



Titolo del Programma: Studio dei processi di trasferimento di energia ultraveloci in nanofibre di polimeri coniugati

Fruitore: ANDREA CAMPOSEO

Istituto di afferenza del Fruitore: National Nanotechnology Laboratory, CNR-ISTITUTO NANOSCIENZE, (U.O.S., LECCE)

Istituzione ospitante: Dipartimento di Chimica, Università di Toronto (CANADA)

RELAZIONE FINALE

Introduzione. Il presente progetto ha come obiettivo principale quello di studiare la correlazione tra proprietà emissive e strutturali in nanofibre polimeriche di polimeri coniugati. I polimeri coniugati sono dei semiconduttori organici utilizzati in applicazioni optoelettroniche poiché presentano le proprietà ottiche ed elettroniche tipiche dei semiconduttori, associate alle proprietà strutturali dei polimeri. Scoperti negli anni settanta, costituiscono oggi la base di molti dispositivi come diodi ad emissione di luce, transistor ad effetto di campo e celle solari, alcuni dei quali già disponibili commercialmente. Tra le diverse applicazioni di questa nuova classe di materiali emerse di recente, va menzionata la possibilità di realizzare nanofibre [1-3], ovvero oggetti quasi-unidimensionali (1D) dalle indubbie interessanti proprietà sia strutturali che optoelettroniche. Infatti le proprietà emissive e di trasporto dei semiconduttori organici, risentono notevolmente della conformazione che le catene polimeriche assumono durante il *processing*. In particolare, in sistemi quasi 1D come le nanofibre polimeriche, è possibile raggiungere un elevato grado di orientamento delle catene polimeriche con possibilità di ottenere emissione polarizzata e/o maggiore mobilità dei portatori di carica. Tra le diverse tecniche per la produzione di nanofibre polimeriche, l'*electrospinning* [1] rappresenta di certo una delle tecnologie più promettenti, permettendo di fatto la fabbricazione in un processo continuo di nanofibre, con un sistema relativamente semplice e a basso costo. La tecnica dell'*electrospinning* si basa sull'elongazione di una soluzione polimerica, contenuta all'interno di una siringa, utilizzando campi elettrostatici, prodotti attraverso l'applicazione di un'alta tensione (dell'ordine di 10-60 kV) tra l'ago metallico della siringa che contiene la soluzione polimerica ed un collettore metallico. L'evaporazione del solvente nella fase di propagazione del getto polimerico dall'ago verso il collettore, è alla base della formazione di fibre polimeriche, tipicamente raccolte sul collettore nella forma di matasse, le cui caratteristiche morfologiche (principalmente il diametro) possono essere controllate con una opportuna scelta dei parametri di processo. Il presente programma di ricerca, instaurando una collaborazione con il dipartimento di Chimica dell'Università di Toronto, si pone come obiettivi (i) la realizzazione di nanofibre di polimero coniugato attraverso l'*electrospinning*, (ii) lo studio delle proprietà di emissione delle nanofibre di polimero coniugato e (iii) l'analisi dell'influenza dell'organizzazione molecolare all'interno delle nanofibre sui processi ultraveloci di migrazione eccitonica. Di seguito si riportano i risultati principali ottenuti.

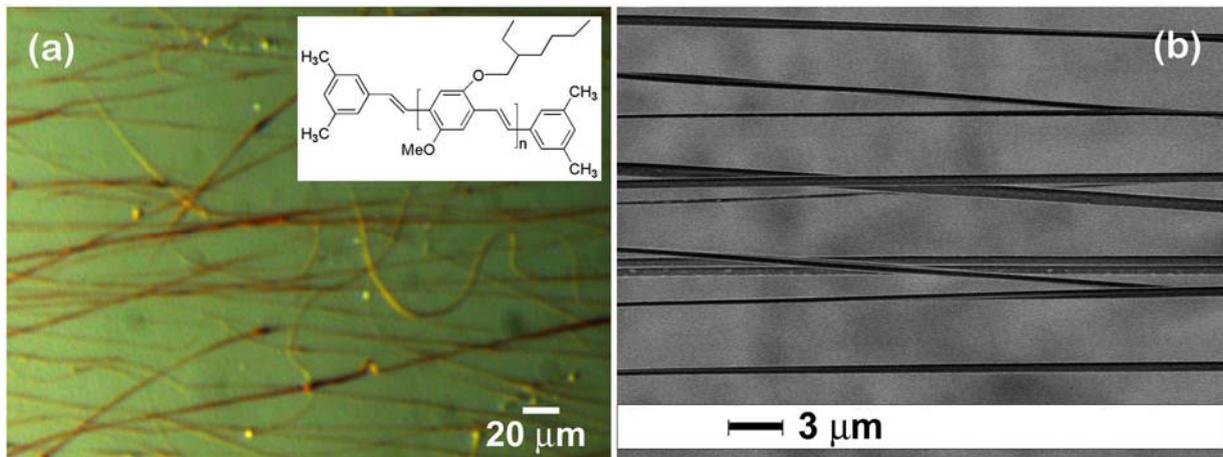


Figura 1. (a) Immagini in campo chiaro di nanofibre polimeriche di MEH-PPV (struttura chimica riportata nell'inset). (b) Immagini al microscopio elettronico a scansione di nanofibre polimeriche allineate.

