

**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI "FEDERICO II"**  
**Facoltà d'ingegneria**

*Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e della Produzione*

Tesi di dottorato in Ingegneria dei Materiali e delle  
Strutture  
XX° Ciclo



**PREPARAZIONE DI MATERIALI  
FLUORESCENTI BASATI SU *QUANTUM-DOT*  
METALLICI E SEMICONDUCTIVI DISPERSI IN  
POLIMERO**

**Coordinatore Dottorato**  
Prof. D. Acierno

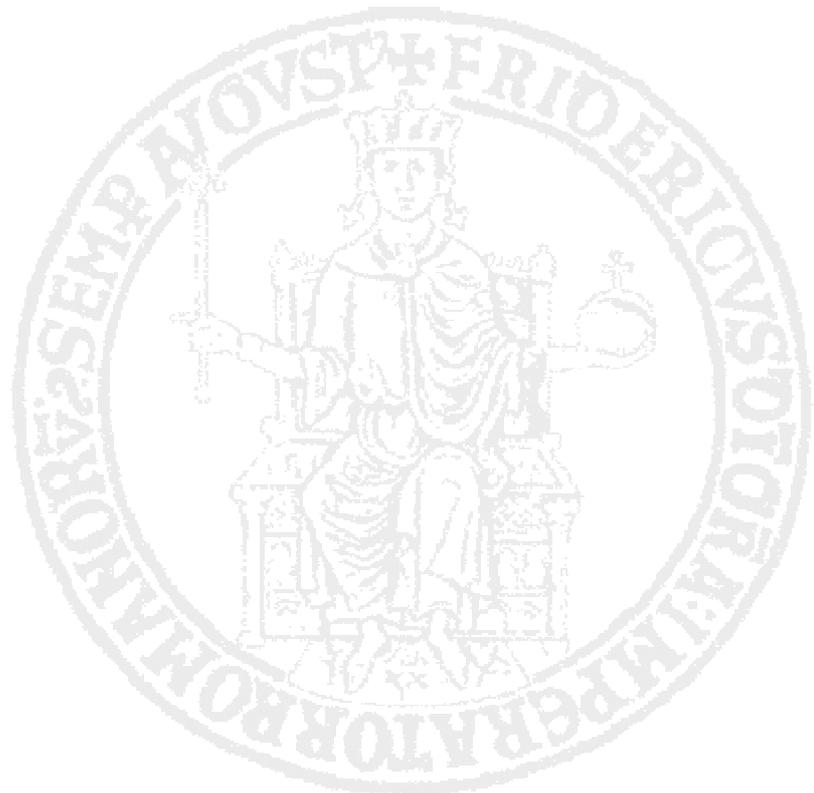
**Tutor**  
Dott. G. Carotenuto

**Dottoranda**  
Angela Longo

---

Napoli 2007

*A Ester e Federica  
con l'augurio che la vita  
possa donarvi l'amore per  
la conoscenza e la curiosità per  
per quanto vi circonda!!!*



# Indice

---

<b>Sommario</b>	6
<b>Abstract</b>	7
<b>Introduzione</b>	8
<b>Capitolo 1.....</b>	
<b>Fisica e Proprietà Dei Quantum-Dots</b>	
1.1 <b>Introduzione</b>	15
1.2 <b>Cenni sugli Stati Elettronici di un solido a dimensionalità ridotta</b>	16
1.2.a Descrizione degli stati elettronici in un quantum-dots di natura semiconduttiva	20
1.2.b Descrizione degli stati elettronici in un quantum-dots di natura metallica	23
1.2.c Quantum-dots bimetallici	30
1.3 <b>Le proprietà ottiche dei quantum-dots</b>	
1.3.a Assorbimento ed emissione dei quantum-dots di natura semiconduttiva	32
1.3.b Assorbimento ed emissione dei quantum-dots di natura metallica	38
1.3.c Correlazione tra energia di emissione e dimensione	44

## **Capitolo 2.....**

### **Attività sperimentale**

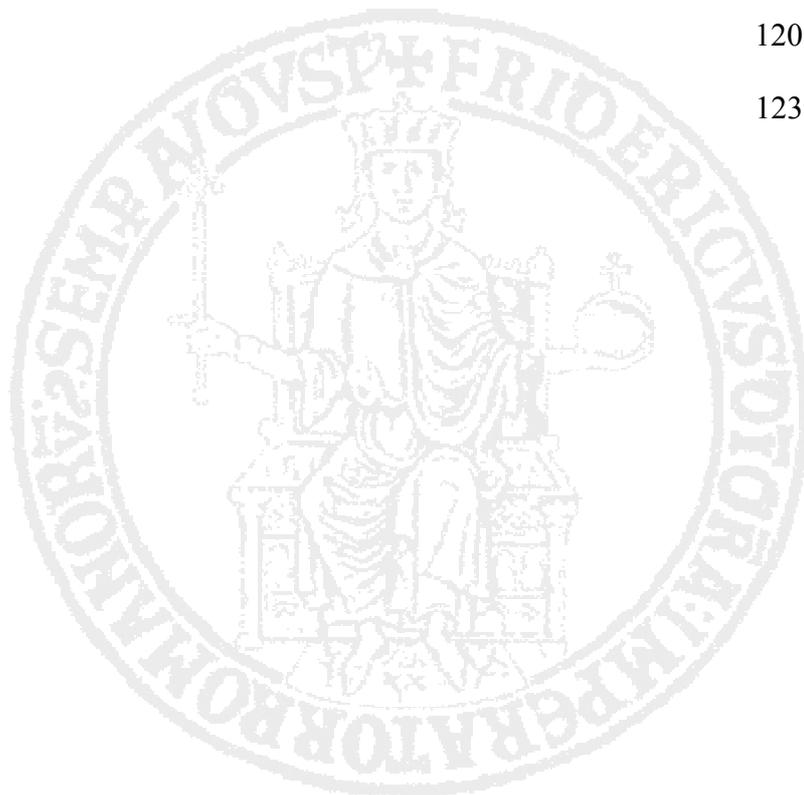
<b>2.1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>47</b>
<b>2.2</b>	<b>Cenni sulla chimica dei Mercaptidi</b>	<b>49</b>
<b>2.3</b>	<b>Materiali e Metodi</b>	
2.3.a	Preparazione del mercaptide di Oro e Cadmio	56
2.3.b	Preparazione del mercaptide di Zinco	56
2.3.c	Preparazione del mercaptide d'Argento	57
2.3.d	Preparazione delle blend polimero-mercaptide e loro trattamento termico	58
<b>2.4</b>	<b>Tecniche di caratterizzazione morfologica–strutturale</b>	<b>61</b>
2.4 a	Diffrazione a Raggi X	61
2.4 b	Microscopia a Trasmissione Elettronica (TEM)	62
<b>2.5</b>	<b>Tecniche di caratterizzazione ottiche</b>	
2.5.a	Spettrofotometria UV-Visibile	64
2.5.b	Spettrofluorimetria UV-Visibile	65

## **Capitolo 3.....**

### **Risultati Sperimentali e Discussione**

<b>3.1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>68</b>
<b>3.2</b>	<b>Caratterizzazione dei mercaptidi</b>	
3.2.a	Caratterizzazione XRD dei mercaptidi	68
3.2.b	Caratterizzazione termica dei mercaptidi	71
<b>3.3</b>	<b>Caratterizzazione morfologia-strutturale dei nanocompositi</b>	
3.3 a	Caratterizzazione XRD dei nanocompositi	78
3.3.b	Caratterizzazione TEM dei nanocompositi	81
<b>3.4</b>	<b>Caratterizzazione spettroscopica UV-Vis</b>	<b>87</b>

<b>3.5</b>	<b>Caratterizzazione spettrofluorimetrica</b>	
3.5.a	Caratterizzazione spettrofluorimetrica del nanocomposito Au/PS e dei nanocompositi in Au-Ag/PS	91
3.5.b	Caratterizzazione spettrofluorimetrica del nanocomposito CdS/PS	100
3.5.c	Caratterizzazione spettrofluorimetrica del nanocomposito ZnS/PS	103
<b>3.6</b>	<b>Sintesi e caratterizzazione nanocomposito Au/PS a bassa temperatura</b>	<b>106</b>
3.6a	Sintesi nanocomposito Au/PS a bassa temperatura	106
3.6b	Caratterizzazione XRD del nanocomposito	106
3.6c	Caratterizzazione TEM del nanocomposito	108
3.6d	Caratterizzazione spettroscopica UV- Visibile	109
3.6e	Caratterizzazione spettrofluorimetrica UV -Visibile	110
	<b>Conclusioni</b>	<b>112</b>
	<b>Bibliografia Introduzione</b>	<b>114</b>
	<b>Bibliografia I</b>	<b>116</b>
	<b>Bibliografia II</b>	<b>120</b>
	<b>Pubblicazioni</b>	<b>123</b>
	<b>Ringraziamenti</b>	



## Sommario

---

In questo lavoro viene mostrata una nuova tecnica di sintesi *in-situ* di quantum-dots, con proprietà di luminescenza, all'interno di una matrice polimerica termoplastica. Questa proprietà è di grande interesse nell'industria delle materie plastiche per la fabbricazione di nuovi sensori luminescenti.

Quantum-dots d'oro (Au), di solfuro di cadmio (CdS) e di solfuro di zinco (ZnS) sono stati sintetizzati tramite la decomposizione termica di mercaptidi (cioè dodecyl-mercaptide d'oro, dodecyl-mercaptide di Cd e dodecyl-mercaptide di zinco) disciolti in un polimero termoplastico (polistirene amorfo).

Gli spettri di luminescenza dei polimerici modificati con questi quantum-dots hanno mostrato un intenso picco di emissione ad energie diverse in dipendenza della natura dei quantum-dots. La formazione dei quantum-dots di piccole dimensioni è determinata dalla natura altamente viscosa del mezzo di reazione che limita la fase di crescita dei quantum-dots.

Inoltre, sono stati analizzati gli spettri di luminescenza di quantum-dots in lega Au-Ag. Tali sistemi sono stati generati all'interno della matrice polimerica mediante la decomposizione contemporanea del mercaptide Au e di Ag.

La caratterizzazione ottica in termini di spettri di luminescenza ha mostrato un red del picco di emissione come funzione della concentrazione del mercaptide Ag. Tale fenomeno è stato spiegato attraverso il modello Jellium.

In conclusione i nanocompositi sintetizzati potrebbero permettere la realizzazione di una nuova generazione di dispositivi ottici (sensori ottici, LED, ecc.,)

## Abstract

---

In this work, a new quantum-dots *in-situ* synthesis technique, having luminescence property, embedded in a thermoplastic polymeric matrix, it is showed. Such property is strictly required in industry to allow polymeric material detection by new luminescent sensors. Highly luminescent quantum-dots of gold, CdS and ZnS have been generated in thermoplastic polymers (amorphous polystyrene, polycarbonate, poly(vinyl acetate), etc.) by thermal decomposition of dissolved mercaptides (i.e., Au(I) dodecyl-mercaptide, Cd(II) dodecyl-mercaptide and Zn-dodecyl mercaptide, respectively). The photoluminescence spectra of polymeric films embedding these quantum-dots types show intensive light emission whose frequency depends on the quantum-dots type. The formation of very small quantum-dots is related to the viscous nature of the reaction medium which significantly limits the clusters growth.

In addition photoluminescence spectra of Au-Ag quantum-dots have been investigated experimentally. The clusters were obtained inside an amorphous polymeric matrix by thermal simultaneous decomposition of both gold and silver mercaptides. The optical characterization in terms of photoluminescence showed a red shift of the emission peak position as a function of the Ag mercaptide concentration. The red shift is qualitatively explained in terms of the Jellium model through the quantum size effects.

In conclusion the synthesized nanocomposites could lead to the realization of a new generation of optical devices (optical sensor, LED, etc.,).

## Introduzione

---

Nelle moderne applicazioni tecnologiche è sempre più forte la necessità di utilizzare materiali avanzati multifunzionali dall'elevate prestazioni. Molti sforzi sono rivolti, quindi, verso la realizzazione di materiali che combinino caratteristiche e proprietà apparentemente incompatibili.

Contribuisce al raggiungimento di tale obiettivo la progettazione di una nuova generazione di materiali costituita da sistemi solidi-multifasici in cui una delle fasi è costituita da strutture di dimensioni nanometriche, generalmente di natura metallica o semiconduttiva. L'interesse per questa classe di materiali scaturisce dal fatto che ciascuna fase ha delle funzionalità specifiche e le proprietà complessive del materiale derivano dalla combinazione di tali funzionalità.

In virtù delle notevoli ed interessanti proprietà ottiche, elettroniche e chimiche peculiari della fase nanostrutturata tali materiali multifasici trovano applicazione in svariati campi applicativi.

In particolare, queste *nanoparticelle*, *quantum-dots* o *cluster* costituiti da poche decine o al massimo centinaia di atomi, proprio per la morfologia di cui si caratterizzano (effetto di superficie che diventa predominante, effetti quantici) fanno emergere caratteristiche e proprietà completamente differenti da quelle dello stesso materiale allo stato *bulk*[1.i ,2.i].

Gli scienziati hanno cominciato ad occuparsi di tali sistemi, con diametro in un range variabile da 1 a 100 nm, fin dalla nascita della chimica dei colloidi, avvenuta attorno al 1860. Tuttavia, è solo negli ultimi decenni che è stato possibile compiere studi su sistemi di queste dimensioni. Il risultato di questi studi è stato la scoperta di

proprietà particolari che non sono riscontrabili né in aggregati molecolari né in strutture ben più estese, che esibiscono un comportamento tipico di **bulk**. Proprio per questo motivo, tali aggregati si sono imposti all'attenzione di diverse discipline quali: la fisica, l'ingegneria, la chimica, la biologia ed altre [3.i,4.i].

