impiegati per le deposizioni di film sottili (cloroformio 27.50 mN/m , clorobenzene 33.60 mN/m , diclorometano 26.50 mN/m ,...).^[41] La loro tendenza ad aggregare, inoltre, ne ostacola la "compatibilizzazione" in nano-compositi, causando fenomeni di separazione di fase, con conseguente perdita delle proprietà associate alle loro dimensioni nanometriche.^[42] Da ciò si evince come un aspetto cruciale, nel *design* di eterogiunzioni costituite da CNTs, riguardi proprio la necessità di migliorarne la processabilità e, quindi, la loro interazione con la matrice polimerica.^[43, 44]

Tra i primi ad occuparsi dell'ottimizzazione dei processi di funzionalizzazione dei CNTs, con il fine di migliorarne la solubilità e l'interazione con sistemi polimerici, il gruppo di Nicholas si è interessato alla funzionalizzazione non covalente di SWCNTs (6, 5) mediante P3HT.^[45] In questo caso, quindi, ci si è serviti direttamente del sistema polimerico impiegato come donatore di elettroni, come mezzo disperdente dei SWCNTs. La solubilità di tali materiali, infatti, può essere migliorata mediante una funzionalizzazione finalizzata non solo a incrementare l'interazione con il mezzo solvente, ma anche a ridurre i fenomeni di aggregazione che portano alla formazione di strutture di notevoli dimensioni e, quindi, difficilmente processabili.^[46-52] A tale scopo, infatti, la funzionalizzazione supramolecolare è stata ampiamente presa in considerazione da diversi gruppi, che hanno mostrato come sia possibile migliorare la processabilità dei CNTs ricorrendo a sistemi capaci di instaurare interazioni $\pi - \pi$, senza alterarne le proprietà elettroniche.^[38, 53-57] Utilizzando sali di pirene, per esempio, è possibile migliorare notevolmente la solubilità dei CNTs, così come mostrato per la prima volta dal gruppo di Nakashima.^[58]

Tale strategia è alquanto efficace quando si opera con piccole quantità da laboratorio; ma ricorrere a processi di funzionalizzazione covalente, che prevedono la formazione di legami stabili sulla superficie, risulta maggiormente conveniente nel preparare nanostrutture con migliorata processabilità su larga scala.^[46, 59] Tale tipo di funzionalizzazione si basa sulla notevole reattività degli sp^2 deformati e sulla possibile presenza di difetti strutturali sulla superficie del tubo, che fungono da siti di ancoraggio.^[60, 61] A tal proposito, notevoli sono stati i progressi compiuti negli ultimi anni dalla chimica dei CNTs che consente di intervenire sulla superficie di tali sistemi mediante diverse reazioni: ossidazione mediante forti agenti ossidanti,^[62, 63] addizione di carbeni,^[64] addizione di organolitio,^[65] cicloaddizioni^[66] e addizione di sali di diazonio.^[67] Se da un lato la funzionalizzazione covalente garantisce maggiori riproducibilità e stabilità rispetto a quella supramolecolare, dall'altro, a differenza di quest'ultima, introduce inevitabilmente dei difetti strutturali, dovuti alla formazione di carboni sp^3 invece che sp^2 , che ovviamente si riflettono sulle proprietà elettroniche.^[68-70]

Malgrado i notevoli sforzi, OSCs costituite da SWCNTs hanno mostrato valori di PCE inferiori al 2%, principalmente a causa dell'inefficiente trasferimento di carica all'interfaccia. Il *self-assembly* e la struttura proprio dell'interfaccia con la matrice polimerica, svolgono un ruolo chiave nel processo di trasferimento di carica, motivo per il quale comprenderne i meccanismi e riuscire a controllarli, rappresenterebbe un notevole passo in avanti per lo sviluppo di dispositivi a base di SWCNTs.

In questo contesto, si è deciso di studiare l'interazione tra P3HT e SWCNTs^[71-77] opportunamente funzionalizzati, valutandone sia il trasferimento di carica sia la miscibilità. Anche in questo caso, si è cercato di mettere in evidenza come riuscire a controllare l'organizzazione su scala nanoscopica, in questo caso dell'interfaccia tra i due materiali, rappresenti un punto chiave per tali sistemi. In particolar modo, sono state prese in considerazione entrambe le tipologie di funzionalizzazione, covalente e supramolecolare, al fine di riuscire ad individuare le migliori condizioni di ottimizzazione dei processi all'interfaccia.

Per quanto riguarda la funzionalizzazione covalente, poiché l'interazione dei SWCNTs con il mezzo circostante dipende fortemente dalla quantità e dalla distribuzione dei gruppi funzionali lungo la superficie,^[78, 79] è di fondamentale importanza riuscire ad ottenere un certo controllo sull'entità della funzionalizzazione. A tal fine, grazie al gruppo del Prof. Menna dell'Università di Padova, è stato possibile servirsi di un approccio sintetico in condizioni di flusso, che consente un elevato controllo sul processo di addizione dei sali di diazonio.^[80] In particolare modo, sfruttando un approccio simile a quello proposto da Stylianakys,^[32] con il fine ultimo di sfruttare la presenza di un sostituente aromatico per migliorare l'interazione tra SWCNTs e polimero,^[81, 82] sono stati valutati tre tipi di sostituenti, differenti proprio nell'unità aromatica.

Allo stesso modo, viene presentato anche uno studio sull'interazione supramolecolare tra gli stessi sistemi, mediata da sostituenti costituiti da pireni legati a derivati del 3-alchiltiofene. Nonostante diversi studi abbiamo mostrato come sia possibile utilizzare lo stesso polimero donatore come agente disperdente per i SWCNTs,^[28, 73, 77] ricorrere ad un terzo sistema a tal uopo, il cui impiego non alteri l'interazione tra i due materiali, consentirebbe un maggiore controllo sul grado di funzionalizzazione e sulla processabilità dei SWCNTs. In maniera analoga a quanto fatto dal gruppo di Nogueira, che si è servito delle unità tiofeniche per migliorare l'interfaccia e il contatto fisico tra il silicio e il P3HT o tra SWCNTs e P3HT ma mediante funzionalizzazione covalente,^[81, 82] in questo caso si è cercato di sfruttare le due unità dei sostituenti, quella pirenica e quella tiofenica, per "ancorare" rispettivamente i SWCNTs e il P3HT, nel tentativo di favorirne l'interazione.

2.2 Risultati e Discussione

Funzionalizzazione Covalente

I tre sostituenti presi in esame nell'ambito dello studio sulla funzionalizzazione covalente, possono essere considerati costituiti ciascuno da due unità, almeno una delle quali aromatica, così come mostrato in Figura 2. 4.

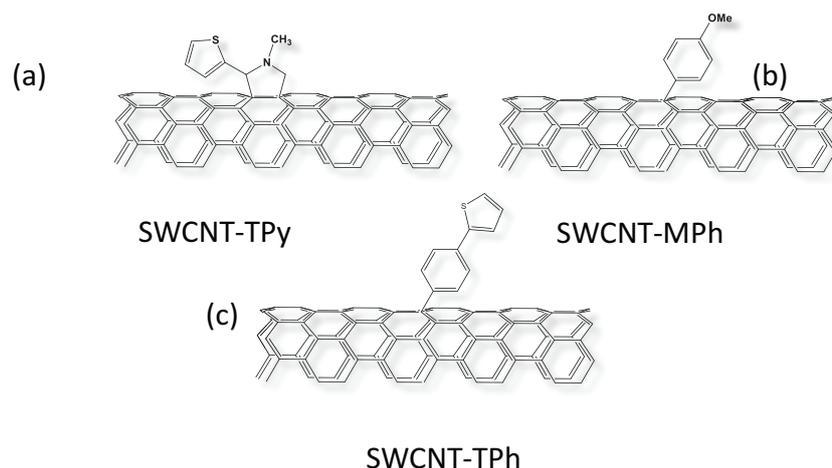


Figura 2. 4 Strutture dei tre sistemi presi in esame: SWCNTs funzionalizzati con unità Tienil Pirrolidinica (TPy) (a), Metossi Fenilica (MPh) (b) e Tienil Fenilica (TPh) (c)

Tali sistemi sono stati ottenuti mediante cicloaddizione 1,3 dipolare di azometinilidi (SWCNT-TPy) e reazioni di diazotazione (SWCNT-MPh e SWCNT-TPh) in *batch* e in condizioni di flusso. La prima parte del lavoro ha riguardato uno studio preliminare finalizzato all'individuazione del miglior sostituito tra quelli esaminati. Come già accennato, l'idea generale consiste nell'introdurre una funzionalizzazione che favorisca l'interazione con il P3HT ma allo stesso tempo migliori la processabilità dei SWCNTs, al punto tale da poter impiegare l'approccio descritto nel Capitolo I. Infatti, come già accennato, assicurarsi un notevole miscelamento tra i due componenti, non è una condizione sufficiente per ottenere un'efficiente eterogiunzione. È fondamentale, per esempio, che i due materiali in questione (in questo caso P3HT e SWCNTs) formino un sistema bicontinuo con domini di opportune dimensioni (paragonabili alla LDE) ma che allo stesso tempo rappresentino dei canali continui per il trasporto delle cariche.

In particolar modo, per realizzare i films sottili ci si è serviti della tecnica LS in quanto, oltre a garantire un elevato controllo sull'interfaccia, dove avvengono appunto i processi di trasferimento, permette di utilizzare esigue quantità di materiale. Ciò ha rappresentato un aspetto di notevole interesse, essendo i SWCNTs funzionalizzati sintetizzati in quantità da laboratorio e considerandone la bassa solubilità di tali sistemi nei solventi impiegati. In realtà, non è stato possibile procedere come prefissato, per tutti i sistemi in questione, a causa della loro differente processabilità. Infatti, nel caso del SWCNT-TPy, la bassa solubilità del sistema ha reso impossibile la deposizione degli strati di nanotubi. Al fine di valutare comunque l'effetto della funzionalizzazione dal

punto di vista del trasferimento di carica, è stata realizzata una BHJ, mediante *spin-coating*, della miscela P3HT:SWCNT-TPy. In questo caso, così come fatto dal gruppo di Nicholas,^[45] si è sfruttato il potere disperdente dello stesso P3HT per migliorare la solubilità dei SWCNTs.

Per quanto riguarda gli altri due sistemi, invece, hanno mostrato una buona solubilità nei comuni solventi organici impiegati per deposizioni con LS, per cui è stato possibile procedere come previsto. In particolar modo, sono state realizzate delle PHJs aventi struttura $\begin{pmatrix} 3 \\ 1 \end{pmatrix} \times 1$, costituite quindi da tre strati consecutivi di P3HT e un singolo strato di SWCNTs funzionalizzati. Come è possibile notare dall'immagine AFM riportata in Figura 2. 5, già un singolo strato di SWCNTs realizzato mediante LS riesce a ricoprire quasi interamente la superficie sottostante di P3HT.

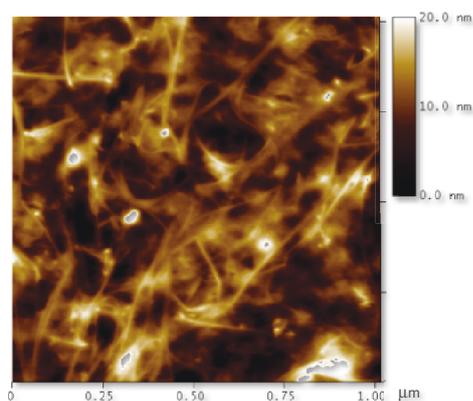


Figura 2. 5 Immagine morfologica AFM della PHJ con SWCNT-TPy.

In realtà, si sarebbe potuto lavorare con una semplice struttura $\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \times 1$, ma in tal caso il segnale di fluorescenza sarebbe stato difficile da rivelare a causa dell'estrema sottigliezza del film di P3HT (circa 6 nm). Infatti, anche in tal caso, ci si è serviti di misure di *quenching* di fluorescenza per studiare il trasferimento di carica dal P3HT ai SWCNTs.

In Figura 2. 6 vengono riportati gli spettri di fluorescenza dei tre sistemi in esame e di un analogo sistema costituito da SWCNTs non funzionalizzati, come riferimento. Ovviamente, anche in questo caso si è realizzata una struttura BHJ mediante *spin-coating*, per lo stesso motivo accennato prima, circa l'impossibilità di realizzare un film costituito solamente da SWCNTs. Come è possibile notare, quindi, al fine di poter effettuare un confronto tra tutti i sistemi, e poter valutare l'effetto dei diversi

sostituenti, anche per i due SWCNTs (-MPH e -TPh), per i quali è stato possibile realizzare le PHJs previste, sono state realizzate le BHJs mediante *spin-coating*.

Come è noto in letteratura, un intimo miscelamento tra P3HT e SWCNTs, come nel caso della BHJ, comporta un *quenching* quasi del 100 % (Figura 2. 6 a).^[73] Nella BHJ con SWCNTs-TPy (Figura 2. 6 b), invece, si nota un *quenching* elevato (~ 83 %) ma leggermente inferiore rispetto al sistema con i SWCNTs non funzionalizzati. Per la BHJ con SWCNTs-MPh (Figura 2. 6 c), che ha mostrato la migliore solubilità tra i diversi sistemi presi in considerazione, si è ottenuto il *quenching* più basso tra quelli osservati (~ 25 %), indicando, quindi, una ridotta efficacia dei fenomeni di trasferimento di carica.

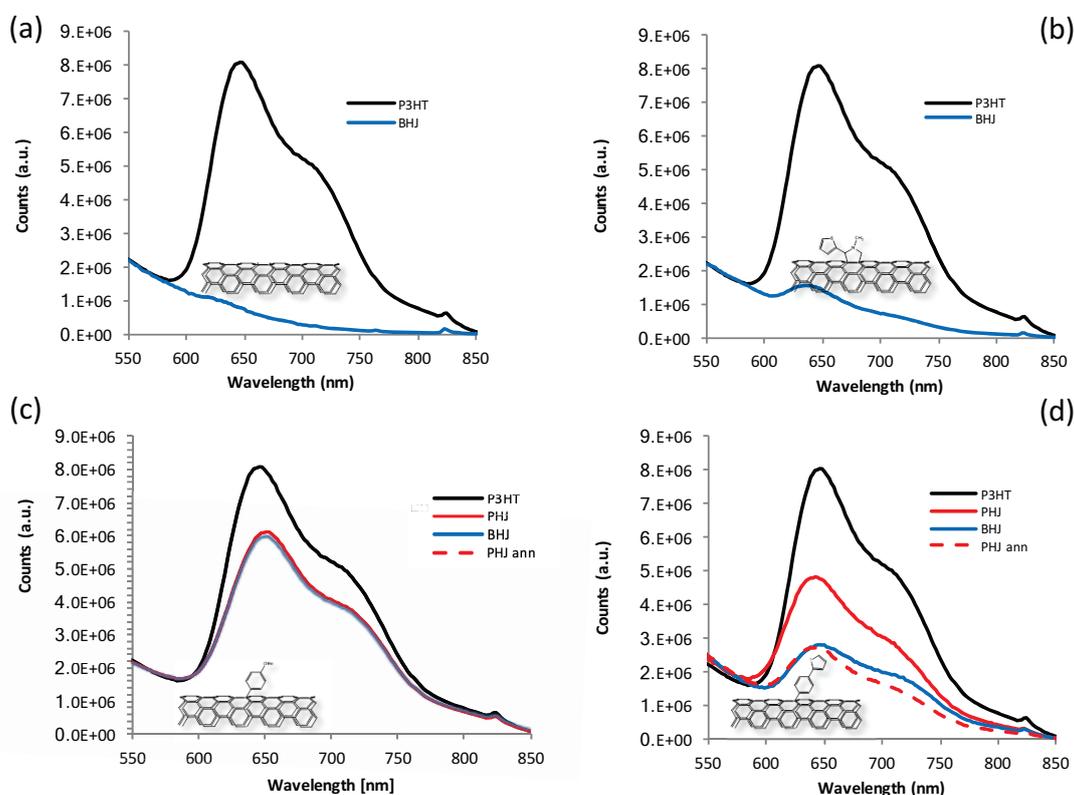


Figura 2. 6 Spettri di fluorescenza della BHJ con SWCNTs non funzionalizzati (a) e delle eterogiunzioni con i differenti sistemi presi in esame, come da leggenda: SWCNTs-TPy (b), SWCNTs-MPh (c) e SWCNTs-TPh (d).

La BHJ con SWCNTs-TPh (Figura 2. 6 d), invece, ha mostrato un quenching elevato (~ 72 %), anche se inferiore rispetto a quello del sistema SWCNTs-TPy. Per tale sistema, è possibile notare come già la struttura PHJ mostri un *quenching* di circa il 50%, sufficientemente elevato se si considera che tale architettura planare è costituita da una sola interfaccia donatore/accettore. Tale valore, infatti, aumenta significativamente a

seguito del trattamento termico a 130 °C per 5 minuti, grazie al quale si riesce ad ottenere un quenching analogo a quella della corrispondente BHJ. Ciò rappresenta un aspetto di notevole interesse, in quanto dimostra come, anche in un sistema più complesso, che tende a generare aggregati di notevoli dimensioni, sia possibile indurre un processo di interdiffusione e riuscire, quindi, ad applicare l'approccio descritto in precedenza. Anche in questo caso, è necessario sottolineare come la PHJ trattata termicamente e la BHJ, pur mostrando lo stesso valore di quenching e, quindi molto probabilmente lo stesso livello di miscelamento, non rappresentano due situazioni identiche ed ugualmente vantaggiose. Infatti, la BHJ, dovendo essere sottoposta necessariamente a trattamento termico, al fine di migliorarne le interfacce e la cristallinità del P3HT, subirà un peggioramento rispetto alla situazione mostrata, come confermato dalla notevole diminuzione del quenching di fluorescenza. Da notare come i SWCNTs-MPh (Figura 2. 6 c) abbiano mostrato lo stesso valore di *quenching* in tutte le strutture realizzate, dimostrando quindi come l'inefficiente trasferimento di carica non sia dovuto ad una ridotta interfaccia tra i due sistemi.

Da tali risultati si evince che, mentre il grado di funzionalizzazione garantito dalla diazotazione (SWCNT-MPh e SWCNT-TPh), maggiore della cicloaddizione 1,3 dipolare (SWCNT-TPy), migliora la processabilità dei SWCNTs, misure di fluorescenza hanno mostrato come il gruppo tienilico (SWCNT-TPh) consente una migliore interazione con il P3HT.

Al fine di poter valutare in maniera più approfondita l'importanza del grado di funzionalizzazione, sono state effettuate ulteriori indagini su sistemi analoghi, cercando di variare proprio l'entità della funzionalizzazione. In particolare, una volta individuato il sostituito migliore ai fini del trasferimento di carica e della processabilità (-TPh), si è effettuato uno studio finalizzato al controllo del grado di funzionalizzazione di tale sostituito. Essendo l'interazione con il P3HT funzione non solo del tipo di funzionalizzazione, ma anche del numero di sostituiti che ricoprono la superficie, riuscire ad ottenere un certo controllo su tale numero significherebbe poterne modulare l'interazione e, quindi, il trasferimento di carica.

A tal fine, come già accennato, ci si è serviti di un approccio sintetico in condizioni di flusso che consente un elevato controllo sul processo di funzionalizzazione. Tale approccio è stato messo a confronto con la tradizionale sintesi in *batch*, cercando di studiarne principalmente possibili differenze nel grado di funzionalizzazione. A tal proposito, uno studio parallelo ha messo in evidenza come, effettuare una funzionalizzazione covalente mediante addizione di sali di diazonio, consenta una modulazione della solubilità in differenti solventi.^[80] In particolare, variando il rapporto molare tra i reagenti e gli atomi di carbonio dei CNTs è possibile regolare il grado di funzionalizzazione, in maniera tale da rendere tali sistemi solubili sia in dimetilformammide (DMF) sia in etanolo. Tali solventi, infatti, rappresentano rispettivamente il migliore e il meno adatto solvente per disperdere i CNTs. Come è possibile notare dalla Figura 2. 7, per bassi valori di frazione molare, tali materiali risultano solubili esclusivamente in DMF. La loro solubilità, comunque, varia notevolmente all'aumentare della concentrazione dei reagenti, al punto tale che con un rapporto molare di circa 20 ($\text{mmol}_{\text{reagenti}}/\text{mmol}_{\text{carbonio}}$) i CNTs mostrano una buona solubilità (0.75 mg/mL) anche in etanolo.

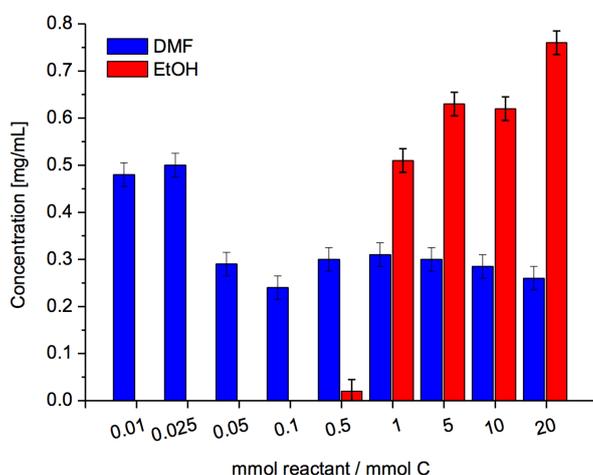


Figura 2. 7 Profili di solubilità in DMF (blu) e in etanolo (rosso).

Come confermato dalle immagini AFM effettuate sulle frazioni di CNTs con differenti rapporti molari (Figura 2. 8), ciò può essere spiegato considerando un differente grado di funzionalizzazione della loro superficie, che rende tali sistemi sempre più affini ad un solvente generalmente poco adatto a disperdere nanotubi quale, appunto, l'etanolo. Infatti, i CNTs disperdibili esclusivamente in DMF, ottenuti con basse concentrazioni di

reagenti, mostrano diametri compresi tra 5 nm e 25 nm; aumentando invece il rapporto $\text{mmol}_{\text{reagenti}}/\text{mmol}_{\text{carbonio}}$ i CNTs iniziano a ricoprirsi di un *layer* sempre più spesso dovuto alla funzionalizzazione, come dimostrato dall'incremento dei diametri sino a circa 45 nm.

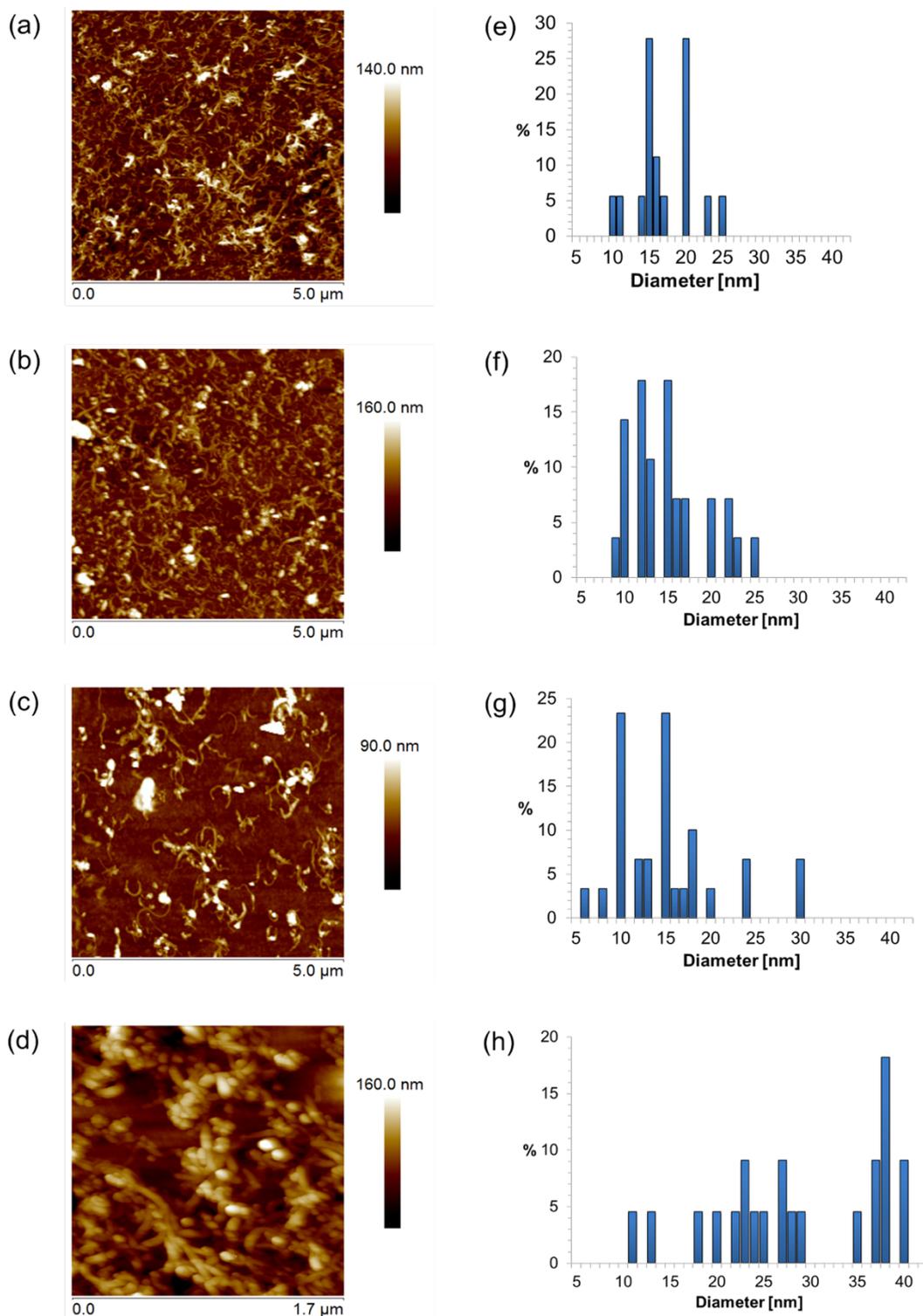


Figura 2. 8 Immagini AFM e corrispondenti distribuzioni dei diametri dei CNTs funzionalizzati, depositati su mica, ottenuti utilizzando un rapporto $\text{mmol}_{\text{reagenti}}/\text{mmol}_{\text{carbonio}}$ di: (a, e) 0.01, (b, f) 0.025, (c, g) 0.1, (d, h) 5.

Avendo come fine ultimo la realizzazione di eterogiunzioni in combinazione con P3HT, la processabilità dei SWCNTs-TPh è stata studiata in clorobenzene, solvente nel quale generalmente viene solubilizzato proprio tale polimero. In particolar modo, le dispersioni di SWCNTs-TPh sono state sottoposte a trattamento ad ultrasuoni e successiva centrifugazione, dopo la quale il surnatante viene recuperato e sottoposto nuovamente a tale trattamento, per un totale di 5 cicli, ottenendo quindi 5 frazioni con concentrazione decrescente.

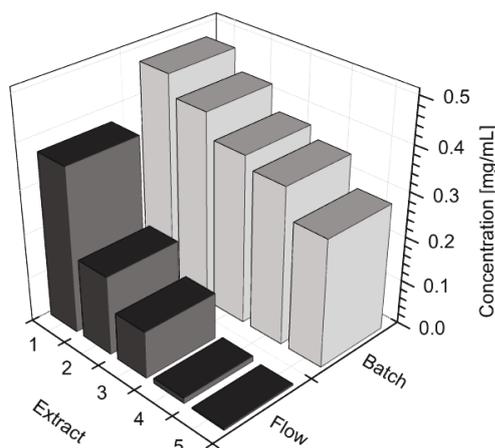


Figura 2. 9 Profili di solubilità per i SWCNTs-PTh in clorobenzene, sintetizzati in flusso (in nero) e in *batch* (in grigio).

Confrontando i profili di solubilità (Figura 2. 9), è possibile notare come sia la procedura in *batch* sia quella in flusso comportino un netto miglioramento della solubilità massima in clorobenzene (0.47 mg/mL e 0.37 mg/mL rispettivamente), rispetto ai SWCNTs non funzionalizzati (0.017 mg/mL). Tali profili, notevolmente differenti fra loro, mettono in evidenza come la procedura in *batch* conduca a sistemi maggiormente solubili, al punto tale da essere completamente estratti nelle 5 frazioni. Per quanto riguarda, invece, i SWCNTs-TPh ottenuti in condizioni di flusso, la concentrazione diminuisce bruscamente già dopo la prima estrazione e la quantità totale estratta è semplicemente circa la metà rispetto alla quantità inizialmente dispersa (4.7 mg estratti degli 8.9 mg iniziali). Le frazioni più concentrate tra quelle ottenute, sia in *batch* sia in flusso, sono state sottoposte ad ulteriori indagini per verificarne il differente grado di funzionalizzazione.

In Figura 2. 10 a) sono riportati gli spettri UV-Vis-NIR dei SWCNTs-TPh in clorobenzene, sintetizzati in *batch* (linea rossa) e in flusso (linea blu). In entrambi i casi

è presente la tipica banda plasmonica centrata a 260 nm che si estende sino a 1400 nm. Dall'ingrandimento riportato in alto a destra della Figura 2. 10 a), è possibile notare come i SWCNTs-TPh sintetizzati in flusso mostrino le caratteristiche bande dovute alle cosiddette singolarità di Van Hove (nelle regioni tra 550 nm - 800 nm e 1000 nm – 1400 nm), la presenza delle quali sta ad indicare che le proprietà elettroniche dei SWNTs di partenza sono rimaste pressoché invariate.

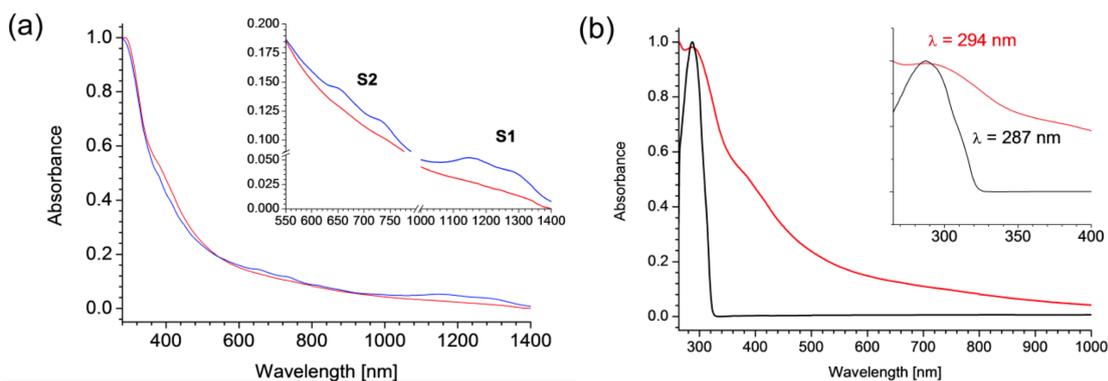


Figura 2. 10 Confronto tra gli spettri UV-Vis-NIR in clorobenzene dei SWCNTs-TPh in flusso (blu) e in *batch* (rosso). Il riquadro in alto mostra la regione della singolarità di Van Hove (a). Spettri UV-Vis-NIR dei SWCNTs-TPh in *batch* e del 2-(p-tolil)tiofene (nero).

Tali bande, sono assenti nei SWCNTs-TPh sintetizzati in *batch*, i quali invece, a differenza di quelli ottenuti in flusso, mostrano un picco centrato a 294 nm, riconducibile al sostituito tienilfenilico legato alla superficie dei SWCNTs (Figura 2. 10 b). Tale legame giustifica lo *shift* batocromico di circa 7 nm rispetto al picco a 287 nm della molecola corrispondente al sostituito, il 2-(p-tolil)tiofene. L'assenza di tale picco, nel sistema sintetizzato in flusso, conferma ulteriormente un basso livello di funzionalizzazione, tale da non rendere rivelabile l'assorbimento del sostituito e, allo stesso tempo, non perturbare la struttura elettronica del SWCNT, come rivelato dalla presenza delle bande di Van Hove. Situazione opposta per la funzionalizzazione in *batch*, che invece provoca un notevole ricoprimento della superficie del nanotubo, facendone perdere le proprietà elettroniche.

Anche misure Raman hanno evidenziato una notevole differenza nel grado di funzionalizzazione dei due sistemi (Figura 2. 11).