Sintesi di nanofibre di polimero coniugato. Le nanofibre polimeriche sono state prodotte utilizzando un apparato composto da una pompa a siringa, un generatore di alta tensione ed un collettore costituito da un disco rotante. In accordo con l'Istituzione ospitante si è scelto di utilizzare per il presente programma di ricerca il poli[(2-metossi-5-etilesilossi)-1-4-fenilenevinilene] (MEH-PPV, struttura chimica riportata nell'inset della Fig. 1a). La soluzione di partenza è stata preparata sciogliendo MEH-PPV in cloroformio, con l'aggiunta di una piccola quantità (1:10 in rapporto volume:volume) di dimetilsolfossido che, essendo un non-solvente per il polimero coniugato ed avendo un'elevata costante dielettrica ed un elevato punto di ebollizione (189 °C), favorisce la stabilità del getto polimerico durante il processo di *elettrospinning*, garantendo la formazione di fibre uniformi [2,3]. La soluzione polimerica è stata, quindi, immagazzinata in una siringa di plastica ed iniettata all'estremità di un ago metallico (Gauge 27) ad una velocità costante attraverso una pompa dosatrice. All'ago metallico è stata applicata una tensione positiva (10 kV) attraverso un generatore ad alta tensione. La goccia di soluzione polimerica estrusa dall'ago viene deformata in un cono (detto cono di Taylor) per effetto del campo elettrostatico applicato e dalla punta del cono viene espulso un getto di soluzione. Il getto è raccolto su un collettore metallico o, in alternativa, su una slide di quarzo posta in contatto con un disco metallico rotante (4000 rpm), a cui è applicata una tensione negativa (-6 kV) e posto ad una distanza di 12 cm dalla punta dell'ago. In questo caso, il tempo di deposizione, come gli altri parametri di processo, sono stati accuratamente ottimizzati con l'obiettivo di ottenere *array* di fibre polimeriche uniaxialmente allineate lungo la circonferenza del disco rotante. Sono stati utilizzati tempi di deposizione fra 30 e 500 secondi a seconda della voluta densità di fibre nell'*array*. Infine la geometria a disco rotante, combinata con l'elevato campo elettrico applicato, oltre a premettere l'allineamento delle singole fibre lungo la direzione dell'*array* favorisce anche l'orientazione delle catene polimeriche lungo l'asse della singola fibra. In Figura 1 sono riportate tipiche immagini acquisite al microscopio ottico (Fig. 1a) ed elettronico (1b) di matasse ed *array* ordinati di nanofibre polimeriche di MEH-PPV, realizzati utilizzando la procedura prima descritta. In figura 2 si mostrano delle immagini a fluorescenza di matasse di nanofibre di MEH-PPV, sotto eccitazione ottica con una lampada UV.

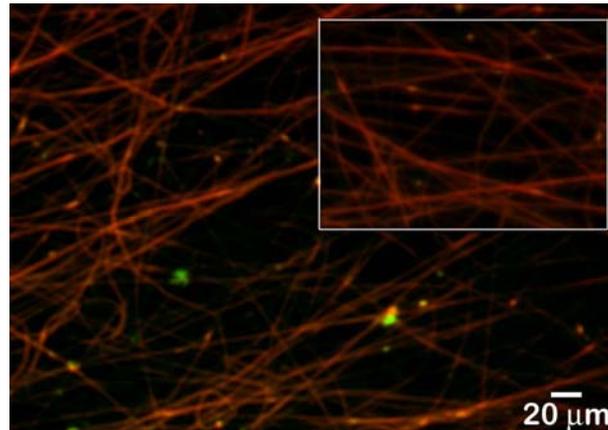


Figura 2. Immagini a fluorescenza di nanofibre polimeriche di polimero coniugato (MEH-PPV).