Attualmente l'impiego dei **quantum-dots** di diversa natura appare una delle più importanti risorse per la sintesi di nuovi materiali, da utilizzare in numerosi campi tecnologici, dalla catalisi chimica all'ingegneria spaziale [5.i]. Di fatto, stiamo assistendo ad un grande salto verso un nuovo tipo di tecnologie, viste le proprietà, in particolare quelle ottiche, che la materia esibisce su questa scala.

In particolare le proprietà ottiche lineari e soprattutto quelle non lineari di questi aggregati atomici, sono oggetto di innumerevoli studi teorici e sperimentali, che mirano a verificare la possibilità di un loro impiego nella realizzazione dispositivi ottici di nuova generazione.

Recentemente, è stato osservato che una varietà di metalli nobili e/o semiconduttori ridotti a sistemi costituiti da poche decine di atomi (**Quantum-dots**) e sottoposti a radiazione ad alta energia (radiazione ultra-violetta, UV) esibiscono proprietà di fotoluminescenza (PL), ovvero mostrano la capacità di emettere un'intensa luce colorata [6.i-11.i].

Questi risultati stanno generando un crescente interesse, ad esempio, verso la messa a punto di una nuova classe di foto-rivelatori, basati sull'intrinseca capacità di fotoluminescenza di tali sistemi, con numerosi vantaggi rispetto ai convenzionali fluorofori organici fino ad oggi utilizzati. In particolare, i **quantum-dots** sia di natura metallica che semiconduttiva, in confronto alle altre specie emittitrici (i coloranti fluorescenti organici, le terre rare basate sui fosfori, ecc.) mostrano:

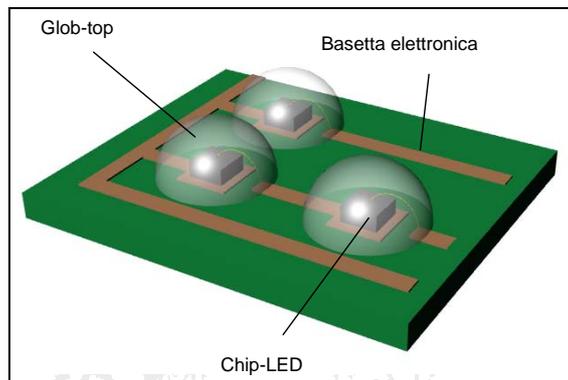
- un'elevata efficienza quantica, ovvero un'elevata intensità della luce emessa;
- un'eccellente purezza del colore;
- un'elevata stabilità delle proprietà di luminescenza sotto le reali condizioni operative;
- ed infine la loro elevata solubilità agevola nella possibilità di fabbricare di dispositivi dalle elevate prestazioni.

In riferimento ai **quantum-dots** di natura semiconduttiva (i.e. solfuri, selenuri e tellenuri di Zinco o Cadmio) è necessario sottolineare che l'elevata efficienza quantica mostra una diminuzione per effetto nel tempo di un rilevante fenomeno di

ossidazione noto come **quenching**. Inoltre, è stato riscontrato per questi materiali un grado di tossicità non trascurabile.

Nasce, quindi, l'interesse per lo studio e la sintesi di **quantum-dots** luminescenti di natura metallica e semiconduttiva inglobati in una matrice polimerica la quale permette di superare sia i problemi d'ossidazione che di tossicità [12.i]. Infatti, essa non solo previene l'agglomerazione dei quantum-dots ma al contempo li protegge da fenomeni di ossidazione e contaminazione per adsorbimento di molecole piccole (ad esempio SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) disattivandoli superficialmente; e li rende manipolabili abbassando i rischi di tossicità, in quanto limita il diretto contatto con essi. Da quanto detto, deriva la necessità crescente di acquisire informazioni su questi nanocompositi luminescenti e l'analisi dei loro nuovi campi di utilizzo.

Una delle più interessanti applicazioni analizzata per suddetti sistemi è quella di utilizzarli come **“convertitori di frequenza”** cioè di utilizzare la capacità di tali materiali di assorbire una radiazione ad alta energia ed emetterla, quindi convertirla, in una radiazione a più bassa energia.



**Figura I.1 LED Bianchi**

Tale approccio, è ad esempio riscontrabile nella tecnologia **chip on board** nel **packaging** dei LED a luce bianca (Fig. I.1) [13.i-18.i].

È necessario precisare che il **packaging** dei LED comprende tutte le operazioni necessarie a connettere la sorgente, in forma di chip-LED, al circuito stampato ed ai componenti elettronici che compongono il dispositivo luminoso di cui fa parte, a proteggere le micro-connessioni e, nel caso dei LED bianchi, integrare il materiale attivo alla sorgente.

In particolare, la fase di maggiore interesse tecnologico e utilità applicativa del processo di *packaging* è l'*incapsulamento* del chip-LED in una matrice polimerica che ha la funzione di proteggere il semiconduttore dall'umidità, dall'ossidazione e dalle sollecitazioni meccaniche. D'altra parte l'incapsulamento offre la possibilità di poter scegliere le proprietà chimico-fisiche dei materiali che meglio si adattano alle particolari esigenze e alle specifiche del dispositivo. Infatti, l'efficienza di emissione per il LED è molto sensibile all'indice di rifrazione dell'incapsulante: più vicino è l'indice di rifrazione dell'incapsulante a quello del LED migliore è il WPE (wall plug efficiency), cioè l'efficienza con cui la luce esce dal LED nell'ambiente esterno attraverso la resina stessa.

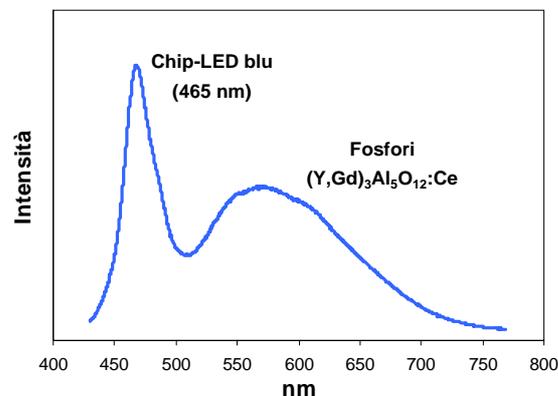
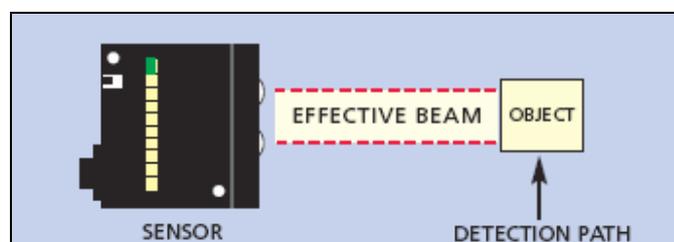


Figura I.2 Spettro di emissione della sorgente bianca del LED

Inoltre, per la realizzazione di LED a luce bianca è necessario l'accoppiamento di un LED blu con dei fluorofori capaci di emettere luce gialla opportunamente dispersi nella matrice incapsulante. Vengono scelti, quindi per l'incapsulante, dei materiali capaci di assorbire parte della radiazione emessa dal chip blu (attorno ai 470 nm) e di convertire tale radiazione in luce gialla (attorno ai 570 nm) al fine di ottenere un LED che fornisca una luce bianca. Al variare dell'intensità del LED blu e della concentrazione del materiale attivo, nella resina incapsulante, variano le coordinate colorimetriche della sorgente bianca risultante, di cui un tipico spettro di emissione è riportato in fig. I.2.

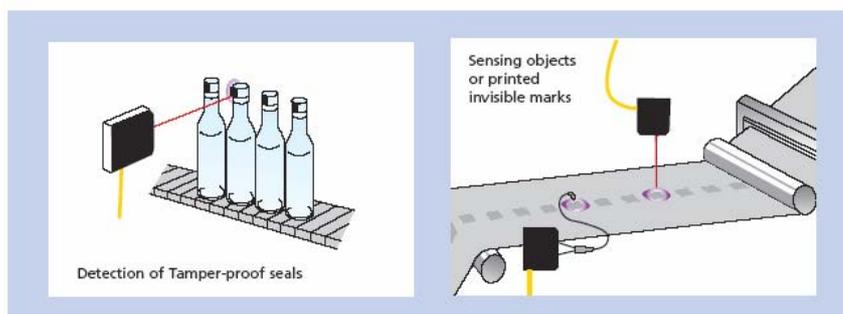
Fino ad ora, sono stati utilizzati come elementi convertitori fosfori convenzionali, sottoforma di polveri micrometriche, di recente nasce invece l'interesse per l'utilizzo di *quantum-dots* di natura semiconduttiva dispersi in una opportuna matrice polimerica (sistemi tipo nano-dot core-shell CdSe e CdTe) che hanno migliori proprietà ottiche.

Questi nanocompositi luminescenti trovano un'altra importante applicazione nella realizzazione di particolari sensori ottici chiamati *optical proximity sensors* (Fig. I.3) il cui principio di funzionamento si basa sulla rilevazione della riflessione di un fascio luminoso da parte dell'oggetto rilevato [19.i-25.i].



**Figura I.3** Schema di un “*optical proximity sensor*”

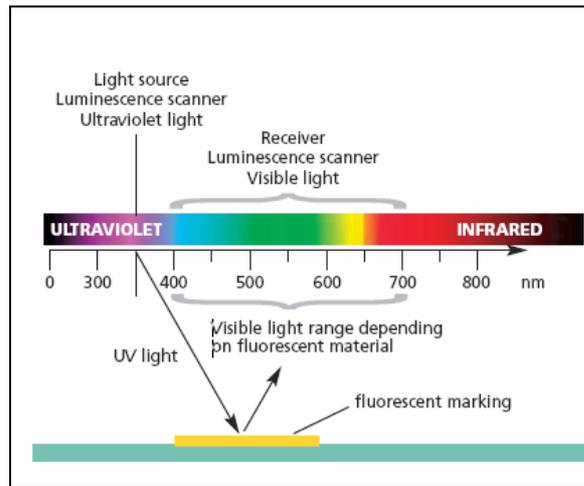
Normalmente viene usato un fascio di raggi infrarossi, in quanto questa radiazione difficilmente si confonde con i disturbi generati da fonti luminose ambientali. Il *sensore di luminescenza* (Fig. I.4) è un particolare *optical proximity sensors* progettato per rilevare la presenza di materiali fluorescenti contenuti in gessi speciali, inchiostri, vernici, grassi, colla ed i brillantanti ottici che, ad esempio, si possono trovare nelle etichette, sui tappi, ecc.



**Figura I.4** Possibilità d'impiego dei proximity ottici

Il sensore contiene una fonte di luce ultravioletta (UV) che è usata per eccitare i materiali fluorescenti in modo che possano emettere una luce nel range del visibile.

Il rivelatore del sensore, allora, risponde alla luce visibile. Nella modalità d'uso più semplice, il fascio viene riflesso dalla superficie stessa dell'oggetto rilevato, per lo stesso fenomeno per cui la luce visibile può essere riflessa e percepita dai nostri occhi (Fig. I.5).



**Figura I.5 Schema funzionamento sensori di luminescenza**

Da quanto esposto, si comprende, come lo scopo dell'attività sperimentale svolta nei tre anni di dottorato, ovvero la messa a punto di una versatile tecnica di sintesi di nanocompositi costituiti da una matrice polimerica in cui sono dispersi *quantum-dots* luminescenti, di varia natura, riscontra un interesse sempre maggiore nell'ambito della preparazione di materiali innovativi.

In questo lavoro, che ha lo scopo di relazionare l'attività svolta durante il corso di dottorato, espone ed analizza lo studio svolto sull'argomento.

Il lavoro è strutturato, essenzialmente, in tre parti:

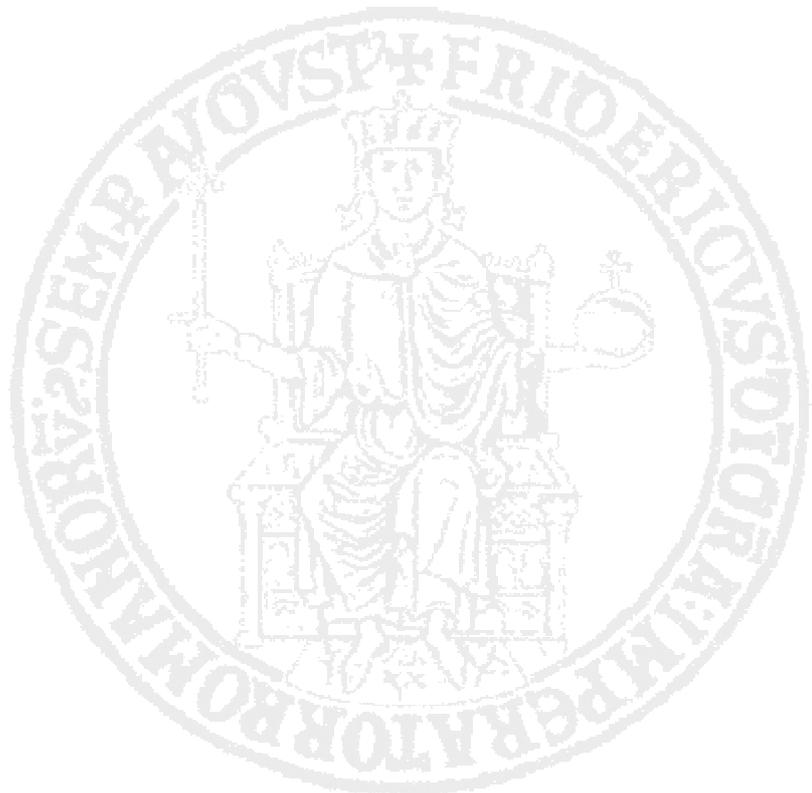
In una prima parte vengono riproposti alcuni necessari cenni sulla fisica e sulle proprietà dei nanocristalli sia di natura metallica che semiconduttiva rivolgendo una particolare attenzione al fenomeno della luminescenza. La comprensione del fenomeno viene supportata attraverso la discussione dei meccanismi d'eccitazione dei livelli elettronici e le leggi che li governano.