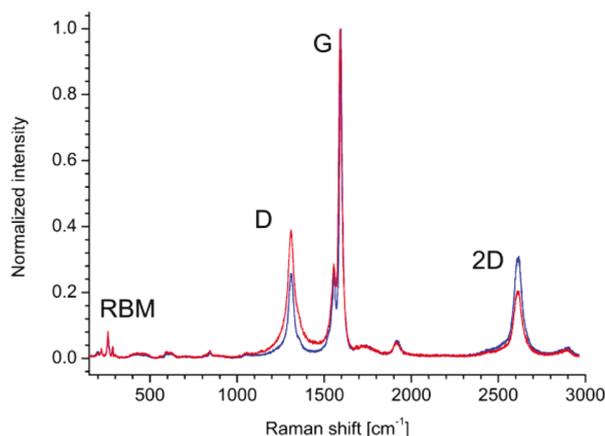


Figura 2. 11 Spettri Raman dei SWCNTs-TPh in *batch* (rosso) e in flusso (blu).

In entrambi i SWCNTs-TPh, è visibile un aumento del rapporto delle intensità delle bande D a 1300 cm^{-1} e G a 1650 cm^{-1} (D/G), rispetto a SWCNTs non funzionalizzati. Tale aumento è indicativo della diminuzione dei C sp^2 , convertiti in C sp^3 nel processo di funzionalizzazione. L'aumento del rapporto D/G è maggiore nel caso dei SWCNTs-TPh funzionalizzati in *batch*, a conferma quindi di una maggiore perturbazione del sistema sp^2 , rispetto al sistema funzionalizzato in flusso.

Ulteriori indagini sono state condotte mediante analisi termogravimetrica, partendo dal presupposto che, essendo i SWCNTs stabili sino ad una temperatura di $700\text{ }^\circ\text{C}$, generalmente è lecito assumere che la decomposizione dei sostituenti si verifichi a temperature inferiori rispetto alla decomposizione del nanotubo.^[83] I termogrammi e i grafici relativi alla perdita in peso dei SWCNTs-TPh funzionalizzati in *batch* e in flusso sono riportati in Figura 2. 12. Nel caso del sistema ottenuto in *batch*, la presenza di due decomposizioni, rispettivamente a $400\text{ }^\circ\text{C}$ e $550\text{ }^\circ\text{C}$, indica una prematura decomposizione dei SWCNTs-TPh, al punto tale da risultare già completamente pirolizzati a $700\text{ }^\circ\text{C}$. Come mostrato in un precedente lavoro, ciò può essere causato dall'eccessiva funzionalizzazione della superficie, che ne altera notevolmente la stabilità termica.^[80] Per i SWCNTs-TPh ottenuti in flusso, invece, si nota la presenza di un picco a circa $700\text{ }^\circ\text{C}$ che conferma come, in questo caso, il grado di funzionalizzazione sia inferiore, a tal punto da preservare le caratteristiche dei SWCNTs non funzionalizzati.

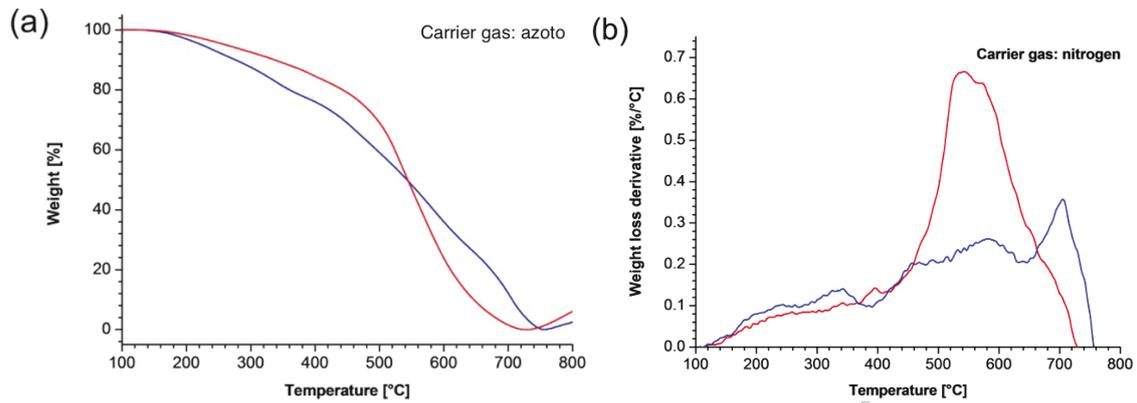


Figura 2. 12 Confronto tra i termogrammi dei SWCNTs-TPH in batch (rosso) e in flusso (blu) (a) e tra le corrispondenti perdite in peso (b).

Una volta stabilito come mediante l’approccio in flusso, che consente un maggiore controllo sulle condizioni di sintesi, sia possibile ottenere un minore grado di funzionalizzazione ma allo stesso tempo un’apprezzabile solubilità, ci si è serviti di misure di *quenching* di fluorescenza per dimostrare come ad un differente grado di funzionalizzazione corrisponda una differente interazione con il P3HT.

A tal fine, in maniera del tutto analoga a quanto descritto nel Capitolo I, sono state realizzate delle MHJs con struttura $\left(\begin{smallmatrix} 3 \\ 3 \end{smallmatrix}\right) \times 2$, costituite da strati alternati di P3HT e SWCNTs-TPH, funzionalizzati sia in *batch* sia in flusso. Così come fatto in precedenza, sono state prese in considerazione anche le MHJs sottoposte ad *annealing* e le analoghe BHJs (Figura 2. 13), realizzate mediante *spin-coating*, al fine di verificare l’efficacia dell’approccio proposto anche con tali sistemi.

Infatti, sulla base di quanto mostrato nel Capitolo I, cambiando i parametri del processo di annealing e/o l’architettura iniziale, dovrebbe essere possibile modulare le caratteristiche del *layer* attivo, ottenendo la strutturazione desiderata, in termini di elevata area di interfaccia ed estesi canali per il trasporto di carica.

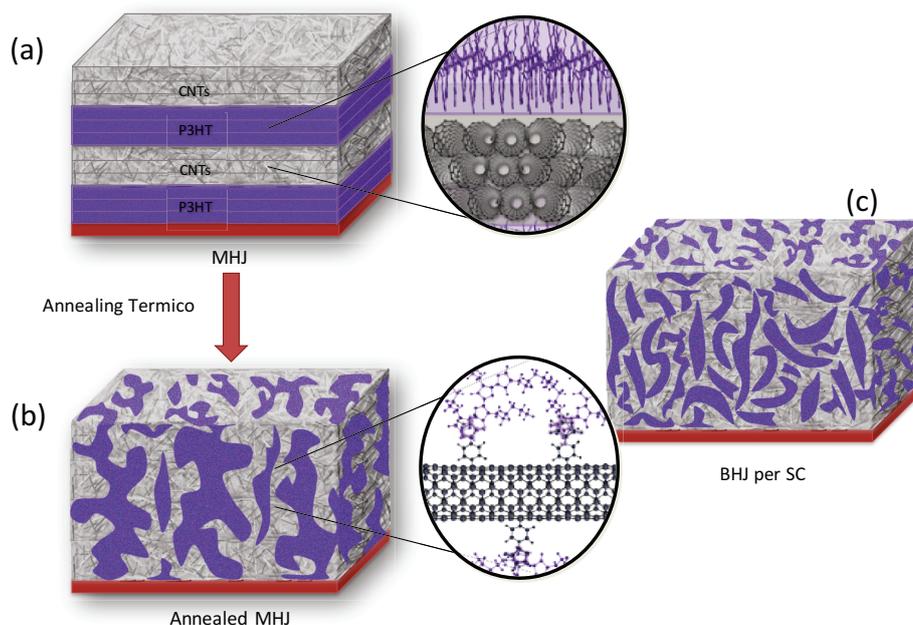


Figura 2. 13 Rappresentazione schematica delle differenti architetture prese in esame: MHJ prima (a) e dopo il trattamento termico (b) e BHJ realizzata per *spin-coating* (c).

Come si può notare, osservando gli spettri di fluorescenza delle MHJs con SWCNTs-TPh ottenuti in *batch* e in flusso (Figura 2. 14), la notevole differenza nel grado di funzionalizzazione tra i due sistemi si riflette in maniera significativa sulla fluorescenza del P3HT.

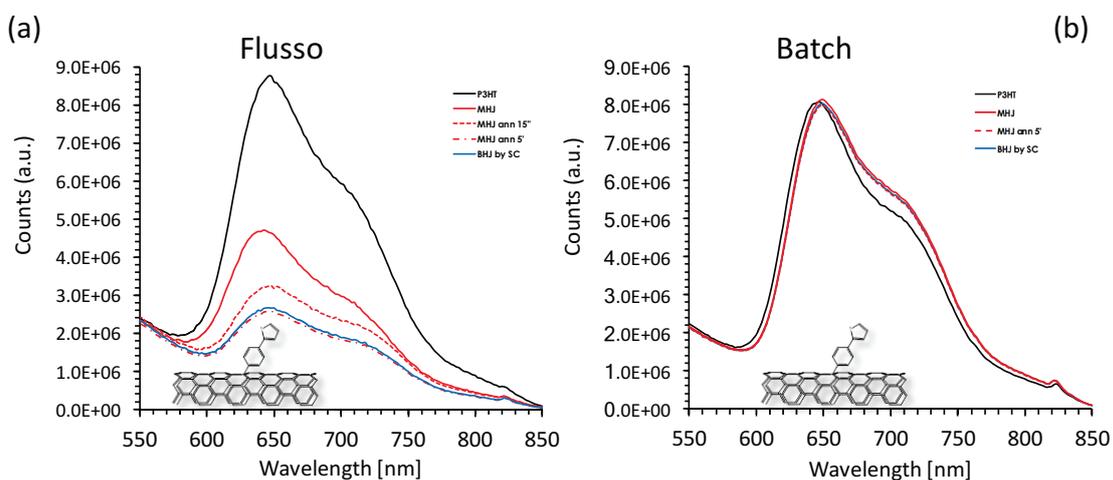


Figura 2. 14 Spettri di fluorescenza delle eterogiunzioni con differente architettura con i SWCNTs-TPh, come da leggenda, sintetizzati in flusso (a sinistra) e in *batch* (a destra).

Per quanto riguarda i SWCNTs-TPh in flusso, la situazione è del tutto analoga a quella mostrata in precedenza per la semplice PHJ (Figura 2. 6 d), con un *quenching* del 50 % circa, prima del trattamento termico (Figura 2. 14 a). Sorprendentemente, l'analogo sistema ottenuto in *batch* non mostra alcun *quenching* (Figura 2. 14 b),

indicando quindi una totale assenza di interazione tra P3HT e SWCNTs-TPh. Al fine di valutare possibili effetti dovuti alla limitata interfaccia della MHJ di partenza, le misure di fluorescenza sono state effettuate anche sulla MHJ trattata termicamente a 130 °C per 5 minuti e sulla BHJ ottenuta per *spin-coating*. In entrambe i casi non si è registrato alcun *quenching*, confermando, quindi, che il mancato trasferimento di carica tra i due sistemi non è dovuto alla limitata interfaccia della MHJ iniziale, ma alla funzionalizzazione in *batch*. Per il sistema con SWCNTs-TPh in flusso, invece, la maggiore interfaccia, tipica dell'architettura BHJ, comporta un notevole miglioramento in termini di *quenching* (~ 70%) e, quindi, del trasferimento di carica. Da notare come, sottoponendo a trattamento termico la MHJ iniziale a 130 °C per 5 minuti, si riesca ad ottenere un valore di *quenching* simile a quello della BHJ e, quindi, un analogo livello di miscelamento tra i due materiali. Il valore intermedio di *quenching* (~ 63%), ottenuto dopo 15 secondi di trattamento termico, dimostra, inoltre, come sia possibile modulare l'interfaccia della giunzione. Ciò rappresenta un aspetto di notevole interesse, in quanto conferma come anche in questo caso l'approccio proposto nel Capitolo I sia attuabile e che, quindi, anche in sistemi di notevoli dimensioni come i SWCNTs sia possibile indurre processi di interdiffusione controllata.

Funzionalizzazione Supramolecolare

La funzionalizzazione covalente, nonostante garantisca una maggiore stabilità e un migliore controllo del processo, introduce inevitabilmente dei difetti nella struttura sp^2 , con conseguente parziale perdita delle proprietà elettroniche tipiche dei SWCNTs.^[68-70] L'approccio supramolecolare, invece, basandosi su interazioni $\pi - \pi$, consente un miglioramento della solubilità senza alterare le proprietà elettroniche.^[38, 54-57]

Come già accennato, al fine di modulare l'interazione tra SWCNTs e P3HT, sono stati utilizzati dei derivati bifunzionali, realizzati in maniera tale da avere un'unità pirenica covalentemente legata ad un'estremità tiofenica (Figura 2. 15.). Tali derivati, mediante interazioni $\pi - \pi$, dovrebbero interagire con la superficie dei SWCNTs grazie alla presenza del pirene e, allo stesso tempo, migliorare l'interazione con il P3HT attraverso gli anelli tiofenici.^[68, 81] In particolar modo, sono stati impiegati 4 esteri

ottenuti facendo reagire rispettivamente il 3-tiofeneetanolo con l'acido pirencarbossilico (**1a**), l'acido pirenacetico (**1b**) e l'acido pirenbutirrico (**1c**) e il 3-bitiofeneetanolo con l'acido pirenacetico (**2**). Le molecole utilizzate sono mostrate in Figura 2. 15.

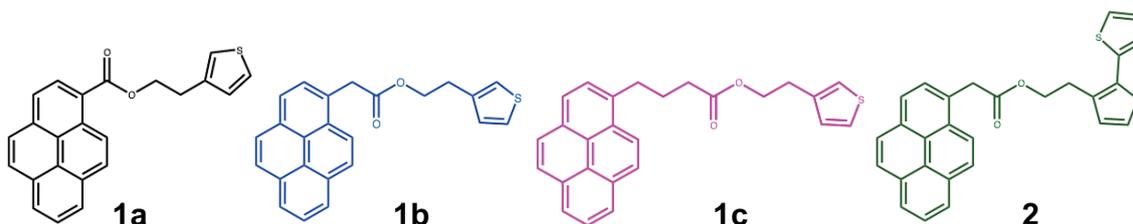


Figura 2. 15 Derivati del pirene presi in esame: 2-(tiofen-3-il)etil piren-1-il carbossillato (**1a**), 2-(tiofen-3-il)etil piren-1-il acetato (**1b**), 2-(tiofen-3-il)etil piren-1-il butirrato (**1c**) e 2-([2-2'-ditiofen]-3-il)etil piren-1-il acetato (**2**).

L'utilizzo degli esteri garantisce, oltre che una certa flessibilità da un punto di vista sintetico, una notevole stabilità di tali sistemi in ambiente sia ossidante sia riducente e in un ampio range di pH.

Prima di procedere con lo studio sulla loro interazione con i SWCNTs e il P3HT, i derivati del pirene sono stati sottoposti a misure di fluorescenza in soluzione, al fine di valutarne l'interazione con i soli nanotubi. La presenza delle unità pireniche, infatti, genera un'emissione di fluorescenza che, a causa del legame (supramolecolare) con i SWCNTs, dovrebbe diminuire proprio in funzione di tale interazione, così come avviene in qualsiasi sistema donatore/accettore, nel quale il donatore è un fluoroforo. Tramite misure di fluorescenza in soluzione, quindi, è possibile valutare la natura (statica o dinamica) e la forza dell'interazione tra i due sistemi.^[84] In una generica misura di fluorescenza, in cui i SWCNTs agiscono da *quencher* nei confronti dei derivati del pirene, tale fenomeno viene considerato riconducibile a due possibili processi: un *quenching* collisionale, o dinamico, e un *quenching* statico. Nel primo caso, il derivato del pirene nel suo stato eccitato migra e collide con i SWCNTs, con conseguente formazione di un complesso che può decadere attraverso meccanismi non radiativi. Tale comportamento viene descritto dall'equazione di Stern-Volmer:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_D[Q]$$

dove F e F_0 sono rispettivamente l'intensità di fluorescenza del pirene con e senza *quencher*, $[Q]$ la concentrazione di quest'ultimo e K_d rappresenta la costante di *quenching* collisionale.

Per quanto riguarda il *quenching* statico, il derivato del pirene nello stato fondamentale interagisce con i SWCNTs formando un complesso, anch'esso nello stato fondamentale, che quando eccitato non mostra un'emissione di fluorescenza. In questo caso l'equazione di Stern-Volmer è:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_S[Q]$$

dove K_S rappresenta la costante di *quenching* statico. Quando entrambi i meccanismi coesistono, l'equazione che descrive il sistema diventa:

$$\frac{F_0}{F} = (1 + K_D[Q])(1 + K_S[Q])$$

La corrispondente costante di *quenching* K_q , che descrive la forza dell'interazione tra il *quencher* e il fluoroforo, viene espressa come somma dei diversi contributi:^[85]

$$K_q = K_D + K_S + K_D K_S[Q]$$

Tale tecnica, permette di determinare la costante di interazione tra i SWCNTs e i derivati del pirene, impiegando piccole quantità di materiale in soluzione. A tal fine, sono stati registrati gli spettri di fluorescenza di ogni soluzione dei derivati del pirene in DMF, prima e dopo l'aggiunta di aliquote di SWCNTs disperse anch'esse in DMF (Figura 2. 16). I grafici ottenuti riportando le intensità di fluorescenza del picco più intenso, dopo ogni aggiunta, (nella forma $F_0/F-1$) in funzione di $[Q]$, mostrano un andamento non lineare, generalmente riconducibile alla coesistenza di entrambi i meccanismi, dinamico e statico (Figura 2. 17 a).^[85, 86] Come esempio, nelle Figure 2.16 e 2.17 vengono riportati gli spettri di fluorescenza e i corrispondenti *plots* di Stern-Volmer, relativi al sistema con il derivato **2**.

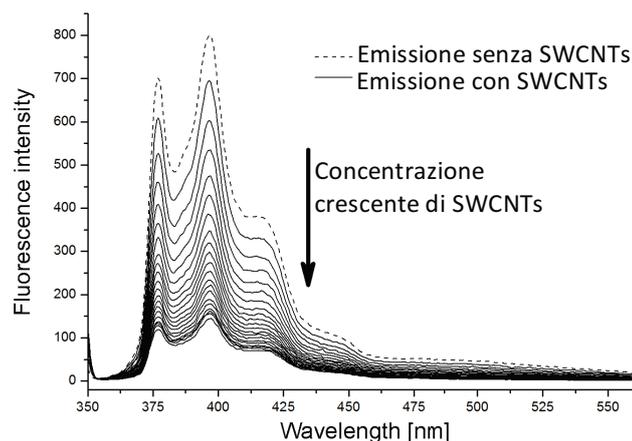


Figura 2. 16 Spettri di fluorescenza del derivato **2** a concentrazioni crescenti di SWCNTs.

In realtà, apportando le opportune correzioni riguardanti l'effetto della diluizione e il cosiddetto effetto del filtro interno (*inner-filter effect*), causato dall'assorbimento da parte dei SWCNTs, si ottiene un andamento lineare (Figura 2. 17 b).^[87]

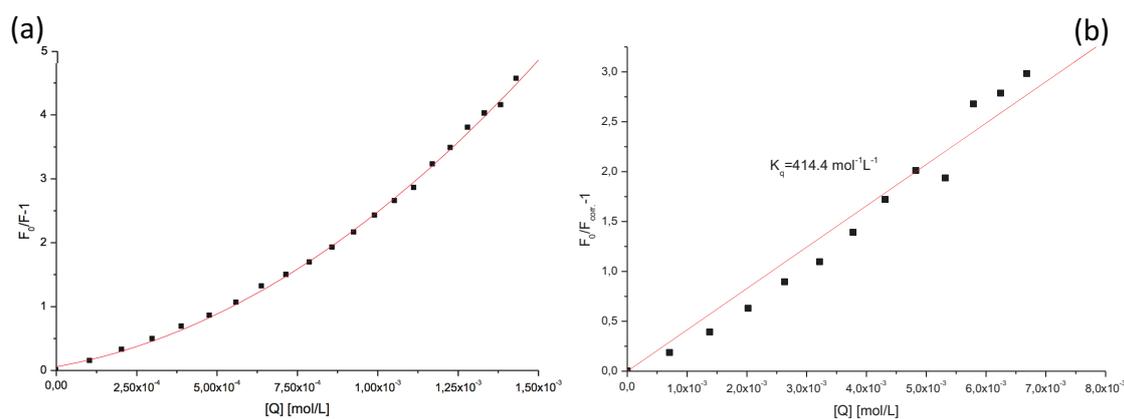


Figura 2. 17 Plot di Stern – Volmer prima (a) e dopo (b) le correzioni sull'intensità di fluorescenza.

In tal modo è stato possibile ricavare le corrispondenti costanti di interazione: 294, 366, 328 e 414 M^{-1} rispettivamente per i derivati **1a**, **1b**, **1c** e **2**. Osservando l'andamento di tali costanti ($K_2 > K_{1b} > K_{1c} > K_{1a}$) e la struttura dei derivati, è possibile ipotizzare come l'interazione dei SWCNTs sia massimizzata in quei derivati nei quali essa non viene perturbata dal sostituente. Quanto appena detto, trova conferma nei calcoli DFT (Teoria del Funzionale di Densità) mediante i quali è stato possibile ottenere informazioni circa la geometria ottimizzata dei quattro derivati del pirene. Nello stato fondamentale dei derivati **2**, **1b** e **1c**, l'estere è disposto fuori dal piano rispetto all'anello pirenico, a causa della presenza di uno o più CH_2 che, legando il pirene al gruppo

carbonilico, ne riducono l'effetto della delocalizzazione π . Tale conformazione (Figura 2. 18 a) consente un elevato addensamento dei derivati pirenici sulla superficie del SWCNT, a differenza del derivato **1a** nel quale, invece, l'estere si dispone in maniera coplanare al pirene, al fine di massimizzare l'interazione elettronica (Figura 2. 18 b).

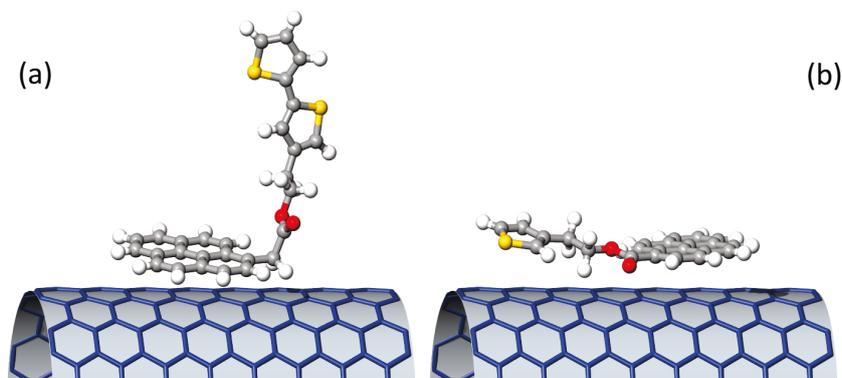


Figura 2. 18 Rappresentazione schematica degli stati fondamentali di **2** (a) e **1a** (b) e del loro possibile approccio alla superficie di un SWCNT.

Una volta investigato l'effetto dei sostituenti sull'interazione tra pirene e SWCNTs, i differenti sistemi sono stati utilizzati per realizzare delle PHJs con P3HT, in maniera tale da studiarne l'interazione in film. In Figura 2. 19 sono riportati gli spettri di fluorescenza delle quattro PHJs, costituite da tre strati consecutivi di P3HT, sui quali sono stati depositati i SWCNTs funzionalizzati con i derivati del pirene. In tutti i campioni è stato osservato un notevole *quenching* di fluorescenza, di circa 84%, 76%, 47% e 43% rispettivamente per **1a**, **1c**, **1b** e **2**. Tali valori dimostrano come i diversi derivati del pirene causino una differente interazione tra P3HT e SWCNTs nei quattro sistemi, che è maggiore nel caso del derivato **1a** e notevolmente più bassa nei derivati **1b** e **2**.

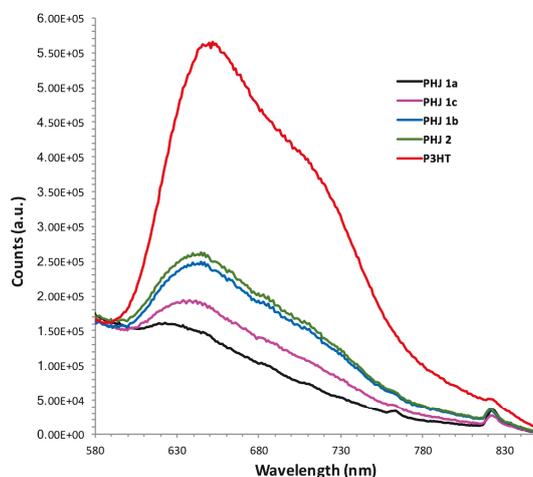


Figura 2. 19 Spettri di fluorescenza delle PHJs con i differenti derivati del pirene, come da legenda.

Da notare come, in questo caso, le differenti PHJs non siano state sottoposte ad *annealing* termico. Infatti, essendo il fine ultimo quello di studiare i meccanismi di trasferimento di carica all'interfaccia tra i due materiali, indurre un processo di interdiffusione in un sistema a tre componenti (P3HT, SWCNTs e derivati del pirene), non avrebbe garantito il controllo dell'interfaccia stessa, complicando notevolmente l'interpretazione del processo.

Al fine di escludere possibili fenomeni di trasferimento di carica dal P3HT ai pireni e quindi poter attribuire il *quenching* osservato esclusivamente all'interazione P3HT-SWCNTs, sono state effettuate misure elettrochimiche per la determinazione dei livelli HOMO e LUMO dei differenti derivati del pirene. In particolar modo, i valori ottenuti sono stati confrontati con quelli del P3HT, per confermare come, considerando l'allineamento dei rispettivi livelli, non sia possibile un trasferimento di carica dal polimero ai derivati del pirene. Infatti, come è possibile notare dallo schema riportato in Figura 2. 20, il livello LUMO del P3HT mostra un valore notevolmente inferiore rispetto agli analoghi livelli dei quattro sistemi pirenici.

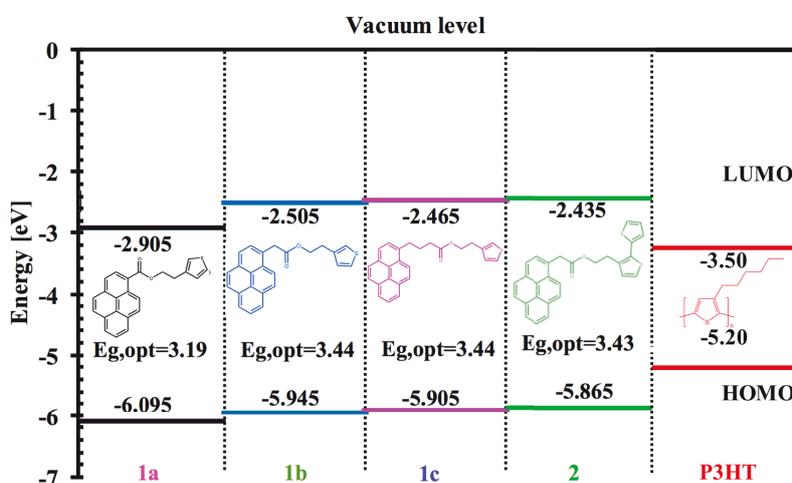


Figura 2. 20 Diagramma dei livelli energetici dei quattro derivati del pirene e del P3HT, ottenuti mediante misure elettrochimiche.

Non potendo, quindi, i derivati del pirene agire da accettori di elettroni, la differente interazione osservata nei quattro sistemi dipende dal diverso modo in cui si organizzano attorno al SWCNT. Infatti, ciò trova conferma nel trend del *quenching* di fluorescenza del P3HT nelle PHJs che è del tutto opposto a quello osservato per la fluorescenza dei derivati del pirene in soluzione di SWCNTs (Figura 2. 21).

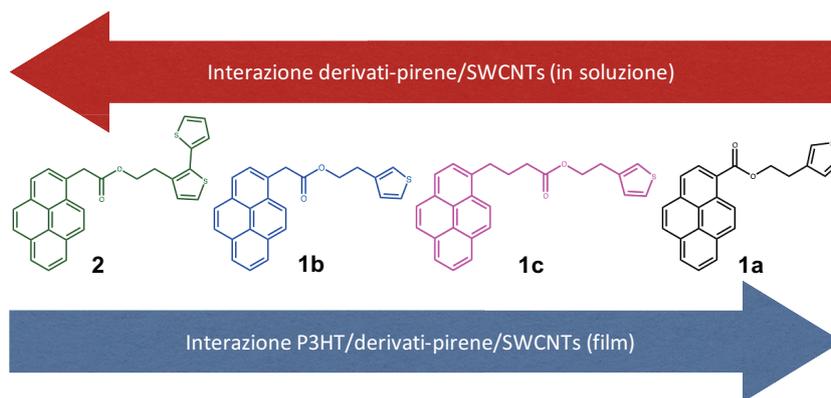


Figura 2. 21 Rappresentazione del confronto qualitativo dell'andamento dell'interazione tra SWCNTs e derivati del pirene e tra SWCNTs e P3HT mediata dai derivati.

È interessante notare, quindi, come il quenching di fluorescenza del P3HT sia maggiore nel sistema con il derivato del pirene **1a**, che ha mostrato la più bassa interazione con SWCNTs, e minore in quello **2** con il comportamento opposto. Alla luce di ciò, è ragionevole assumere che, la maggiore interazione tra pireni e SWCNTs ostacoli a sua volta l'interazione con il P3HT e, conseguentemente, il trasferimento di carica.^[68-70] Nel sistema dove, invece, il derivato del pirene si dispone in maniera co-planare, l'interazione tra le unità tiofeniche del P3HT e del derivato stesso, comporta un "avvicinamento" del polimero alla superficie del SWCNT e, quindi, un miglioramento del trasferimento di carica (Figura 2. 22).

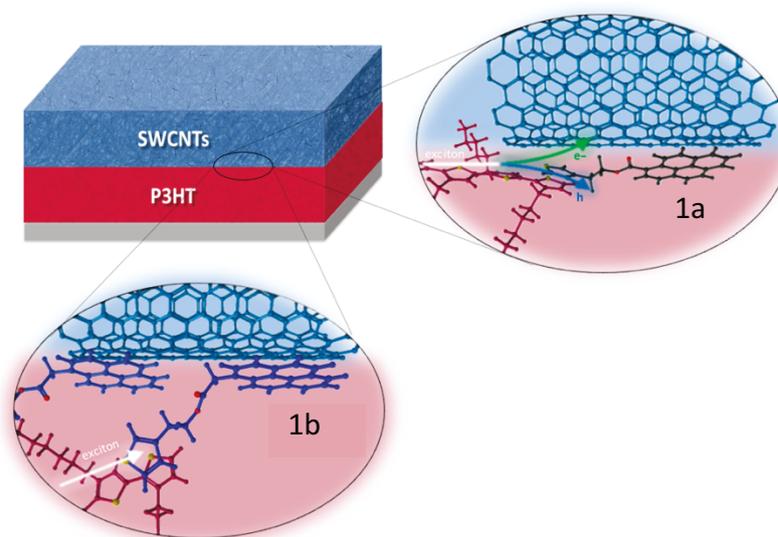


Figura 2. 22 Rappresentazione schematica della PHJ e del trasferimento di carica che si verifica all'interfaccia tra P3HT e SWCNTs nel caso dei derivati **1a** e **1b**.

Confrontando i migliori risultati, dal punto di vista del trasferimento di carica, ottenuti mediante funzionalizzazione sia covalente sia supramolecolare, si nota come in

entrambi i casi sia stato raggiunto un buon compromesso tra processabilità e proprietà optoelettroniche.