Caratterizzazione spettroscopica. La caratterizzazione delle proprietà ottiche ha riguardato lo studio della fotoluminescenza in funzione della temperatura, l'analisi della polarizzazione dell'emissione ed un'analisi preliminare dei processi ultraveloci di migrazione eccitonica. In Figura 3a si riporta lo spettro di assorbimento e di fotoluminescenza di una matassa di nanofibre polimeriche di MEH-PPV, acquisiti a temperatura ambiente. Le nanofibre presentano un picco di assorbimento a circa 540 nm e uno spettro di emissione dato dalla convoluzione delle diverse repliche vibroniche e caratterizzato da un massimo a circa 600 nm corrispondente alla replica vibronica (0-0), seguito dalle repliche (0-1) a circa 640 nm e (0-2) a circa 695 nm. Tali repliche sono meglio risolte negli spettri a bassa temperatura (Fig. 3b). Tra gli aspetti interessanti emersi durante la caratterizzazione ottica, occorre menzionare che il processo di *electrospinning*, come detto in precedenza, comporta un parziale allineamento delle catene polimeriche lungo l'asse della fibra, in seguito al forte stretching della soluzione di partenza durante il processo. Poiché nella maggior parte dei polimeri coniugati, l'emissione è polarizzata parallelamente all'asse della catena molecolare, il parziale allineamento delle catene molecolari lungo l'asse della fibra comporta

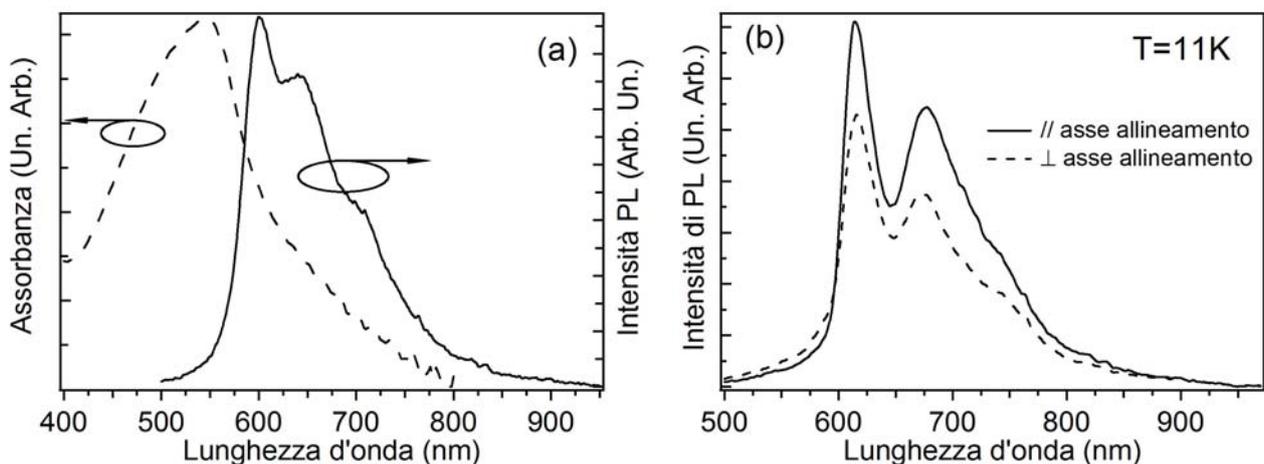


Figura 3. (a) Spettro di assorbimento (linea tratteggiata, scala verticale sinistra) e di fotoluminescenza (linea continua, scala verticale destra) di nanofibre di polimero coniugato (MEH-PPV). (b) Spettri di fotoluminescenza a bassa temperatura ($T=11$ K), polarizzati, acquisiti con l'asse dell'analizzatore parallelo (linea continua) e perpendicolare (linea tratteggiata) all'asse di allineamento delle nanofibre.