Nella seconda parte, si illustra l'attività sperimentale svolta. Si espone, inizialmente, la tecnica di sintesi che si è sviluppata ed analizzata, spiegandone e motivandone contestualmente la scelta. In seguito, viene dato un cenno sulla sezione strumentale di cui ci si è avvalsi per la caratterizzazione dei materiali. Nel terza ed ultima parte vengono mostrati i risultati ottenuti.

In particolare, sono stati preparati e studiati durante l'attività sperimentale nanocompositi costituiti da polistirene (PS) con inclusione sia di quantum-dots di natura metallica (Au) che semiconduttiva (solfuro di Cadmio, CdS, e di Zinco, ZnS). Inoltre, al fine di studiare un'eventuale influenza sul fenomeno di luminescenza di

difetti all'interno dei quantum-dots d'oro sono stati analizzati nanocompositi con inclusioni di quantum-dots in lega oro-argento con una diversa concentrazione.

Infine, vengono discussi i risultati ottenuti esponendo un'interpretazione esaustiva e completa degli stessi. Contestualmente vengono forniti spunti per un prosieguo dell'attività sperimentale.



# Capitolo 1

---

## Fisica e Proprietà Dei Quantum-Dots

### 1.1 Introduzione

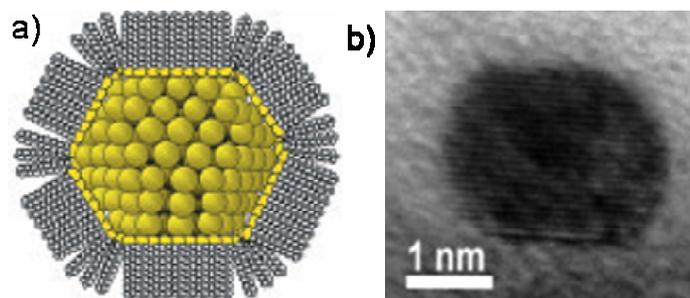
Se classifichiamo le particelle di dimensione nanometrica in funzione del numero di atomi che li costituiscono possiamo dire che il campo di studio di questo lavoro di tesi si limita a considerare i *Quantum-dots*, che sono aggregati cristallini costituiti da qualche decina di atomi il cui diametro arriva al massimo fino a qualche nanometro. Tali sistemi rappresentano, quindi, la classe più piccola di aggregati atomici tanto che spesso sono definiti anche come *nanocristalli*[1.1, 2.1]. Per questa ragione nell'ambito del lavoro saranno utilizzati in maniera indistinta entrambi i termini.

Questi nanocristalli possono essere sia di natura semiconduttiva come quelli di silicio e germanio usati tipicamente in una matrice di SiO<sub>2</sub>, che di tipo metallico generalmente a costituire sistemi definiti colloidali quando vengono dispersi in un solvente e stabilizzati (passivati) in modo che non si formino agglomerati dovuti a fenomeni di coalescenza<sup>1</sup>[3.1,4.1]. Di particolare interesse sono questi sistemi colloidali costituiti da nanoparticelle metalliche passivate da un monostrato di molecole organiche, per la loro capacità di dare origine a strutture auto-organizzate a una due o tre dimensioni. Infatti, volendo realizzare strutture reticolari di nanocristalli, il processo può essere ottimizzato per modulare le proprietà di aggregazione e d'idrofobicità in modo da ottenere la spaziatura desiderata tra i singoli nanocristalli. Ad esempio si riporta nella Figura 1.1 A) la rappresentazione di

---

<sup>1</sup> Fenomeno di aggregazione originato da fenomeni diffusivi superficiali per i quali piccoli agglomerati in fase dispersa si fondono tra loro per costituire aggregati più grandi o, al limite, una fase continua.

una nanoparticella di oro di nucleo (core) di diametro 2.4 nm ricoperta da un monostrato di dodecantiolo, la cui molecola presenta una struttura con la forma di un ottaedro troncato contenente 459 atomi di oro. Nella Figura 1.1 B) viene mostrata, invece, l'immagine corrispondente ad alta risoluzione ottenuta al microscopio a trasmissione elettronica (TEM) [5.I, 6.I, 7.I].



**Figura 1.1 a) Schema rappresentativo di un nanocristallo di oro (diametro del nucleo 2.4 nm) ricoperta da un monostrato di dodecanetiolo (per un diametro complessivo di circa 5 nm) b) Immagine TEM ad alta risoluzione di un nanocristallo.**

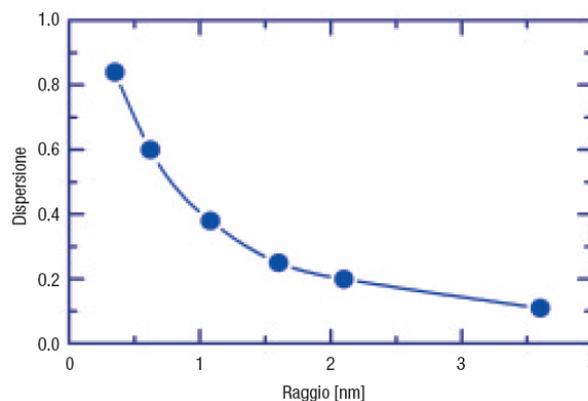
Evidentemente la qualità di un buon processo di sintesi di quantum-dots è determinata principalmente dalla sua capacità di dare luogo a una distribuzione della loro dimensione la più stretta possibile. A tal fine, o si impiegano tecniche altamente complesse per la sintesi diretta di quantum-dots monodispersi oppure, una volta sintetizzati con metodiche più semplici, si devono utilizzare dei processi di selezione dei nanocristalli con svariate tecniche (vapor transfer, cromatografia) fino a ottenere la distribuzione desiderata.

## 1.2 Cenni sugli Stati Elettronici di un solido a dimensionalità ridotta

Le proprietà ottiche, elettroniche e strutturali dei solidi di volume (*bulk*) sono generalmente definite per materiali considerati di estensione infinita, indipendentemente dalle loro dimensioni fisiche; tuttavia, in regimi di confinamento quantico tali proprietà assumono una forte dipendenza dalle dimensioni del materiale [8.I].

La variazione delle proprietà di un materiale che passa dal stato bulk a quello nanometrico, è basata principalmente su due effetti quello di superficie e quello dovuto alla quantizzazione dei livelli energetici.

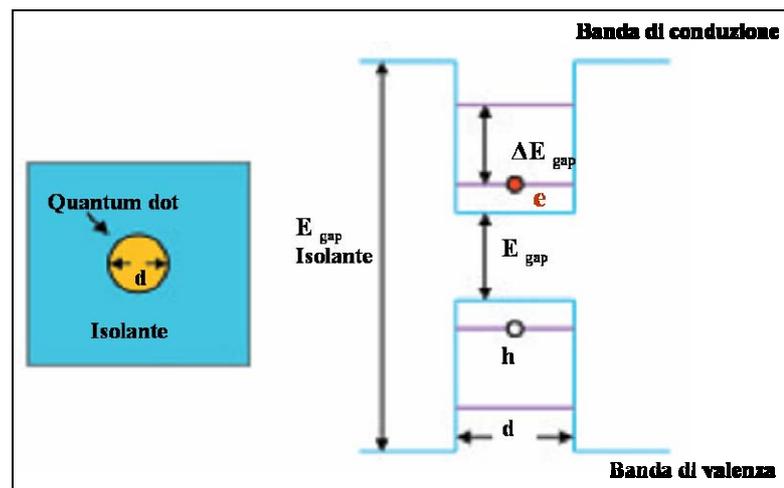
Per quanto riguarda l'*effetto di superficie* c'è da dire che le proprietà di superficie, solitamente trascurate nel trattamento dei materiali bulk, diventano sempre più importanti quando le particelle possiedono diametri dell'ordine di alcuni nanometri (< 10nm). Il numero degli atomi superficiali in questo caso è confrontabile con quello degli atomi situati all'interno del cristallo. Per comprendere numericamente su quale scala dimensionale ciò avviene, si introduce il concetto di "dispersione", ovvero il rapporto tra il numero di atomi della superficie rispetto al numero di atomi totali in una particella. Si osservi l'andamento della dispersione al variare del raggio della particella riportato in figura 1.2: al di sotto di un raggio pari a 1 nm, si può notare come il numero di atomi della superficie diventi confrontabile al numero di atomi totali, indicando chiaramente come la fisica e chimica delle quantum-dots siano dominate dalle proprietà delle superfici. Questo porta ad una variazione delle proprietà termodinamiche, quali l'abbassamento della temperatura di fusione oppure l'aumento della pressione di transizione solido-solido [9.I].



**Figura 1.2 Andamento della dispersione al variare del raggio di una nanoparticella**

Per quanto riguarda l'*effetto di quantizzazione* è possibile asserire che in generale si definiscono tre regimi quantistici, secondo il numero di dimensioni (una, due o tre) di confinamento dei portatori di carica. Il confinamento in una direzione crea strutture bidimensionali, 2D, chiamate "pozzi quantici" (*quantum-well, QW*). Il confinamento dei portatori di carica in due direzioni genera strutture monodimensionali, 1D, denominate "fili quantici" (*quantum-wire, qww*), mentre le strutture zerodimensionali, 0D, sono detti *punti quantici* chiamati anche

*nanocristalli* o *quantum-dots* [10.I]. Questi ultimi hanno dimensioni talmente piccole da essere confrontabili con la *lunghezza d'onda di De Broglie* ( $\lambda_D$ )<sup>2</sup> associata al portatore di carica. In un semiconduttore la  $\lambda_D$  di un elettrone di conduzione libero è dell'ordine di pochi nm; di conseguenza, in un cristallo di dimensioni nanometriche gli elettroni sono teoricamente confinati in un punto. Questo spiega perché strutture di questo tipo sono definite *punti quantici* e possono essere descritte con il modello di una particella confinata in una buca di potenziale tridimensionale (Fig. 1.3).



**Figura 1.3** Effetto del confinamento della carica in un quantum dot di tipo semiconduttivo immerso in un isolante e modello a bande di energia relativo

Numerosi studi hanno mostrato come le differenze nel comportamento degli elettroni tra un materiale *bulk* e lo stesso materiale zero-dimensionale (*quantum-dots*) nasce dalla diversa densità degli stati elettronici,  $N(E)$  (Fig. 1.4). È ben noto che tale densità nel materiale *bulk*,  $N_{3D}(E)$ , mostra una dipendenza continua dall'energia, in particolare, si ha che  $N_{3D}(E) \sim E^{1/2}$ . Pertanto, i livelli elettronici si

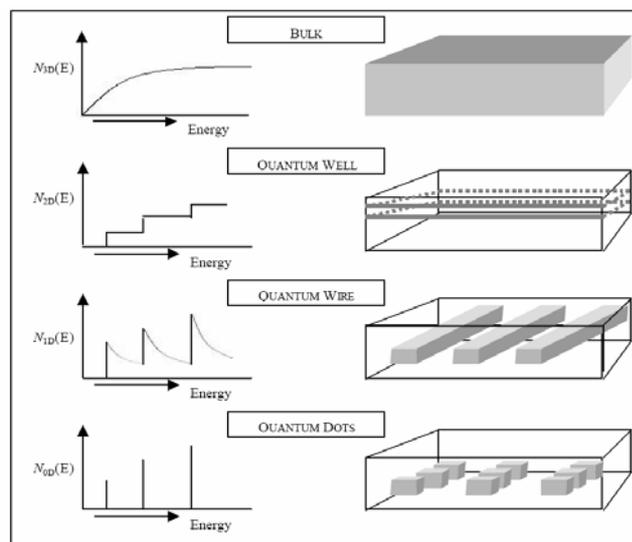
<sup>2</sup> Louis-Victor de Broglie scoprì che tutte le particelle con una quantità di moto hanno una lunghezza d'onda, chiamata **lunghezza d'onda di de Broglie**. Per una particella relativistica, questa lunghezza d'onda è data da

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$$

dove  $h$  è la costante di Planck,  $p$  è la quantità di moto della particella,  $m$  è la massa della particella, e  $v$  è la velocità della particella

distribuiscono in bande di energia, con la separazione o **band gap** tra la *banda di conduzione*, nella quale possono collocarsi gli elettroni responsabili della conduzione, e la *banda di valenza*, sede degli elettroni di valenza. Quando viene fornita energia al sistema alcuni elettroni possono transire nella banda di conduzione alla banda di valenza lasciando delle **lacune** che si comportano come cariche elettriche positive.

Nei **quantum-dots** tale densità,  $N_{0D}(E)$ , è una funzione delta ( $\Delta$ ) dell'energia (fig. 1.4). In altri termini, in un sistema zero dimensionale si hanno delle transizioni discrete solo tra certi livelli energetici. Le bande di valenza e di conduzione si separano in sottobande che si riducono progressivamente a livelli elettronici singoli per effetto della ridotta dimensionalità.