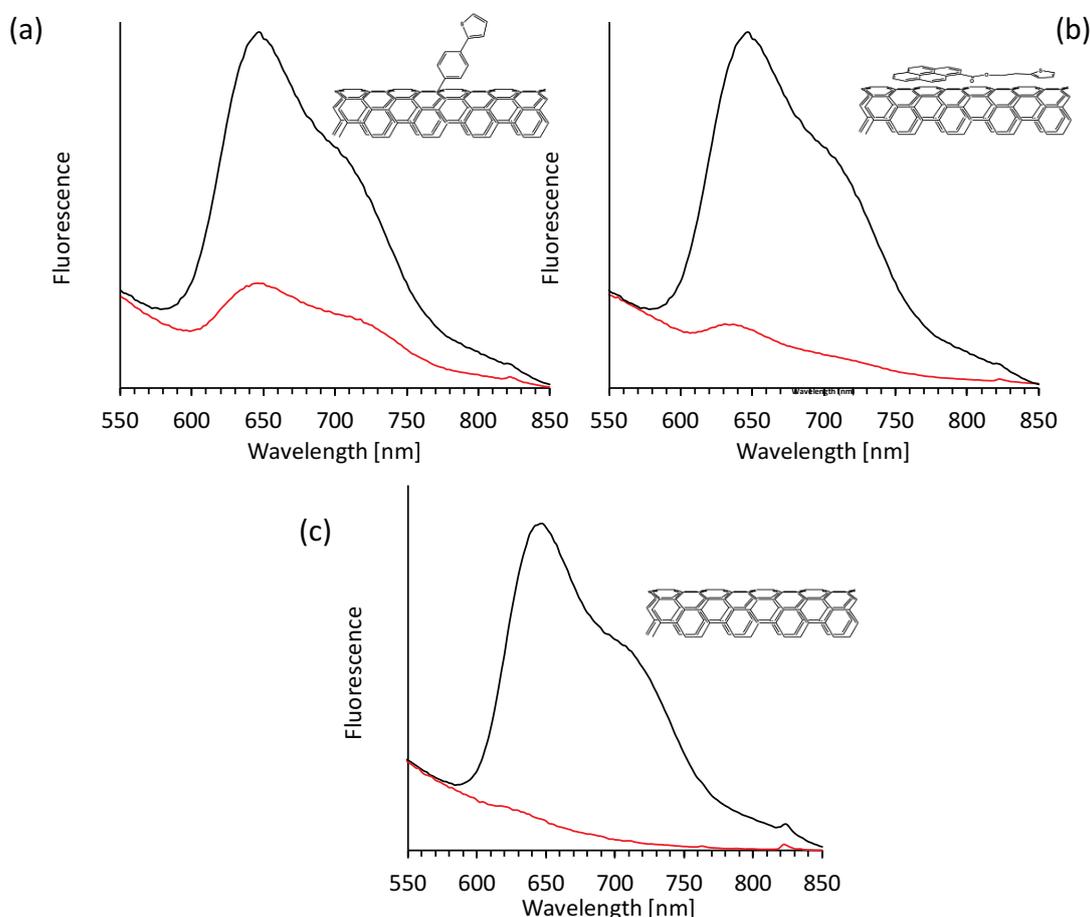


Figura 2. 23 Spettri di fluorescenza delle eterogiunzioni P3HT:SWCNTs (rosso) che hanno mostrato i migliori risultati: BHJ con funzionalizzazione covalente (SWCNTs-TPH) (a), PHJ con funzionalizzazione supramolecolare (SWCNTs con derivato **1a**) (b) e BHJ senza alcuna funzionalizzazione, come riferimento (c). Le curve in nero rappresentano gli spettri di fluorescenza del solo P3HT utilizzato come riferimento.

La funzionalizzazione supramolecolare, comunque, offre il vantaggio di migliorare la solubilità dei SWCNTs lasciandone del tutto inalterate le proprietà elettroniche, al punto tale che l'elevato valore di *quenching* ottenuto per una PHJ è paragonabile a quello generalmente osservato per una BHJ di P3HT e SWCNTs non funzionalizzati (Figura 2. 23).

2.3 Conclusioni

Per quanto riguarda la funzionalizzazione covalente, mediante due condizioni differenti di sintesi, è stato possibile, dimostrare come un'eccessiva funzionalizzazione della superficie dei SWCNTs comporti una significativa alterazione delle proprietà

optoelettroniche di tali sistemi. Riuscire a modulare l'interfaccia tra due materiali in una eterogiunzione, rappresenta un aspetto chiave per tutti quei fenomeni che in essa si verificano e dai quali dipende l'efficacia di uno strato attivo. In questo caso, grazie ad un approccio non convenzionale per il controllo del grado di funzionalizzazione dei SWCNTs, si è riusciti a modularne l'interfaccia con il P3HT, ottenendo sistemi con una buona processabilità, pur preservandone le proprietà elettriche.

Proprietà elettriche che rimangono del tutto inalterate ricorrendo alla funzionalizzazione supramolecolare. A tal proposito, la realizzazione di un sistema molecolare capace di migliorare la processabilità dei SWCNTs e, allo stesso tempo, l'interazione con la matrice polimerica, rappresenta un aspetto di notevole interesse. Anche in questo caso, un'eccessiva funzionalizzazione causa un parziale "isolamento" dei SWCNTs, che non riescono ad interagire con il sistema donatore. Si è mostrato come l'organizzazione supramolecolare di tali sistemi all'interfaccia deve essere ingegnerizzata a livello molecolare, al fine di raggiungere il corretto equilibrio tra processabilità e funzionalità.

2.4 Parte Sperimentale

I SWCNTs sono stati acquistati dalla CNI (lot # P2150), mentre tutti i reagenti per la funzionalizzazione e i solventi dalla Sigma-Aldrich.

Funzionalizzazione covalente in *batch*

Per la sintesi in *batch* del SWCNT-TPh, una soluzione di 4-tien-2-ilanilina (130 mg, 0.74 mmol) è stata aggiunta ad una dispersione di SWCNTs (9.0 mg, 0.75 mmol) in *n*-cicloesilpirrolidone (NCP) (5 mL) e sonicata utilizzando il sonicatore a punta Misonix 3000 con i seguenti parametri: sonicazione a impulsi (tempo on: 3 s; tempo off: 3 s; tempo effettivo: 1 min) con livello di potenza 2.0 (4 - 6 W). Alla dispersione ottenuta è stato aggiunto isopentilnitrito (100 μ L, 0.74 mmol) pre-riscaldato a 80 °C. Dopo 4 ore, la reazione è stata arrestata mediante l'aggiunta di 100 mL di metanolo e la miscela di reazione centrifugata a 3000 rpm per 3 minuti. Una volta rimosso il surnatante, il precipitato è stato lavato in metanolo e asciugato sotto vuoto a 80 °C per 4 ore.

Funzionalizzazione covalente in flusso

In Figura 2. 1 è riportato lo schema dell'apparato sperimentale per la funzionalizzazione in flusso continuo di SWCNTs con sali di diazonio, ottimizzato dal gruppo del Prof Menna, dell'Università di Padova.^[48] Per la sintesi in flusso del SWCNT-TPh, una soluzione di SWCNTs (8.9 mg, 0.74 mmol) in NCP (2 mg/mL) è stata sottoposta a trattamento ad ultrasuoni per 1 ora. 130 mg di 4-tien-2-ilanilina e 100 μ l isopentil nitrito sono stati aggiunti ad una dispersione di SWCNTs e la miscela risultante (A) è stata trasferita mediante una siringa nel loop di iniezione (B) costituito da un tubo di Teflon (I.D.: 2.0 mm, V: 10 mL).

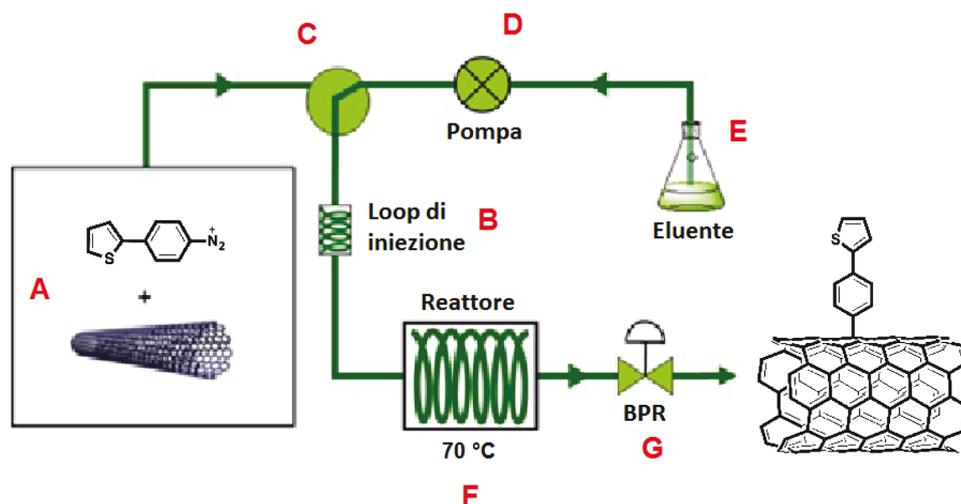


Figura 2. 24 Configurazione dell'apparato sperimentale per la funzionalizzazione in flusso continuo di SWCNTs con sali di diazonio.

Per azione di una valvola a tre vie (C), la pompa HPLC (D) garantisce un flusso di DMF dalla riserva (E) che spinge la miscela di reazione nel reattore (F). Il reattore è costituito da un tubo di Teflon (I.D.: 0.8 mm, V: 2 mL) riscaldato a 70 °C. Una valvola di contropressione (G) contrasta la pressione sviluppatasi nel corso della reazione dovuta all'evoluzione di azoto. La pompa HPLC (D) permette di regolare il flusso e quindi di controllare il tempo di permanenza della miscela di reazione nel reattore. Tipici valori sono 0.13 mL/min e 0.08 mL/min, corrispondenti a 15 e 25 minuti di tempo di residenza, per un reattore con volume pari a 2 mL. Al termine della reazione, la miscela è stata spenta in metanolo e trattata secondo la procedura di purificazione descritta in precedenza.

Per la sintesi dei SWCNTs-TPy e SWCNTs-MPh la procedura è del tutto analoga alla precedente. In particolar modo, nel primo caso la funzionalizzazione è stata effettuata utilizzando la 2-tiofencarbossaldeide (101 mg, 0.90 mmol) e la sarcosina (80 mg, 0.90 mmol) con tempo di residenza pari a 90 min; nel secondo caso, la 4-anisidina (102 mg, 0.83 mmol) e l'isopentilnitrito (100 μ l, 0.75 mmol) con tempo di residenza pari a 30 min (Figura 2. 25).

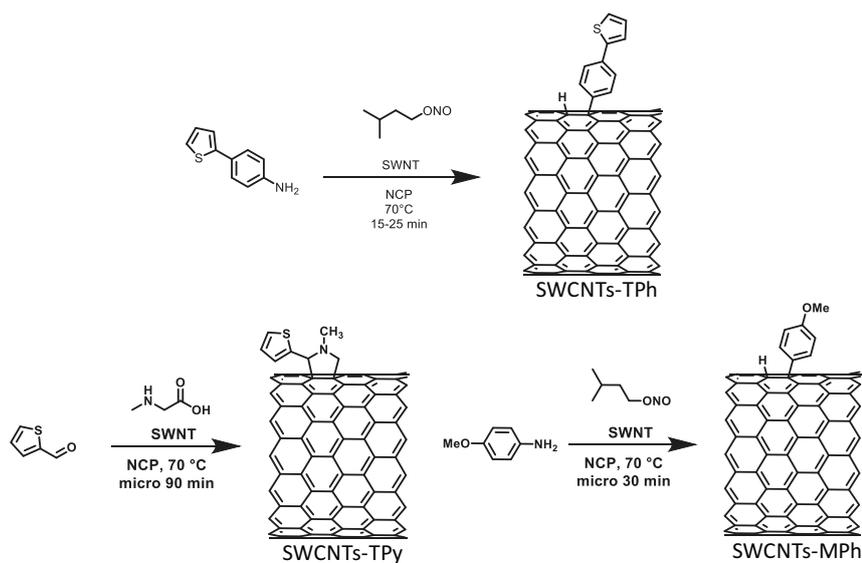


Figura 2. 25 Approcci sintetici per i differenti derivati.

Sintesi derivato pirenico 1a

La sintesi per il derivato **1a**, condotta a 0 °C, consiste nell'aggiungere una soluzione di acido pirencarbossilico (250.8 mg, 1.018 mmol), 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimide (EDC) (212.9 mg, 1.111 mmol) e 4-dimetilaminopiridina (DMAP) (14.0 mg, 0.114 mmol) in diclorometano (7.5 mL) ad una soluzione di tiofeneetanolo (137.7 mg, 1.074 mmol), anch'esso in diclorometano (7.5 mL).

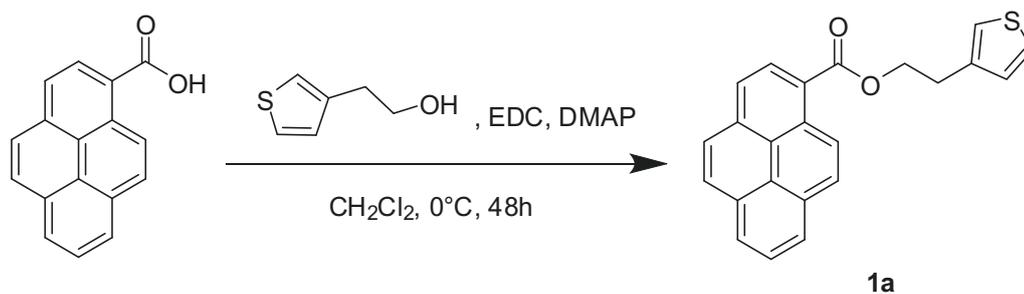


Figura 2. 26 Schema sintetico del derivato **1a**.

Dopo 6 ore, viene aggiunta una soluzione di DMAP (27.7 mg, 0.227 mmol) e dopo 48 ore la reazione viene arrestata mediante l'aggiunta di acqua MilliQ (10 mL) e lavata con diclorometano. Una volta effettuato un ulteriore lavaggio con una soluzione acquosa di NH_4Cl al 10% w/w e asciugato mediante solfato di magnesio, il solvente è stato rimosso a bassa pressione. Il residuo ottenuto è stato purificato in colonna cromatografica su gel di silice.

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 9.21 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H), 8.62 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 8.49 – 7.84 (m, 9H), 7.38 (dd, $J = 4.9, 3.0$ Hz, 1H), 7.26 – 7.20 (m, 1H), 7.17 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H), 4.78 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H), 3.30 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ 168.21, 138.51, 134.53, 131.22, 130.59, 129.84, 129.63, 128.59, 127.37, 126.51, 126.38, 126.03, 125.12, 124.35, 123.85, 122.06, 65.34, 30.07.

IR (KBr) 3104 (w), 3043 (w), 2954(w), 1706 (s), 1595 (m), 1507(w), 1384 (w), 1324 (w), 1251 (s), 1229 (s), 1196 (m), 1145 (s), 1134 (s), 1089 (s), 1044 (m), 851 (s), 840 (s), 774 (m), 710 (s).

UV-Vis (DMF) $\lambda(\epsilon)$: 352.5(24159); 384.5(7634).

Sintesi derivato pirenico **1b**

Per il derivato **1b**, una soluzione di acido pirenacetico (499 mg, 1.92 mmol), EDC (397 mg, 2.07 mmol) e DMAP (27.4 mg, 0.224 mmol) in diclorometano (15 mL) è stata aggiunta ad una soluzione di tiofeneetanolo (137.7 mg, 1.074 mmol), anch'esso in diclorometano (15 mL).

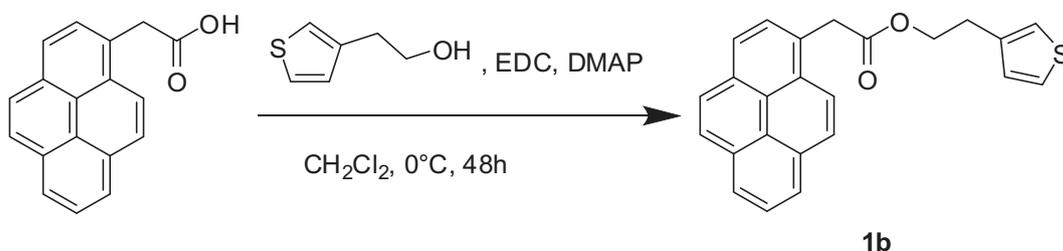


Figura 2. 27 Schema sintetico del derivato **1b**.

Dopo 48 ore la reazione viene arrestata mediante l'aggiunta di acqua MilliQ (10 mL) e lavata con diclorometano. Una volta effettuato un ulteriore lavaggio con una

soluzione acquosa di NH_4Cl al 10% w/w e asciugato mediante solfato di magnesio, il solvente è stato rimosso a bassa pressione. Il residuo ottenuto è stato purificato in colonna cromatografica su gel di silice.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 8.24 (dd, $J = 8.5, 6.7$ Hz, 3H), 8.15 (dd, $J = 8.5, 6.1$ Hz, 2H), 8.08 (d, $J = 0.6$ Hz, 2H), 8.05 (dd, $J = 8.0, 7.17$ Hz, 2H), 7.94 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.12 (dd, $J = 4.9, 3.0$ Hz, 1H), 6.84 (m, 1H), 6.79 (dd, $J = 4.9, 1.3$ Hz, 1H), 4.39 (t, $J = 6.7$, 2H), 4.36 (s, 2H), 2.93 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 171.89, 138.22, 131.72, 131.21, 129.83, 128.77, 128.57, 128.48, 128.34, 127.81, 127.70, 126.39, 125.82, 125.80, 125.69, 125.55, 125.43, 125.26, 125.15, 123.63, 121.97, 65.26, 39.98, 29.88.

FT-IR (NaCl) 3106 (w), 3045 (w), 2956 (w), 2922 (w), 1735 (s), 1313 (m), 1254 (s), 1164 (s), 1010 (m), 842 (s), 774 (m), 713 (m).

UV-Vis (DMF) $\lambda(\epsilon)$: 314(11869); 327.5(28688); 344(42705).

Sintesi derivato pirenico 1c

Per il derivato **1c**, una soluzione di acido 1-pirenbutirrico (136 mg, 0.472 mmol), EDC (101 mg, 0.526 mmol) e DMAP (6.4 mg, 0.052 mmol) in diclorometano (5 mL) è stata aggiunta ad una soluzione di tiofeneetanololo (71.1 mg, 0.555 mmol), anch'esso in diclorometano (5 mL).

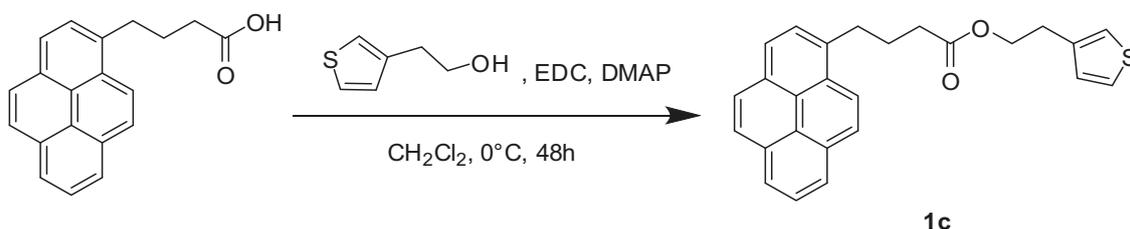


Figura 2. 28 Schema sintetico del derivato **1c**.

Dopo 6 ore, viene aggiunta una soluzione di DMAP (13.1 mg, 0.107 mmol) e dopo 66 ore la reazione viene arrestata mediante l'aggiunta di acqua MilliQ (10 mL) e lavata con diclorometano. Una volta effettuato un ulteriore lavaggio con una soluzione acquosa di NH_4Cl al 10% w/w e asciugato mediante solfato di magnesio, il solvente è

stato rimosso a bassa pressione. Il residuo ottenuto è stato purificato in colonna cromatografica su gel di silice.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 8.31 (dd, $J = 9.2, 2.2$ Hz, 1H), 8.24 – 8.10 (m, 4H), 8.07 – 7.97 (m, 3H), 7.86 (dd, $J = 8.0, 2.2$ Hz, 1H), 7.27 (m, 1H), 7.08 – 6.93 (m, 2H), 4.33 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 3.48 – 3.29 (m, 2H), 2.99 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 2.48 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 2.21 (qn, $J = 6.9$ Hz, 2H).

UV-Vis (DMF) $\lambda(\epsilon)$: 314.5(10563); 328(25616); 344.5(37897).

Sintesi derivato pirenico 2

Infine, per il derivato **2**, una soluzione di acido pirenacetico (499 mg, 1.92 mmol), EDC (397 mg, 2.07 mmol) e DMAP (27.4 mg, 0.224 mmol) in diclorometano (15 mL) è stata aggiunta ad una soluzione di 2-([2-2'-ditiofen]-3-il)etanolo (409 mg, 1.9 mmol), anch'esso in diclorometano (15 mL).

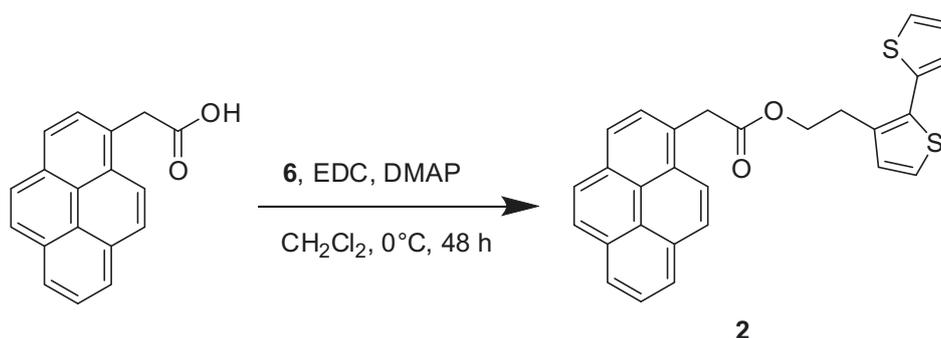


Figura 2. 29 Schema sintetico del derivato 2.

Dopo 16 ore, viene aggiunta una soluzione di DMAP (50.3 mg, 0.410 mmol) e dopo 48 ore la reazione viene arrestata mediante l'aggiunta di acqua MilliQ (10 mL) e lavata con diclorometano. Una volta effettuato un ulteriore lavaggio con una soluzione acquosa di NH_4Cl al 10% w/w e asciugato mediante solfato di magnesio, il solvente è stato rimosso a bassa pressione. Il residuo ottenuto è stato purificato in colonna cromatografica su gel di silice.

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 8.41 – 7.82 (m, 9H), 7.31 (dd, $J = 5.1, 1.2$ Hz, 1H), 7.13 (dd, $J = 3.6, 1.2$ Hz, 1H), 7.05 (dd, $J = 5.1, 3.6$ Hz, 1H), 6.98 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 6.70 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 4.43 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 4.35 (s, 2H), 3.10 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H).

UV-Vis (DMF): 314; 328; 344.

Caratterizzazione dei SWCNTs

Prima di ogni caratterizzazione, le aliquote di SWCNTs sono state estratte mediante cicli di trattamento ad ultrasuoni e centrifugazione e disperse in clorobenzene. Gli spettri di assorbimento sono stati registrati mediante uno spettrofotometro Varian Cary 5000, a temperatura ambiente, in un intervallo compreso tra 280 nm e 1400 nm. Le misure Raman sono state effettuate su un vetrino pretrattato, con un microspettrometro inVia Renishaw Raman, utilizzando la linea a 633 nm del laser He-Ne a temperatura ambiente e a bassa potenza. Per gli spettri IR, registrati con una risoluzione di 4 cm^{-1} , ci si è serviti di uno spettrofotometro FT-IR Thermo Scientific Nicolet 5700, dotato di un modulo Smart Omni sampler. L'analisi termogravimetrica (TGA) dei SWCNTs, precipitati mediante aggiunta di metanolo e asciugati a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a 0.2 mbar per 4 ore, è stata effettuata mediante un Q5000IR TGA (TA Instruments), sotto flusso di azoto, con un'isoterma a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ per 10 minuti, seguita da un riscaldamento ad una velocità di $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ al minuto, sino a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Realizzazione delle eterogiunzioni

Le MHJs e le PHJs sono state realizzate depositando strati alternati di P3HT (regioregolare, electronic grade, 99.995%, Mn 15 000–45 000, Sigma-Aldrich) e SWCNTs funzionalizzati, mediante la tecnica LS. In particolare modo, i films sottili sono stati realizzati con un sistema KSV Minitrough, utilizzando acqua Millipore ultrapura ($18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) come subfase, ad una temperatura di $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Per il P3HT, sono stati impiegati $300\text{ }\mu\text{L}$ di una soluzione 0.1 mg/mL in clorobenzene e il film, formato ad una velocità di compressione delle barriere di 5 mm/min , è stato trasferito sul supporto di ITO/PET ad una pressione superficiale di 20 mN/m .

Per la realizzazione delle BHJs mediante spin-coater (Laurell WS-650S), $600\text{ }\mu\text{L}$ di una soluzione di P3HT:SWCNTs sono stati depositati su ITO/PET a 1500 rpm per 30 secondi.

Caratterizzazione dei films

Gli spettri di assorbanza e di fluorescenza sono stati registrati sui campioni appena preparati, rispettivamente mediante uno spettrofotometro Specord S 600 (Analytik Jena, Jena, Germany) e uno spettrofluorimetro Fluoromax-4 (HORIBA Jobin Yvon, Edison, USA). Gli spettri di fluorescenza, ottenuti eccitando i campioni a 470 nm, sono stati normalizzati considerando le rispettive assorbanze del fluoroforo (P3HT).

Per quanto riguarda la caratterizzazione morfologica dei films, si è utilizzato un AFM Nanoscope IIIa (Veeco Instruments Inc.). Le misure sono state realizzate utilizzando delle sonde piramidali in silicio, aventi una curvatura nominale di 10 nm ed un angolo interno nominale di 35°. Durante la scansione il cantilever, lungo 125 μm e con una costante di elasticità di 20 - 100 N/m, oscilla alla frequenza di risonanza di 300 kHz. Per lo studio morfologico si è operato in modalità dinamica (contatto intermittente o *Tapping mode*) in aria, acquisendo 512 x 512 punti per ogni scansione effettuata sulla superficie di interesse, ad una velocità mantenuta al di sotto di una linea al secondo.

Computazionale

Ci si è serviti della teoria del funzionale di densità (DFT) e della sua estensione dipendente dal tempo (TD-DFT) per studiare gli stati eccitati. È stato utilizzato il funzionale CAM-B3LYP, mentre gli effetti del solvente sono stati inclusi nel Polarizable Continuum Model (PCM). Tutti i calcoli sono stati effettuati mediante il programma Gaussian09.

Caratterizzazione elettrochimica

I derivati del pirene sono stati caratterizzati mediante metodi elettrochimici in una cella a tre elettrodi connessa ad un potenziostato/galvanostato (Metrohm Autolab PGSTAT 128N). Cilindri di *glassy carbon* (GC, diametro = 3 mm, Bio-Logic SAS) e di grafite e Ag/AgCl (3.5 M) sono stati utilizzati rispettivamente come elettrodo di lavoro, contro elettrodo ed elettrodo di riferimento. Le soluzioni elettrolitiche sono state ottenute impiegando i derivati del pirene, in concentrazione di $2 \cdot 10^{-3}$ M, e tetrabuttilammonio esafluorofosfato (TBAPF₆, $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich) in acetonitrile (anhydrous 99.8%, Sigma-Aldrich). In particolare, il comportamento redox dei differenti

sistemi è stato studiato mediante voltammetria ciclica, variando il potenziale applicato con una velocità di scansione di 50 mV/s.

Bibliografia

- [1] S. Zhang, L. Ye, W. Zhao, D. Liu, H. Yao, J. Hou *Macromolecules*. **2014**, 47, 4653-4659.
- [2] Y. Liu, J. Zhao, Z. Li, C. Mu, W. Ma, H. Hu, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, H. Yan *Nature Communications*. **2014**, 5, 5293.
- [3] C. Liu, K. Wang, X. Gong, A. J. Heeger *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 4825-4846.
- [4] J. Seok, T. J. Shin, S. Park, C. Cho, J. Y. Lee, D. Yeol Ryu, M. H. Kim, K. Kim *Scientific reports*. **2015**, 5, 8373.
- [5] N. Kaur, M. Singh, D. Pathak, T. Wagner, J. M. Nunzi *Synth. Met.* **2014**, 190, 20-26.
- [6] P. P. Khlyabich, B. Burkhart, A. E. Rudenko, B. C. Thompson *Polymer*. **2013**, 54, 5267-5298.
- [7] M. Hassan Bhuiyan *Thin Solid Films*. **2003**, 441, 187-191.
- [8] H. Spanggaard *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **2004**, 83, 125-146.
- [9] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl *Synth. Met.* **1993**, 59, 333-352.
- [10] S. Iijima *Nature*. **1991**, 354, 56-58.
- [11] S. Iijima, T. Ichihashi *Nature*. **1993**, 363, 603-605.
- [12] P. Avouris, J. Chen *Mater. Today*. **2006**, 9, 46-54.
- [13] P. Avouris, Z. Chen, V. Perebeinos *Nat Nano*. **2007**, 2, 605-615.
- [14] P. Avouris, R. Martel *MRS Bulletin*. **2010**, 35, 306-313.
- [15] C. Rutherglen, D. Jain, P. Burke *Nat Nano*. **2009**, 4, 811-819.
- [16] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezū, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba *Synth. Met.* **1999**, 103, 2555-2558.
- [17] A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, H. Dai *Nature*. **2003**, 424, 654-657.
- [18] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, C. Dekker *Nature*. **1998**, 393, 49-52.
- [19] Z. Zhang, X. Liang, S. Wang, K. Yao, Y. Hu, Y. Zhu, Q. Chen, W. Zhou, Y. Li, Y. Yao, J. Zhang, L.-M. Peng *Nano Lett.* **2007**, 7, 3603-3607.
- [20] V. C. Tung, J.-H. Huang, J. Kim, A. J. Smith, C.-W. Chu, J. Huang *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 7810-7818.
- [21] M.-Y. Wu, R. M. Jacobberger, M. S. Arnold *J. Appl. Phys.* **2013**, 113, 204504-204504-204515.
- [22] D. D. Tune, J. G. Shapter *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 2572-2577.
- [23] M.-H. Ham, G. L. C. Paulus, C. Y. Lee, C. Song, K. Kalantar-zadeh, W. Choi, J.-H. Han, M. S. Strano *ACS Nano*. **2010**, 4, 6251-6259.
- [24] D. J. Bindl, N. S. Safron, M. S. Arnold *ACS Nano*. **2010**, 4, 5657-5664.
- [25] S. Chu, W. Yi, S. Wang, F. Li, W. Feng, Q. Gong *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 451, 116-120.
- [26] T. Schuettfort, H. J. Snaith, A. Nish, R. J. Nicholas *Nanotechnology*. **2010**, 21, 025201.
- [27] J. Geng, T. Zeng *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16827-16833.
- [28] M. Bernardi, M. Giulianini, J. C. Grossman *ACS Nano*. **2010**, 4, 6599-6606.
- [29] E. Kymakis, P. Servati, P. Tzanetakis, E. Koudoumas, N. Kornilios, I. Rompogiannakis, Y. Franghiadakis, G. A. J. Amaratunga *Nanotechnology*. **2007**, 18, 435702.
- [30] B. Pradhan, R. R. Kohlmeier, J. Chen *Carbon*. **2010**, 48, 217-222.
- [31] A. Ltaief, A. Bouazizi, J. Davenas *Materials*. **2009**, 2, 710.
- [32] M. M. Stylianakis, J. A. Mikroyannidis, E. Kymakis *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **2010**, 94, 267-274.
- [33] I. Musa, M. Baxendale, G. A. J. Amaratunga, W. Eccleston *Synth. Met.* **1999**, 102, 1250-1250.
- [34] E. Kymakis, I. Alexandou, G. A. J. Amaratunga *Synth. Met.* **2002**, 127, 59-62.
- [35] E. Kymakis, G. Amaratunga *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 112-114.