un'emissione principalmente polarizzata lungo l'asse della fibra [4]. Tale effetto è stato verificato attraverso misure di micro-fotoluminescenza su *array* allineati di nanofibre di MEH-PPV (Fig. 3b), riscontrando rapporti di polarizzazione (ovvero rapporto tra l'intensità di emissione polarizzata parallelamente all'asse della fibra e quella polarizzata ortogonalmente all'asse della fibra) variabili tra 1.5 e 3, a seconda del grado di allineamento relativo tra le nanofibre. Tali valori sono principalmente limitati dall'aggiunta nella soluzione di partenza di una parte di non-solvente che, se da un lato è essenziale per riuscire ad avere fibre di polimero coniugato prive di difetti, dall'altro limita l'allineamento molecolare, essenzialmente per effetti legati alla separazione di fase. Infine sono stati condotti studi preliminari mirati ad analizzare la dinamica ultraveloce di migrazione eccitonica in nanofibre polimeriche, utilizzando un apparato disponibile presso l'Istituzione ospitante e una tecnica nota come "two-dimensional photon-eco spectroscopy" [5,6]. La tecnica si basa su un esperimento di *four-wave mixing (FWM)*, in cui una sequenza di tre impulsi ultraveloci (E_1 , E_2 , E_3) ed un oscillatore locale (E_{LO}) interagiscono col campione generando un segnale (E_{sig}) nella direzione di *phase matching* ($\mathbf{k}_s = -\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3$) [6]. Gli impulsi sono spazialmente allineati in modo da formare un quadrato nel piano perpendicolare alla direzione di propagazione (inset Fig. 4a). Il segnale (E_{sig}) è rivelato attraverso una tecnica eterodina, mentre si varia il ritardo tra il primo ed il secondo impulso (τ) ed il ritardo tra il segnale prodotto ed il terzo impulso (t), fissato il ritardo tra il terzo ed il secondo impulso (T). Questa tecnica permette di poter indagare la formazione coerente ed il decadimento della popolazione di uno stato energetico. Parte del lavoro congiunto svolto presso l'Istituzione ospitante ha riguardato la messa a punto del sistema sperimentale per condurre tali tipologie di misure sui campioni di nanofibre. Lo spettro ed il profilo temporale degli impulsi utilizzati sono mostrati in Fig. 4, ottimizzati in modo da essere risonanti con lo spettro di assorbimento riportato in Fig. 3a. L'analisi dei processi di decoerenza nei campioni di nanofibre è resa difficile dalla presenza di forte diffusione degli impulsi incidenti da parte delle nanofibre, evidenziando la necessità di mettere a punto delle metodologie per ridurre tale contributo. Gli esperimenti condotti hanno comunque posto le basi per lo studio dei processi di decoerenza in nanofibre polimeriche attraverso l'avvio di una collaborazione tra due gruppi di ricerca con competenze complementari.

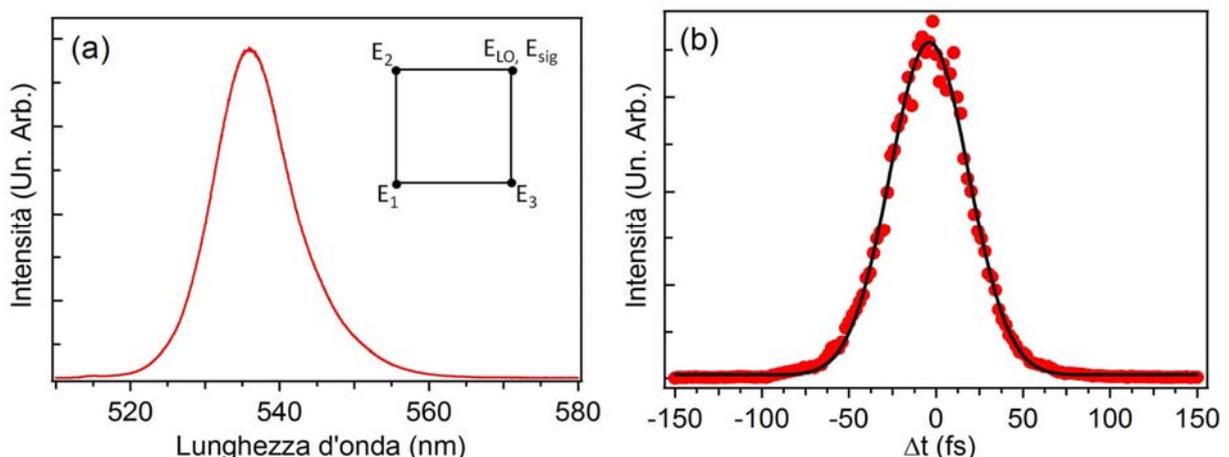


Figura 4. (a) Spettro e (b) profilo temporale del laser impulsato di eccitazione. Inset: schema sperimentale del FWM.



Referenze:

- [1] D. Li and Y. Xia, "Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel", *Adv. Mater.* **16**, 1151 (2004).
- [2] F. Di Benedetto, A. Camposeo, S. Pagliara, E. Mele, L. Persano, R. Stabile, R. Cingolani, D. Pisignano "Patterning of light emitting conjugated polymer nanofibers", *Nature Nanotechnology* **3**, 614-619 (2008).
- [3] A. Camposeo, F. Di Benedetto, R. Cingolani, D. Pisignano, "Full color control and white emission from conjugated polymer nanofibers" *Appl. Phys. Lett.* **94**, 043109 (2009).
- [4] S. Pagliara, A. Camposeo, A. Polini, R. Cingolani, D. Pisignano, "Electrospun light-emitting nanofibers as excitation source in microfluidic devices", *Lab Chip* **9**, 2851-2856 (2009).
- [5] E. Collini and G. D. Scholes, *Science*, **323**, 369, (2009).
- [6] E. Collini and G. D. Scholes, *J. Chem Phys. A*, **113**, 4223, (2009).

Firma del Proponente

Firma del Fruitore

.....

.....