**Figura 1.4** Densità degli stati in differenti configurazioni di sconfinamento spaziale: a) materiale massivo 3D (*bulk*); b) pozzo quantico 2D (*quantum-well, QW*); c) filo quantico 1D (*quantum-wire, QWW*); d) punto quantico 0D (*quantum-dot, QD*)

Nella descrizione dei livelli energetici quantizzati di un **quantum-dots**, sia di natura metallica che semiconduttiva, si fa spesso riferimento a tre diversi regimi di confinamento quantico. Detti  $R$  il raggio del nanocristallo ed  $a_0$  il raggio di Bohr<sup>3</sup>

<sup>3</sup> Nel modello di Bohr dell'atomo di idrogeno, il **raggio di Bohr** (simbolo spesso usato  $a_0$ ) è il raggio dell'orbita più interna, pari a

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = \frac{\hbar}{m_e c \alpha}$$

della coppia buca-elettrone, si parlerà di regime di confinamento debole, moderato o forte a seconda che sia  $R \gg a_0$ ,  $R \approx a_0$  o  $R \ll a_0$ .

## 1.2 a Descrizione degli stati elettronici in un quantum-dots di natura semiconduttiva [11.I-17.I]

Negli ultimi anni sono stati proposti diversi modelli che permettono di descrivere il confinamento quantico; il principale trae origine dalla risoluzione delle equazioni del moto (cioè la ricerca delle autofunzioni e degli autovalori) di una particella in una scatola nell'**Approssimazione della Massa Efficace (EMA)**. Un approccio alternativo alla risoluzione del problema è possibile mediante la rappresentazione della struttura elettronica di un solido nanocristallino in termini di una **Combinazione Lineare di Orbitali Atomici (LCAO)**.

Il primo modello, a cui ci riferiremo per la descrizione successiva, è stato sviluppato per rispondere in maniera più appropriata alle condizioni di una particella carica in un nanocristallo reale e sono state proposte espressioni sempre più raffinate dell'Hamiltoniana, che tengono in considerazione, ad esempio, l'interazione coulombiana buca-elettrone, la struttura della banda di valenza, la non parabolicità delle bande e la anisotropia dei nanocristalli.

A questo punto è necessario ricordare *l'equazione di Schrödinger* che permette di descrivere il moto di un elettrone sotto un campo di forze corrispondenti all'energia potenziale  $V(x,t)$  come:

$$\hat{H}\Psi(X) = E\Psi(X) \quad (1.1)$$

dove  $\hat{H}$  è l'hamiltoniano mentre  $\Psi(X)$  è la funzione d'onda.

Ora se consideriamo un nanocristallo di forma sferica con raggio  $R$  circondato da una barriera di potenziale infinita, trascurando le interazioni di Coulomb l'**Hamiltoniana** del sistema per una coppia buca-elettrone non interagenti tra loro è data da:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h}\nabla_h^2 + V_e(r_e) + V_h(r_h) \quad (1.2)$$

con potenziale di confinamento espresso da

---

dove:  $\epsilon_0$  è la permittività del vuoto,  $\hbar$  a costante di Planck ridotta o costante di Dirac,  $m_e$  la massa dell'elettrone,  $e$  la carica dell'elettrone,  $\alpha$  la costante di struttura fine. In accordo con i valori CODATA del 2002, il raggio di Bohr vale  $5.291\,772\,108\,(18) \times 10^{-11}$  m (circa 0.53 ångström).

$$V_{e,h} = \begin{cases} 0 & \text{per } r_{e,h} < R \\ \infty & \text{per } r_{e,h} > R \end{cases} \quad (1.3)$$

dove  $m_e$  e  $m_h$  sono le masse efficaci dell'elettrone e della buca e  $r_e$  e  $r_h$  le loro rispettive coordinate radiali. In questo sistema, la funzione d'onda della coppia buca-elettrone (eccitone) è fattorizzabile in due contributi indipendenti dovuti ai due portatori di carica; applicando le condizioni al contorno ai limiti ristretti ( $\Psi(R) = 0$ : funzione d'onda nulla sulla superficie del nanocristallo) si ottengono gli autovalori dell'energia da cui è possibile determinare i livelli energetici possibili degli elettroni e delle lacune, utilizzando le equazioni (1.4) e (1.5) di seguito riportate:

$$E^e = E_g + \frac{\eta^2}{2m_e} \left( \frac{\alpha_{n_e l_e}}{R} \right)^2 \quad (1.4)$$

$$E^h = -\frac{\eta^2}{2m_h} \left( \frac{\alpha_{n_h l_h}}{R} \right)^2 \quad (1.5)$$

dove  $\alpha_{n,l}$  è la radice  $n$ -esima della funzione di Bessel di ordine  $l$ . L'equazione (1.6), indica l'energia del sistema come somma dei livelli energetici delle lacune e degli elettroni e sottolinea la sua inversa dipendenza dalla dimensione  $R$  del sistema

$$E = E^e + E^h = E_g + \frac{\eta^2}{2m_e} \left( \frac{\alpha_{n_e l_e}}{R} \right)^2 + \frac{\eta^2}{2m_h} \left( \frac{\alpha_{n_h l_h}}{R} \right)^2 \quad (1.6)$$

dove  $m_e$  ed  $m_h$ , rappresentano rispettivamente la massa effettiva degli elettroni e delle lacune, sono caratteristiche per ogni materiale. Inoltre,  $E_g$  è l'energia della **band gap** per il materiale **bulk**.

In una formulazione più completa, che tiene conto delle interazioni Colomiane l'**Hamiltoniana** diventa

$$\hat{H} = -\frac{\eta^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\eta^2}{2m_h} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{\varepsilon |r_e - r_h|} + V_e(r_e) + V_h(r_h) \quad (1.7)$$

e in questo caso è possibile scrivere la spaziatura tra i livelli energetici come

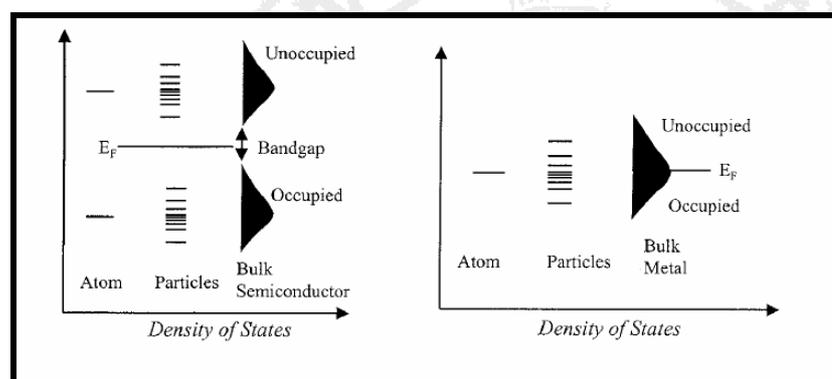
$$\Delta E \cong \frac{\eta^2 \pi^2}{2R^2} \left[ \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1,8e^2}{\varepsilon R} \quad (1.8)$$

Nell'equazione (1.8) il termine di Coulomb sposta il primo stato elettronico eccitato a più bassa energia,  $1/R$ , mentre i termini di localizzazione quantica spostano lo stato a più alta energia,  $1/R^2$ . Conseguentemente, la prima transizione eccitonica, cioè quella di **band gap**, aumenta in energia con la diminuzione del diametro delle particelle.

Tuttavia, l'equazione (1.8) non tiene conto di numerosi altri effetti importanti osservati nei reali nanocristalli semiconduttivi, quali l'accoppiamento degli stati elettronici e gli effetti attribuibili alla struttura della superficie. Inoltre, le costanti usate nel modello (massa effettiva e costante dielettrica) sono quelle per macrocristalli.

L'importanza sostanziale del modello è quella di far comprendere qualitativamente gli effetti del confinamento quantico osservato nei nanocristalli semiconduttivi.

Si ottengono, quindi, livelli elettronici discreti la cui spaziatura  $\Delta E$  è inversamente proporzionale al quadrato della dimensione  $R$  del nanocristallo. Si comprende, in questo modo, come sia possibile modulare la variazione di energia associata alla ricombinazione di un elettrone della banda di conduzione con una lacuna della banda di valenza, potendo ottenere emissione di fotoni alla lunghezza d'onda desiderata, agendo sulla dimensione dei nanocristalli. È necessario sottolineare che mentre le bande di valenza e di conduzione dei semiconduttori sono separate da una ben definita band gap  $E_g$ , questo non succede per nanocristalli di natura metallica (fig. 1.5).



**Figura 1.5 Livelli Energetici nei Semiconduttori e nei Metalli**

Inoltre, tenendo conto che l'energia di Fermi ( $E_{fermi}$ ) rappresenta l'energia che separa i livelli elettronici con probabilità di occupazione rispettivamente maggiore o minore di 0,5 per un semiconduttore essa è approssimativamente pari alla metà della

**band gap.** In tabella 1.1 vengono riportati alcuni valori caratteristici per i più diffusi e noti materiali semiconduttivi.

compd	band gap <sup>a</sup> /eV	type <sup>b</sup>	effective masses		structure	lattice spacing/Å
			$m_e^*$	$m_h^*$		
Si	1.11	i	0.98 ( $m_0$ ) 0.19 ( $m_0$ )	0.52	diamond	5.43
Ge	0.67	i	1.58 ( $m_0$ ) 0.08 ( $m_0$ )	0.3	diamond	5.66
III/V Materials						
GaP	2.25	i	0.13	0.67	zinc blend	5.450
GaAs	1.43	d	0.07	0.5	zinc blend	5.653
GaSb	0.69	d	0.045	0.39		6.095
InP	1.28	d	0.07	0.40	zinc blend	5.8687
InAs	0.36	d	0.028	0.33	zinc blend	6.058
InSb	0.17	d	0.0133	0.18		6.4787
II/VI Materials						
CdS	2.53	d	0.20	5 // 0.7 ⊥	wurtzite	a: 4.136 c: 6.713
CdSe	1.74	d	0.13	2.5 // 0.4 ⊥	wurtzite	a: 4.299 c: 7.010
CdTe	1.50	d	0.11	0.35	zinc blende	6.477
ZnS	3.8	d	0.28	>1 // 0.5 ⊥	wurtzite	a: 3.814 c: 6.257
ZnS	3.6	d	0.39		zinc blend	5.406
ZnSe	2.58	d	0.17		zinc blend	5.667
ZnTe	2.28	d	0.15		zinc blend	6.101
IV/VI Materials						
PbS	0.37	d	0.1	0.1	sodium chloride	5.936
PbSe	0.26	d	0.07 ( $m_0$ ) 0.039( $m_0$ )	0.06 ( $m_0$ ) 0.03 ( $m_0$ )	sodium chloride	6.124
PbTe	0.29	d	0.24 ( $m_0$ ) 0.02( $m_0$ )	0.3 ( $m_0$ ) 0.02 ( $m_0$ )	sodium chloride	6.460

<sup>a</sup> At 300 K. <sup>b</sup> d, direct; i, indirect.

**Tabella 1.1 Proprietà dei più noti semiconduttori**

Come si nota dalla tabella normalmente i materiali considerati semiconduttori hanno una band gap allo stato bulk che varia in un range tra 0,3-3,8 eV.

## 1.2 b Descrizione degli stati elettronici in un quantum-dots di natura metallica

Per una più facile e comprensibile trattazione degli stati elettronici in un quantum-dots di natura metallica è necessario fare delle premesse per quanto concerne la **struttura a shell** che li caratterizza.

Diversamente dalla struttura elettronica degli atomi singoli, la densità elettronica dei **quantum-dots** metallici è indipendente dal numero di elettroni liberi presenti. Tuttavia, similmente ai singoli atomi, gli elettroni liberi sono delocalizzati in shell quantizzate che circondano il core caricato positivamente.

Le shell quantizzate possono essere descritte mediante o un buca di potenziale sferica (3-D square well) o un potenziale armonico sferico (3-D harmonic) o un

potenziale intermedio (Wood-Saxon). In figura 1.6 sono scritte le espressioni per tali potenziali e raffigurati i loro andamenti.

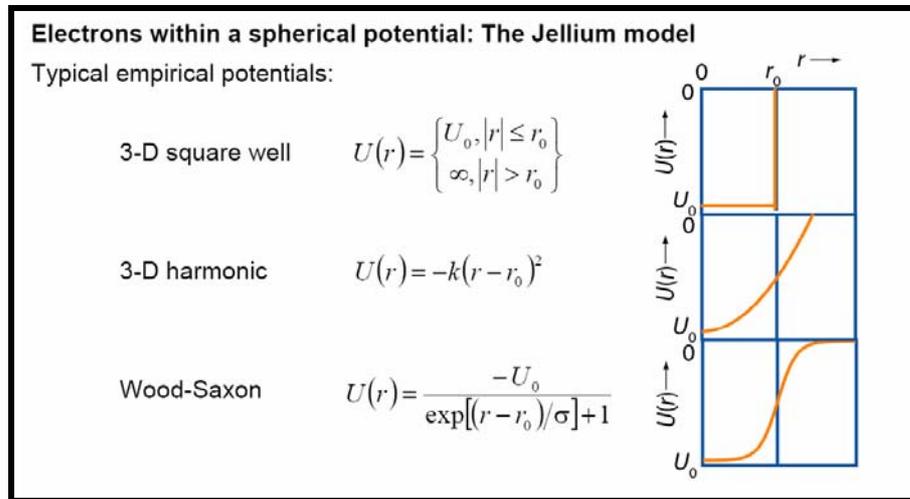


Figura 1.6 potenziali empirici

Il **modello Jellium** tratta queste shell alla stessa stregua degli orbitali atomici etichettandole in modo simile mediante un **numero quantico principale, n**. Questo numero **n**, tuttavia, è differente dal **numero quantico principale atomico, n<sub>atom</sub>**, non esistono, infatti, tra loro analogie fisiche ma sono correlati tramite la relazione **n = n<sub>atom</sub> - l** dove **l** è il **numero quantico del momento angolare**, il quale non è limitato da **n**[18.I,19.I].