- [36] E. Kymakis, I. Alexandrou, G. A. J. Amaratunga *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 1764-1768.
- [37] J. Gao, R. Annema, M. A. Loi *Eur. Phys. J. B.* **2012**, 85, 1-5.
- [38] W. Gomulya, J. Gao, M. A. Loi *Eur. Phys. J. B.* **2013**, 86, 1-13.
- [39] E. Kymakis, G. A. J. Amaratunga *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2003**, 80, 465-472.
- [40] E. Kymakis, G. Amaratunga *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2005**, 10, 300-305.
- [41] S. D. Bergin, V. Nicolosi, P. V. Streich, S. Giordani, Z. Sun, A. H. Windle, P. Ryan, N. P. P. Niraj, Z.-T. T. Wang, L. Carpenter, W. J. Blau, J. J. Boland, J. P. Hamilton, J. N. Coleman *Adv. Mater.* **2008**, 20, 1876-1881.
- [42] D. W. Schaefer, R. S. Justice *Macromolecules.* **2007**, 40, 8501-8517.
- [43] S. Berson, R. de Bettignies, S. Bailly, S. Guillerez, B. Jousset Adv. *Funct. Mater.* **2007**, 17, 3363-3370.
- [44] C. Bounioux, E. A. Katz, R. Yerushalmi – Rozen *Polym. Adv. Technol.* **2012**, 23, 1129-1140.
- [45] S. D. Stranks, S. N. Habisreutinger, B. Dirks, R. J. Nicholas *Adv. Mater.* **2013**, 25, 4365-4371.
- [46] P. Salice, D. Fenaroli, C. C. De Filippo, E. Menna, G. Gasparini, M. Maggini *Chim. Oggi-Chem. Today.* **2012**, 30, 37-39.
- [47] P. Salice, P. Maity, E. Rossi, T. Carofiglio, E. Menna, M. Maggini *Chem. Commun.* **2011**, 47, 9092-9094.
- [48] P. Salice, E. Rossi, A. Pace, P. Maity, T. Carofiglio, E. Menna, M. Maggini *J. Flow Chem.* **2014**.
- [49] L. Rodríguez-Pérez, R. García, M. A. Herranz, N. Martín *Chem. Eur. J.* **2014**.
- [50] F. Boon, S. Desbief, L. Cutaia, O. Douheret, A. Minoia, B. Ruelle, S. Clement, O. Coulembier, J. Cornil, P. Dubois, R. Lazzaroni *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, 31, 1427-1434.
- [51] T. Gatti, N. Vicentini, M. Mba, E. Menna *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 2016, 1071-1090.
- [52] S. L. Nogueira, S. K. Sahoo, T. Jarrosson, F. Serein-Spirau, J. P. Lère-Porte, E. A. Moujaes, A. Marletta, A. P. Santos, C. Fantini, C. A. Furtado, R. A. Silva *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, 464, 117-125.
- [53] E. M. Perez, N. Martín *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 6425-6433.
- [54] T. Schuettfort, H. J. Snaith, A. Nish, R. J. Nicholas *Nanotechnology.* **2010**, 21, 025201.
- [55] G. Gavrel, B. Jousset, A. Filoramo, S. Campidelli *Top. Curr. Chem.* **2014**, 348, 95-126.
- [56] A. Wurl, S. Goossen, D. Canevet, M. Sallé, E. M. Pérez, N. Martín, C. Klinke *J. Phys. Chem. C.* **2012**, 116, 20062-20066.
- [57] T. Fujigaya, N. Nakashima *Polym. J. (Tokyo, Jpn.).* **2008**, 40, 577-589.
- [58] N. Naotoshi, T. Yasuhiko, M. Hiroto *Chem. Lett.* **2002**, 31, 638-639.
- [59] S. Niyogi, M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. E. Itkis, R. C. Haddon *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 1105-1113.
- [60] S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, S. S. Wong *Adv. Mater.* **2005**, 17, 17-29.
- [61] M. A. Hamon, M. E. Itkis, S. Niyogi, T. Alvaraez, C. Kuper, M. Menon, R. C. Haddon *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11292-11293.
- [62] E. Menna, F. Della Negra, M. Dalla Fontana, M. Meneghetti *Phys. Rev. B.* **2003**, 68, 193412.
- [63] E. Menna, G. Scorrano, M. Maggini, M. Cavallaro, F. Della Negra, M. Battagliarin, R. Bozio, F. Fantinel, M. Meneghetti *Arkivoc.* **2003**, 12, 64-73.

- [64] J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon *Science*. **1998**, 282, 95-98.
- [65] B. Gebhardt, R. Graupner, F. Hauke, A. Hirsch *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2010, 1494-1501.
- [66] P. Salice, E. Rossi, A. Pace, P. Maity, T. Carofiglio, E. Menna, M. Maggini *J. Flow Chem.* **2014**, 4, 79-85.
- [67] J. L. Bahr, J. M. Tour *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3823-3824.
- [68] P. Salice, C. Sartorio, A. Burlini, R. Improta, B. Pignataro, E. Menna *J. Mater. Chem. C.* **2015**, 3, 303-312.
- [69] V. Skákalová, A. B. Kaiser, U. Dettlaff-Weglikowska, K. Hrnčariková, S. Roth *J. Phys. Chem. B.* **2005**, 109, 7174-7181.
- [70] M. Holzinger, J. Abraham, P. Whelan, R. Graupner, L. Ley, F. Hennrich, M. Kappes, A. Hirsch *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8566-8580.
- [71] G. Cakmak, H. Y. Guney, S. Aydın Yuksel, S. Gunes *Physica B.* **2015**, 461, 85-91.
- [72] S. Cataldo, P. Salice, E. Menna, B. Pignataro *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 5919-5940.
- [73] S. Ren, M. Bernardi, R. R. Lunt, V. Bulovic, J. C. Grossman, S. Gradečak *Nano Lett.* **2011**, 11, 5316-5321.
- [74] S. H. Park, S. H. Jin, G. H. Jun, S. Jeon, S. H. Hong *Nano Research.* **2011**, 4, 1129-1135.
- [75] D. Jariwala, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon, T. J. Marks, M. C. Hersam *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 2824-2860.
- [76] A. Bakour, F. Geschier, M. Baitoul, J. Wéry, F. Massuyeau, E. Faulques *Mater. Chem. Phys.* **2016**, 171, 83-90.
- [77] T. Fujigaya, N. Nakashima *Sci. Technol. Adv. Mat.* **2015**, 16, 024802.
- [78] Z. Salmi, S. Gam-Derouich, S. Mahouche-Chergui, M. Turmine, M. Chehimi *Chem. Pap.* **2012**, 66, 369-391.
- [79] M. M. Chehimi, *Aryl Diazonium Salts*, Wiley-VCH, **2012**.
- [80] P. Salice, E. Fabris, C. Sartorio, D. Fenaroli, V. Figà, M. P. Casaletto, S. Cataldo, B. Pignataro, E. Menna *Carbon.* **2014**, 74, 73-82.
- [81] F. S. Freitas, R. B. Merlo, F. C. Marques, A. F. Nogueira *Phys. Status Solidi A.* **2014**, 211, 2657-2661.
- [82] A. F. Nogueira, B. S. Lomba, M. A. Soto-Oviedo, C. R. D. Correia, P. Corio, C. A. Furtado, I. A. H. mmelgen *J. Phys. Chem. C.* **2007**, 111, 18431-18438.
- [83] M. D'Este, M. D. Nardi, E. Menna *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2006, 2517-2522.
- [84] P. Salice, A. Gambarin, N. Daldosso, F. Mancin, E. Menna *J. Phys. Chem. C.* **2014**, 118, 27028-27038.
- [85] A. Ahmad, T. Kurkina, K. Kern, K. Balasubramanian *ChemPhysChem.* **2009**, 10, 2251-2255.
- [86] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Springer Science & Business Media, **2013**.
- [87] B. Birdsall, R. W. King, M. R. Wheeler, C. A. Lewis Jr, S. R. Goode, R. B. Dunlap, G. C. K. Roberts *Anal. Biochem.* **1983**, 132, 353-361.

Capitolo III

INCREMENTO DELL'EFFICIENZA IN DISPOSITIVI FOTOVOLTAICI A TRE COMPONENTI

In questo Capitolo vengono descritti due differenti approcci che hanno permesso di ottimizzare le prestazioni delle PHJs mediante l'utilizzo di un terzo componente. In particolare, viene mostrato come riuscire ad ottenere un controllo sui processi che si verificano all'interfaccia donatore/accettore, consenta di migliorare notevolmente le prestazioni di un dispositivo fotovoltaico.

3.1 Introduzione

Le OCSs ormai da diversi decenni hanno suscitato notevole interesse principalmente per i bassi costi e la semplicità dei processi di realizzazione, la flessibilità meccanica e la leggerezza dei dispositivi.^[1-4] Nel corso degli ultimi anni, con l'introduzione di nuovi materiali e l'ideazione di nuove architetture e strutture, sono stati ottenuti valori promettenti di PCE.^[5-13] Recentemente, per esempio, sono stati raggiunti valori di efficienza poco inferiori al 12 % nel caso di celle organiche a BHJ,^[14, 15] e di circa 11 % per celle organiche tandem.^[16, 17]

Tra i sistemi maggiormente studiati, P3HT e PCBM, utilizzati rispettivamente come donatore ed accettore di elettroni, hanno mostrato efficienze comprese tra 3% e 6 % in BHJ e tra 0.1 % e 3.1 % in PHJ. Le PCE più basse, ottenute in quest'ultima caso, sono da attribuire principalmente alla ridotta area di interfaccia tra donatore e accettore che limita notevolmente i processi di trasferimento di carica.^[18-29] Tali valori di efficienza si riferiscono, comunque, a dispositivi realizzati su supporti rigidi, per esempio ITO su vetro, i quali generalmente mostrano proprietà elettriche migliori. Realizzare dispositivi su plastica, infatti, comporta una riduzione delle PCE (0.08 % - 2.25 %) causata dalla più alta resistività superficiale dell'elettrodo e dalla inferiore trasparenza rispetto al vetro.^[30-33] A tal proposito, molto probabilmente per i motivi appena discussi, nessun contributo significativo è stato ancora fornito circa lo sviluppo di PHJs su plastica, nonostante i notevoli vantaggi che scaturirebbero dal loro impiego, in termini sia di applicazioni sia di processo.^[24, 29] Per quanto riguarda le applicazioni, come discusso in precedenza, l'impiego della plastica consentirebbe la realizzazione di dispositivi portatili, leggeri, implementabili su tessuti o superfici curve e compatibili con sistemi biologici.^[34-37] Dal punto di vista dei processi, realizzare una PHJ consentirebbe una più semplice scalabilità su aree estese e una maggiore riproducibilità rispetto alla BHJ. Infatti, uno dei principali problemi connessi all'utilizzo delle BHJs, riguarda proprio la limitata riproducibilità del processo, causata dal difficile controllo morfologico quasi del tutto assente nei metodi impiegati.^[24, 29] Basti notare come in letteratura i valori di PCE riportati per uno stesso sistema siano notevolmente differenti fra loro. Negli ultimi anni, comunque, l'interesse verso l'utilizzo delle PHJs nelle OSCs è tornato ad essere

nuovamente crescente, proprio grazie al maggiore controllo morfologico e strutturale che la preparazione di tali sistemi garantisce.^[22, 24, 38-42]

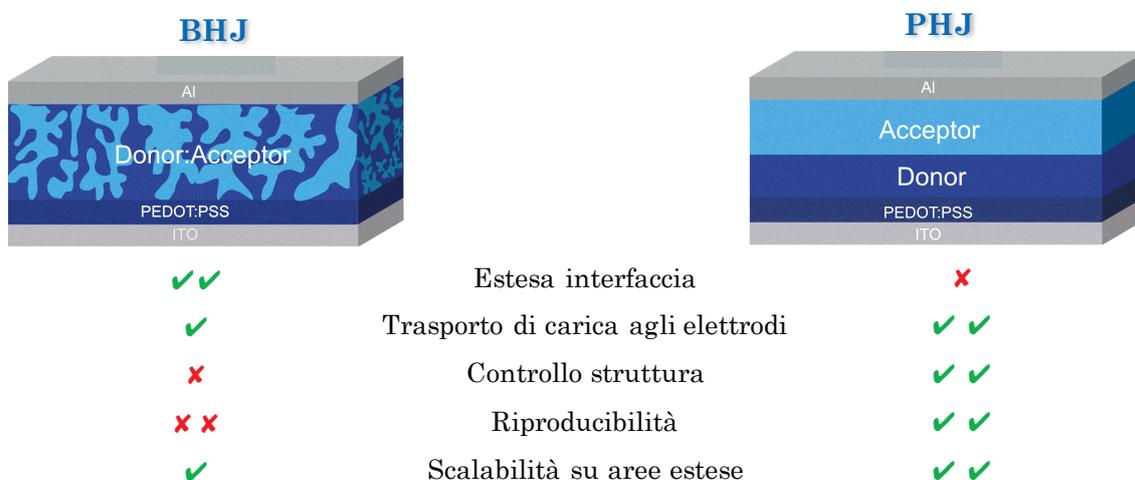


Figura 3.1 Confronto tra le due principali eterogiunzioni impiegate nelle OCSs, mostrando l’elenco dei possibili vantaggi (✓) e svantaggi (✗) di ciascuna. A sinistra la BHJ e a destra la PHJ.

In Figura 3.1 vengono messe a confronto le principali caratteristiche delle due architetture, BHJ e PHJ. Ovviamente la PHJ mostra una limitata interfaccia rispetto alla BHJ e ciò si traduce in una notevole differenza nell’efficienza di dissociazione eccitonica, inferiore appunto nella PHJ. Per quanto riguarda, comunque, il trasporto delle cariche, formatesi a seguito della dissociazione eccitonica, in quest’ultima architettura si ha il vantaggio di disporre di domini continui sino agli elettrodi, a differenza della BHJ dove il raggiungimento di questi ultimi, da parte delle cariche, non è garantito. A tal proposito, nella PHJ si ha l’ulteriore vantaggio di poter far venire a contatto il sistema accettore con il catodo e il donatore con l’anodo, favorendo in tal modo la corretta estrazione delle cariche. Ai notevoli vantaggi che le PHJs offrono dal punto di vista del processo, si contrappongono le basse efficienze che, nonostante quanto appena descritto, rimangono comunque inferiori rispetto alle BHJs. Ciò suggerisce come la più estesa interfaccia e, quindi, la migliore separazione eccitonica, abbiano maggiore peso rispetto agli altri effetti, appena citati. Infatti, la cosiddetta efficienza di fotocorrente (η_F), può essere espressa come:

$$\eta_F \propto \eta_{abs} \times \eta_{diss} \times \eta_{out}$$

dove η_{abs} , η_{diss} e η_{out} sono rispettivamente le frazioni di fotoni assorbiti, di eccitoni dissociati e di cariche che raggiungono gli elettrodi. La η_{abs} dipende dalla radiazione assorbita, quindi dal *band-gap*, dal coefficiente di assorbimento, da possibili fenomeni di riflessione e dallo spessore del film. La η_{diss} , invece, è funzione della LDE del materiale in questione e quindi, anch'essa, dello spessore del film. Per quanto riguarda la η_{out} , dipende dalla mobilità delle cariche nei rispettivi materiali, nonché dalla presenza di domini continui dal punto in cui si dissocia l'eccitone sino agli elettrodi. Sulla base di quanto mostrato in precedenza (Figura 3.1), si evince come, dal punto di vista dell'efficienza, l'impiego di una struttura PHJ possa offrire un vantaggio principalmente in termini di η_{out} , ma uno svantaggio per quanto riguarda la η_{diss} , maggiore nella BHJ. Al fine di incrementare tale grandezza nella PHJ, ovviando, quindi, a tale problema, si è soliti ridurre notevolmente lo spessore dello strato attivo, in maniera tale da far sì che la maggior parte degli eccitoni formati siano in prossimità dell'interfaccia. Tuttavia, facendo ciò, diminuisce significativamente il valore di η_{abs} che, pur non risentendo notevolmente dell'architettura dello strato attivo, essendo strettamente correlato alle proprietà ottiche del materiale, dipende fortemente dal suo spessore. Uno strato più sottile assorbirà meno e quindi genererà un minor numero di eccitoni.

Quindi, al fine di rendere tali dispositivi su plastica delle reali applicazioni, devono essere compiuti ancora notevoli progressi. A tal proposito, notevoli sforzi sono stati diretti principalmente alla sintesi e al *design* di nuovi materiali, il cui impiego possa garantire una maggiore mobilità di carica e un migliore assorbimento in ampio range dello spettro solare.^[43-52] Essendo proprio l'inefficiente assorbimento della luce una delle principali cause delle basse prestazioni dei dispositivi, a causa, come detto, dello spessore ridotto dello strato attivo, il maggiore ostacolo riguarda proprio il miglioramento delle efficienze, sviluppando strategie per incrementare il *light harvesting*, senza aumentare lo spessore del film.^[53, 54] L'ingegnerizzazione dei dispositivi, a tal proposito, ha avuto un ruolo chiave nell'ottimizzazione delle prestazioni, per esempio con lo sviluppo delle OSCs tandem. Tali dispositivi sono costituiti da strati multipli di materiali che, generalmente, mostrano assorbimenti complementari fra loro, tali da incrementare il numero di fotoni assorbiti. È stato dimostrato come dispositivi con struttura tandem mostrino efficienze migliori, grazie principalmente alla maggiore

fotogenerazione delle cariche, ma presentano un elevato costo di produzione dovuto alla complessità di tali dispositivi.^[55-58] Una valida alternativa che permette di combinare la semplicità di processo delle tradizionali OSCs alla migliorata fotoconversione delle tandem, consiste nel realizzare delle strutture ternarie. OSCs a tre componenti generalmente contengono un ulteriore donatore o accettore, capace di assorbire in una regione dello spettro solare differente rispetto agli altri due componenti del *layer* attivo.^[59] Oltre all'incremento dell'assorbimento della radiazione, l'utilizzo di un terzo componente può portare ad un miglioramento della morfologia dell'eterogiunzione, agendo per esempio da *template* per una maggiore organizzazione supramolecolare, con conseguente aumento della cristallinità del sistema e quindi della mobilità di carica. Un adeguato *design* molecolare può comportare, inoltre, un miglioramento dell'allineamento orbitalico e, quindi, del trasferimento di carica, nonché di quei parametri fotovoltaici ad essi connessi, quali il V_{oc} e la J_{sc} . Diversi studi, infatti, sono stati effettuati proprio nel tentativo di individuare il componente ideale per l'ottimizzazione di tali parametri, quale polimeri, *small molecules*, derivati del fullerene, *dye molecules*, *quantum dots*, ecc..^[60-64] Per esempio, Kim et al. hanno mostrato come le prestazioni di un dispositivo BHJ, costituito da P3HT:PCBM, vengano migliorate dal cambiamento morfologico indotto dalla presenza dell'F8BT, che si è visto migliorare la miscibilità tra i diversi sistemi.^[65] Honda et al. sono riusciti ad ottenere un miglioramento della PCE di un'analogo BHJ, utilizzando, invece, ftalocianine e naftalocianine, contenenti metalli, come *dye molecules*, capaci di incrementare l'entità dell'assorbimento della radiazione.^[63] In maniera simile, l'utilizzo di squaraine si è visto comportare non solo un aumento del range spettrale di assorbimento rispetto al P3HT, ma anche un incremento della fotogenerazione grazie a fenomeni di FRET.^[66]

A tal riguardo, ormai da diversi anni, anche nanoparticelle di metalli nobili (NM-NPs) hanno suscitato notevole interesse per le loro proprietà ottiche ed elettriche. Per esempio, è risaputo che nanoparticelle di oro e argento possono generare un intenso plasmone di risonanza nella regione del visibile, che potrebbe essere sfruttato per incrementare l'assorbimento (*plasmon-enhanced absorption*).^[67-69] Proprio grazie a tali proprietà, utilizzare questi sistemi in OSCs potrebbe garantire un aumento della fotogenerazione di cariche nell'eterogiunzione.^[70-75] A tale scopo, infatti, in molti studi

ci si è serviti di NM-NPs incorporate in differenti posizioni nel dispositivo: all'interno dello strato attivo, disperse nel *hole transport layer (HTL)*, all'interfaccia tra l'eterogiunzione e l'HTL o in prossimità degli elettrodi.^[76-81] Nonostante i numerosi studi a riguardo, l'effettivo ruolo delle NM-NPs sulle prestazioni del dispositivo non è stato ancora ben compreso ed i meccanismi di azione sono tuttora oggetto di studio. Infatti, diversi gruppi, pur utilizzando gli stessi sistemi, hanno osservato effetti opposti. Per esempio, Topp et al. hanno mostrato come la tendenza ad aggregare delle nanoparticelle possa peggiorare le prestazioni del dispositivo a causa dell'aumento delle resistenze interne della cella.^[82] Cheng et al., invece, hanno mostrato come disperdere Au-NPs nell'HTL possa portare ad un miglioramento nell'estrazione delle lacune e ad una riduzione dei fenomeni di ricombinazione di carica, con conseguente incremento del valore di PCE.^[83] Analogo risultato è stato mostrato anche da Wang et al., i quali, disperdendo Au-NPs all'interno di una BHJ, sono riusciti ad incrementare l'assorbimento della luce, grazie a fenomeni di scattering, e a ridurre la resistenza in serie.^[84] Altri gruppi hanno messo in evidenza come, oltre ad una riduzione della resistenza in serie, l'incorporazione di nanoparticelle nello strato attivo possa portare ad un miglioramento della dissociazione eccitonica. Infatti, è stato dimostrato che la risonanza plasmonica induce un forte campo elettrico locale che può contribuire alla dissociazione eccitonica, migliorando quindi la PCE.^[85-88] Un ulteriore effetto positivo che scaturirebbe dall'introduzione di Au-NPs nello strato attivo, riguarda la possibilità di tali sistemi di prevenire i processi di foto-ossidazione ai quali i materiali organici sono soggetti.^[89]

Alla luce di quanto detto, si è deciso di perseguire l'obiettivo di migliorare le prestazioni di un dispositivo PHJ su plastica, la cui realizzazione garantisce un elevato controllo sulla strutturazione dello strato attivo, proprio ricorrendo all'utilizzo di un terzo componente. In particolar modo, sulla base di quanto detto riguardo l'efficienza di fotocorrente, si è scelto di sfruttare le proprietà ottiche dell'F8BT e delle Au-NPs, con la consapevolezza di dovere necessariamente ottimizzare η_{diss} e η_{ass} , al fine di migliorare le efficienze. In particolare, si è deciso di studiare due approcci differenti, impiegando, in un caso, un ulteriore polimero donatore e, nell'altro, un sistema metallico opportunamente funzionalizzato.

Per quanto riguarda l'F8BT, si è partiti dall'idea di inglobare tale polimero in una PHJ P3HT:PCBM, e, a differenza di quanto già fatto da altri gruppi, cercare di studiarne l'effetto della posizione all'interno del *layer* attivo e sfruttarne le proprietà ottiche per un possibile duplice effetto:

- “compatibilizzatore” - considerando i livelli energetici potrebbe garantire un migliore allineamento e quindi un più efficiente trasferimento di carica.

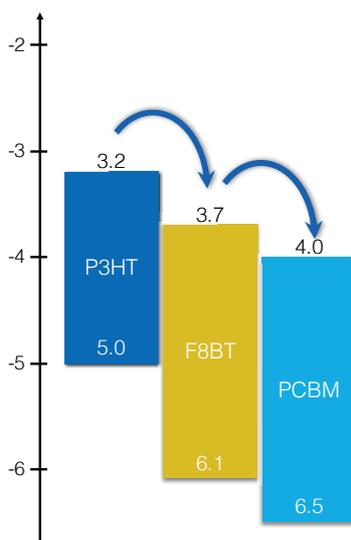


Figura 3. 2 Schema dei livelli HOMO - LUMO dei tre materiali presi in considerazione: P3HT, F8BT e PCBM

- iniettore di eccitoni grazie al notevole trasferimento di energia (FRET) sul P3HT.

Per quanto riguarda l'utilizzo di Au-NPs, invece, essendo la dissociazione eccitonica un processo che si verifica all'interfaccia tra donatore e accettore, si è cercato di ingegnerizzare proprio l'interfaccia dell'eterogiunzione utilizzando nanoparticelle opportunamente funzionalizzate. Sono stati proposti diversi approcci per la sintesi di NM-NPs da incorporare in matrici organiche, quali evaporazione termica ad alto vuoto, evaporazione mediante fascio di elettroni, elettrodeposizione, etc.^[76, 90-92] In questo lavoro, grazie al gruppo del Prof. Vincenzo Amendola dell'Università di Padova, sono state utilizzate Au-NPs ottenute per ablazione laser (Laser Ablation Synthesis in Solution - LASiS) e funzionalizzate con tioli, al fine di migliorare il controllo sulle dimensioni, la processabilità e l'interazione con la matrice organica. In questo caso, a differenza di quanto mostrato in precedenza, la tecnica LS è stata impiegata semplicemente per gli studi preliminari sul trasferimento di carica. Tuttavia, avendo come fine ultimo la

realizzazione di un dispositivo fotovoltaico, si è deciso di depositare i films mediante *spin-coating*, in condizioni di atmosfera controllata ($H_2O < 0.1$ ppm e $O_2 < 0.1$ ppm).

Consapevoli del possibile effetto della natura della funzionalizzazione sul processo di trasferimento di carica nello strato attivo, sono stati presi in esame due differenti tioli, una catena alchilica e un sistema aromatico.^[82, 93] Il sistema più efficiente è stato poi utilizzato per realizzare i dispositivi PHJ P3HT:PCBM su ITO/PET. A differenza dei precedenti lavori riportati in letteratura, per la prima volta le nanoparticelle sono state posizionate all’interfaccia tra donatore e accettore, con un elevato controllo sul livello di aggregazione.

3.2 Risultati e Discussione

PHJ con F8BT

In Figura 3. 3 sono riportati gli spettri di fluorescenza di due PHJs P3HT:PCBM realizzate mediante LS, nelle quali uno strato di F8BT è stato posto in un caso (a) all’interfaccia tra i due materiali e nell’altro (b) a contatto con il substrato. Essendo l’intensità di fluorescenza dell’F8BT notevolmente superiore rispetto a quella del P3HT, (negli spettri l’intensità dell’F8BT è infatti scalata a 1/10 del valore reale) al fine di rendere visibile e, quindi valutabile, l’emissione di quest’ultimo si è deciso di impiegare tali materiali secondo un rapporto 5:1. Più precisamente, ogni PHJ è stata realizzata depositando cinque strati di P3HT, uno di F8BT e uno di PCBM.

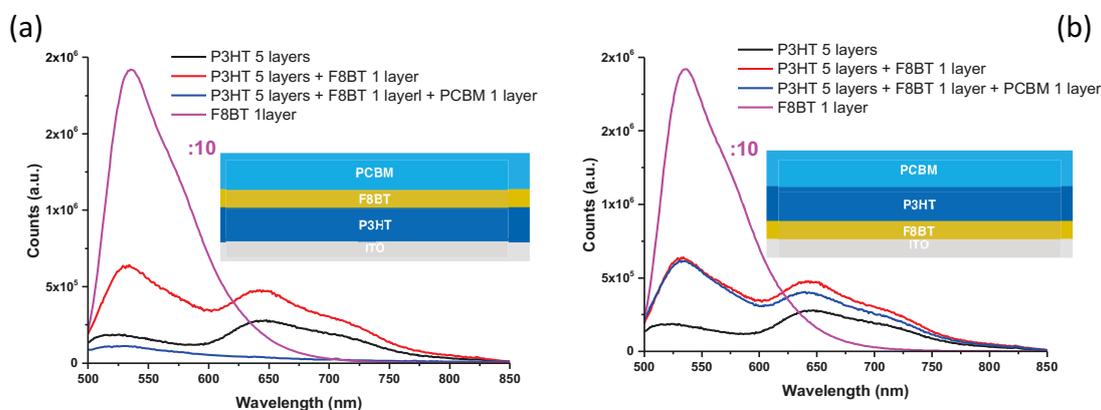


Figura 3. 3 Spettri di fluorescenza dei differenti films (come da leggenda) che compongono le PHJs con l’F8BT posto all’interfaccia tra P3HT e PCBM (a) e a contatto con l’anodo (b). Le intensità delle bande relative all’emissione del solo F8BT (curve magenta) sono ridotte ad 1/10 del valore reale.

È fondamentale sottolineare, comunque, come valutare i processi di trasferimento di carica in un sistema a tre componenti sia notevolmente complesso nel momento in cui siano coinvolti due fluorofori e due fenomeni i cui effetti sulla fluorescenza sono opposti. Infatti, se da un lato il trasferimento di energia dovrebbe indurre un *quenching* nell'F8BT e un incremento di fluorescenza nel P3HT, il contemporaneo trasferimento di carica dal P3HT all'F8BT porterebbe all'effetto opposto. Si può notare, comunque, come nelle PHJs la fluorescenza dell'F8BT (535 nm) subisca un notevole *quenching* di fluorescenza (superiore al 90%) in entrambe le architetture, a conferma dell'avvenuto trasferimento di energia (FRET) verso il P3HT, che a sua volta mostra un incremento di fluorescenza (per maggiori dettagli sul fenomeno si rimanda al Capitolo I). Una volta depositato il *layer* di PCBM, il comportamento nelle due PHJs sembra notevolmente differente. Infatti, nella PHJ con l'F8BT all'interfaccia si può osservare un ulteriore *quenching* proprio di quest'ultimo, che funge da donatore di energia per il P3HT ma, allo stesso tempo da donatore di elettroni per il PCBM. Inaspettatamente, anche il picco relativo all'emissione del P3HT (650 nm) subisce un notevole *quenching*, al punto tale da non mostrare più alcuna fluorescenza. Ciò rappresenta un aspetto di notevole interesse, considerato che, non essendo in tale architettura presente un'interfaccia diretta tra il P3HT e il PCBM, il trasferimento di carica deve necessariamente coinvolgere lo strato di F8BT (circa 6 nm). Situazione differente nella PHJ in cui l'F8BT è depositato direttamente sul substrato, quindi non a diretto contatto con il PCBM. In questo caso, infatti, non si osserva più alcun *quenching* dell'F8BT ad opera del PCBM, ma semplicemente quello sul P3HT, comunque inferiore rispetto al precedente.

Alla luce dei risultati ottenuti, è ragionevole assumere che oltre l'aumento della fotogenerazione di eccitoni, grazie al fenomeno FRET che si verifica in entrambe le architetture, in quanto prescinde dal contatto diretto dell'F8BT con il PCBM (fondamentale, invece il contatto con l'accettore di energia, cioè il P3HT), la presenza di tale polimero all'interfaccia consente una migliore separazione eccitonica, molto probabilmente dovuta all'ottimizzazione dell'allineamento orbitalico.

Ulteriori indagini sono state effettuate su una PHJ ottenuta depositando uno strato di PCBM su un film ottenuto miscelando insieme i due donatori. In particolar

modo si è voluto studiare l'effetto dell'F8BT cercando di ottimizzarne l'interazione con il P3HT, aumentandone l'interfaccia.

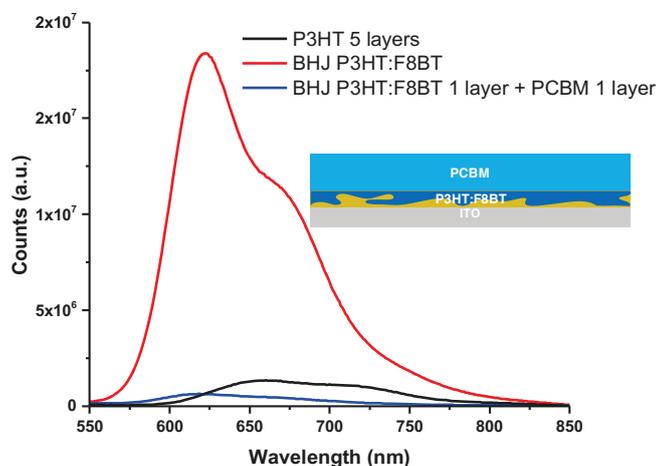


Figura 3. 4 Spettri di fluorescenza dei differenti strati della PHJ rappresentata (come da leggenda).

Gli spettri riportati in Figura 3. 4 si riferiscono a un film costituito da cinque strati di P3HT come riferimento e a un film costituito da un solo strato di BHJ F8BT:P3HT (1:1 in peso) prima e dopo la deposizione di uno strato di PCBM su di esso. Essendo il fenomeno FRET sensibile alle dimensioni nanometriche delle specie coinvolte (in funzione della LDE), la notevole fluorescenza osservata nel caso del singolo strato di BHJ è da attribuire all'aumentata interfaccia tra i due sistemi. Infatti, il trasferimento di energia è talmente efficiente, in questo caso, da comportare il totale *quenching* dell'F8BT. Da notare come in un singolo *layer* di BHJ P3HT:F8BT si osservi una fluorescenza del P3HT circa 14 volte superiore rispetto ad un film costituito da 5 *layers* di solo P3HT, quindi da circa una quantità 10 volte superiore dello stesso fluorofo. Tale risultato può rivelarsi di notevole interesse in quanto si potrebbe pensare di impiegare tali sistemi, o comunque, sfruttare un fenomeno analogo, per la realizzazione di dispositivi semi-trasparenti, essendo un singolo strato quasi del tutto incolore. A seguito della deposizione dello strato di PCBM, così come osservato in precedenza, anche in questo caso si registra un notevole *quenching* del P3HT.

Dopo aver studiato il trasferimento di carica nelle differenti architetture, si è reso necessario la definizione di un protocollo che consentisse di replicare, con la tecnica dello *spin-coating*, quanto fatto mediante LS. Infatti, come già accennato, per la

realizzazione dei dispositivi è conveniente depositare i films mediante una tecnica che consenta di lavorare in condizioni di atmosfera controllata, quale appunto uno *spin-coater* in glove-box, piuttosto che la deposizione LS da subfase acquosa. In particolar modo, come verrà discusso in maniera più approfondita nella Parte Sperimentale, la realizzazione di una PHJ mediante *spin-coating* comporta che i differenti componenti vengano solubilizzati in cosiddetti solventi ortogonali, in maniera tale che ogni strato depositato non vada a solubilizzare il film sottostante. A differenza di quanto riportato già in letteratura circa la possibilità di realizzare delle PHJs di P3HT:PCBM, in questo caso si è dovuto cercare, per la prima volta, di applicare tale approccio in un sistema a tre componenti.

In Figura 3. 5 sono rappresentate le architetture dei differenti dispositivi realizzati su plastica, con i rispettivi parametri fotovoltaici misurati, riportati in tabella.

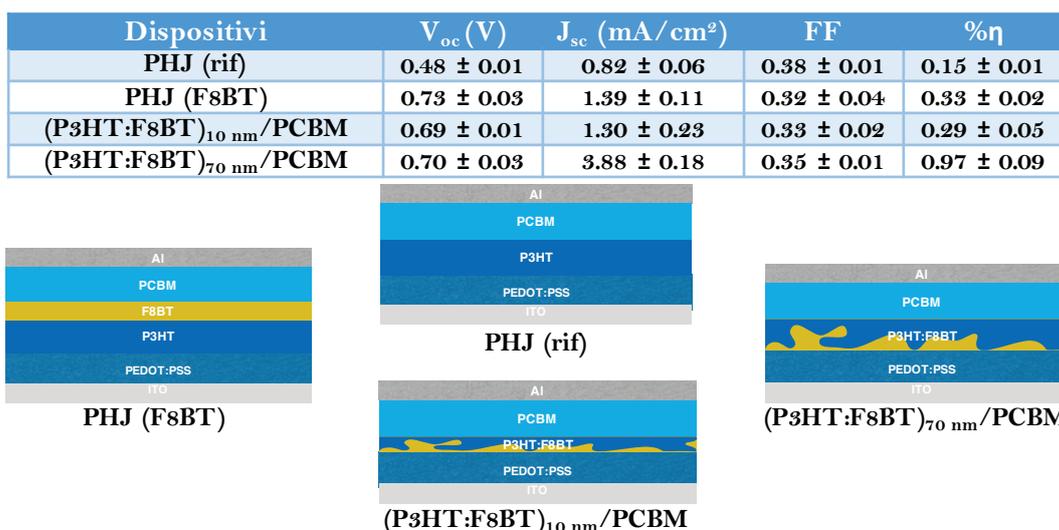


Figura 3. 5 Rappresentazione schematica delle differenti architetture impiegate per realizzare i dispositivi (in basso) e tabella dei corrispondenti parametri fotovoltaici (in alto).

Osservando le rappresentazioni delle diverse architetture, si nota come tra l'anodo e l'eterogiunzione sia stato interposto uno strato di poli(3,4-etilendiossiofene):polistirensolfonato (PEDOT:PSS). Tale polimero conduttivo, fungendo da HTL, migliora il processo di estrazione di carica dalla giunzione e la conducibilità dell'elettrodo.

Per quanto riguarda il dispositivo PHJ, si può notare come la presenza dello strato di F8BT interposto tra il P3HT e il PCBM, comporti un incremento della PCE da circa 0.15

% a circa 0.33 %. Se si confrontano i differenti parametri fotovoltaici, si evince come tale aumento derivi principalmente da un notevole miglioramento del V_{oc} e della J_{sc} , che risultano quasi raddoppiati rispetto all'analogo dispositivo senza F8BT. Tali incrementi, sono del tutto concordi con quanto ipotizzato in precedenza, circa un possibile effetto "compatibilizzante" da parte di tale polimero, da un punto di vista dell'allineamento orbitalico. È noto, infatti, che il valore di V_{oc} è strettamente correlato ai livelli HOMO e LUMO rispettivamente del donatore e dell'accettore.^[94, 95] Tale dipendenza, in realtà, diventa più complessa in un sistema a tre componenti, nel quale sono presenti due sistemi che fungono da donatore di elettroni. L'effettivo meccanismo che porta ad una variazione del V_{oc} in un sistema si fatto è ancora oggetto di dibattito, nonostante diversi lavori abbiano mostrato come nel caso di un corretto allineamento tra i diversi orbitali HOMO e LUMO dei tre sistemi in questione, si possa registrare un incremento di tale parametro.^[96-99] In questo caso, il valore ottenuto di circa 0.73 V è tra i più alti ottenuti per un dispositivo P3HT:PCBM. Una possibile spiegazione potrebbe riguardare la presenza di un più basso livello HOMO dell'F8BT, che impedirebbe alle lacune di giungere in prossimità dell'accettore e quindi ricombinarsi. La riduzione dei fenomeni di ricombinazione delle cariche e il conseguente aumento delle cariche generate, comporta un miglioramento del V_{oc} e, ovviamente, della densità di corrente (J_{sc}).

Per quanto riguarda il sistema PHJ nel quale invece i due polimeri donatori sono miscelati in BHJ, sono riportate le misure ottenute su due dispositivi in cui si è variato lo spessore dello strato miscelato. In particolare, in un caso si è realizzato un dispositivo con un *layer* attivo semi-trasparente, utilizzando uno strato di circa 10 nm, così come fatto per le misure di *quenching*, nell'altro si è depositato un film con uno spessore paragonabile a quello impiegato negli altri dispositivi (circa 70 nm). In quest'ultimo caso, si può notare come l'efficienza, di poco inferiore a 1 % (circa 0.97 %), sia la più alta tra quelle osservate. Così come nel caso precedente, si è ottenuto un valore notevole di V_{oc} , circa 0.70 V, e un incremento della J_{sc} sino a 3.88 mA/cm², in questo caso attribuibile ad una maggiore iniezione di eccitoni causata dalla più estesa interfaccia tra P3HT e F8BT. Per quanto riguarda il dispositivo con il *layer* attivo semi-trasparente, ancora una volta si ottiene un valore di V_{oc} simile alle strutture precedenti, a conferma di come la dipendenza dai livelli HOMO e LUMO dei tre materiali sia predominante rispetto alla

morfologia del film. Il più basso valore di corrente è giustificato proprio dallo spessore limitato del film rispetto alle altre architetture. Da notare, comunque, come tale valore e, conseguentemente, quello di efficienza siano superiori rispetto alla PHJ di riferimento.

PHJ con Au-NPs

L'impiego della LASiS offre il vantaggio di non dover ricorrere all'utilizzo di sistemi indesiderati, per esempio come nel caso delle sintesi *template*, ma semplicemente del solvente nel quale disperdere le nanoparticelle e, nel caso di una sintesi con funzionalizzazione, del sistema molecolare da ancorare alla superficie. Come già accennato, in questo caso, si è deciso di funzionalizzare le Au-NPs con dodecantiolo (DT-Au-NPs) e naftalentiolo (NT-Au-NPs) al fine di studiare l'effetto della differente natura della *shell*, sull'interazione con la matrice organica. A differenza della sintesi di Au-NPs funzionalizzate con tioli, con dimensioni di 2 – 5 nm, già riportate in letteratura,^[100, 101] per la prima volta sono state sintetizzate NT-Au-NPs e DT-Au-NPs di 10 – 30 nm. Si è deciso, infatti, di studiare anche l'effetto della dimensione delle nanoparticelle sul processo di trasferimento di carica tra P3HT e PCBM e, conseguentemente, sulla PCE del dispositivo.

In Figura 3. 6 a) sono riportati gli spettri UV-Vis delle tre frazioni di Au-NPs in acqua, aventi differente dimensione.

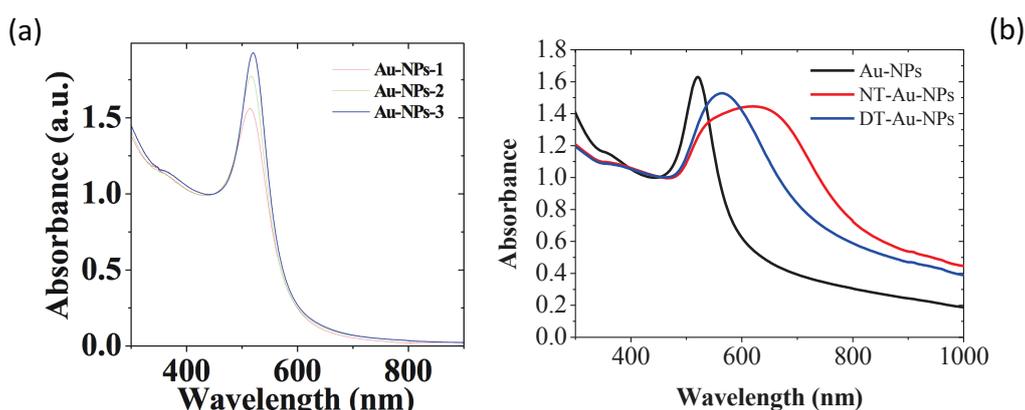


Figura 3. 6 Spettri UV-Vis delle Au-NPs con differente dimensione, prima della funzionalizzazione (a). Confronto tra gli spettri UV-Vis delle Au-NPs prima e dopo la funzionalizzazione con NT e DT(b).

È possibile notare la presenza della tipica banda a 520 nm, riconducibile a nanosfere di oro ben disperse in soluzione, dovuta alla risonanza plasmonica di superficie (SPR) del metallo.^[102] Come già noto in letteratura, l'intensità di tale banda

cresce all'aumentare delle dimensioni delle nanoparticelle (Au-NPs-3 > Au-NPs-2 > Au-NPs-1).^[102, 103] A seguito della funzionalizzazione, le Au-NPs hanno mostrato una migliore disperdibilità nei solventi organici, quale etanolo, e proprietà ottiche differenti rispetto alle Au-NPs non funzionalizzate. Infatti, si è osservato un red shift e un allargamento della banda dal visibile sino al vicino infrarosso (Figura 3. 6 b e Figura 3. 7 b), causati dalla formazione di aggregati di notevole dimensione, indotta proprio dalla funzionalizzazione.^[102, 104-107] Da notare, infatti, come la diversa natura della *shell* comporti un differente livello di aggregazione tra le Au-NPs in soluzione, maggiore nel caso del NT. Misure DLS hanno mostrato come le differenti nanoparticelle tendano a formare aggregati di dimensione compresa tra 70 nm e 110 nm.

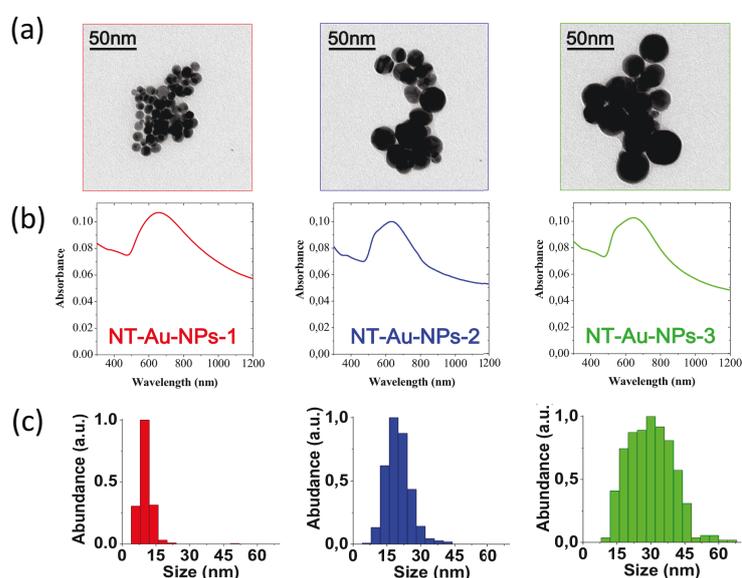


Figura 3. 7 Immagini TEM (a), spettri UV-Vis (b) e distribuzioni delle dimensioni (c) delle NT-Au-NPs con differente dimensione.

Tali risultati sono stati ulteriormente confermati da misure di Microscopia Elettronica a Trasmissione (TEM) (Figura 3. 7 a) che, inoltre, hanno messo in evidenza come tali aggregati presentino dimensioni simili, indipendentemente dal diametro delle singole nanoparticelle che li costituiscono, che si è rivelato essere: 10 ± 3 nm, 20 ± 5 nm e 30 ± 10 nm rispettivamente per Au-NPs-1, -2 e -3 (Figura 3. 7 a, c).

Un comportamento analogo è stato osservato mediante misure AFM, effettuate sulle NT-Au-NPs depositate con lo *spin-coater* su un substrato di mica (Figura 3. 8). Anche in questo caso, nei tre sistemi si nota la formazione di aggregati di notevoli dimensioni. In particolare, strutture globulari con un diametro nel range di decine di

nanometri (come osservato con il TEM e il DLS), tendono ad aggregarsi ulteriormente formando dei *clusters* aventi diametro superiore al micrometro e uno spessore compreso tra 40 nm e 140 nm. Ciò a conferma di come l'evaporazione del solvente e la deposizione su un substrato solido favoriscano l'interazione laterale e, quindi, l'aggregazione di tali sistemi.

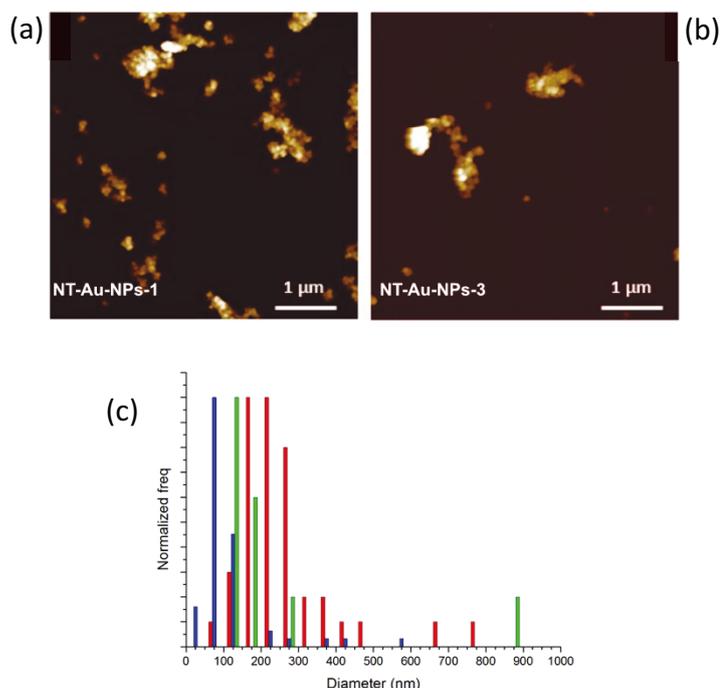


Figura 3. 8 Immagini AFM delle NT-Au-NPs-1 (a) e NT-Au-NPs-3 (b) depositate con lo *spin-coater* su un substrato di mica e istogramma delle distribuzioni dei diametri (c) di NT-Au-NPs-1 (rosso), NT-Au-NPs-2 (blu) e NT-Au-NPs-3 (verde).

La funzionalizzazione delle nanoparticelle, sia con il DT sia con il NT, è stata ulteriormente confermata da misure Raman, IR e XPS (si veda “Parte Sperimentale”). In particolar modo, in Figura 3. 9 sono riportati gli spettri XPS nella regione Au_{4f} (a), S_{2p} (b) e C_{1s} (c), relativi ad un film di NT-Au-NPs realizzato su un *layer* di Ag (utilizzato come riferimento per lo *shift*). La regione relativa al segnale Au_{4f} mostra due doppietti, il primo dei quali (fit Doniach-Sunjic) è attribuito all'oro metallico (B.E. di 83.99 eV e 87.66 eV rispettivamente per $Au\ 4f_{7/2}$ e $Au\ 4f_{5/2}$ con rapporto delle aree 5:2) e il secondo (fit Gauss-Lorentz) al legame Au-S dei tioli (B.E. di 84.67 eV e 88.34 eV rispettivamente per $Au\ 4f_{7/2}$ e $Au\ 4f_{5/2}$ con rapporto 5:2). L'oro legato allo zolfo rappresenta circa il 7 % dell'oro totale. Da notare come nessun segnale relativo a possibili fenomeni di ossidazione è stato rivelato, molto probabilmente grazie alla possibile funzione protettiva della *shell* tiolica.

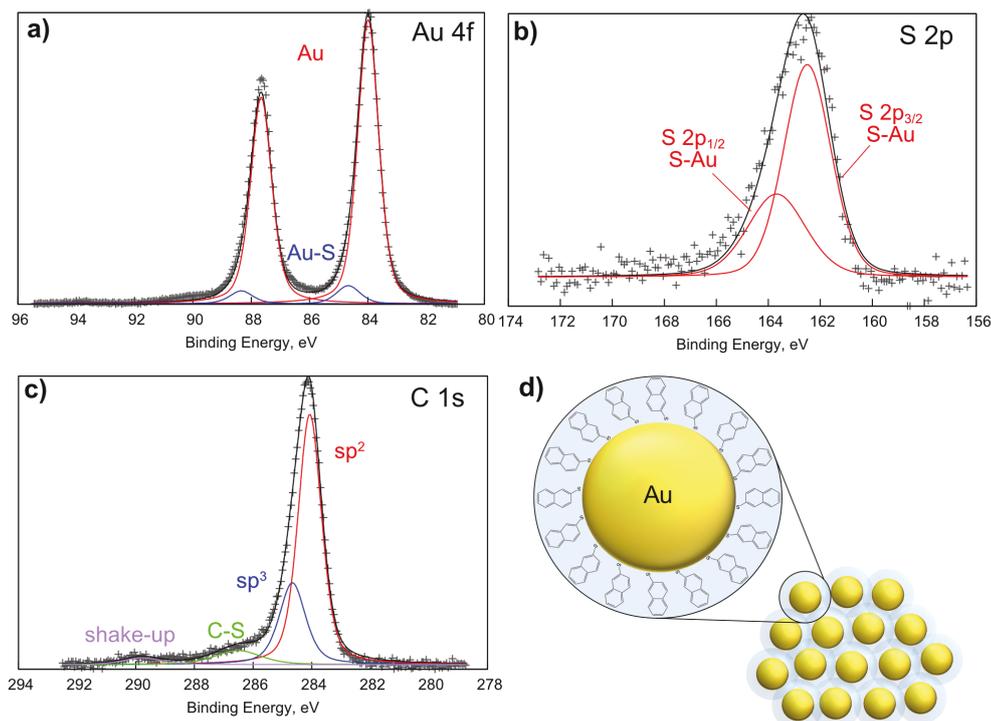


Figura 3. 9 Spettri XPS nella regione Au 4f (a), S 2p (b) e C 1s (c), relativi ad un film di NT-Au-NPs realizzato su un layer di Ag. Rappresentazione schematica delle Au-NPs funzionalizzate con NT (d).

La regione S_{2p} presenta solamente un doppietto $S 2p_{3/2}$ e $S 2p_{1/2}$ con B.E. di circa 162.5 eV e 163.7 eV, secondo un rapporto di 1:2 ed è associato al legame Au-S. Per quanto riguarda la regione C_{1s} , sono stati rivelati i segnali relativi ai legami C-C e C-S del NT, rispettivamente a circa 284 eV e 286.5 eV, con un rapporto 9:1. Il segnale sp^3 a 284.6 eV è attribuito al carbonio avventizio, mentre a 289.8 eV è visibile la banda di *shake-up*. Analoghi risultati sono stati ottenuti per le Au-NPs funzionalizzate con DT (si veda la “Parte Sperimentale”).

Al fine di studiare gli effetti della funzionalizzazione sui fenomeni di trasferimento di carica tra P3HT e PCBM, ci si è serviti di misure di quenching di fluorescenza. Per la realizzazione delle PHJs P3HT:Au-NPs:PCBM, anche in questo caso, è stata utilizzata la tecnica LS in quanto assicura un elevato controllo dello spessore e della morfologia dei singoli strati e, quindi, dell'organizzazione dell'interfaccia dove, appunto, il trasferimento di carica si verifica. In Figura 3. 10 sono riportati gli spettri di fluorescenza di tre strati di P3HT come riferimento e delle PHJs (costituite da tre strati di P3HT e tre di PCBM) con e senza Au-NPs sia NT sia DT, poste all'interfaccia. Si può notare come le PHJs con Au-NPs, sia NT-Au-NPs sia DT-Au-NPs, mostrino un migliore

quenching di fluorescenza (circa 50 %) rispetto all'analogo sistema privo di nanoparticelle (20 %); *quenching* che migliora notevolmente a seguito del trattamento termico a 110 °C per 5 minuti.

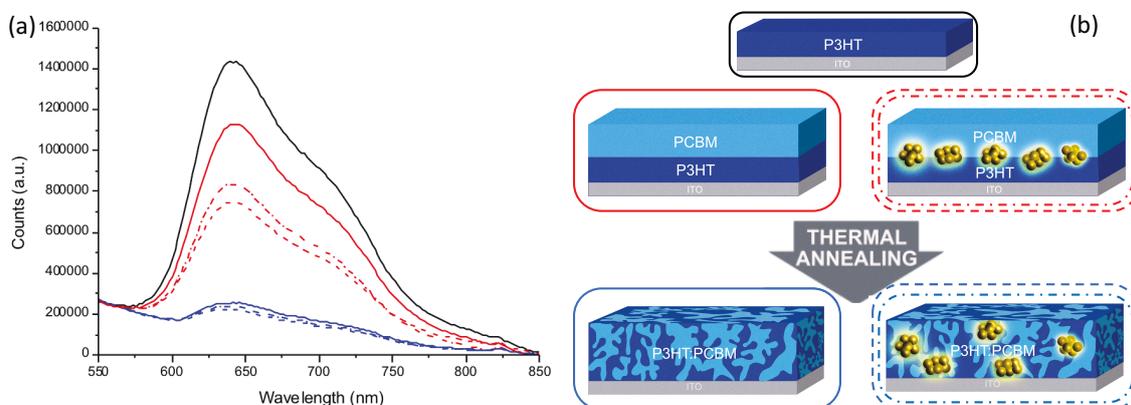


Figura 3. 10 Spettri di fluorescenza (a) delle diverse strutture mostrate (b): P3HT (—), PHJ P3HT:PCBM senza (—) e con le Au-NPs (NT: ---; DT: ---), BHJ P3HT:PCBM senza (—) e con le Au-NPs (NT: ---; DT: ---).

Tale incremento può esser giustificato considerando il processo di interdiffusione, indotto dall'*annealing*, che causa un aumento dell'interfaccia tra P3HT e PCBM e, conseguentemente, un migliore trasferimento di carica tra i due sistemi, come già ampiamente discusso nei Capitoli precedenti. Da notare come le PHJs trattate termicamente mostrino un analogo valore di *quenching* (circa 80%), indipendentemente dalla presenza delle Au-NPs. Ciò sembra indicare che l'effetto positivo osservato nelle PHJs, sia quasi del tutto assente nel caso delle BHJs e quindi non vi è più alcuna differenza tra i due sistemi, con e senza nanoparticelle. Da ciò si evince come la posizione delle Au-NPs all'interno dello strato attivo rappresenti un punto chiave nel processo di trasferimento di carica. Alla luce di ciò, è ragionevole assumere che l'aumento del *quenching* di fluorescenza nella PHJs sia da attribuire ad un incremento della dissociazione eccitonica ad opera delle nanoparticelle, in quanto tale effetto si verifica esclusivamente quando sono poste in prossimità dell'interfaccia, dove, appunto, tale fenomeno si verifica. Nel caso della BHJ, infatti, il processo di interdiffusione causa una redistribuzione delle Au-NPs, che non saranno più disposte all'interfaccia, bensì sparse casualmente all'interno del film.

Al fine di comprendere meglio il ruolo della funzionalizzazione, tali misure sono state ripetute utilizzando una differente coppia donatore/accettore. Infatti, nel caso del P3HT:PCBM, per entrambi i sistemi, si è riusciti ad ottenere informazioni circa l'avvenuto

trasferimento da parte del polimero, ma senza la certezza che tale processo coinvolga effettivamente il PCBM. Si potrebbe verificare, infatti, che le Au-NPs stesse fungano da centri trappola per gli elettroni, impedendo il trasferimento sul PCBM. Proprio per tal motivo, si è deciso di effettuare le misure di quenching di fluorescenza utilizzando una coppia di fluorofori, in maniera tale da poter monitorare il processo di trasferimento valutando la fluorescenza di entrambi. In particolare, come già ampiamente descritto in precedenza, nel sistema P3HT:F8BT il trasferimento per FRET causa un *quenching* del donatore (F8BT), al quale deve necessariamente essere associato un conseguente aumento di fluorescenza dell'accettore (P3HT).

In Figura 3. 11 sono riportati gli spettri di fluorescenza delle PHJs P3HT:F8BT con e senza Au-NPs, sia NT sia DT, e dei rispettivi films dei singoli polimeri come riferimento.

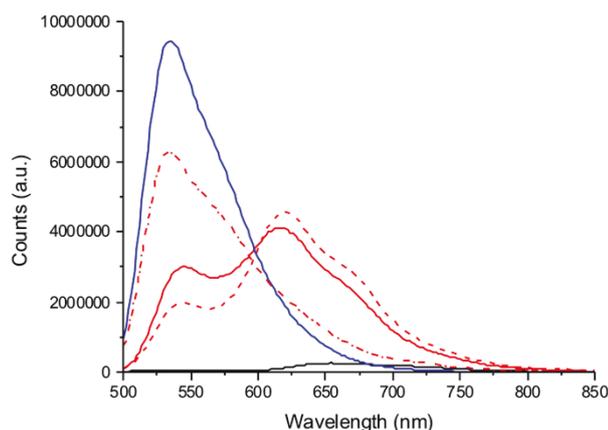


Figura 3. 11 Spettri di fluorescenza di: F8BT (—), P3HT (—), PHJ P3HT:F8BT senza (—) e con le NT-Au-NPs (---) e le DT-Au-NPs (---).

Si può notare come nella PHJ senza nanoparticelle (linea continua rossa), sia visibile un notevole trasferimento di energia che causa un quenching del picco dell'F8BT (a circa 530 nm) e il corrispondente incremento di quello del P3HT (a circa 650 nm), al punto tale che quest'ultimo risulta più intenso rispetto all'emissione dell'F8BT. Situazione del tutto analoga, ma più accentuata, nella PHJ con NT-Au-NPs (linea tratteggiata rossa) dove, proprio la presenza delle nanoparticelle comporta un incremento del processo di trasferimento. È possibile notare, infatti, un ulteriore *quenching* dell'F8BT al quale corrisponde l'aumento dell'emissione del P3HT. La PHJ con DT-Au-NPs, invece, è caratterizzata da un minore *quenching* dell'F8BT e da nessun incremento di fluorescenza del P3HT, indicando, quindi, come in tal caso non si verifichi

alcun fenomeno di trasferimento tra i due polimeri. Tale risultato sembra indicare come la natura della funzionalizzazione, oltre a garantire una maggiore processabilità e un miglior controllo sul processo di aggregazione delle nanoparticelle, svolga un ruolo chiave anche nel processo di trasferimento. Molto probabilmente, il differente comportamento tra le due funzionalizzazioni è da attribuire alla natura aromatica o alifatica della *shell* che, in quest'ultimo caso, può agire da barriera isolante, così come già mostrato in letteratura.^[82, 93]

Sulla base dei risultati ottenuti, si è deciso di realizzare i dispositivi depositando le NT-Au-NPs all'interfaccia tra P3HT e PCBM secondo il seguente schema: PET/ITO/PEDOT:PSS/P3HT/NT-Au-NPs/PCBM/Al. Anche in questo caso, come già accennato, si è ricorso alla deposizione di strati successivi, mediante *spin-coating* con solventi ortogonali. Al fine di studiare l'effetto della deposizione di ogni strato sul film sottostante e di valutare possibili cambiamenti morfologici dello strato di PCBM a seguito della presenza degli aggregati di NT-Au-NPs, sono state effettuate ulteriori indagini AFM e XPS.

In Figura 3. 12 sono riportate le immagini AFM relative ad un film di P3HT sul quale sono state depositate le nanoparticelle. Si può notare una densità superficiale molto bassa di aggregati (circa 2 - 3 aggregati per μm^2), che mostrano dimensioni analoghe a quelle osservate su mica (Figura 3. 8).

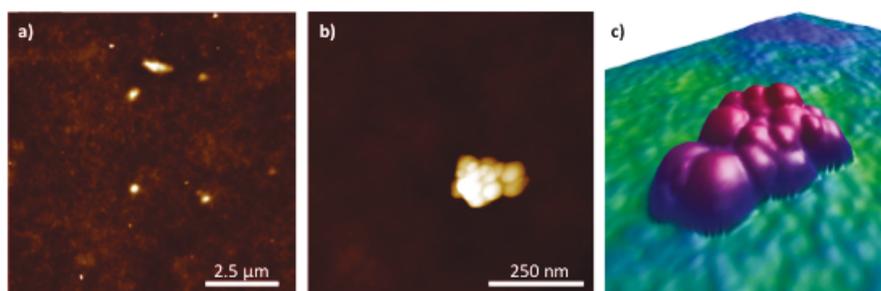


Figura 3. 12 Immagini AFM di NT-Au-NPs depositate su un film di P3HT. Visualizzazione in 2D (a, b) (scala in z = 90 nm) e in 3D (c).

Le immagini AFM di Figura 3. 13, invece, si riferiscono ad un confronto morfologico dello strato di PCBM depositato sul film di P3HT con (b) e senza NT-Au-NPs (a). Entrambe le immagini mostrano la tipica morfologia della superficie di PCBM ed un eguale valore di rugosità (0.6 nm), che conferma come la presenza degli aggregati, nello

strato sottostante, non influenzi il processo di deposizione dello strato superiore di tale materiale.

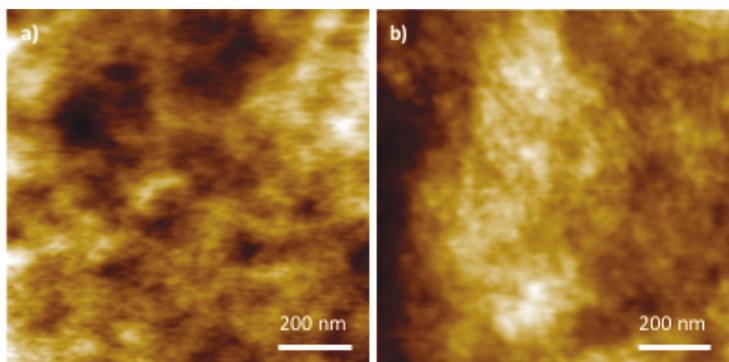


Figura 3. 13 Immagini AFM di un film di PCBM depositato su PET/ITO/P3HT (a) e su PET/ITO/P3HT/Au-NPs (b).

Alcuni precedenti lavori, comunque, hanno messo in dubbio la possibilità di ottenere una vera PHJ, utilizzando tale metodo di deposizioni successive mediante *spin-coating*, a causa di fenomeni di miscelamento tra i componenti dei differenti strati sottostanti, che si verificano ad ogni step di deposizione. In particolare, è stato mostrato come tale approccio possa portare alla formazione all'interfaccia di uno strato, più o meno spesso, in cui i due materiali sono miscelati fra loro, motivo per il quale si è soliti riferirsi a tale struttura come “pseudo-bilayer”.^[22, 39, 41] L'analisi XPS del profilo di profondità di una PHJ P3HT:PCBM realizzata con tale tecnica è riportata in Figura 3. 14. In particolare, viene mostrato il grafico della percentuale atomica di zolfo, riconducibile all'anello tiofenico del P3HT, in funzione del tempo di *sputtering* (a). Si nota come tale percentuale rimanga prossima a zero per quasi 60 minuti, cioè per il tempo necessario a rimuovere lo strato superficiale di PCBM e iniziare, quindi, a rivelare il P3HT. La percentuale di zolfo cresce con una pendenza costante e dopo appena 15 minuti raggiunge un valore stabile del 3%. Per facilitare la comprensione di tale analisi, in Figura 3. 14 b) viene mostrata una rappresentazione schematica della misura XPS. In particolare, viene raffigurato il profilo di campionamento, o finestra di misurazione (quadrato in verde), che attraversa l'intero spessore della PHJ, con la corrispondente variazione della percentuale di zolfo (linea rossa).