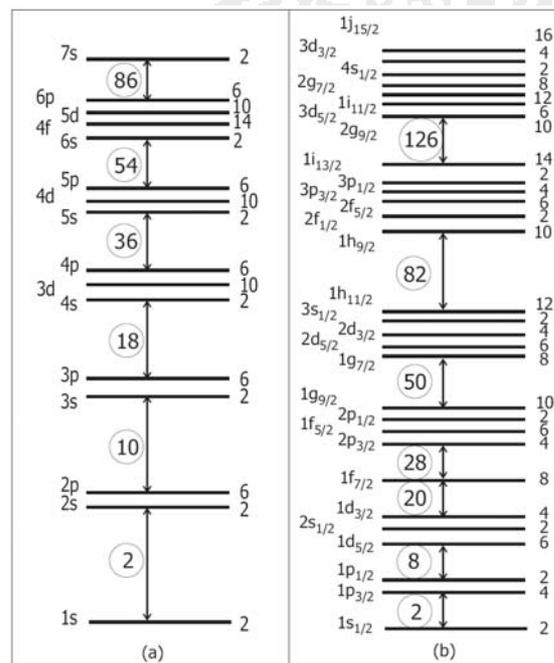


Figura 1.7 (a) Digramma delle energie per singoli atomi, (b) diagramma di energia per i quantum dots

Per meglio comprendere quanto esposto, in figura 1.7, viene mostrata la differenza tra il diagramma di energia degli orbitali atomici e quelli previsti per i *quantum-dots* [20.I].

La Figura 1.8 permette di osservare nel particolare come la degenerazione di alcuni stati variano a seconda della forma del potenziale che li generano. Inoltre, è importante notare che a seconda dello stato e della forma del potenziale, gli spazi tra le shell, come pure l'ordine possono variare significativamente[21.I].

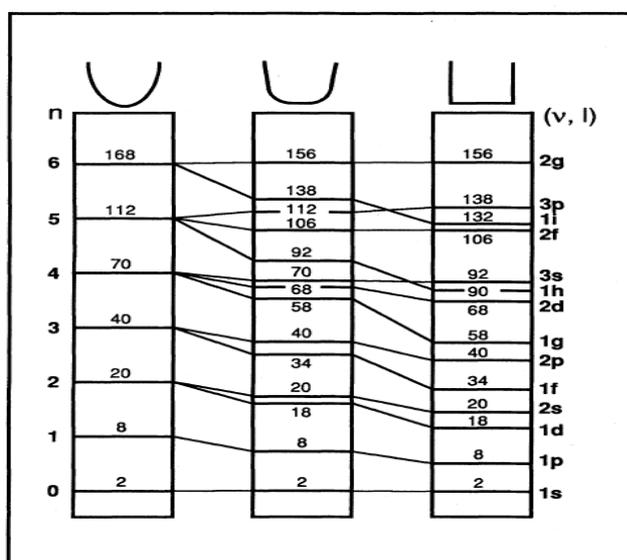


Figura 1.8 Da sinistra a destra, occupazione di vari livelli di energia

Naturalmente il riempimento di ogni livello energetico, che è soggetto al *principio di esclusione di Pauli*, è determinato da regole ben precise che sono esprimibili matematicamente mediante le seguenti relazioni:

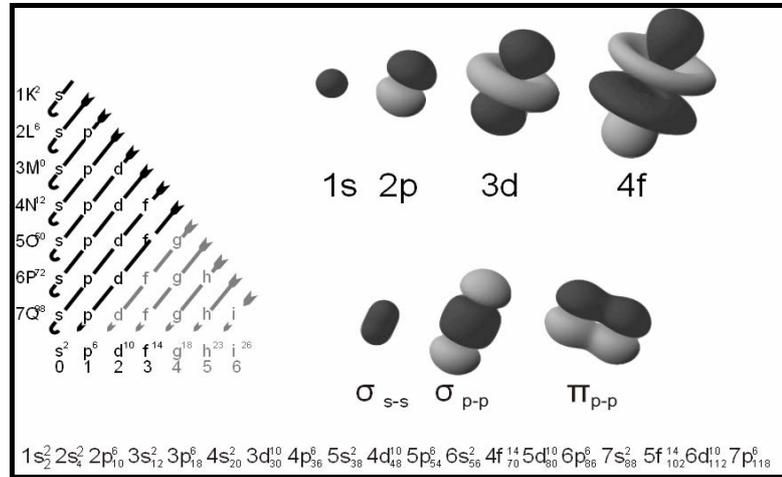
$$m_s(2l+1) = m_l \quad (1.9)$$

$$2(2l+1) = m_l \quad (1.10)$$

In accordo con il principio di *Aufbau*<sup>4</sup> ogni elettrone introdotto per atomo deve andare a riempire l'orbitale a più bassa energia. L'ordine generale di riempimento procede quindi seguendo la successione  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$  ... e così via fino a quando non vi sono più elettroni. Ogni volta che una shell è riempita, il quantum-

<sup>4</sup> Il **principio dell'Aufbau** (anche **Regola Aufbau** o **principio di costruzione della configurazione elettronica di un atomo**), viene applicato per determinare la configurazione elettronica di un atomo, molecola o ione. Il principio presuppone un ipotetico processo nel quale un atomo è "costruito" da un progressivo riempimento degli orbitali con elettroni. Come vengono aggiunti, questi assumono le condizioni più stabili (orbitali elettronici) rispettando il nucleo e gli elettroni già presenti nell'atomo.

dots mostra una certa stabilità. Pertanto, vi sono "**numeri magici**", che determinano il punto in cui una shell è completamente riempita. La sequenza di questi numeri è di 2, 10, 18, 36, 54 e 86, corrispondenti a shell piene (Fig 1.9) [22.I].



**Figura 1.9 Immagine del principio di Aufbau**

Tali valori possono essere calcolati mediante la seguente relazione

$$N_o = \frac{2}{3}n\left(n + \frac{1}{2}\right)(n+1) \quad (1.11)$$

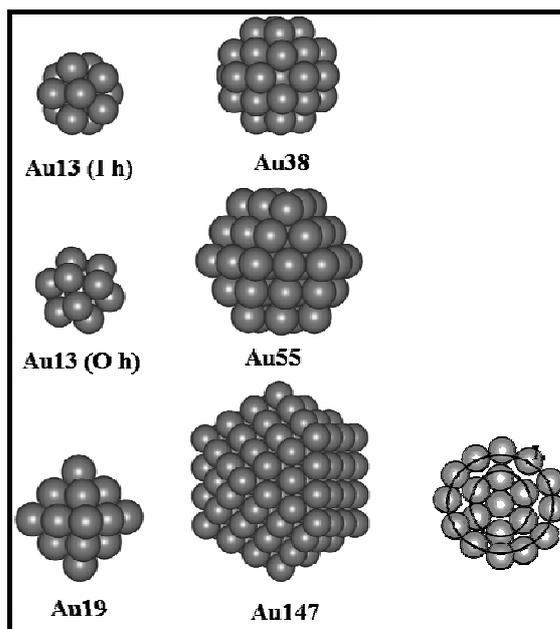
per elettroni in un potenziale dipendente da  $r$  con una legge  $r^{-1}$  (Potenziale Wood-Saxon).

Mentre per elettroni in un potenziale sferico armonico la relazione diventa:

$$N_o = \frac{1}{3}(n+1)(n+2)(n+3) \quad (1.12)$$

ed i numeri magici valgono in questo caso 2, 8, 18, 20 corrispondenti a  $1s^2 1p^6 1d^{10} \dots$

È necessario a questo punto osservare che esiste per queste strutture stabili associate ai sopra citati **numeri magici** un superiore grado di ordine dato dalla disposizione degli atomi, cioè esistono alcune disposizioni geometriche fissate degli atomi che vengono energeticamente preferite ad altre. Ad esempio, come si vede dalla figura 1.10 le forme di **icosaedro** e **cubeoctaedro** sono possibili per **quantm-dots** costituiti con 13, 55 e 147 atomi, mentre la struttura tetraedrica è permessa ai sistemi costituiti da 4, 10, 20 atomi.



**Figura 1.10** Quantum-dots di Au con diverso numero magico e con diverse geometrie. A destra la sezione del quantum-dots Au 147 avente 3 shell complete.

Se indichiamo con  $N$  il numero di atomi necessari per formare un *quantum-dots* con  $L$  shell completi possiamo scrivere che esso è dato da:

$$N(L) = \frac{(10L^3 + 15L^2 + 11L + 3)}{3} \quad (1.13)$$

Sistemi che contengono un numero di atomi che sottostanno a tale relazione vengono detti a shell completa. È facile comprendere che il numero di atomi richiesti per completare un shell è dato da:

$$n_L = (10n_{L-1}^2 + 2) \quad (1.14)$$

dove  $n_0$  è 1 [23.I, 24.I].

Nella tabella 1.2 vengono elencati il numero necessario di atomi richiesti per completare le diverse shell nelle varie strutture [25.I].

$K$	$a$	$b$	$c$	$d$	$e$	$f$	$g$	$h$	$i$	$j$
1	13	15	19	7	4	6	5	38	16	8
2	55	65	85	23	10	19	14	201	68	27
3	147	175	231	54	20	44	30	586	180	64
4	309	369	489	105	35	85	55	1289	375	125
5	561	671	891	181	56	146	91	2406	676	216
6	923	1105	1469	287	84	231	140	4033	1106	343
7	1415	1695	2255	428	120	344	204	6266	1688	512
8	2057	2465	3281	609	165	489	285	9201	2445	729
9	2869	3439	4579	835	220	670	385	12934	3400	1000
10	3871	4641	6181	1111	286	891	506	17561	4576	1331
11	5083	6095	8119	1442	364	1156	650	23178	5996	1728
12	6525	7825	10425	1833	455	1469	819	29881	7683	2197
13	8217	9855	13131	2289	560	1834	1015	37766	9660	2744
14	10179	12209	16269	2815	680	2255	1240	46929	11950	3375
15	12431	14911	19871	3416	816	2736	1496	57466	14576	4096
16	14993	17985	23969	4097	969	3281	1785	69473	17561	4913
17	17885	21455	28595	4863	1140	3894	2109	83046	20928	5832
18	21127	25345	33781	5719	1330	4579	2470	98281	24700	6859
19	24739	29679	39559	6670	1540	5340	2870	115274	28900	8000
20	28741	34481	45961	7721	1771	6181	3311	134121	33551	9261

<sup>a</sup>Icosahedra and cuboctahedra. <sup>b</sup>Bcc. <sup>c</sup>Octahedra (ca). <sup>d</sup>Decahedra (without restrictions). <sup>e</sup>Tetrahedra. <sup>f</sup>Octahedra (without restrictions). <sup>g</sup>Square pyramid. <sup>h</sup>Truncated octahedra (hex faces). <sup>i</sup>Truncated tetrahedra (hex faces). <sup>j</sup>Simple cubic and bcc rhombohedra.

**Tabella 1.2**

Precisato come viene intesa la struttura elettronica a shell quantizzate in un quantum-dots metallico vediamo ora come è possibile scrivere l'equazioni che le rappresentano meglio.

Il modello a shell quantizzate fornisce, infatti, la più semplice approssimazione: la dettagliata distribuzione spaziale degli ioni è approssimata da una distribuzione uniforme positiva, confinata all'interno di un volume sferico [26.I-31.I].

In questi ipotesi per N elettroni di valenza l'**Hamiltoniana** diventa

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{i,j} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_i V_{ext}(r_i) \quad (1.15)$$

dove il primo termine è l'energia cinetica, il secondo è l'interazione elettrone-elettrone ed il terzo,  $V_{ext}(r_i)$ , è il potenziale coulombiano di una sfera omogenea con una densità di carica  $\rho_b = \frac{3}{4\pi r^3}$  e raggio  $R_b = N^{1/3}r_s$ .

Quindi per il potenziale armonico sferico possiamo scrivere:

$$V_{ext}(r) = \begin{cases} -\frac{N}{2R_b} \left( 3 - \frac{r^2}{R_b^2} \right) & r < a_0 \\ -\frac{N}{r} & r > a_0 \end{cases} \quad (1.16)$$

dove  $r_s$  è il raggio di Wigner-Seitz e  $a_0$  il raggio di Bhor.

La scelta del potenziale come oscillatore armonico tridimensionale risulta essere valida per piccoli clusters (cioè  $N < 20$ ). Per questo motivo, per cluster più grandi, è necessario considerare un termine per la distorsione anarmonica che esprima la deformazione del potenziale sferico.

Come risultato finale è possibile, quindi, scrivere l'**Hamiltoniana** di una singola particella di massa m come:

$$H = -\frac{P^2}{2m} + \frac{m\omega_o^2 q^2}{2} - U h \omega_o \left[ l^2 - n(n+3)/6 \right] \quad (1.17)$$

dove P e q sono rispettivamente il momento del singolo elettrone e l'operatore delle coordinate, U è il parametro di distorsione ed n è il numero di shell piene. Il terzo termine anarmonico prende origine dalla forma della carica del potenziale di superficie.