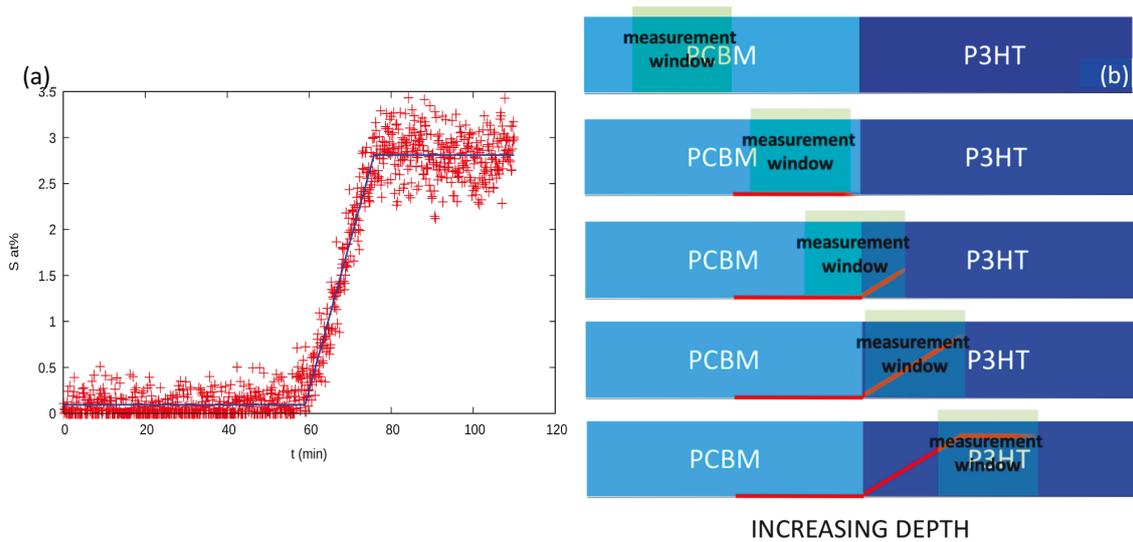


Figura 3. 14 Grafico della percentuale atomica di S in funzione del tempo di sputtering (a). Rappresentazione schematica della finestra di campionamento che attraversa la PHJ e del prodotto di convoluzione (b).

È evidente come il comportamento osservato sia del tutto analogo a quello di una tipica giunzione planare, nella quale il segnale dello zolfo comincia ad aumentare non appena la finestra inizia a campionare l'interfaccia e continua a crescere fino a quando tale finestra non è completamente all'interno del secondo strato. Essendo il profilo di campionamento pari a circa 7 nm ($3 \lambda \sin \theta$, con $\theta = 45^\circ$ e 3λ circa 10 nm), si può affermare che, nel caso in questione, non è visibile alcuno strato miscelato o, comunque, non con uno spessore superiore a 7 nm. Nel caso, infatti, di uno strato miscelato interposto tra i due films di P3HT e PCBM, si sarebbe dovuto osservare una variazione nella pendenza o, comunque, un andamento differente nel trend della percentuale atomica di zolfo.

Una volta confermata l'efficacia del metodo di deposizione, ai fini della realizzazione della PHJ, sono stati costruiti i dispositivi, secondo lo schema precedentemente riportato, contenenti le NT-Au-NPs. Le corrispondenti curve J – V dei dispositivi PHJ senza e con le NT-Au-NPs di differente dimensione sono riportate in Figura 3. 15.

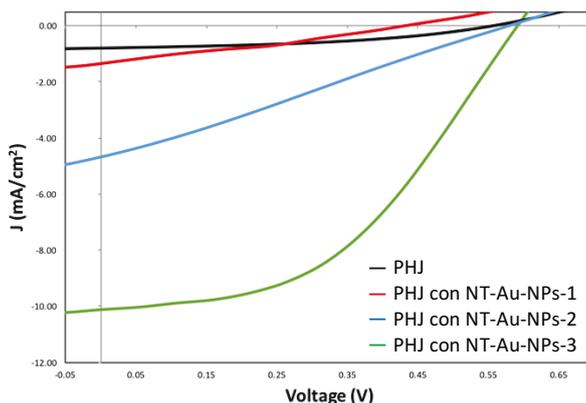


Figura 3. 15 Curve J – V delle PHJs senza e con le NT-Au-NPs di differenti dimensioni (come da leggenda).

Il dispositivo senza nanoparticelle, preso come riferimento, mostra un valore di V_{oc} di 0.48 V, una J_{sc} di 0.82 mA/cm^2 e un FF di 0.38 che determinano un valore di PCE di 0.15 %. Si può notare come tutti i dispositivi contenenti nanoparticelle mostrino un miglioramento delle efficienze. Nella Tabella 3.1 sono riportati i valori medi dei parametri fotovoltaici ottenuti valutando almeno cinque dispositivi per ogni tipologia.

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	% η
PHJ	0.48 ± 0.01	0.82 ± 0.06	0.38 ± 0.01	0.15 ± 0.01
PHJ NT-Au-NPs-1	0.44 ± 0.01	1.44 ± 0.03	0.28 ± 0.02	0.17 ± 0.01
PHJ NT-Au-NPs-2	0.57 ± 0.02	4.70 ± 0.34	0.26 ± 0.02	0.70 ± 0.08
PHJ NT-Au-NPs-3	0.60 ± 0.02	10.12 ± 0.12	0.45 ± 0.04	2.75 ± 0.21

Tabella 3.1 Parametri fotovoltaici dei differenti dispositivi PHJ con e senza Au-NPs.

Il dispositivo con le nanoparticelle più grandi (NT-Au-NPs-3) presenta le migliori prestazioni, non solo in termini di efficienza, circa 2.75 %, ma anche per quanto riguarda gli altri parametri, J_{sc} , V_{oc} e FF. Osservando la tabella, si deduce come l'aumento della PCE derivi principalmente dal notevole miglioramento del valore di densità di corrente, che generalmente viene attribuito ad un incremento dell'assorbimento della radiazione o ad un miglioramento della dissociazione eccitonica. Tale valore, infatti, a seguito dell'introduzione delle NT-Au-NPs-3 all'interfaccia tra P3HT e PCBM, passa da 0.82 mA/cm^2 a 10.12 mA/cm^2 , raggiungendo quindi una densità di corrente paragonabile a quelle generalmente ottenute con analoghi sistemi ma in dispositivi BHJ su vetro. Tale risultato rappresenta un aspetto di notevole interesse in quanto, come già accennato in precedenza, generalmente le PHJs mostrano valori di corrente inferiori rispetto alle BHJs, che diminuiscono ulteriormente, in maniera significativa, quando i dispositivi sono realizzati su plastica invece che su vetro.^[30, 32]

Al fine di comprendere meglio l’effetto delle Au-NPs sulle prestazioni dei dispositivi, sono state condotte ulteriori indagini che hanno permesso di escludere alcune possibili ipotesi. Per esempio, sono state effettuate misure Raman sulle PHJs con e senza nanoparticelle, al fine di rivelare possibili effetti di amplificazione del campo locale (*local field enhancement*), in prossimità degli aggregati. È stato già accennato, infatti, che tale fenomeno potrebbe portare ad un aumento della dissociazione eccitonica che, nel caso in questione, giustificherebbe l’incremento della densità di corrente.^[87, 108, 109] Gli spettri Raman riportati in Figura 3. 16 a), invece, mostrano come non vi sia alcuna differenza tra le PHJs con e senza nanoparticelle, in quanto nessun effetto di amplificazione apprezzabile è stato osservato. Per quanto riguarda l’aumento di assorbimento, osservato invece nei films di P3HT sui quali sono stati depositati le differenti nanoparticelle (Figura 3. 16 b), si è rivelato talmente poco intenso da poter giustificare solo in parte la migliorata corrente nei dispositivi. Inoltre, non spiegherebbe comunque il migliorato trasferimento di carica osservato nelle misure di *quenching* di fluorescenza.

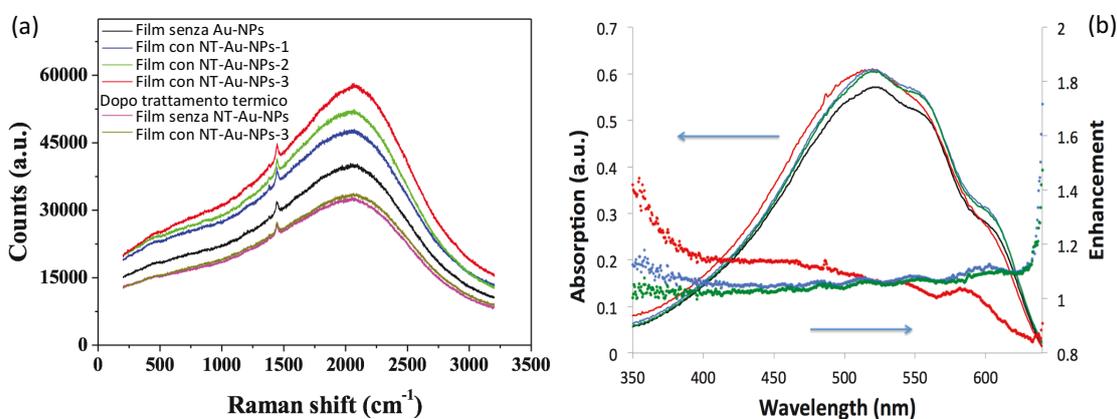


Figura 3. 16 Spettri Raman delle PHJs P3HT:PCBM senza (curva nera) e con le NT-Au-NPs -1, -2 e -3 (rispettivamente curve rossa, verde e blu). Sono mostrati anche gli spettri dopo il trattamento termico del campione senza (curva magenta) e con le NT-Au-NPs-3 (curva marrone) (a). Spettri UV-Vis di un film di P3HT senza (curva nera) e con le NT-Au-NPs -1, -2 e -3 (rispettivamente curve rossa, verde e blu) e corrispondenti incrementi rispetto all’assorbanza del solo P3HT (b).

Osservando, comunque, sia le curve $J - V$ (Figura 3. 15) sia la Tabella 3.1, si nota come le prestazioni dei differenti dispositivi siano strettamente connesse alle dimensioni delle Au-NPs; in particolare, i parametri fotovoltaici crescono all’aumentare del diametro delle nanoparticelle, quindi andando da NT-Au-NPs-1 a NT-Au-NPs-3. Si è già accennato sulla tendenza di tali nanoparticelle a formare aggregati di centinaia di

nanometri, come osservato mediante AFM e TEM. Misure DLS hanno messo in evidenza come l’intensità di scattering di tali sistemi dipenda fortemente dalle dimensioni delle singole nanoparticelle che compongono l’aggregato (Figura 3. 17). Quindi, nonostante le differenti nanoparticelle formino aggregati di dimensione paragonabile, l’intensità di scattering aumenta andando dalle NT-Au-NPs-1 alle NT-Au-NPs-3, come ulteriormente confermato dai calcoli effettuati sulla base del metodo dell’Approssimazione del Dipolo Discreto (DDA) (si veda “Parte Sperimentale”).

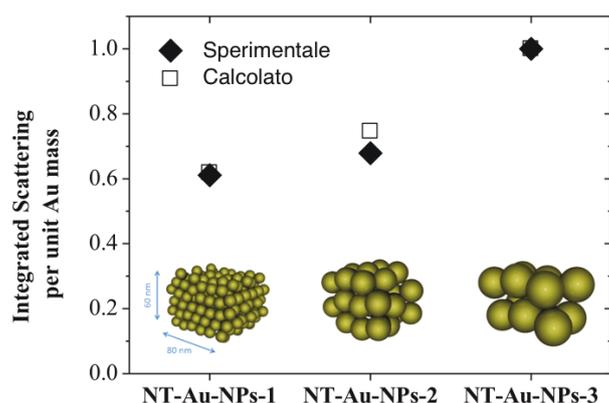


Figura 3. 17 Intensità di scattering per le NT-Au-NPs di differenti dimensioni, ottenute sperimentalmente (◆) e mediante calcoli DDA (□).

Quanto appena detto, potrebbe giustificare il miglioramento dei parametri fotovoltaici, in particolar modo della densità di corrente, e la dipendenza dalle dimensioni delle nanoparticelle. A tal proposito, le curve $J - V$ relative agli stessi dispositivi descritti in precedenza, ma sottoposti a trattamento termico a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ per 5 minuti, hanno permesso di avvalorare ulteriormente l’ipotesi relativa allo scattering di luce. Come è possibile notare osservando la Tabella 3.2, i parametri fotovoltaici subiscono una significativa variazione, riconducibile alla formazione di un sistema miscelato tipico di una BHJ. Nel caso del dispositivo senza nanoparticelle, infatti, si registra un notevole incremento della PCE, dovuto alla formazione di una più estesa interfaccia tra donatore ed accettore. Da notare come i dispositivi con NT-Au-NPs-1 e NT-Au-NPs-2 presentino gli stessi valori di PCE (0.68%), paragonabili a quello ottenuto per la PHJ senza nanoparticelle (0.64%). Tale dato, rispecchia quanto già osservato in fluorescenza (Figura 3. 10 a) circa la perdita dell’effetto delle Au-NPs a seguito del trattamento termico. Infatti, anche in questo caso, i tre sistemi mostrano quasi lo stesso valore di PCE, confermando come la distribuzione casuale delle nanoparticelle

all'interno dello strato attivo non comporti più alcun effetto e che, quindi, la loro posizione all'interfaccia svolge un ruolo chiave nel processo di trasferimento di carica. Nel dispositivo con NT-Au-NPs-3, la diminuzione della PCE da 2.75 % a circa 0.26%, mette in evidenza come, in tal caso, l'effetto della posizione delle Au-NPs sia dominante rispetto all'incremento di interfaccia che si verifica dopo il trattamento termico.

	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	% η
PHJ	0.48 ± 0.01	0.82 ± 0.06	0.38 ± 0.01	0.15 ± 0.01
PHJ NT-Au-NPs-1	0.44 ± 0.01	1.44 ± 0.03	0.28 ± 0.02	0.17 ± 0.01
PHJ NT-Au-NPs-2	0.57 ± 0.02	4.70 ± 0.34	0.26 ± 0.02	0.70 ± 0.08
PHJ NT-Au-NPs-3	0.60 ± 0.02	10.12 ± 0.12	0.45 ± 0.04	2.75 ± 0.21
PHJ *	0.57 ± 0.03	3.10 ± 0.26	0.36 ± 0.02	0.64 ± 0.08
PHJ NT-Au-NPs-1*	0.55 ± 0.01	4.20 ± 0.19	0.30 ± 0.03	0.68 ± 0.06
PHJ NT-Au-NPs-2*	0.57 ± 0.01	3.80 ± 0.26	0.31 ± 0.02	0.68 ± 0.06
PHJ NT-Au-NPs-3*	0.52 ± 0.01	2.32 ± 0.32	0.22 ± 0.01	0.26 ± 0.03

Tabella 3.2 Parametri fotovoltaici dei differenti dispositivi PHJ con e senza Au-NPs, prima e dopo il trattamento termico (valori con asterisco).

Alla luce dei risultati ottenuti, è ragionevole assumere che lo scattering di luce localizzato induca un addensamento degli eccitoni in prossimità dei centri di scattering, quindi degli aggregati. Quando tali aggregati sono posizionati all'interfaccia tra donatore ed accettore, un gran numero di eccitoni si genererà proprio nella specifica regione dove avviene la loro dissociazione (Figura 3. 18 a), con conseguente aumento della frazione di eccitoni dissociati (η_{diss}), delle cariche libere e, quindi, della densità di corrente.

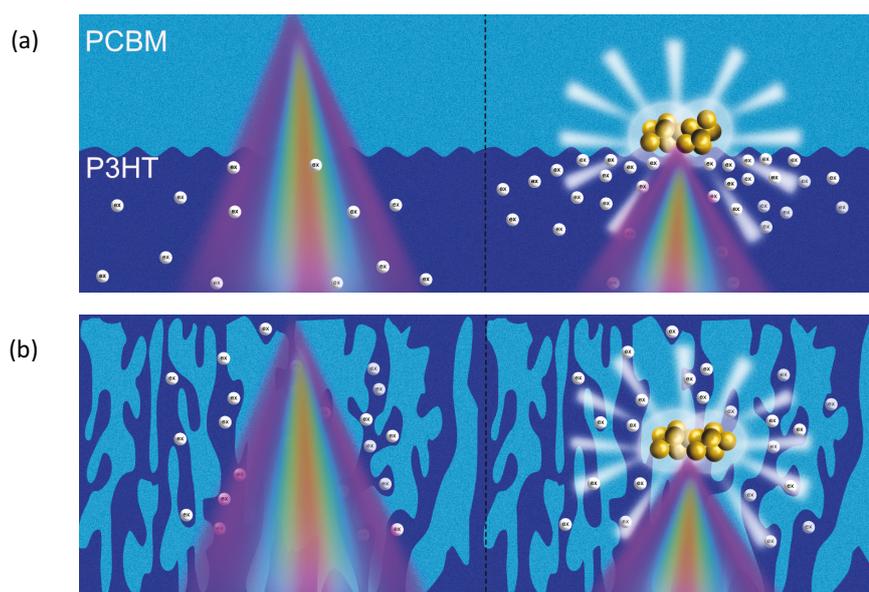


Figura 3. 18 Rappresentazione schematica dell'effetto delle Au-NPs (sfere gialle) in una PHJ (a) e in una BHJ (b), nel processo di generazione di eccitoni (sfere grigie).

Al fine di confermare quanto appena ipotizzato, le misure di corrente sono state effettuate anche su analoghi dispositivi, ma con struttura BHJ ottenuta mediante *spin-coating* di un'unica soluzione contenente entrambi i materiali P3HT:PCBM, con e senza le NT-Au-NPs-3. A differenza del caso precedente, cioè alle BHJs ottenute mediante processo di interdizione delle PHJs, in questo caso le nanoparticelle dovrebbero essere uniformemente distribuite nello strato attivo. Anche in questo caso si nota un miglioramento delle prestazioni nel dispositivo con le nanoparticelle, che mostra un V_{oc} di 0.58 V ed una J_{sc} di 5.70 mA/cm^2 , più alti rispetto alla BHJ senza NT-Au-NPs-3 (V_{oc} di 0.56 V e J_{sc} di 3.80 mA/cm^2) (Figura 3. 19).

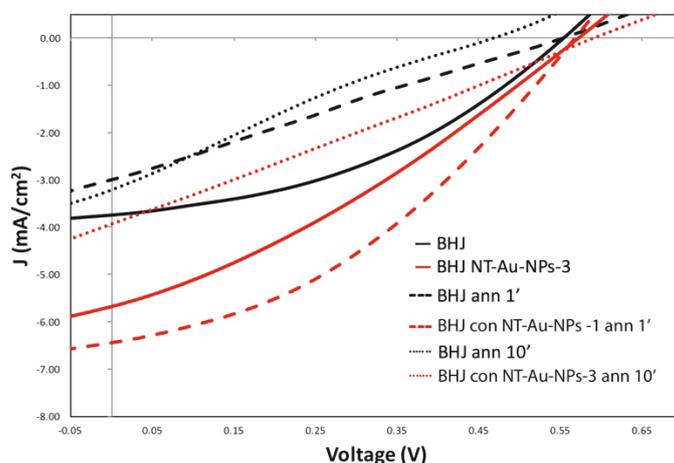


Figura 3. 19 Curve J – V dei dispositivi BHJ, ottenuti per *spin-coating*, con e senza NT-Au-NPs-3, prima e dopo il trattamento termico a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ per 1 e 10 minuti (come da leggenda).

A differenza delle PHJs, in questo caso l'effetto dovuto alla presenza delle nanoparticelle è notevolmente più debole, e comporta un incremento delle PCE da 0.83 % a 1.02 %. Così come già osservato nelle BHJs ottenute per *annealing*, anche in tali dispositivi non si ha alcun effetto dovuto alla posizione delle nanoparticelle; il lieve aumento della PCE infatti può esser giustificato considerando esclusivamente il migliorato assorbimento dovuto allo scattering.

Al fine di ottenere ulteriori informazioni sulle proprietà optoelettroniche delle nanoparticelle poste all'interfaccia e, quindi, comprenderne meglio i meccanismi di azione, sono state effettuate misure di fluorescenza risolta nel tempo mediante FLIM (Fluorescence Lifetime Imaging). In Figura 3. 20, sono riportati i risultati ottenuti, analizzati secondo il metodo dei fasori (per maggiori dettagli si veda la "Parte Sperimentale"), relativi all'emissione del P3HT nei films PHJ con e senza nanoparticelle.

Nell'analisi con il metodo dei fasori, i tempi di vita descritti da un singolo esponenziale si trovano collocati su un semicerchio; i tempi di vita più lunghi si trovano in prossimità dell'origine, sul lato sinistro, mentre quelli più brevi in prossimità dell'intersezione con l'asse x, sul lato destro.

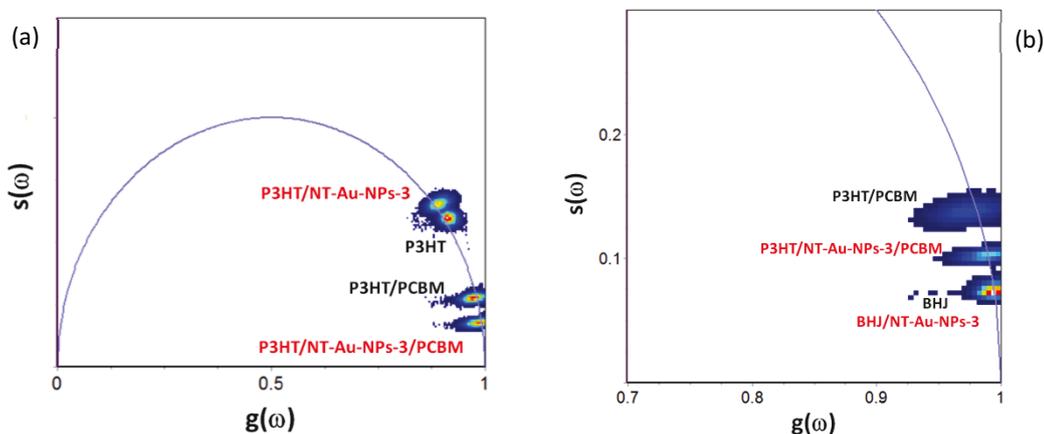


Figura 3. 20 Fasori dei films di P3HT e delle PHJs con e senza le NT-Au-NPs-3 (a). Confronto tra le PHJs e le BHJs con e senza NT-Au-NPs-3 (b).

Osservando i campioni di riferimento, cioè quelli senza nanoparticelle, si nota come la struttura BHJ mostri tempi di vita più brevi (~ 0.15 ns) rispetto alla PHJ (~ 0.29 ns) e al film di solo P3HT (~ 0.57 ns), così come è lecito attendersi per un sistema con una maggiore interfaccia tra donatore e accettore. Nel caso della PHJ, la presenza delle NT-Au-NPs-3 disperse all'interfaccia comporta una riduzione dei tempi di vita rispetto all'analogia strutture senza nanoparticelle, da ~ 0.29 ns a ~ 0.19 ns. Situazione differente, invece, nella BHJ dove, anche in questo caso, non si registra alcun effetto da parte delle nanoparticelle, al punto tale che il P3HT mostra lo stesso tempo di vita in entrambi i sistemi (~ 0.15 ns). Tali risultati sono in totale accordo con quanto ipotizzato prima circa l'effetto dovuto allo scattering localizzato all'interfaccia, che genera un elevato numero di eccitoni proprio in prossimità della zona dove si verifica la loro dissociazione.

Un risultato tanto interessante quanto inaspettato, si è ottenuto, invece, analizzando i tempi di vita del P3HT con le nanoparticelle, in assenza del PCBM. Si può notare (Figura 3. 20 a), infatti, come in tale sistema, il tempo di vita di fluorescenza aumenti rispetto al campione con il solo P3HT, da ~ 0.57 ns a ~ 0.72 ns. Tale incremento può essere giustificato considerando un possibile effetto stabilizzante ad opera delle nanoparticelle che, quando disperse in un mezzo organico possono ridurre i processi di

foto-ossidazione, agendo da *quencher* degli eccitoni di tripletto che, altrimenti, reagirebbero con l'ossigeno.^[89] Tale ipotesi ha trovato conferma nelle misure di corrente realizzate su dispositivi sottoposti a processo di invecchiamento, indotto da trattamenti termici ad alte temperature (150 °C) su campioni esposti all'azione dell'ossigeno atmosferico. Sempre in Figura 3. 19, sono riportate le curve J – V delle BHJs precedentemente esaminate, sottoposte a tale procedura di invecchiamento a due differenti tempi. Mentre il dispositivo senza nanoparticelle subisce una degradazione tale da dimezzare il valore di PCE dopo appena un minuto di invecchiamento, quello con le NT-Au-NPs-3 non solo mostra una maggiore stabilità alla degradazione, ma presenta un incremento delle prestazioni. In particolare, il valore di V_{oc} aumenta da 0.58 V a 0.59 V, la J_{sc} da 5.70 mA/cm² a 6.60 mA/cm² e il FF da 0.31 a 0.40, con conseguente miglioramento della PCE da 1.02 % a 1.55%. Come già accennato in precedenza, un aumento delle prestazioni di una BHJ, a seguito del trattamento termico, può essere associato al miglioramento delle interfacce tra i diversi strati e della cristallinità del P3HT. Per ottenere un livello di invecchiamento analogo a quello ottenuto dalla BHJ, senza nanoparticelle dopo appena un minuto, sono necessari circa 10 minuti di trattamento, dopo i quali le prestazioni del dispositivo con le nanoparticelle rimangono comunque migliori.

3.3 Conclusioni

Da quanto mostrato si evince come realizzare OCSs a tre componenti consenta di ottimizzare ogni aspetto di un classico dispositivo donatore/accettore, rappresentando, quindi, un'efficace strategia per migliorarne le efficienze. Per far ciò è stato definito un protocollo che ha permesso per la prima volta di realizzare mediante *spin-coating* PHJs con tre componenti stratificati. Nel caso dell'F8BT si è visto come, utilizzando un ulteriore polimero con un differente assorbimento e capace di generare fenomeni di FRET, sia possibile migliorare la fotogenerazione e, conseguentemente, la corrente del dispositivo. Ciò può rappresentare, inoltre, un aspetto di notevole interesse per lo sviluppo di dispositivi semi-trasparenti, in quanto l'impiego di un materiale che mostra un elevato assorbimento e capace di fungere anche da iniettore di eccitoni, permette di poter realizzare films dallo spessore notevolmente ridotto, quindi, quasi

trasparenti. Un adeguato allineamento degli orbitali, inoltre, consente un'ottimizzazione del trasferimento di carica, con conseguente incremento della J_{sc} , e in particolar modo della V_{oc} al punto tale da mostrare valori tra i più alti ottenuti per sistemi analoghi.

Per quanto riguarda l'utilizzo di nanoparticelle metalliche, invece, si è dimostrato come un elevato controllo sui fenomeni che si instaurano all'interfaccia consenta di incrementare notevolmente la PCE di dispositivi planari. In particolare, mediante un'adeguata funzionalizzazione delle Au-NPs è possibile controllarne il grado di aggregazione e ottimizzarne l'interazione con la matrice polimerica. Inoltre, controllare la posizione di tale strutture all'interno del dispositivo, invece che disperderle in maniera del tutto casuale nello strato attivo, consente di convogliare i processi di scattering nella zona di maggiore interesse. Distribuendo, infatti, le Au-NPs all'interfaccia donatore/accettore, è possibile concentrare la formazione degli eccitoni proprio in prossimità della zona dove avviene la loro dissociazione, aumentando in tal modo il numero di cariche libere formate. Così facendo è stato possibile ottenere un notevole aumento dei valori di PCE, tra i più alti ottenuti per PHJs su plastica, e della J_{sc} , il cui valore è paragonabile a quelli registrati per dispositivi BHJ su vetro.

3.4 Parte Sperimentale

Sintesi e funzionalizzazione Au-NPs

Una dispersione di Au-NPs con concentrazione di 0.6 mg/mL è stata ottenuta mediante LASIS, in accordo con quanto riportato in letteratura.^[110] In particolar modo, un laser pulsato (50 Hz, 30 J/cm²) a 1064 nm (Quantel Brilliant50 Nd-YAG) è stato focalizzato su una lamina di oro immersa in una soluzione 10⁻⁴ M di NaCl in acqua distillata (Figura 3. 21 a).^[110, 111] Mediante un protocollo di separazione basato sulla sedimentazione selettiva (SBS), è stato possibile estrarre tre frazioni, contenenti ciascuna nanoparticelle con differente dimensione media (Figura 3. 21 b).^[112]

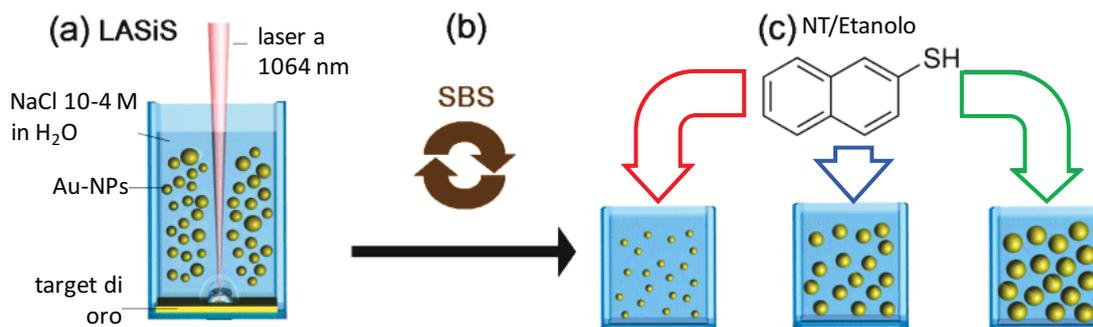


Figura 3. 21 Rappresentazione schematica della LASiS (a), della procedura di sedimentazione selettiva (b) e della successiva funzionalizzazione (c) delle Au-NPs.

In particolare, la dispersione di Au-NPs ottenuta dalla LASiS è stata centrifugata a 126 rcf per 1 ora, dopo la quale il surnatante ottenuto è stato separato dal corpo di fondo e centrifugato nuovamente a 600 rcf per un'altra ora. Le tre frazioni di Au-NPs con differente dimensione sono state così ottenute: le Au-NPs-1 (10 ± 3 nm) dal surnatante dell'ultimo step di centrifugazione, le Au-NPs-2 (20 ± 5 nm) dal corrispondente corpo di fondo e le Au-NPs-3 (30 ± 10 nm) dal corpo di fondo del primo step di centrifugazione. La funzionalizzazione è stata effettuata aggiungendo goccia a goccia le Au-NPs disperse in acqua a una soluzione 0.5 mM di tioli (NT in un caso e DT nell'altro) in etanolo, secondo un rapporto in volume di 1:5. Tale miscela è stata, quindi, lasciata a temperatura ambiente per 15 ore e successivamente sottoposta ad una procedura di purificazione. In particolare, dopo aver rimosso l'acqua e l'etanolo mediante un evaporatore rotante, il residuo solido è stato disperso in esano, sottoposto a trattamento ad ultrasuoni, portato nuovamente a secco e sottoposto a tale procedura per 5 cicli, al termine dei quali le Au-NPs sono state disperse in etanolo mediante ultrasuoni.

Caratterizzazione Au-NPs

Per le misure UV-Vis ci si è serviti di uno spettrofotometro Varian Cary 5. Le misure DLS sono state effettuate con un Malvern Zetasizer Nano ZS, mentre l'analisi dello scattering di luce è stata eseguita mediante uno spettrofluorimetro Varian Cary Eclipse. Per i calcoli mediante il metodo DDA,^[113, 114] è stato utilizzato un numero di dipoli di $5 \cdot 10^5$ per ogni target, costituiti da cluster, di dimensioni 60 nm x 80 nm, delle Au-NPs di 10 nm, 20 nm e 30 nm (Figura 3. 17). Per il calcolo dell'intensità di scattering di ogni cluster è stata considerata la media su oltre 27 differenti orientazioni.

Le misure Raman sono state realizzate con un spettrometro Renishaw in Via micro-Raman dotato di un obiettivo 50x e una linea laser (He-Ne) a 633 nm (con una potenza di 2.6 mW). Le misure sulle BHJs sono state effettuate con un obiettivo 20x a 633 nm (1.3 mW). Per quanto riguarda le misure FTIR sono state realizzate con uno spettrofotometro Perkin-Elmer 1720x FTIR depositando gocce di Au-NPs in etanolo su una finestra in KBr, dopo averne rimosso il solvente mediante flusso di azoto. Tali misure sono state effettuate per verificare l'effettiva presenza della *shell* di funzionalizzazione tiolata nelle Au-NPs.

In Figura 3. 22 sono riportati gli spettri FTIR e Raman delle NT-Au-NPs con differente dimensione, nei quali sono evidenti i caratteristici picchi delle unità NT.

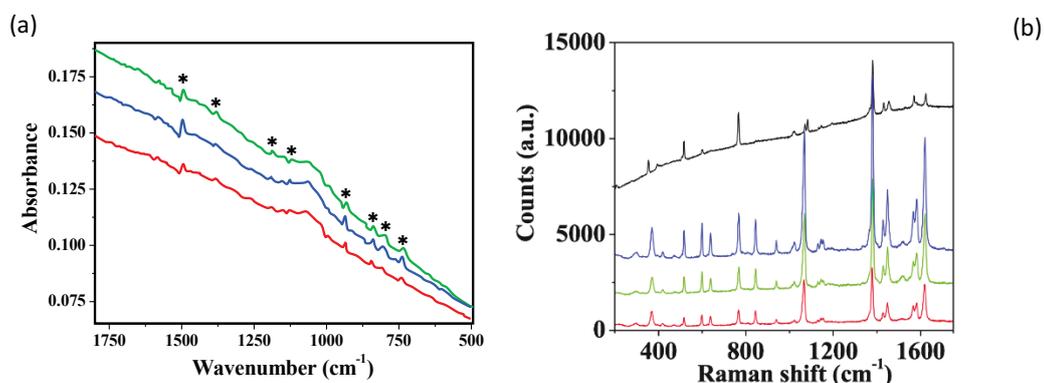


Figura 3. 22 Spettri FTIR (a) e Raman (b) delle NT-Au-NPs-1, -2 e -3 (rispettivamente curve rosse, blu e verdi). Tra gli spettri Raman viene riportato lo spettro di un campione di NT (curva nera) di riferimento.

I picchi indicati con gli asterischi (Figura 3. 22 a), a 735, 800, 840, 935, 1125, 1190, 1380 e 1490 cm^{-1} , presenti in tutti i campioni sono in totale accordo con il *fingerprint* vibrazionale della funzionalizzazione NT (SDBS of National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, <http://sdb.sriodb.aist.go.jp>).

In Figura 3. 23 viene mostrato un confronto tra gli spettri Raman delle DT-Au-NPs e di una soluzione di DT depositata su di un campione di Au-NPs come riferimento. I picchi nella regione 700 – 1300 cm^{-1} e 2800 – 3000 cm^{-1} si riferiscono rispettivamente agli stretching C-C e C-H del DT, in accordo con gli spettri Raman di DT-Au-NPs precedentemente riportati in letteratura.^[115-117]

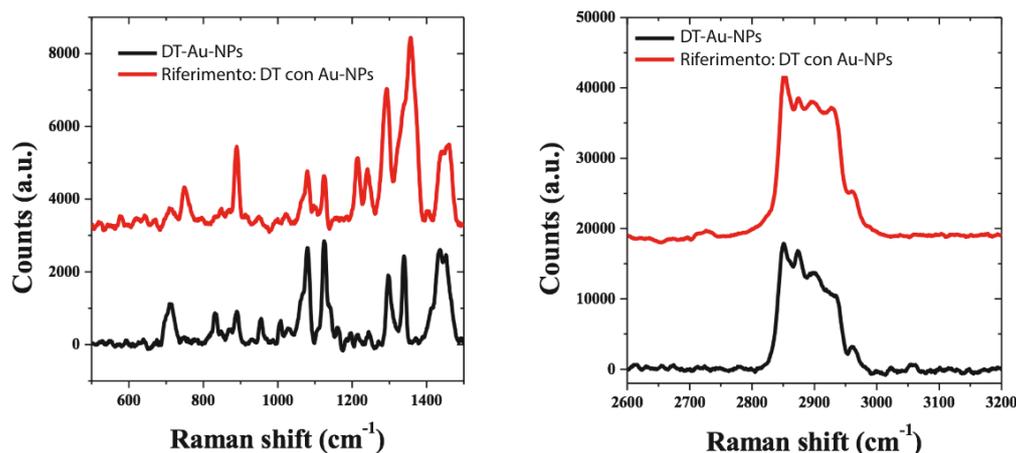


Figura 3. 23 Confronto tra gli spettri Raman delle DT-Au-NPs (curve nere) e della soluzione di DT depositata su di un campione di Au-NPs come riferimento (curve rosse).

Per quanto riguarda gli spettri XPS, sono stati registrati con un PHI 5000 VersaProbe II Scanning XPS Microprobe con una radiazione Al-K α monocromatica ($h\nu = 1486.6$ eV) generata da una sorgente a 50 W e 15 kV, con uno spot di 200 μm .

In Figura 3. 24 è mostrato lo spettro XPS relativo alle DT-Au-NPs depositate su un substrato di SiO₂, mentre le corrispondenti regioni Au_{4f}, S_{2p} e C_{1s}, ad alta risoluzione, sono riportate in Figura 3. 25.

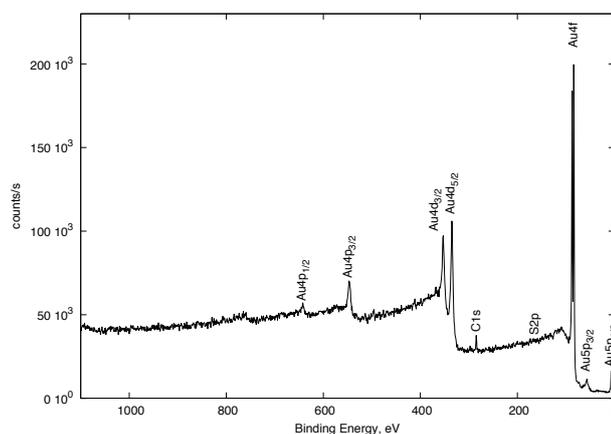


Figura 3. 24 Spettro XPS delle DT-Au-NPs depositate su un substrato di SiO₂

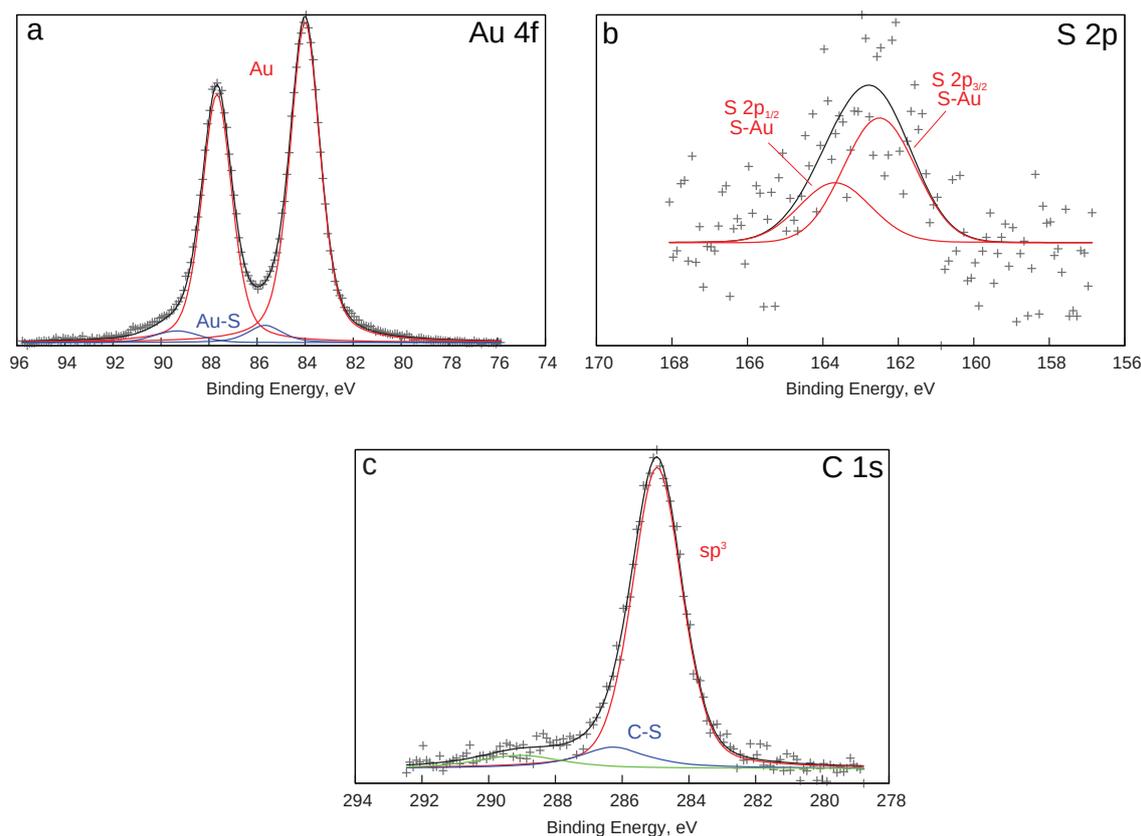


Figura 3. 25 Spettri XPS ad alta risoluzione delle regioni Au_{4f} (a), S_{2p} (b) e C_{1s} (c) delle DT-Au-NPs depositate su un substrato di SiO₂

Au_{4f}: mostra un doppietto con rapporto 4:3 (Au 4f_{7/2}, Au 4f_{5/2}), analizzato ricorrendo al fit per il background secondo il metodo Shirley e ai profili di Doniach-Sunjic e Gauss-Lorentz, rispettivamente per l'oro metallico e per le altre specie. I risultati sono in accordo con quelli già mostrati, relativi al sistema NT-Au-NPs (Figura 3. 9): oro metallico con Au 4f_{7/2} a circa 84.0 eV e Au-S, che rappresenta circa il 6% dell'oro totale, a 85.6 eV.

S_{2p}: è presente un segnale poco intenso che mostra una struttura a doppietto con rapporto 2:1 (S 2p_{3/2}, S 2p_{1/2}), analizzata mediante i profili di Shirley e di Gauss-Lorentz. Il segnale S 2p_{3/2} a 162.5 eV conferma la presenza del legame Au-S.

C_{1s}: Nel complesso segnale ottenuto, è possibile osservare i legami C-C e C-S, rispettivamente a 285 eV e 286.3 eV.

Caratterizzazione morfologica

Le immagini TEM sono state effettuate mediante un microscopio elettronico FEI Tecnai G2 a 100 kV, dotato di una camera TVIPS CCD. Le dispersioni di Au-NPs in etanolo sono state depositate mediante semplice *drop-casting* su griglie di rame rivestite con carbonio amorfo. La dimensione media delle Au-NPs e la deviazione standard relativa sono state calcolate su più di 350 nanoparticelle per ogni campione, mediante il software ImageJ.

I campioni per le analisi AFM sono stati preparati mediante *spin-coating* (Laurell WS-400A-6TFM) di 0.5 mL delle dispersioni di Au-NPs in etanolo su superfici di mica (Ted Pella Inc.). A tal fine ci si è serviti di un Multimode/Nanoscope V (Bruker, Germania). Le immagini sono state acquisite utilizzando delle sonde in silicio (RTESP, Bruker) effettuando scansioni da 512 x 512 punti, mantenendo una velocità di circa 1 linea al secondo.

Realizzazione PHJs mediante Langmuir-Schaefer

I films LS sono stati realizzati utilizzando lo strumento KSV Minitrough. Come subfase è stata impiegata acqua Millipore, con resistività di 18.2 M Ω ·cm, ad una temperatura di 25 °C. Per i films di P3HT (91 – 94 % regioregolare Mn 50 000 – 70 000, Rieke Metals, Inc.) 400 μ L di una soluzione di 0.1 mg/mL in cloroformio sono stati distribuiti sulla superficie della subfase mediante una microsiringa. Una volta evaporato il solvente il film all'interfaccia aria/acqua è stato compattato mediante l'ausilio di barriere mobili, ad una velocità di 5 mm/min. Il film così ottenuto è stato trasferito su un supporto di ITO/PET (Sigma-Aldrich, resistività 60 Ω /sq) mediante la tecnica LS ad una pressione superficiale di 20 mN/m. In maniera analoga, per la realizzazione dei films di PCBM (PM 911, Ossila) e F8BT (American Dye Source) è stata impiegata la stessa procedura, utilizzando rispettivamente 800 μ L di una soluzione 0.1 mg/mL in cloroformio e 300 μ L di una soluzione 0.1 mg/mL in clorobenzene. Per la costruzione delle differenti PHJs si è semplicemente ripetuto la procedura di deposizione su uno stesso supporto, sino ad ottenere il numero di strati desiderato, variando il materiale in base al tipo di struttura da realizzare.

Realizzazione PHJs e BHJs mediante Spin-Coating

Per quanto riguarda la realizzazione dei dispositivi per la caratterizzazione elettrica, ci si è servita della tecnica di deposizione dello *spin-coating*. I substrati sono stati sottoposti ad un trattamento di pulizia che consiste in un trattamento ad ultrasuoni in differenti solventi, metanolo, acetone e propanolo, per 20 minuti ciascuno, seguito da una pulizia della superficie mediante UV-ozono cleaner (Procleaner Plus, Bioforce) per 60 minuti. In ogni dispositivo il primo strato è rappresentato dal PEDOT:PSS (Sigma-Aldrich, 1.3 wt % dispersione in H₂O), depositato a 4000 rpm con un'accelerazione di 2000 rpm per 45 secondi e successivamente trattato termicamente a 100 °C per 10 minuti al fine di migliorarne la cristallinità e, quindi la conducibilità. Una volta depositato l'HTL, i campioni ottenuti sono stati trasferiti in un sistema di gloveboxes (MBraun, Germania) in atmosfera di N₂ (< 0.1 ppm di O₂ e H₂O) dove sono stati depositati gli strati dell'eterogiunzione.

Per la realizzazione di strutture planari, sono stati utilizzati cosiddetti solventi ortogonali.^[29] In particolare, per il sistema a tre componenti contenente F8BT, il P3HT è stato solubilizzato in clorobenzene (20 mg/mL), l'F8BT in diclorometano (0.5 mg/mL), mentre il PCBM in una miscela 1:0.5 diclorometano:acetone (10 mg/mL). Per i dispositivi nei quali si è realizzato un film dei due polimeri miscelati insieme, si è depositata una soluzione contenente P3HT:F8BT in clorobenzene, in rapporto in peso 1:1 (20 mg/mL per il film da 70 nm e 1 mg/mL per quello da 10 nm). Nel sistema con le Au-NPs, invece, queste ultime sono state depositate da una dispersione 0.2 - 0.3 mg/mL in etanolo mentre il PCBM da una soluzione in diclorometano (10 mg/mL). Le soluzioni di tali materiali sono state depositate in successione a 1500 rpm con accelerazione di 500 rpm per 15 secondi, lasciando asciugare il film (10 minuti circa) tra una deposizione e la successiva.

Per quanto riguarda le BHJs, una soluzione 30 mg/mL di P3HT:PCBM (rapporto in peso 1:0.8) in clorobenzene è stata depositata a 1500 rpm con accelerazione di 500 rpm per 30 secondi.

Sulle eterogiunzioni così realizzate sono stati depositati circa 100 nm di Al evaporato termicamente, mediante delle maschere che hanno permesso di ottenere elettrodi circolari con area differente.

Misure di *quenching* di fluorescenza e di tempi di vita

Gli spettri di fluorescenza sono stati registrati mediante uno spettrofluorimetro Fluoromax-4 (HORIBA Jobin Ivon, Edison, USA) dotato di lampada ad arco di Xenon con una potenza di 150 W. I campioni sono stati eccitati a 470 nm e tutti gli spettri sono stati normalizzati considerando le rispettive assorbanze del fluoroforo (P3HT).

Le misure di fluorescenza risolta nel tempo sono state effettuate mediante un apparato FLIM su campioni uniformi, di circa 30 μm x 30 μm . I dati sono stati acquisiti nel dominio del tempo, attraverso un microscopio invertito Leica TCS SP5, con obiettivo a immersione in olio 63x (Leica Microsystems), dotato di un modulo PicoHarp 300 Stand-alone TCSPC (Picoquant). Le immagini, 512 x 512, sono state acquisite con una velocità di scansione di 700 MHz, utilizzando un laser supercontinuum a luce bianca (Leica Microsystems) come sorgente pulsata a 80 MHz. Tutti i campioni sono stati eccitati a 475 nm e il segnale di fluorescenza è stato acquisito da 580 nm a 740 nm.

L'analisi dei fasori è stata effettuata mediante il software SimFCS (Laboratory for Fluorescence Dynamics, University of California, Irvine, CA). L'algoritmo grafico, oltre a permettere una più immediata interpretazione dei dati, consente una veloce analisi con maggiore risoluzione rispetto alla classica procedura del fitting esponenziale. L'analisi dei fasori fornisce una visione complessiva del decadimento della fluorescenza in un'unica immagine, convertendo l'istogramma del ritardo in ogni pixel in un fasore i cui componenti (s , g) sono definiti da Digmane et al. e Stringari et al.^[118, 119] Utilizzando tale analisi, i tempi di vita a singolo esponenziale sono collocati sul cosiddetto "cerchio universale", cioè un semicerchio con raggio $\frac{1}{2}$ che va dal punto di origine (0, 0) al punto (1, 0) a cui corrispondono rispettivamente $\tau = \infty$ e $\tau = 0$.

La calibrazione FLIM è stata effettuata utilizzando un film di P3HT, il quale è stato considerato caratterizzato da un singolo esponenziale con tempi di vita di 0.57 ns.^{[120,}

^{121]} Ciò permette un corretto confronto tra i diversi campioni, evitando possibili artefatti

o rumori dovuti a fenomeni di riflessione e a variazioni nell'indice di rifrazione. Analoghi risultati sono stati ottenuti utilizzando 0 ns come tempo di vita di riferimento per il picco Raman dell'acqua. In Figura 3. 26 viene riportata un'immagine rappresentativa dell'intensità di un campione di P3HT (a) con il corrispondente plot del fasore (b) e l'immagine FLIM (c) in cui tutti i pixels (in rosso) corrispondono al tempo di vita selezionato nel plot (all'interno del cerchio rosso).

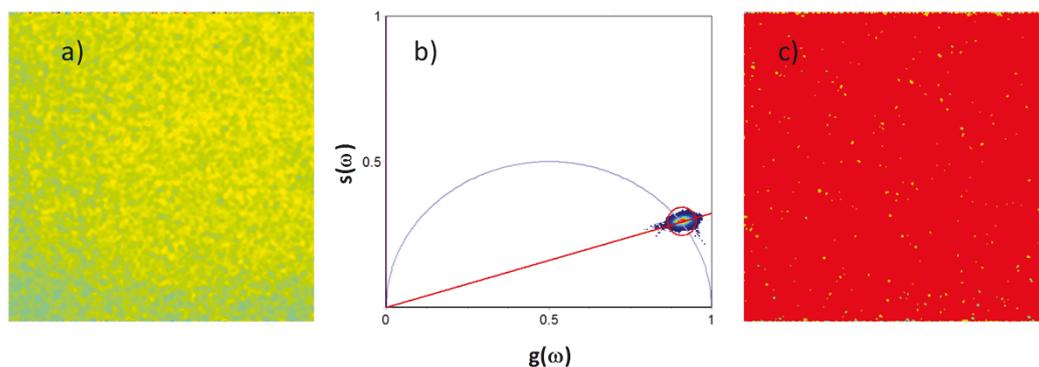


Figura 3. 26 Analisi dei fasori di un film di P3HT: immagine di intensità (a), plot del fasore (b) e corrispondente immagine FLIM (c) in cui i pixels (in rosso) corrispondono al tempo di vita selezionato nel plot (all'interno del cerchio rosso).

Caratterizzazione elettrica

I dispositivi sono stati caratterizzati utilizzando come sorgente di illuminazione una lampada alogena con un potere radiante di 100 mW/cm^2 . Le curve J – V sono state acquisite all'interno delle gloveboxes (MBraun) ($< 0.1 \text{ ppm O}_2$ and H_2O), mediante un Keithley 2400 SourceMeter®.

Bibliografia

- [1] C. Brabec *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2004**, 83, 273-292.
- [2] H. Hoppe, N. S. Sariciftci *J. Mater. Res.* **2011**, 19, 1924-1945.
- [3] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 15-26.
- [4] J. Xue *Polym. Rev. (Philadelphia, PA, U. S.)* **2010**, 50, 411-419.
- [5] G. Li, V. Shrotriya, J. S. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang *Nat. Mater.* **2005**, 4, 864-868.
- [6] Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C. S. Ha, M. Ree *Nat. Mater.* **2006**, 5, 197-203.
- [7] Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, Y. Cao *Nat. Photonics.* **2012**, 6, 593-597.
- [8] J. D. Chen, C. Cui, Y. Q. Li, L. Zhou, Q. D. Ou, C. Li, Y. Li, J. X. Tang *Adv. Mater.* **2015**, 27, 1035-1041.
- [9] B. Ebenhoch, N. B. A. Prasetya, V. M. Rotello, G. Cooke, I. D. W. Samuel *J. Mater. Chem. A.* **2015**, 3, 7345-7352.
- [10] T.-Y. Huang, D. Patra, Y.-S. Hsiao, S. H. Chang, C.-G. Wu, K.-C. Ho, C.-W. Chu *J. Mater. Chem. A.* **2015**, 3, 10512-10518.
- [11] Q. An, F. Zhang, Q. Sun, J. Wang, L. Li, J. Zhang, W. Tang, Z. Deng *J. Mater. Chem. A.* **2015**, 3, 16653-16662.
- [12] M. Qiu, D. Zhu, X. Bao, J. Wang, X. Wang, R. Yang *J. Mater. Chem. A.* **2016**, 4, 894-900.
- [13] Z. Liu, X. Ouyang, R. Peng, Y. Bai, D. Mi, W. Jiang, A. Facchetti, Z. Ge *J. Mater. Chem. A.* **2016**, 4, 2530-2536.
- [14] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop *Prog. Photovoltaics.* **2013**, 21, 1-11.
- [15] J. Zhao, Y. Li, G. Yang, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, W. Ma, H. Yan *Nature Energy.* **2016**, 1, 15027.
- [16] Heliatek in Heliatek consolidates its technology leadership by establishing a new world record for organic solar technology with a cell efficiency of 12%, Vol. (Ed. Eds.: Editor), City, **2013**.
- [17] C.-C. Chen, W.-H. Chang, K. Yoshimura, K. Ohya, J. You, J. Gao, Z. Hong, Y. Yang *Adv. Mater.* **2014**, 26, 5670-5677.
- [18] D. Chi, S. Qu, Z. Wang, J. Wang *J. Mater. Chem. C.* **2014**, 2, 4383.
- [19] M. S. Ryu, H. J. Cha, J. Jang *Curr. Appl. Phys.* **2010**, 10, S206-S209.
- [20] W. L. Ma, C. Y. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1617-1622.
- [21] A. J. Moulé, K. Meerholz *Adv. Mater.* **2008**, 20, 240-245.
- [22] Y.-W. Syu, P.-Y. Huang, H.-D. Li, C.-L. Hsu, K.-C. Chiu, C. Kim, M.-C. Chen, Y.-C. Chao *J. Phys. Chem. C.* **2014**, 118, 9958-9965.
- [23] P. Kovacic, G. Sforzini, A. G. Cook, S. M. Willis, P. S. Grant, H. E. Assender, A. A. R. Watt *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2011**, 3, 11-15.
- [24] J. Lee, Y. K. Jung, D. Y. Lee, J.-W. Jang, S. Cho, S. Son, J. Jeong, S. H. Park *Synth. Met.* **2015**, 199, 408-412.
- [25] A. Tada, Y. Geng, Q. Wei, K. Hashimoto, K. Tajima *Nat. Mater.* **2011**, 10, 450-455.
- [26] S. A. Hawks, J. C. Aguirre, L. T. Schelhas, R. J. Thompson, R. C. Huber, A. S. Ferreira, G. Zhang, A. A. Herzog, S. H. Tolbert, B. J. Schwartz *J. Phys. Chem. C.* **2014**, 118, 17413-17425.

- [27] B. Kitchen, O. Awartani, R. J. Kline, T. McAfee, H. Ade, B. T. O'Connor *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2015**, 7, 13208-13216.
- [28] V. S. Gevaerts, L. J. A. Koster, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2011**, 3, 3252-3255.
- [29] A. L. Ayzner, C. J. Tassone, S. H. Tolbert, B. J. Schwartz *J. Phys. Chem. C*. **2009**, 113, 20050-20060.
- [30] L. Jagadamma, M. Senani, A. Labban, I. Gereige, N. Ndjawa, O. Guy, J. C. D. Faria, T. Kim, K. Zhao, F. Cruciani *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5.
- [31] M. Al-Ibrahim, H. K. Roth, U. Zhokhavets, G. Gobsch, S. Sensfuss *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **2005**, 85, 13-20.
- [32] A. Iwan, I. Tazbir, M. Sibiński, B. Boharewicz, G. Pasciak, E. Schab-Balcerzak *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2014**, 24, 110-116.
- [33] Y.-T. Cheng, J.-J. Ho, C.-K. Wang, W. Lee, C.-C. Lu, B.-S. Yau, J.-L. Nain, S.-H. Chang, C.-C. Chang, K. L. Wang *Appl. Surf. Sci.* **2010**, 256, 7606-7611.
- [34] H. Lorach, G. Goetz, Y. Mandel, X. Lei, T. I. Kamins, K. Mathieson, P. Huie, R. Dalal, J. S. Harris, D. Palanker *Vision Research*. **2015**, 111, Part B, 142-148.
- [35] D. Boinagrov, X. Lei, G. Goetz, T. I. K. Kamins, K. Mathieson, L. Galambos, J. S. H. Harris, D. Palanker *Biomedical Circuits and Systems, IEEE Transactions on*. **2015**, PP, 1-1.
- [36] H. Lorach, G. Goetz, R. Smith, X. Lei, Y. Mandel, T. Kamins, K. Mathieson, P. Huie, J. Harris, A. Sher, D. Palanker *Nat Med*. **2015**, 21, 476-482.
- [37] D. Ghezzi *Frontiers in Neuroscience*. **2015**, 9.
- [38] D. Chen, F. Liu, C. Wang, A. Nakahara, T. P. Russell *Nano Lett.* **2011**, 11, 2071-2078.
- [39] D. Heinemann Marc, K. Ananthanarayanan, L. N. S. A. Thummalakunta, H. Yong Chian, J. Luther in *Formation and Characterisation of Solution Processed "Pseudo-Bilayer" Organic Solar Cells*, Vol. 1 (Ed. Eds.: Editor), City, **2011**, pp.291.
- [40] K. H. Lee, P. E. Schwenn, A. R. G. Smith, H. Cavaye, P. E. Shaw, M. James, K. B. Krueger, I. R. Gentle, P. Meredith, P. L. Burn *Adv. Mater.* **2011**, 23, 766-770.
- [41] J. S. Moon, C. J. Takacs, Y. Sun, A. J. Heeger *Nano Lett.* **2011**, 11, 1036-1039.
- [42] M. Casalegno, D. Kotowski, A. Bernardi, S. Luzzati, R. Po, G. Raos *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 2447-2456.
- [43] Y. Kim, E. Lim *Polymers*. **2014**, 6, 382-407.
- [44] L. Wang, D. Cai, C. Tang, M. Wang, Z. Yin, Q. Zheng *J. Mater. Chem. C*. **2015**, 3, 5631-5641.
- [45] C. Deibel, V. Dyakonov *Rep. Prog. Phys.* **2010**, 73, 096401.
- [46] V. Svrcek, T. Yamanari, D. Mariotti, S. Mitra, T. Velusamy, K. Matsubara *Nanoscale*. **2015**, 7, 11566-11574.
- [47] M. Melucci, L. Favaretto, A. Zanelli, M. Cavallini, A. Bongini, P. Maccagnani, P. Ostojica, G. Derue, R. Lazzaroni, G. Barbarella *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 445-452.
- [48] J. Y. Kim, S. H. Kim, H.-H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, A. J. Heeger *Adv. Mater.* **2006**, 18, 572-576.
- [49] Y.-H. Lee, W.-C. Chen, C.-J. Chiang, K.-C. Kau, W.-S. Liou, Y.-P. Lee, L. Wang, C.-A. Dai *Nano Energy*. **2015**, 13, 103-116.
- [50] M. Li, H. Ma, H. Liu, D. Wu, H. Niu, W. Cai *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2014**, 47, 435104.
- [51] B. Y. Wang, T. H. Yoo, J. W. Lim, B. I. Sang, D. S. Lim, W. K. Choi, K. Hwang do, Y. J. Oh *Small*. **2015**, 11, 1905-1911.
- [52] S. Cataldo, C. Sartorio, F. Giannazzo, A. Scandurra, B. Pignataro *Nanoscale*. **2014**, 6, 3566-3575.

- [53] G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1323-1338.
- [54] S.-I. Na, S.-S. Kim, J. Jo, S.-H. Oh, J. Kim, D.-Y. Kim *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 3956-3963.
- [55] S. Lu, X. Guan, X. Li, J. Liu, F. Huang, W. C. H. Choy *Nano Energy.* **2016**, 21, 123-132.
- [56] M. Riede, C. Uhrich, J. Widmer, R. Timmreck, D. Wynands, G. Schwartz, W.-M. Gnehr, D. Hildebrandt, A. Weiss, J. Hwang, S. Sundarraj, P. Erk, M. Pfeiffer, K. Leo *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 3019-3028.
- [57] M. R. Khan, B. Ray, M. A. Alam *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2013**.
- [58] H. Kang, G. Kim, J. Kim, S. Kwon, H. Kim, K. Lee *Adv. Mater.* **2016**, 28, 7821-7861.
- [59] J. You, L. Dou, Z. Hong, G. Li, Y. Yang *Prog. Polym. Sci.* **2013**, 38, 1909-1928.
- [60] L. Lu, T. Xu, W. Chen, E. S. Landry, L. Yu *Nat Photon.* **2014**, 8, 716-722.
- [61] Y. Zhang, D. Deng, K. Lu, J. Zhang, B. Xia, Y. Zhao, J. Fang, Z. Wei *Adv. Mater.* **2015**, 27, 1071-1076.
- [62] P. Cheng, Y. Li, X. Zhan *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 2005-2011.
- [63] S. Honda, T. Nogami, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2009**, 1, 804-810.
- [64] G. Itskos, A. Othonos, T. Rauch, S. F. Tedde, O. Hayden, M. V. Kovalenko, W. Heiss, S. A. Choulis *Adv. Energy Mater.* **2011**, 1, 802-812.
- [65] Y. Kim, S. Cook, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley *Synth. Met.* **2005**, 152, 105-108.
- [66] J.-S. Huang, T. Goh, X. Li, M. Y. Sfeir, E. A. Bielinski, S. Tomasulo, M. L. Lee, N. Hazari, A. D. Taylor *Nat Photon.* **2013**, 7, 479-485.
- [67] N. Lagos, M. M. Sigalas, E. Lidorikis *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 99, 063304.
- [68] D. Chi, S. Lu, R. Xu, K. Liu, D. Cao, L. Wen, Y. Mi, Z. Wang, Y. Lei, S. Qu, Z. Wang *Nanoscale.* **2015**, 7, 15251-15257.
- [69] H. a. Atwater, A. Polman *Nat. Mater.* **2010**, 9, 205-213.
- [70] W.-H. Tseng, C.-Y. Chiu, S.-W. Chou, H.-C. Chen, M.-L. Tsai, Y.-C. Kuo, D.-H. Lien, Y.-C. Tsao, K.-Y. Huang, C.-T. Yeh, J.-H. He, C.-I. Wu, M. H. Huang, P.-T. Chou *J. Phys. Chem. C.* **2015**, 119, 7554-7564.
- [71] H. I. Park, S. Lee, J. M. Lee, S. A. Nam, T. Jeon, S. W. Han, S. O. Kim *ACS Nano.* **2014**, 8, 10305-10312.
- [72] Q. Gan, F. J. Bartoli, Z. H. Kafafi *Adv. Mater.* **2013**, 25, 2385-2396.
- [73] E. Stratakis, E. Kymakis *Mater. Today.* **2013**, 16, 133-146.
- [74] X. Li, W. C. H. Choy, H. Lu, W. E. I. Sha, A. H. P. Ho *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 2728-2735.
- [75] C. H. Chou, F. C. Chen *Nanoscale.* **2014**, 6, 8444-8458.
- [76] A. J. Morfa, K. L. Rowlen, T. H. Reilly, M. J. Romero, J. Van De Lagemaat *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 013504-013504.
- [77] G.-Q. Fan, Q.-Q. Zhuo, J.-J. Zhu, Z.-Q. Xu, P.-P. Cheng, Y.-Q. Li, X.-H. Sun, S.-T. Lee, J.-X. Tang *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 15614.
- [78] I. Kim, T. S. Lee, D. S. Jeong, W. S. Lee, K.-S. Lee *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2012**, 45, 065101.
- [79] L. Lu, Z. Luo, T. Xu, L. Yu *Nano Lett.* **2013**, 13, 59-64.
- [80] A. Rashid bin Mohd Yusoff, S. J. Lee, J. Jang, G. Long, X. Wan, Y. Chen *J. Mater. Chem. A.* **2014**, 2, 19988-19993.
- [81] J.-Y. Chen, Y.-C. Chiu, C.-C. Shih, W.-C. Wu, W.-C. Chen *J. Mater. Chem. A.* **2015**, 3, 15039-15048.