In questo caso l'autovalore dell'energia diventa:

$$E_n = h\omega_o \left\{ \left[ \left( n + \frac{3}{2} \right) - U(l^2 - n(n+3))/6 \right] \right\} \quad (1.18)$$

A questo punto è necessario osservare che la spaziatura tra i livelli energetici armonici  $\omega_0$  per un potenziale armonico sferico è dipendente da  $r_s$ , cioè dal raggio di Wigner-Seitz e dal numero N di elettroni liberi presenti tramite la relazione:

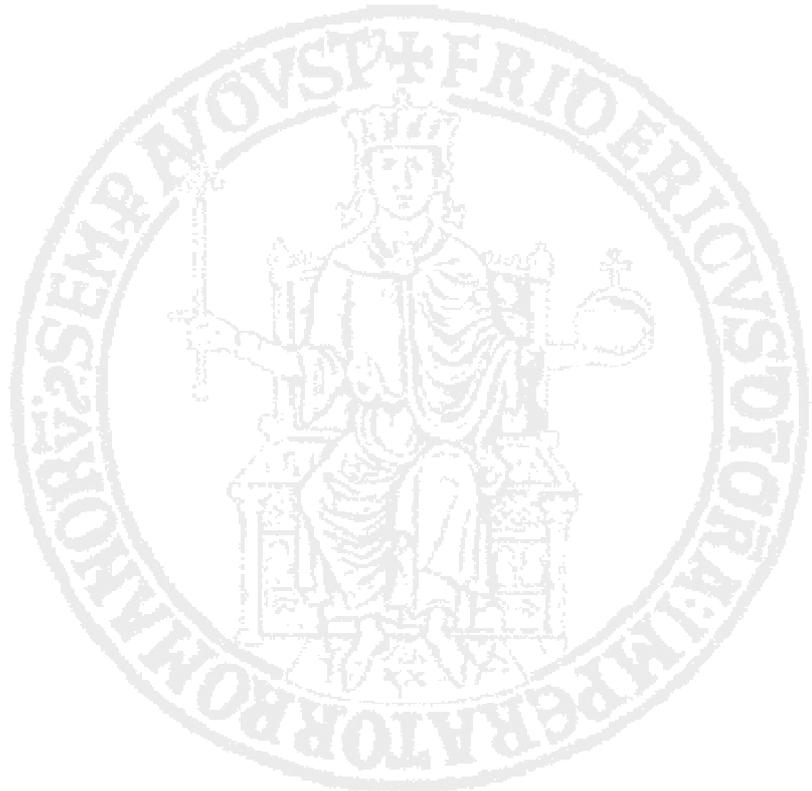
$$h\omega_o = 3,61 \frac{h^2}{2\mu r_s^2} (N)^{-\frac{1}{3}} \quad (1.19).$$

Poiché il numero di elettroni liberi è centrato in un quantum-dots con un densità elettronica costante, l'energia di fermi per gli elettroni liberi in questo caso dipende solo da tale densità  $\rho$  o dal raggio di Wigner-Seitz,  $r_s$ , come mostrato dall'equazione:

$$E_f = \frac{p_f^2}{2\mu} = \frac{(3\pi^2 \rho)^{2/3}}{2\mu} = \left( \frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{\eta^2}{2\mu r_s^2} \quad (1.20).$$

Mettendo insieme le due relazioni (1.19) e (1.20) otteniamo una semplice relazione che lega la frequenza e l'energia di fermi  $E_f$ :

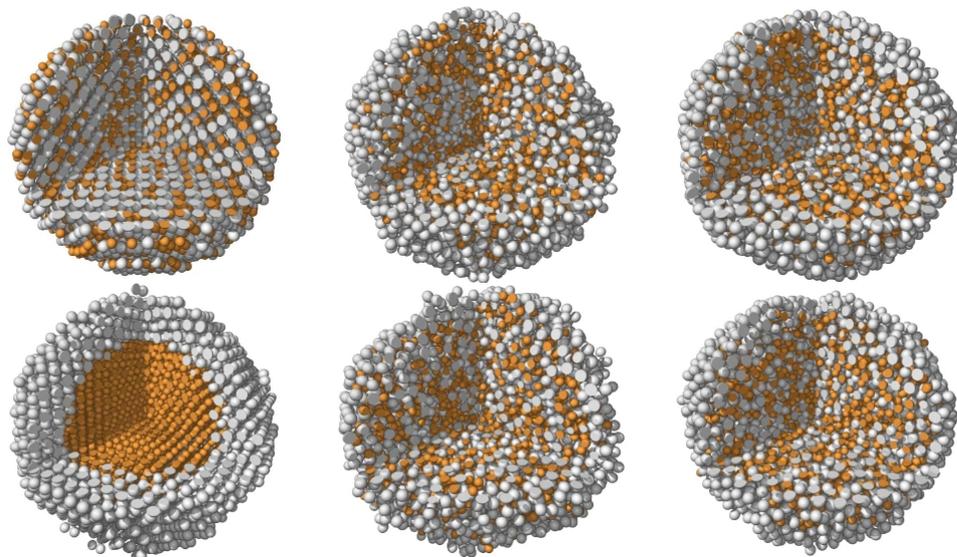
$$h\omega_o \cong E_f (N)^{-\frac{1}{3}} = E_f r_s / R \quad (1.21)$$



### 1.2 c Quantum-dots bimetallici [ 32.I-40.I]

Nell'ambito dello studio dei materiali è ben noto che soluzioni solide costituite da materiali bulk hanno proprietà diverse se confrontate a quelle dei loro costituenti. Simile opportunità è stata dimostrata esistere anche per sistemi di dimensione nanometrica. Infatti, quantum-dots bimetallici o trimetallici sono stati sintetizzati al fine di studiarne le loro peculiari proprietà.

Tali proprietà dipendono sia dalla struttura che si viene a formare che dalla composizione del sistema. Infatti, nel caso di sistemi bimetallici è possibile avere o sistemi core-shell, in cui uno core costituito da uno dei metalli viene ricoperto da una shell dell'altro componente (Fig 1.11 in basso a sinistra), oppure sistemi in lega in cui i due metalli si mescolano insieme in rapporto diverso.



**Figura 3.11 Esempi di strutture di quantum-dots bimetallici a composizione diversa. Le sfere di colore grigio e rosso rappresentano i due diversi metalli. In basso a sinistra un esempio di struttura core-shell.**

Nell'ambito di questo lavoro di tesi particolare interesse è stato rivolto all'analisi di quantum-dots costituiti da Au-Ag.

È necessario a questo punto fare delle precisazioni sulla struttura elettronica di tali sistemi.

Au e Ag sono due tipici metalli nobili con una simile struttura cristallina fcc e una simile configurazione degli shell elettronici più esterni, cioè  $5s^2p^6d^{10}6s^1$  e  $4s^2p^6$

$d^{10}s^1$  rispettivamente (Fig.1.12). Essi sono completamente miscibili nell'intero range di composizioni possibili.

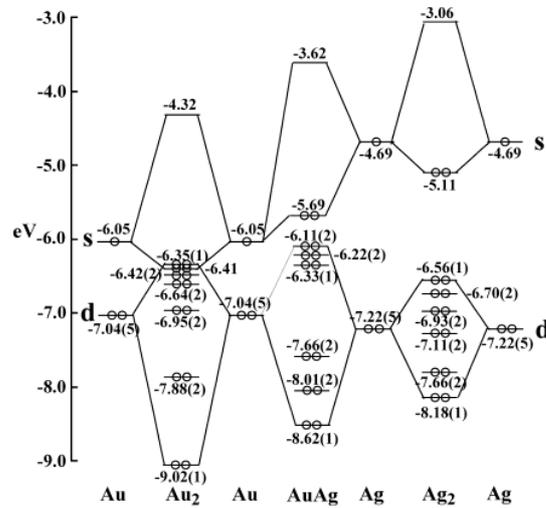
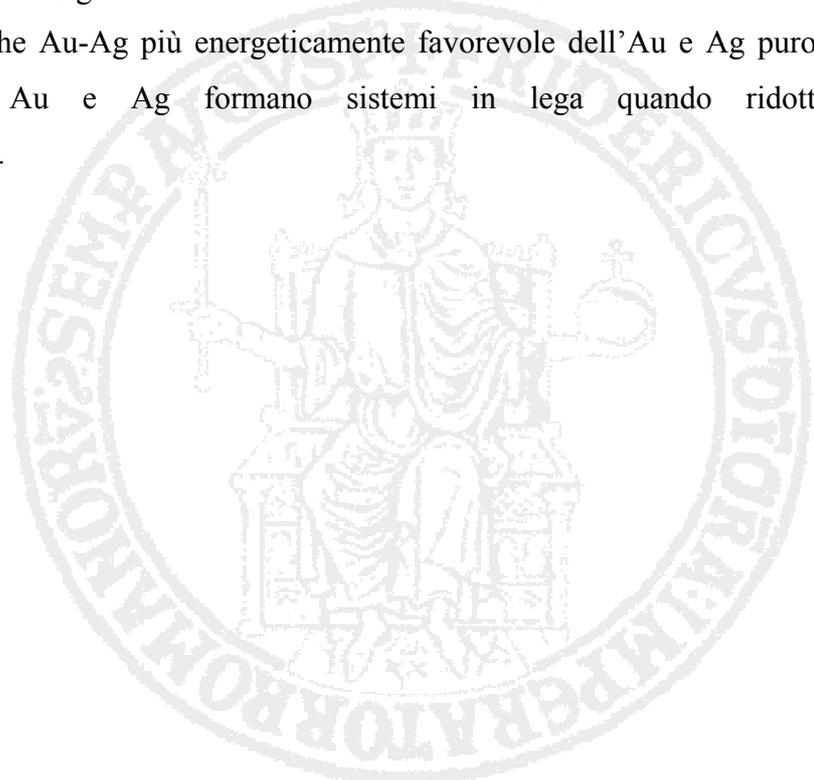


Figura 1.14 Livelli energetici degli orbitali molecolari per Au, Au-Ag e Ag.

Tuttavia, esistono differenze significative tra i raggi degli ioni Au e Ag, che sono rispettivamente 0,137 nm e 0,113 nm. Inoltre il valore dell'energia di ionizzazione è 9,26 eV per Au e 7,58 per Ag.

Diversi studi hanno dimostrato che il trasferimento di carica tra gli atomi di Au e di Ag determina una significativa stabilizzazione elettrostatica che rende la formazione delle leghe Au-Ag più energeticamente favorevole dell'Au e Ag puro. Per tale ragione Au e Ag formano sistemi in lega quando ridotti contemporaneamente.



## 1.3 Le proprietà ottiche dei Quantum-dots

### 1.3 a Assorbimento ed emissione dei Quantum-dots di natura semiconduttiva.

Abbiamo analizzato nel paragrafo 1.2a come nei semiconduttori nanocristalini il confinamento quantico induce la discretizzazione della struttura a bande, che caratterizza i materiali allo stato bulk, ed il conseguente aumento dell'energia necessaria per la prima transizione elettronica interbanda. Questo fenomeno si riflette sulle proprietà ottiche del materiale: si assiste, infatti, allo spostamento verso energie maggiori (blu shift) delle transizioni otticamente permesse e all'aumento della forza dell'oscillatore eccitonico al diminuire del raggio del cristallo [41.I-47.I].

È necessario sottolineare che i semiconduttori bulk sono classificati in semiconduttori a *gap diretta* ed a *gap indiretta*, secondo la natura della più bassa transizione elettronica permessa.(fig. 1.13). Nei semiconduttori a *gap indiretta* il minimo della banda di conduzione non coincide nello spazio  $k$  con il massimo della banda di valenza; la transizione tra questi due livelli viola la regola di selezione ( $\Delta k=0$ ) imposta per simmetria, e risulta per questo impedita elettronicamente e solo debolmente permessa per accoppiamento vibrazionale. La transizione può, quindi, avvenire solo attraverso l'emissione o l'assorbimento di un fonone (fig. 1.13b), con minore probabilità dovuta alla presenza del quanto di vibrazione reticolare.

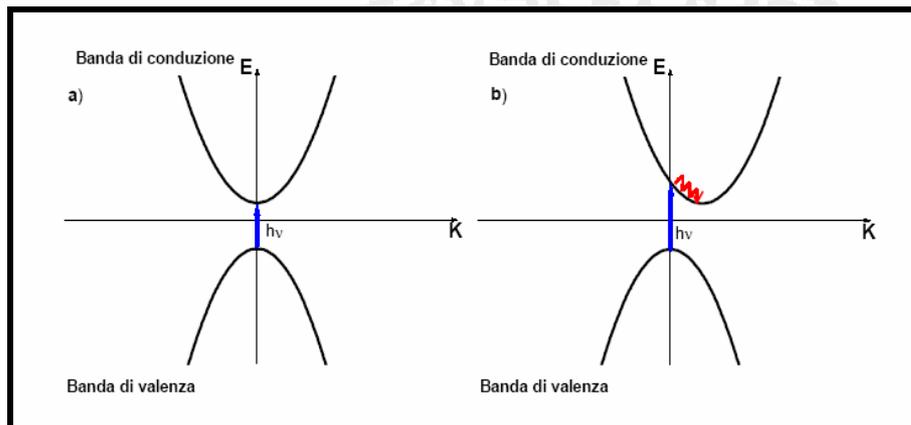


Figura 1.13 Semiconduttore diretto (a) e indiretto (b)

La bassa probabilità di transizione è maggiormente manifestata nella luminescenza, dove i processi di ricombinazione non radiativi dominano su quelli radiativi e danno luogo a basse rese quantiche. Nei semiconduttori a *gap diretta* le

transizioni sono fondamentalmente di natura elettronica (fig. 1.13a) [15.I]. Nei corrispondenti materiali nanocristallini le regole di selezione imposte per simmetria assicurano che solo un ridotto numero di transizioni tra stati iniziali e finali sia permesso, e lo spettro di assorbimento appare strutturato. Al contrario nei materiali a gap indiretta ciascuna coppia di stati iniziali e finali può essere debolmente permessa, l'intera regione spettrale risulta fortemente affollata, con transizioni distanti tra loro di una quantità inferiore all'allargamento intrinseco, e lo spettro appare continuo. È facilmente comprensibile il motivo per il quale i materiali a gap diretta sono preferiti a quelli a gap indiretta nelle applicazioni in cui dominano le proprietà ottiche.

Per una discussione completa, ricordiamo, che l'assorbimento ( $A$ ) della luce di un semiconduttore con uno spessore  $L$  può essere espresso tramite una relazione analoga alla *legge di Beer* (1.22) [15.I], dove  $\alpha$  rappresenta il *coefficiente di assorbimento* del materiale che è funzione della frequenza di radiazione:

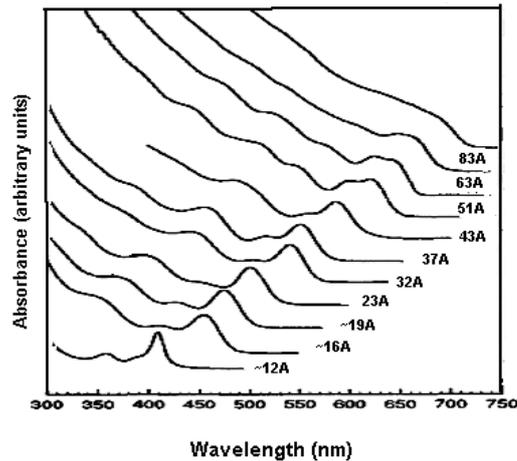
$$A = \alpha L \quad (1.22)$$

Abbiamo detto che l'assorbimento di un fotone è collegato all'energia di gap ( $E_g$ ); infatti, valori d'energia del fotone prossimi ad  $E_g$ ,  $h\nu \cong E_g$ , permettono una transizione per la quale un elettrone si sposta nella banda di conduzione generando una vacanza nella banda di valenza. Inoltre, valori di energia molto maggiori di  $E_g$  permettono l'eccitazione a livelli elettronici ancora più alti; conseguentemente l'energia assorbita dagli elettroni può essere dissipata attraverso un processo di perdita non radioattivo.

Quindi possiamo considerare che il coefficiente di assorbimento per un fotone ad una data energia è proporzionale alla probabilità ( $P_{if}$ ), alla densità degli stati nello stato iniziale ( $n_i$ ), e alla densità degli stati finali ( $n_f$ ). Naturalmente questa proporzionalità deve essere sommata per tutte le possibili transizioni tra gli stati separati da differenze di energia pari all'energia del fotone incidente:

$$\alpha(h\nu) = \sum P_{if} n_i n_f \quad (1.23)$$

Quindi si comprende come campioni nanocristallini spesso mostrano uno o più picchi di assorbimento che dipendono dalle energie delle possibili transizioni.



**Figura 1.14** Spettro di assorbimento di semiconduttori nanocristallini (CdSe). Si noti lo spostamento verso il blu dell'onset di assorbimento e la comparsa di caratteristiche spettrali discrete rispetto al materiale di volume.

La forza delle oscillazioni aumenta con il diminuire delle dimensioni delle particelle. Questo effetto è stato dimostrato con lo studio di nanocristalli di differenti dimensioni medie. La diminuzione della dimensione dei nanocristalli non permette solo lo shift del picco eccitonico a più alte energie ma anche un aumento del coefficiente di assorbimento, come mostrato in figura 1.14 per il caso ad esempio di nanocristalli di CdSe.

In particolare, l' $E_g$  di un nanocristallo semiconduttore può essere sperimentalmente stimata attraverso il suo spettro ottico usando la seguente **relazione di Tauc** [15]:

$$\alpha(h\nu) = A(E_g - h\nu)^n \quad (1.24)$$

dove  $h\nu$  è l'energia del fotone,  $A$  una costante e  $n$  che vale  $\frac{1}{2}$  per i semiconduttori a gap diretta. Per misurare  $E_g$  attraverso lo spettro ottico quindi si costruisce un diagramma che riporta  $(\alpha h\nu)^2$  in funzione di  $h\nu$ . L'estrapolazione di una linea retta dal  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  porta al valore dell' $E_g$ .

Come precedentemente detto, gran parte dei semiconduttori, eccitati con fotoni ad energia maggiore dell' $E_g$ , danno luogo ad emissione di radiazione elettromagnetica, che si origina dal decadimento radioattivo degli elettroni dal livello più basso della banda di conduzione alla banda di valenza. In semiconduttori sufficientemente puri lo spettro di emissione presenta una stretta linea spettrale

dovuta alla ricombinazione della coppia buca-elettrone, una specie la cui esistenza è legata all'interazione elettrostatica tra i due portatori di carica. Nei materiali di volume questa interazione è molto debole a causa dell'elevata estensione spaziale della funzione d'onda dei portatori di carica all'interno del cristallo (si ricorda che il potenziale coulombiano  $V_c \propto 1/R$ ), e la transizione eccitonica (o **emissione da band-gap**) è osservabile solo a bassa temperatura; nei materiali nanocristallini, invece, l'elevata localizzazione dei portatori di carica rende l'eccitone una specie molto stabile e facilmente rilevabile.

Naturalmente anche in questo caso esiste una sostanziale deviazione dell'energia di emissione tra un materiale bulk e lo stesso materiale zero-dimensionale, che può essere ben compresa analizzando il rapporto funzionale tra i livelli energetici che possono essere coinvolti, quando in un sistema zero-dimensionale viene a stabilirsi una coppia lacuna-elettrone.

Nei materiali **bulk**, gli elettroni nella banda di valenza ( $E_v$ ) assorbono fotoni e sono eccitati nelle banda di conduzione ( $E_c$ ) lasciando una *lacuna* elettronica nella banda di valenza. Nel campione bulk, l'eccitazione degli elettroni di valenza si verifica quando  $\hbar\omega_i > E_g$  dove  $\omega_i$  è la frequenza del fotone incidente. Alcuni degli elettroni eccitati perdono la loro energia attraverso transizioni non radioattive. È anche possibile, però, che si verifichi un trasferimento degli elettroni dalla banda di conduzione nelle lacune delle bande di valenza attraverso un processo radioattivo. Naturalmente, affinché si osservi uno spettro di emissione per un materiale **bulk** la frequenza di emissione della fotoluminescenza ( $\omega_{pl}$ ), deve essere minore della frequenza del fotone incidente,  $\omega_{pl} < \omega_i$ . In questo caso la frequenza di emissione  $\omega_{pl}$  del bulk corrisponde alla **energia di gap**,  $E_g$ .

Poiché, nel sistema zero-dimensionale i livelli energetici nelle bande di valenza e di conduzione, come spiegato, sono quantizzati, la frequenza dell'emissione della fotoluminescenza,  $\omega_o$ , corrisponde alla transizione degli elettroni eccitati dallo più basso stato della banda di conduzione,  $E_{C1}$ , al più basso stato della banda di valenza,  $E_{V1}$ .

Da ciò consegue che  $\omega_{pl} < \omega_o$ , quindi, risulta spiegato lo spostamento verso lunghezze d'onde più basse, o frequenze maggiori, del massimo di fotoluminescenza per un sistema zero dimensionale rispetto a quello che si ottiene per il corrispondente bulk (fig. 1.15a).

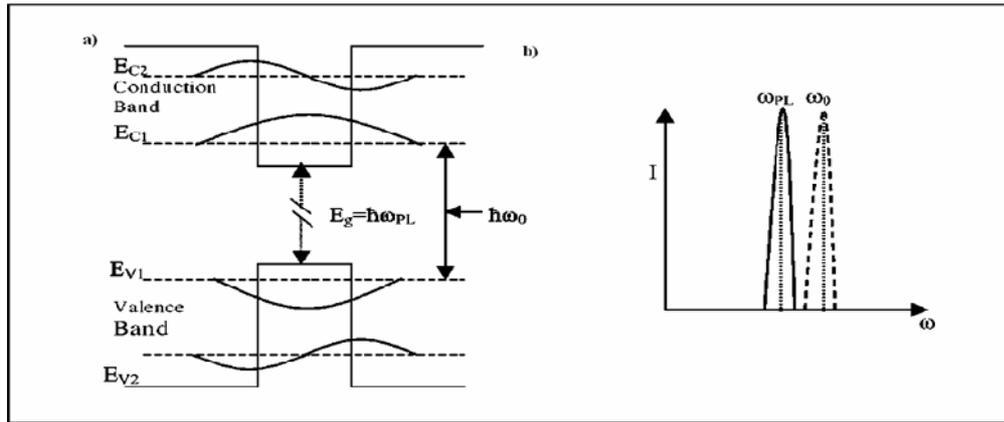


Figura 1.15 a) la transizione elettronica tra i livelli quantizzati  $E_{c1}$  al  $E_{v1}$  in un *quantum dot* in confronto con l'energia di fotoluminescenza del sistema *bulk*; b) la corrispondente intensità di fotoluminescenza come funzione della frequenza per il sistema zero-dimensionale (linea punteggiata) e per il sistema *bulk* dello stesso materiale (linea continua).

La presenza di difetti reticolari produce, inoltre, dei livelli energetici all'interno del band-gap che agiscono da trappola nei processi di ricombinazione (Fig 1.16). Nei nanocristalli l'esistenza di questi stati è da attribuirsi principalmente alla presenza di difetti superficiali; gli elettroni eccitati nella banda di conduzione possono subire rilassamento ad uno stato trappola seguito da un decadimento radioattivo alla banda di valenza [48.I-62.I].

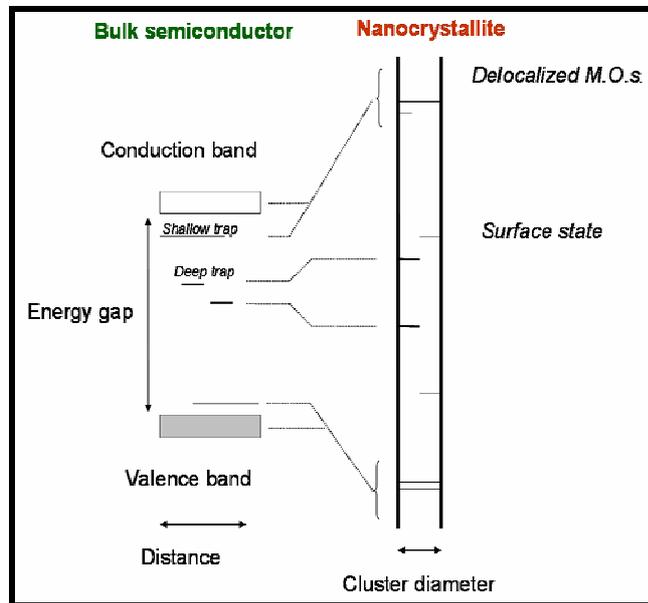
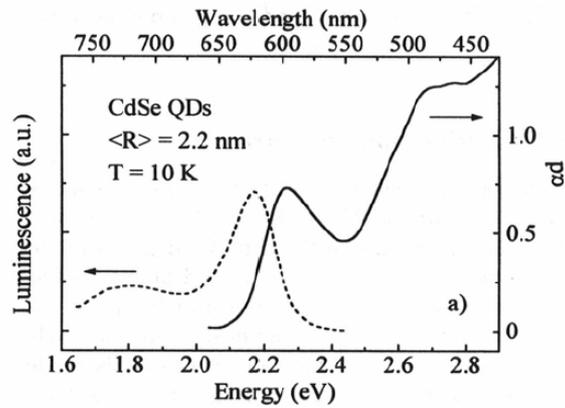


Figura 1.16 Rappresentazione schematica dei livelli energetici di un semiconduttore *bulk* e dei corrispettivi livelli per il medesimo semiconduttore di dimensione nanometrica.

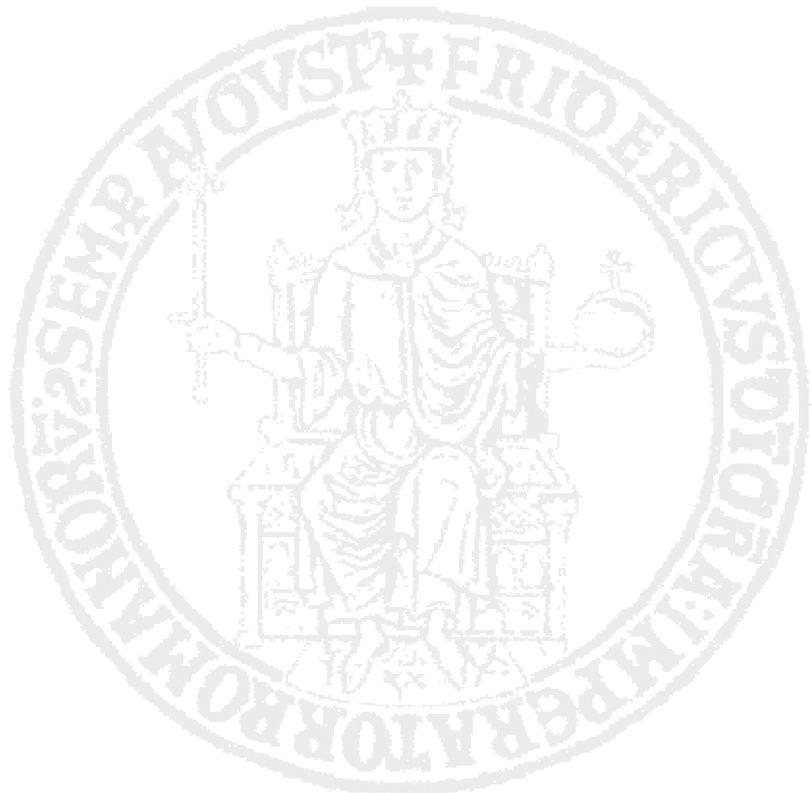
Gli spettri di fotoluminescenza di semiconduttori nanocristallini di buona qualità ottica possono quindi essere caratterizzati da una stretta emissione da band-gap

dipendente dalle dimensioni dei cluster, e da una o più larghe bande a più bassa energia dovute a ricombinazione da difetti superficiali, che risultano indipendenti dalle dimensioni (fig. 1.17).