- [82] K. Topp, H. Borchert, F. Johnen, A. V. Tunc, M. Knipper, E. von Hauff, J. Parisi, K. Al-Shamery *J. Phys. Chem. A*. **2010**, 114, 3981-3989.
- [83] C.-E. Cheng, Z. Pei, C.-C. Hsu, C.-S. Chang, F. Shih-Sen Chien *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **2014**, 121, 80-84.
- [84] D. H. Wang, D. Y. Kim, K. W. Choi, J. H. Seo, S. H. Im, J. H. Park, O. O. Park, A. J. Heeger *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2011**, 50, 5519-5523.
- [85] A. Aubry, D. Y. Lei, A. I. Fernandez-Dominguez, Y. Sonnefraud, S. A. Maier, J. B. Pendry *Nano Lett.* **2010**, 10, 2574-2579.
- [86] D. Lee, D.-J. Jang *Polymer*. **2014**, 55, 5469-5476.
- [87] M. J. Beliatis, S. J. Henley, S. Han, K. Gandhi, A. A. Adikaari, E. Stratakis, E. Kymakis, S. R. Silva *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 8237-8244.
- [88] N. N. Lal, H. Zhou, M. Hawkeye, J. K. Sinha, P. N. Bartlett, G. A. J. Amaratunga, J. J. Baumberg *Phys. Rev. B*. **2012**, 85.
- [89] B. Paci, A. Generosi, V. R. Albertini, G. D. Spyropoulos, E. Stratakis, E. Kymakis *Nanoscale*. **2012**, 4, 7452-7459.
- [90] N. Chaturvedi, S. K. Swami, V. Dutta *Nanoscale*. **2014**, 6, 10772-10778.
- [91] M. Ghanem, J. Singh, A. Al-Mayouf, M. Shaddad, M. Al-Hoshan, A. Al-Suhybani *Electrocatalysis*. **2013**, 4, 134-143.
- [92] K. Xie, L. Sun, C. Wang, Y. Lai, M. Wang, H. Chen, C. Lin *Electrochim. Acta*. **2010**, 55, 7211-7218.
- [93] C. Goldmann, R. Lazzari, X. Paquez, C. Boissière, F. Ribot, C. Sanchez, C. Chanéac, D. Portehault *ACS Nano*. **2015**, 9, 7572-7582.
- [94] M. C. Scharber, D. Muhlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec *Adv. Mater.* **2006**, 18, 789.
- [95] A. Gadisa, M. Svensson, M. R. Andersson, O. Inganas *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 1609-1611.
- [96] L. Lu, M. A. Kelly, W. You, L. Yu *Nat Photon*. **2015**, 9, 491-500.
- [97] Q. An, F. Zhang, L. Li, J. Wang, Q. Sun, J. Zhang, W. Tang, Z. Deng *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2015**, 7, 3691-3698.
- [98] J.-K. Chang, Y.-C. Kuo, Y.-J. Chen, A.-L. Lo, I. H. Liu, W.-H. Tseng, K.-H. Wu, M.-H. Chen, C.-I. Wu *Org. Electron*. **2014**, 15, 3458-3464.
- [99] J.-H. Huang, M. Velusamy, K.-C. Ho, J.-T. Lin, C.-W. Chu *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 2820-2825.
- [100] J. Kim, H. Ahn *Macromol. Res.* **2008**, 16, 163-168.
- [101] C.-Y. Yang, C.-L. Li, C.-J. Lu *Anal. Chim. Acta*. **2006**, 565, 17-26.
- [102] V. Amendola, M. Meneghetti *J. Phys. Chem. C*. **2009**, 113, 4277-4285.
- [103] W. Haiss, N. T. K. Thanh, J. Aveyard, D. G. Fernig *Anal. Chem.* **2007**, 79, 4215-4221.
- [104] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, **1995**.
- [105] E. Messina, E. Cavallaro, A. Cacciola, M. A. Iatì, P. G. Gucciardi, F. Borghese, P. Denti, R. Saija, G. Compagnini, M. Meneghetti, V. Amendola, O. M. Maragò *ACS Nano*. **2011**, 5, 905-913.
- [106] S. K. Ghosh, T. Pal *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4797-4862.
- [107] J. J. Storhoff, A. A. Lazarides, R. C. Mucic, C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, G. C. Schatz *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4640-4650.
- [108] D. Hertel, E. V. Soh, H. Bäessler, L. J. Rothberg *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 361, 99-105.
- [109] E. Heydari, I. Pastoriza-Santos, R. Flehr, L. M. Liz-Marzán, J. Stumpe *J. Phys. Chem. C*. **2013**, 117, 16577-16583.

- [110] V. Amendola, M. Meneghetti *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 3805-3821.
- [111] V. Amendola, M. Meneghetti *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2013**, 15, 3027-3046.
- [112] F. Bonaccorso, M. Zerbetto, A. C. Ferrari, V. Amendola *J. Phys. Chem. C*. **2013**, 117, 13217-13229.
- [113] B. T. Draine, P. J. Flatau in User Guide for the Discrete Dipole Approximation Code DDSCAT 7.1, Vol. (Ed.^Eds.: Editor), City, **2010**.
- [114] B. T. Draine, P. J. Flatau *Journal of the Optical Society of America A*. **1994**, 11, 1491-1499.
- [115] S. Yamamoto, H. Watarai *Langmuir*. **2006**, 22, 6562-6569.
- [116] C. L. Leverette, V. A. Shubert, T. L. Wade, K. Varazo, R. A. Dluhy *J. Phys. Chem. B*. **2002**, 106, 8747-8755.
- [117] C. L. Leverette, R. A. Dluhy *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2004**, 243, 157-167.
- [118] M. A. Digman, V. R. Caiolfa, M. Zamai, E. Gratton *Biophys. J.* **2008**, 94, L14-L16.
- [119] C. Stringari, A. Cinquin, O. Cinquin, M. A. Digman, P. J. Donovan, E. Gratton *Proceedings of the National Academy of Sciences*. **2011**, 108, 13582-13587.
- [120] J. U. Lee, Y. D. Kim, J. W. Jo, J. P. Kim, W. H. Jo *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 17209-17218.
- [121] S. D. Stranks, C. Weisspfenning, P. Parkinson, M. B. Johnston, L. M. Herz, R. J. Nicholas *Nano Lett.* **2010**, 11, 66-72.

CONCLUSIONI

Conclusioni

Riuscire a sviluppare processi che permettano di ottenere un elevato controllo sull'organizzazione nanoscopica dei materiali, rappresenta una sfida di notevole interesse per la futura generazione di dispositivi elettronici. Le diverse possibili applicazioni, in cui le proprietà dei materiali e le prestazioni dei corrispondenti dispositivi migliorano in base all'ordine interno del film attivo, richiedono un notevole controllo morfologico su scala nanometrica. Le proprietà di un film, infatti, non dipendono solamente dalle caratteristiche chimico-fisiche dei materiali che lo costituiscono, ma sono strettamente correlate alla "strutturazione" del film stesso. Le prestazioni di dispositivi organici a eterogiunzione, per esempio, dipendono fortemente dalla morfologia dello strato fotoattivo, in termini di dimensione, densità dei domini e di interfacce tra i diversi componenti. Lo sviluppo di tali sistemi, quindi, non può prescindere dalla "nano-ingegnerizzazione" del film che li costituisce.

È stato mostrato come, sfruttando condizioni dinamiche fuori dall'equilibrio, sia possibile ottenere strutture 3D con la morfologia desiderata. In particolare, partendo da strutture con un elevato grado di ordine dei differenti componenti, in termini di spessore del film e di dimensioni dei domini, si riesce a modularne le proprietà optoelettroniche, controllando il processo di evoluzione del sistema verso una condizione di equilibrio termodinamico. Agendo sui parametri di tale processo, è possibile "congelare" il sistema in uno stato lontano dall'equilibrio, che rappresenta l'*optimum* per l'applicazione in questione. Nel caso mostrato, per esempio, tale approccio ha consentito di ottenere eterogiunzioni bulk a due componenti con un elevato controllo sia sulla morfologia nanoscopica, sia sulle proprietà optoelettroniche dello strato attivo, a differenza di quanto generalmente avviene con la classica deposizione per *spin-coating*. L'approccio sviluppato, inoltre, offre la possibilità di non dovere essere vincolati nella scelta dei sistemi, dalla solubilità di entrambi i materiali in uno stesso solvente, in quanto ogni singolo sistema viene processato indipendentemente dall'altro, anche utilizzando solventi differenti.

È stato dimostrato, inoltre, come tale metodo risulti efficace anche in sistemi più complessi, costituiti da strutture di notevoli dimensioni, quali per esempio eterogiunzioni a base di SWCNTs. In tal caso, si è mostrata l'importanza di riuscire a modulare l'organizzazione delle strutture all'interfaccia in una eterogiunzione, al fine di ottimizzare i fenomeni che in essa avvengono. Per tali sistemi, inoltre, bisogna considerare l'ulteriore difficoltà di dover operare con materiali che mostrano una bassa solubilità nei comuni solventi organici, che limita notevolmente il loro impiego. A tal proposito, si è rivelato di fondamentale importanza ricorrere ad un opportuno *design* a livello molecolare che favorisca l'interazione tra i diversi componenti e, allo stesso tempo, ne migliori la processabilità. Sono stati considerati, quindi, differenti aspetti critici, come le interazioni tra le molecole e la loro capacità di organizzarsi sulla superficie del nanotubo, in maniera tale da ottenere la struttura desiderata. Si è dimostrato come tale scopo sia in egual misura perseguibile sfruttando sia l'approccio covalente sia quello supramolecolare. In entrambi i casi, avere un controllo sul grado di funzionalizzazione della superficie dei SWCNTs consente di raggiungere il giusto compromesso tra proprietà optoelettroniche e solubilità. Infatti, un'eccessiva funzionalizzazione migliora notevolmente la processabilità dei SWCNTs, ma ne può limitare l'interazione con la matrice polimerica. Nel caso di una funzionalizzazione covalente, per esempio, ne altera a tal punto la struttura elettronica da far venire meno le peculiari proprietà per le quali tali sistemi rappresenterebbero gli ideali *n-type* per le OSCs. Si è visto come, controllare il grado di funzionalizzazione sia di fondamentale importanza anche nell'approccio supramolecolare. Infatti, nonostante in questo caso non venga alterata la struttura dei SWCNTs, un eccessivo ricoprimento della loro superficie può generare uno strato "isolante" che ne impedisce l'interazione con il sistema *p-type*. Un'adeguata e controllata funzionalizzazione, in entrambi i casi, consente di migliorare la processabilità di tali sistemi e l'interazione con la matrice polimerica, pur preservandone le proprietà elettriche.

Un elevato controllo sull'organizzazione delle strutture all'interfaccia e sui fenomeni che in essa avvengono permette, per esempio, di incrementare notevolmente le prestazioni dello strato attivo di dispositivi fotovoltaici ad eterogiunzione. Si è visto come, introducendo un terzo componente all'interfaccia donatore/accettore, sia

possibile ottimizzare quei parametri fotovoltaici che sono strettamente correlati alla morfologia dell'eterogiunzione stessa. Anche in questo caso, un corretto *design* a livello molecolare è necessario per garantire un'adeguata interazione tra i diversi componenti, indipendentemente dalla loro natura, sia essa organica o inorganica. È stato mostrato come migliorare l'allineamento orbitalico consenta un notevole incremento della V_{oc} e un'ottimizzazione del trasferimento di carica, nonché della J_{sc} . Proprio la corrente può essere significativamente aumentata, sfruttando fenomeni di trasferimento di energia o di scattering di luce, rispettivamente per incrementare o localizzare la generazione di eccitoni. In quest'ultimo caso, per esempio, ingegnerizzare l'interfaccia mediante nanostrutture metalliche opportunamente funzionalizzate e aggregate, ha permesso di localizzare i fenomeni di scattering di luce nella regione di interesse, incrementando notevolmente l'efficienza di dissociazione eccitonica. Così facendo è possibile ottimizzare significativamente la PCE anche di dispositivi su substrati plastici, che tipicamente presentano bassi valori di efficienza. Questi risultati rappresentano un grande potenziale per lo sviluppo delle OCSs, in quanto mostrano come la ricerca di nuovi materiali con migliori proprietà, debba necessariamente essere accompagnata da un'adeguata ingegnerizzazione dello strato attivo che ottimizzi le prestazioni dei singoli componenti.

RINGRAZIAMENTI

Ringraziamenti

Desidero ringraziare coloro i quali hanno contribuito alla realizzazione di questo lavoro di tesi. Ringrazio innanzitutto il mio tutor, il Prof. Bruno Pignataro, al quale sono grato per avermi dato la possibilità di lavorare in un settore così interessante, per il continuo incoraggiamento a perseguire gli obiettivi prefissati e per aver permesso di arricchire il lavoro di tesi con numerose collaborazioni. A tal proposito, ringrazio il Prof. Enzo Menna e il dott. Patrizio Salice dell'Università di Padova, per il notevole contributo fornito nell'ambito del lavoro svolto sui nanotubi di carbonio da loro sintetizzati. In maniera analoga, un ringraziamento va al Prof. Vincenzo Amendola e al dott. Stefano Scaramuzza dell'Università di Padova per la collaborazione sul lavoro sulle nanoparticelle di oro funzionalizzate, da loro forniteci. Un ulteriore ringraziamento va al gruppo del Prof. J. García-Martínez della Universidad de Alicante (Spagna), al Prof. Antonio Facchetti della Northwestern University (Chicago - USA) e al Prof. Lee Cronin dell'Università di Glasgow (UK).

Un ringraziamento va al collega e amico dott. Sebastiano Cataldo per gli utili consigli e per le misure AFM, alla dott.ssa Viviana Figà per le misure elettrochimiche, al dott. Michelangelo Scopelliti per le misure XPS, al Prof. Maurizio Leone e alla Prof.ssa Valeria Vetri per le misure FLIM, al dott. Roberto Improta dell'Istituto di Biostrutture e Bioimmagini di Napoli per le simulazioni DFT.

Ringrazio, inoltre, il personale tecnico del Dipartimento di Fisica e Chimica dell'Università di Palermo e il CHAB (Mediterranean Center for Human Health Advanced Biotechnologies).

Un ringraziamento particolare va ai miei genitori e ai miei fratelli per avermi sempre sostenuto ed incoraggiato in questi anni.

Infine, vorrei ringraziare una persona speciale, Paola, che negli anni ha saputo essere una fidata amica, una brillante collega e una perfetta moglie, nonché la mamma della mia piccola Marianna, per avermi supportato con amore e aver creduto sempre in

me. Un ringraziamento va anche a lei, nonostante la tenera età, per aver saputo, con il suo sorriso, rendere più piacevoli le ore trascorse su queste pagine.

CURRICULUM VITAE ET STUDIORUM

Informazioni Personali

Nome: Camillo Sartorio

E-mail: camillo.sartorio@unipa.it

Tel: 389 1829569

Esperienza Professionale

- **Ottobre 2015 – in corso** Assegnista di Ricerca presso il Dipartimento di Fisica e Chimica, Università degli Studi di Palermo - “Dispositivi fotovoltaici per applicazioni nel settore dei beni culturali”
- **Marzo 2014 – Marzo 2015** Assegnista di Ricerca presso il Dipartimento di Fisica e Chimica, Università degli Studi di Palermo - ““Processi e dispositivi per lo sviluppo di sistemi “smart disposable” su plastica”
- **2014** Incarico di docenza nell'ambito del progetto Elettronica su Plastica per Sistemi 'Smart disposable PLAST_lcs". 15 ore di lezioni frontali - Università di Catania - Dipartimento di Scienze Chimiche. “Tecnologie di deposizione dei film sottili”
- **2014** Incarico di docenza nell'ambito del progetto Elettronica su Plastica per Sistemi 'Smart disposable PLAST_lcs". 15 ore di lezioni frontali - Università di Catania - Dipartimento di Scienze Chimiche. “Caratteristiche chimico fisiche di film sottili”
- **2014** Incarico di docenza nell'ambito del progetto Elettronica su Plastica per Sistemi 'Smart disposable PLAST_lcs". 10 ore di lezioni frontali - Università di Catania - Dipartimento di Scienze Chimiche. “Materiali da usare in dispositivi elettronici su plastica”
- **2013** Incarico di docenza al Master Universitario di II livello "Ricercatore esperto di nanotecnologie per le energie sostenibili_II Edizione". 3 ore di lezione. Dipartimento di Energia, Ingegneria dell'Informazione e Modelli Matematici – Università degli Studi di Palermo
- **Gennaio 2011 – Dicembre 2013** Incarico di collaborazione coordinata e continuativa (“Giovane Ricercatore”) (Firb - Futuro in Ricerca 2008). Università degli Studi di

Palermo, (Dipartimento di Chimica "S. Cannizzaro") *"Preparazione e caratterizzazione di film sottili molecolari nanostrutturati per la realizzazione di celle fotovoltaiche flessibili ad alta efficienza"*.

- **Ottobre 2009 – Dicembre 2010** Collaboratore di ricerca. Università degli Studi di Palermo, (Dipartimento di Chimica "S. Cannizzaro") *"Preparazione e caratterizzazione di film sottili per la realizzazione di dispositivi elettronici"*.

Istruzione e Formazione

- **2014 – 2016** Dottorato in Scienza dei Materiali e Nanotecnologie – XXIX Ciclo, Università di Catania, Dipartimento di Fisica ed Astronomia; Università degli Studi di Palermo, Dipartimento di Fisica e Chimica
- **2015** Scuola di Formazione – *"National School of Physical Chemistry Energy Production, Storage and Conversion from Molecules to Devices at the Crossroads of Physical Chemistry"* Università del Salento - Società Chimica Italiana (SCI), Divisione di Chimica Fisica Otranto (LE), 07 - 12 Giugno 2015
- **2014** Scuola di Formazione – Il Summer School Palermo: *"Renewable Energy Systems and Green Nanotechnologies for a Clean Environment"* Central and Eastern European Committee for Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC TAC). University of Ljubljana, (Slovenia). Palermo (Pa), 22 - 24 Luglio 2014
- **2013** Scuola di Formazione – XIII International Krutyn Summer School 2013 *"Advanced photo- and electrically active molecular and nano-materials at the interface with living systems: challenges and Promise for the future bio-medicine"* Università di Bari "Aldo Moro" - Polish Supramolecular Chemistry Network Foundation – Institute of Physical Chemistry of the Polish Academy of Sciences, Poland, 21-27 Maggio 2013
- **2007 – 2009** Laurea Specialistica in Chimica (classe 62/S) conseguita al termine dei due anni previsti, con la valutazione di 110/110 e lode nella sessione straordinaria dell'anno accademico 2007/2008. Titolo della tesi: *"Eterogiunzioni in film sottili"*

molecolari per la realizzazione di celle fotovoltaiche flessibili". Curriculum: Chimica dei Sistemi Microeterogenei. Università degli Studi di Palermo.

- **2003 – 2007** Laurea di primo livello in Chimica (classe 21) conseguita al termine dei tre anni previsti, con la valutazione di 108/110, nella sessione straordinaria dell'anno accademico 2005/2006. Titolo della tesi: "*CO₂ supercritica: alcune possibili applicazioni in una prospettiva di Sviluppo Sostenibile*". Università degli Studi di Palermo.
- **1998 – 2003** Maturità Scientifica (Piano Nazionale Informatica), conseguita con la valutazione di 100/100. Liceo Scientifico Statale Leonardo, Agrigento

Informazioni aggiuntive

Lingua madre: Italiano; Altre lingue: Inglese, Francese.

Dal **2009** Membro della Società Chimica Italiana.

Conseguimento dell'abilitazione alla Professione di Chimico durante la sessione di Luglio del **2009**.

Altra attività didattica:

- Incarico attività didattica integrativa nell'ambito dell'insegnamento "Laboratorio di Chimica Fisica III". Corso di Laurea in Chimica - Scuola delle Scienze di Base e Applicate - Università degli Studi di Palermo
- Incarico attività didattica integrativa nell'ambito dell'insegnamento "Laboratorio di Chimica Fisica dei Materiali". Corso di Laurea in Chimica - Scuola delle Scienze di Base e Applicate - Università degli Studi di Palermo
- Co-relatore di Tesi di Laurea:
 - Shanti Liga: "Realizzazione di film sottili di polimeri coniugati per dispositivi fotovoltaici con alte rese di trasferimento elettronico", Corso di Laurea Triennale in Chimica, Relatore: B. Pignataro
 - Martina Ciulla: "Compositi a base di nanotubi di carbonio per film sottili a trasferimento elettronico", Corso di Laurea Triennale in Chimica, Relatore: B. Pignataro
 - Gaetano Falconieri: "Organizzazione 3D di film sottili a tre componenti per dispositivi ad eterogiunzione bulk", Corso di Laurea Magistrale in Chimica, Relatore: B. Pignataro

Attività Organizzativa:

Membro del Comitato Organizzatore Generale de “The European Young Chemist Award 2012 – EYCA 2012”- Praga 26 - 30 Agosto 2012.

Membro del Comitato Organizzatore Generale de “The European Young Chemist Award 2014 – EYCA 2014”- Istanbul 31 Agosto – 4 Settembre 2014.

Membro del Comitato Organizzatore Generale de “The European Young Chemist Award 2016 – EYCA 2016”- Siviglia 11– 15 Settembre 2016.

Publicazioni

- C. Sartorio, S. Scaramuzza, S. Cataldo, V. Vetri, M. Scopelliti, M. Leone, V. Amendola, and B. Pignataro, “*Donor-Acceptor Interfaces by Engineered Nanoparticles Assemblies for Enhanced Efficiency in Plastic Planar Heterojunction Solar Cells*” The Journal of Physical Chemistry C, Just Accepted Manuscript, DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b07302, Publication Date (Web): November 8, 2016
- P. Salice, C. Sartorio, A. Burlini, E. Menna, B. Pignataro, “*On the trade-off between processability and optoelectronic properties of single wall carbon nanotube derivatives in thin film heterojunctions*” Journal of Materials Chemistry C **2015**, 3, pp. 303-312
- P. Salice, E. Fabris, C. Sartorio, D. Fenaroli, V. Figà, S. Cataldo, M. Casaletto, B. Pignataro, E. Menna, “*An Insight into the Functionalization of Carbon Nanotubes by Diazonium Chemistry: Towards a Controlled Decoration*” Carbon **2014**, 74, pp. 73-82
- S. Cataldo, C. Sartorio, F. Giannazzo, A. Scandurra and B. Pignataro, “*Self-Organization and nanostructural control in thin film heterojunctions*” Nanoscale **2014**, 6, pp. 3566-3575
- C. Sartorio, V. Figà, P. Salice, D. Gragnato, E. Menna, B. Pignataro, “*Thiophene pyrenyl derivatives for the supramolecular processability of single-walled carbon nanotubes in electron transfer devices*” ChemPhysChem. Submitted

Comunicazioni a Congresso

- COMUNICAZIONE ORALE AL “6th EuCheMS Chemistry Congress”; Siviglia, (Spagna)
11 - 15 Settembre 2016
Titolo: *Enhanced efficiency in plastic planar heterojunction solar cells by AuNPs at donor-acceptor interfaces*
Autori: C. Sartorio, S. Scaramuzza, S. Cataldo, V. Vetri, V. Amendola, M. Scopelliti, M. Leone, B. Pignataro
- COMUNICAZIONE POSTER AL “6th EuCheMS Chemistry Congress”; Siviglia, (Spagna)
11 - 15 Settembre 2016
Titolo: *Push-pull copolymer systems by electropolymerizing symmetric naphthalenediimidequaterthiophene with bis-bithiophene fulleropyrrolidine*
Autori: C. Chiappara, F. Giacalone, V. Campisciano, M. Gruttadauria, F. Ferrante, C. Sartorio, A. Facchetti, B. Pignataro
- COMUNICAZIONE ORALE AL “PACIFICHEM 2015: The International chemical congress of pacific basin societies 2015”; Honolulu, Hawaii, USA, 15-20 Dicembre 2015
Titolo: *On the effect of thiol-capped Au-NPs into molecular photovoltaic devices: functionalization, size and positional effects*
Autori: C. Sartorio, S. Cataldo, S. Scaramuzza, V. Amendola, B. Pignataro
- COMUNICAZIONE POSTER AL “FISMAT 2015: Italian National Conference on Condensed Matter Physics”; Palermo, 28 Settembre – 2 Ottobre 2015
Titolo: *Enhanced Efficiency of Organic Solar Cells by thiol-capped Au-Nanoparticles*
Autori: C. Sartorio, S. Cataldo, S. Scaramuzza, V. Vetri, M. Scopelliti, V. Amendola, M. Leone, B. Pignataro
- COMUNICAZIONE POSTER AL “5th EuCheMS Chemistry Congress”; Istanbul, (Turkey)
31 Agosto - 05 Settembre 2014
Titolo: *Multifunctional hybrid Polyoxometalates for silicone gels with improved thermal and mechanical properties*
Autori: C. Sartorio, M. H. Rosnes, M. Hutin, C. Yvon, G. Lazzara, S. Cataldo, S. Panarello, S. Patanè, S. Milioto, L. Cronin, B. Pignataro
- COMUNICAZIONE POSTER AL “5th EuCheMS Chemistry Congress”; Istanbul, (Turkey)
31 Agosto - 05 Settembre 2014

Titolo: Incorporation of Metal-Porphyrin Derivatives in Titania Nanostructured 3D Networks: Thin Film Properties and Applications

Autori: F. Cavaleri, C. Sartorio, M. Rico-Santacruz, T. Fiore, M. P. Casaletto, J. García-Martínez, B. Pignataro

- COMUNICAZIONE POSTER AL “NANOTECHITALY 2013”; Venezia (Italy) 27-29 Novembre 2013

Titolo: *Controlling the functionalization of carbon nanotubes and graphene nanoplatelets*

Autori: E. Menna, P. Salice, S. Silvestrini, D. Fenaroli, M. Cristofani, E. Fabris, C. Sartorio, S. Cataldo, B. Pignataro, M. Maggini

- COMUNICAZIONE POSTER AL “15th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis (ECASIA)”; Forte Village, Cagliari (Italy) 13-18 Ottobre 2013

Titolo: *Controlled 3D Interfacing of Three Components Thin Films for Photovoltaics*

Autori: C. Sartorio, V. Figà, S. Cataldo, S. Scaramuzza, F. Principato, V. Amendola, B. Pignataro

- COMUNICAZIONE POSTER AL “15th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis (ECASIA)”; Forte Village, Cagliari (Italy) 13-18 Ottobre 2013

Titolo: *Poly(naphthelenediimidequaterthiophene):Poly(hexylthiophene) Heterojunctions. Efficient Polymer-to-Polymer Electron Transfer Interfaces.*

Autori: V. Figà, C. Sartorio, F. Ferrante, F. Principato, S. Cataldo, A. Scandurra, Z. Chen, H. Usta, A. Facchetti, B. Pignataro

- COMUNICAZIONE ORALE AL “XXV Convegno della Divisione di Chimica Organica - Società Chimica Italiana, Sassari, 9-13 Settembre 2013

Titolo: *Controlled Chemical Functionalization of Carbon Nanostructures for Organic Photovoltaics and Functional Materials*

Autori: P. Salice, C. Sartorio, A. Burlini, D. Gagnato, S. Cataldo, S. Silvestrini, M. Maggini, B. Pignataro, E. Menna

- COMUNICAZIONE POSTER AL “10th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN13) - NANOTECHNOLOGY 2013, , Porto Palace Conference Centre & Hotel, Thessaloniki, Greece, 6 - 13 July 2013

Titolo: *On the 3D Control of the Functional Structure of Molecular Thin Films*

Autori: S Cataldo, C Sartorio, F Giannazzo, B Pignataro

- COMUNICAZIONE POSTER AL “XL Congresso Nazionale di Chimica Fisica”; Alessandria (Italy), 23-27 giugno 2013

Titolo: *3D Organization of Thin Films for Three Components Active Layer in Photovoltaic Devices*

Autori: C. Sartorio, V. Figà, S. Cataldo, S. Scaramuzza, F. Principato, V. Amendola, B. Pignataro

- COMUNICAZIONE POSTER AL “XL Congresso Nazionale di Chimica Fisica”; Alessandria (Italy), 23-27 giugno 2013

Titolo: *Organotin(IV)-Porphinate for photovoltaic bulk heterojunctions*

Autori: G. Giuliano, C. Sartorio, V. Figà, S. Cataldo, T. Fiore, C. Pellerito, B. Pignataro

- COMUNICAZIONE ORALE AL “15th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON 2013)”, June 23-27 2013, Cartagena (Spain)

Titolo: *Electrodeposition of Novel poly(naphthalenediimidequaterthiophene) Thin Films and Applications in Plastic Optoelectronics Devices*

Autori: V. Figà, Z. Chen, H. Usta, C. Sartorio, C. Chiappara, F. Ferrante, A. Scandurra, A. Facchetti and B. Pignataro

- COMUNICAZIONE ORALE AL “NT13: The Fourteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes”; Aalto University, Espoo, (Finland) 24-28 giugno 2013

Titolo: *Controlling the functionalization of carbon nanotubes and graphene nanoplatelets*

Autori: E. Menna, P. Salice, S. Silvestrini, D. Fenaroli, M. Cristofani, E. Fabris, C. Sartorio, S. Cataldo, B. Pignataro, M. Maggini

- COMUNICAZIONE POSTER AL “XIII International Krutyn Summer School 2013 – Advanced photo- and electrically active molecular and nano-materials at the interface with living systems: challenges and Promise for the future bio-medicine”; Masurian Lake District- Krutyn (Poland), 21-27 Maggio 2013

Titolo: *Three-Dimensional Engineering of Molecular Thin Films for Charge Transfer Optoelectronic Devices*

Autori: C. Sartorio, S. Cataldo, B. Pignataro

- COMUNICAZIONE ORALE AL “Second International Meeting on Organic Materials for a Better Future (FUTURMAT2)”; Riva Marina Resort-Carovigno (Italy) 16-20 Settembre 2012
Titolo: *Carbon nanotube derivatives for electro-optical active bulk heterojunctions*
Autori: E. Menna, P. Salice, C. Sartorio, S. Cataldo, A. Burlini, A. Pace, E. Rossi, B. Pignataro
- COMUNICAZIONE POSTER AL “4th EuCheMS Chemistry Congress”; Praga 26-30 Agosto 2012
Titolo: *Thin film heterojunctions by carbon nanotube derivatives with enhanced solubility and optical properties*
Autori: C. Sartorio, P. Salice, S. Cataldo, A. Burlini, A. Pace, E. Menna, B. Pignataro
- COMUNICAZIONE ORALE A “VIII CONVEGNO NAZIONALE INSTM SCIENZA E TECNOLOGIA DEI MATERIALI”; CATANIA 26-29 GIUGNO 2011
Titolo: *3D-Ordered Nanoscale Heterojunctions in Molecular Thin Films for Organic Photovoltaics*
Autori: S. Cataldo, S. Fabiano, C. Sartorio, S. Patanè, B. Pignataro
- COMUNICAZIONE ORALE A “E-MRS 2011 Spring Meeting ”; Nizza 9-13 MAGGIO 2011
Titolo: *3D nanoscale ordered architectures in thin films for organic electronics*
Autori: S. Cataldo, C. Sartorio, S. Fabiano, F. Giannazzo, B. Pignataro
- COMUNICAZIONE ORALE AL “CONVEGNO CONGIUNTO DELLE SEZIONI CALABRIA E SICILIA 2010”; PALERMO 2-3 DICEMBRE 2010
Titolo: *Assembling 3d ordered architectures in thin films for organic solar cells*
Autori: C. Sartorio, S. Cataldo, S. Fabiano and B. Pignataro
- COMUNICAZIONE ORALE AL “XXXIX CONGRESSO NAZIONALE DI CHIMICA FISICA”; STRESA 20-24 SETTEMBRE 2010
Titolo: *Engineering 3D nanoscale order in molecular thin films for organic photovoltaics*
Autori: S. Cataldo, S. Fabiano, C. Sartorio, S. Patanè, B. Pignataro
- COMUNICAZIONE ORALE AL “CONVEGNO CONGIUNTO DELLE SEZIONI CALABRIA E SICILIA 2009”; CATANIA 1-2 DICEMBRE 2009
Titolo: *Eterogiunzioni bulk a base di polimeri di borani per celle fotovoltaiche flessibili*

Autori: S. Fabiano, S. Cataldo, C. Sartorio, F. Ferrante, F. Previti, S. Patanè, B. Pignataro

- COMUNICAZIONE POSTER AL "XXIII CONGRESSO NAZIONALE DELLA SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA" "L'ENERGIA MUOVE LA VITA"; SORRENTO 5-10 LUGLIO 2009

Titolo: *Bulk heterojunctions by boramers for plastic photovoltaics*

Autori: S. Cataldo, S. Fabiano, C. Sartorio, D. Spina, F. Previti, S. Patanè, B. Pignataro