**Figura 1.17** Spettri di assorbimento e fluorescenza (linea tratteggiata) di CdSe nanocristallino. L'emissione da band-gap è accompagnata da una larga banda a più bassa energia dovuta a ricombinazione da difetti di superficie.

La distanza tra il massimo di assorbimento ed il massimo di emissione è detto *Stokes shift*.



#### 1.4 b Assorbimento ed Emissione dei Quantum-dots di natura metallica.

Per i metalli nobili nanocristallini il confinamento quantico determina la comparsa di una banda di assorbimento nella regione del visibile, detta di **assorbimento plasmonico**, dovuta alle oscillazioni collettive degli elettroni di superficie. La posizione del massimo di assorbimento (picco plasmonico) è caratteristico per ogni materiale, ad esempio per l’Au è intorno ai 520 nm (2,5 eV), mentre per l’Ag è intorno ai 430 nm (2,89 eV). Inoltre, è ben noto in letteratura come sia la posizione del picco di assorbimento che la forma la sua forma dipendono dalla dimensione, dalla forma e dallo stato di aggregazione delle particelle (Kreibig, U.; Vollmer M, *Optical Properties of Metal Cluster*, 1995).

Questa proprietà ottica può essere quantitativamente descritta con la **teoria di Mie** proposta nel 1908 per piccole particelle sferiche metalliche. Utilizzando le equazioni di *Maxwell* risolte con appropriate condizioni al contorno in coordinate sferiche, Mie trova che l’assorbimento ottico, la luce di scattering e l’estinzione dipendono dal volume delle particelle sferiche e dalla funzione dielettrica del bulk.

Quando la dimensione della nanoparticella diventa molto più piccola della lunghezza d’onda della luce ( $R \ll \lambda$ ) la risposta ottica ha una diversa dipendenza dalla dimensione della sfera. Questa è un’intrinseca conseguenza dell’effetto di quantum-size, ma la teoria di Mie non è valida in questo regime dimensionale quasi-statico. In effetti, quando la dimensione della particella diventa confrontabile con **la lunghezza d’onda di Broglie** di un elettrone all’energia di Fermi ( $E_{\text{fermi}}$ ), che ad esempio vale 0,5 nm per Au e Ag, le proprietà ottiche, elettriche e chimiche dei quantum-dots sono molto diverse. In questo regime i quantum-dots, costituiti da pochi atomi metallici, assumono un comportamento quasi molecolare tale da essere definito con consuetudine **molecular-like** [63.I-68.I].

Per comprendere meglio quanto detto è necessario osservare che quando la dimensione del nanocristallo diventa molto più piccola del cammino libero medio dell’elettrone è osservata sperimentalmente una transizione monotona dell’assorbimento in dipendenza della dimensione, poiché l’assorbimento è soprattutto dovuto all’oscillazione del dipolo mentre le oscillazioni a più alta energia contribuiscono molto meno alla forza complessiva. Sia la frequenza di assorbimento,  $\hbar\omega_s$ , che la sua ampiezza,  $\Gamma$ , dipendono dalla dimensione. Per nanocristalli d’Ag

[26.I] è stato trovato sperimentalmente che la loro dipendenza della dimensione D segue le seguenti leggi:

$$h\omega_s = 3,21 + 0,58/D \quad (1.25)$$

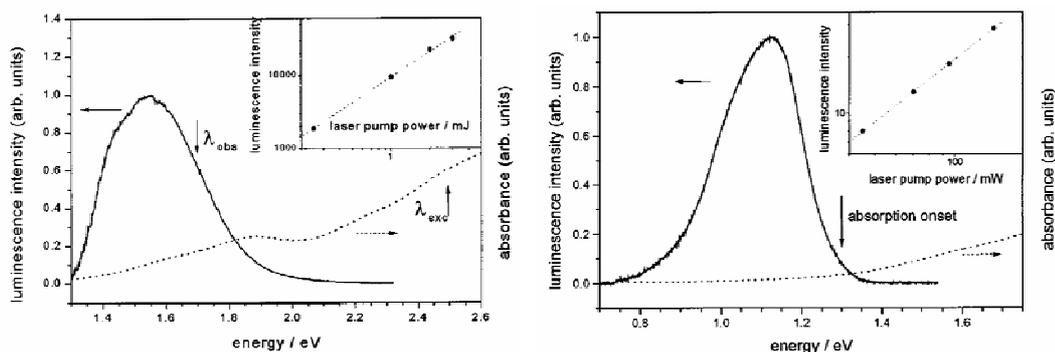
$$\Gamma = 0,04 + 0,59/D \quad (1.26)$$

con una diminuzione in dipendenza della dimensione che sposta la frequenza di assorbimento verso energie maggiori (blu-shift).

Simili risultati sono stati ottenuti anche da Schimid [69,70] studiando e analizzando dei quantum-dots Au<sub>11</sub>, Au<sub>13</sub>, Au<sub>55</sub> in soluzione. In particolare furono osservate attraverso il loro assorbimento transizioni elettroniche comprese tra 1,6 eV e 4 eV. L'A<sub>55</sub> e Au<sub>13</sub> risultavano particolarmente interessanti per la loro stabilità dovuta al fatto di avere delle shell complete occupate, come spiegato nel paragrafo 1.2b.

Ma quello che recentemente ha destato grande interesse nello studio delle proprietà ottiche dei quantum-dots di Au è la presenza, in questo regime dimensionale più piccolo, di fenomeni di luminescenza.

Il primo a verificare tale fenomeno fu Wilcoxon nel 1998 che osservò un picco di emissione intorno ai 440 nm per quantum-dots d'Au<sub>28</sub> in soluzione [71.I]. Successivamente Whetten [72.I] esaminò sperimentalmente un'emissione nel vicino IR e una nel visibile per quantum-dots Au incapsulati in glutazione in soluzione acquosa. In particolare analizzò che la luminescenza che poteva essere separata in due bande, una che ricadeva nel vicino IR e l'altra nel visibile, indicavano che la ricombinazione radioattiva avveniva tra il livello fondamentale e due diversi stati eccitati. Infatti per tali sistemi, fu riscontrato un pronunciato picco di emissione a 1,55 eV (fig 1.18a). Poiché una gap elettronica per questi cluster era stata osservata da studi precedenti a 1,3 eV ed era dovuta alla gap elettronica tra HOMO-LUMO (Highest Occupied Molecular Orbital-Lowest Unoccupied Molecular Orbital), i risultati in fig. 1.18a suggerirono che la luminescenza localizzata a 1,55 eV (800 nm) non poteva derivare da un rilassamento dello stato eccitato attraverso tale gap. Infatti, fu possibile concludere che avveniva una ricombinazione radioattiva tra lo stato eccitato più alto e lo stato fondamentale.

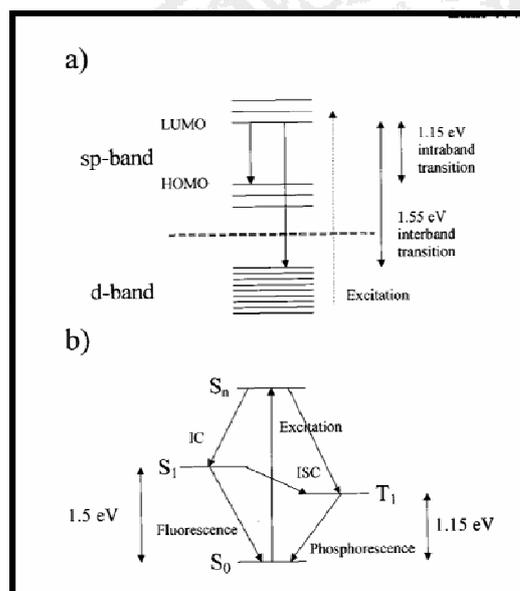


**Figura 1.18a) Spettro di luminescenza e di assorbimento di *quantum-dot* Au<sub>28</sub> nel visibile. b) Spettro di luminescenza e di assorbimento di *quantum-dot* Au<sub>28</sub> nel infrarosso (NIR).**

D'altronde, il massimo di emissione a 1,13 eV (1100 nm) nella regione del vicino IR mostrato in fig 1.18b è ad energie più basse dell'assorbimento (1,3 eV, gap HOMO-LUMO), confermavano tale previsioni e poteva essere riferita al rilassamento tra la gap HOMO-LUMO.

Tendo presente che la configurazione elettronica d'Au molecolare per i livelli più esterni è dato dalle bande *5d*, *6sp* fu possibile concludere un semplice modello per la comprensione del fenomeno.

Tale modello è illustrato nella figura 1.19a) con un semplice e schematico disegno. L'emissione posizionata a più alta energia è considerata essere causata dalla ricombinazione radioattiva tra le bande *sp* e *d*, mentre quella a più bassa energia si pensa essere originata dalla ricombinazione radioattiva all'interno della banda *sp* attraverso l'HOMO-LUMO gap.



**Figura 1.19 a) Schema secondo il modello dello stato solido per la comprensione del meccanismo di luminescenza. b) Schema secondo il modello molecolare.**

D'altronde può essere più ragionevole considerare questi *quantum-dots* Au<sub>28</sub> come grandi molecole. Attenendosi, quindi, al modello molecolare è possibile sostenere che l'eccitazione al più alto stato energetico, S<sub>n</sub> è rapidamente seguita da un rapido rilassamento (*conversione interna*, **IC**) sul più basso livello degli stati eccitati, S<sub>1</sub>. La ricombinazione radioattiva con lo stato iniziale, S<sub>0</sub>, dà vita alla banda di emissione a più alta energia. L'*intersystem crossing* (**ISC**) verso il più basso stato di tripletto eccitato (T<sub>1</sub>) seguito dalla ricombinazione radioattiva allo stato fondamentale, S<sub>0</sub>, causa la luminescenza a più bassa energia (Fig. 1.19 b).

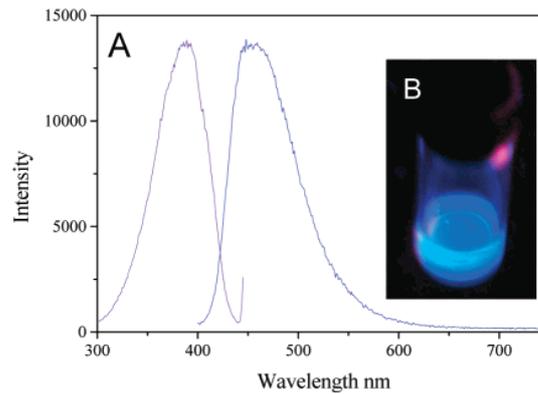
Inoltre, il *quantum yield*  $\Phi$  (cioè il rapporto tra il numero dei portatori generati ed il numero di fotoni incidenti al variare della lunghezza d'onda di questi ultimi) che fu misurato per questi sistemi a temperatura ambiente fu approssimativamente  $(3,5 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ .

Questo valore fu calcolato usando l'equazione seguente:

$$\Phi = \Phi^{ref} \frac{A n^2}{(A n^2)^{ref}} \frac{(1 - 10^{-E})^{ref}}{1 - 10^{-E}} \quad (1.27)$$

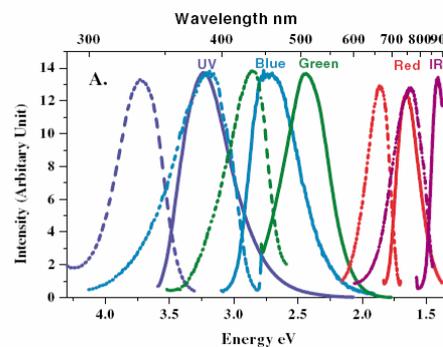
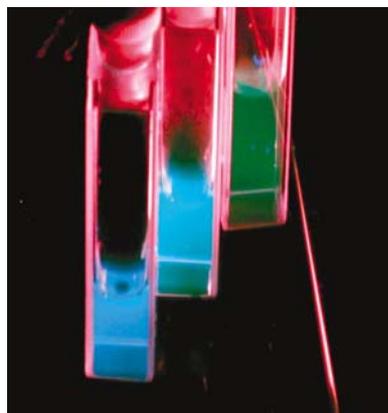
per correggere il valore misurato inizialmente dall'indice di rifrazione  $n$  del solvente, dove  $A$  è l'integrale dell'intensità di luminescenza e *ref* denota la sostanza di riferimento.

Successivamente a questo studio Zeng [73.I] analizzò il fenomeno di fotoluminescenza per *quantum-dots* Au<sub>8</sub>. Questi sistemi stabilizzati mediante dei dendrimeri biocompatibili (PAMAM) solubili in acqua mostrarono una forte emissione nel blu (fig. 1.20) ed un *quantum yield*  $\Phi$  di  $41 \pm 5\%$  di 100 ordini di grandezza più alto di quello misurato da *Wetten* per Au<sub>28</sub>.



**Figura 1.20 A) Spettri di Eccitazione ed Emissione per Au<sub>8</sub>. B) Foto dell'emissione dei Au<sub>8</sub> sottoposti al lampada UV (@366nm).**

Lo stesso autore ampliò questo studio analizzando *quantum-dots* sintetizzati in maniera simile ai precedenti ma con dimensione diversa. La fig. 1.21 [74.I] mostra una foto dei campioni di diversa dimensione sottoposti a radiazione UV (@366 nm) con a fianco gli spettri d'eccitazione ed emissione dei relativi campioni. Come si può osservare l'incremento della dimensione dei *quantum-dots* determina lo spostamento del picco di emissione ad energie sempre più basse.

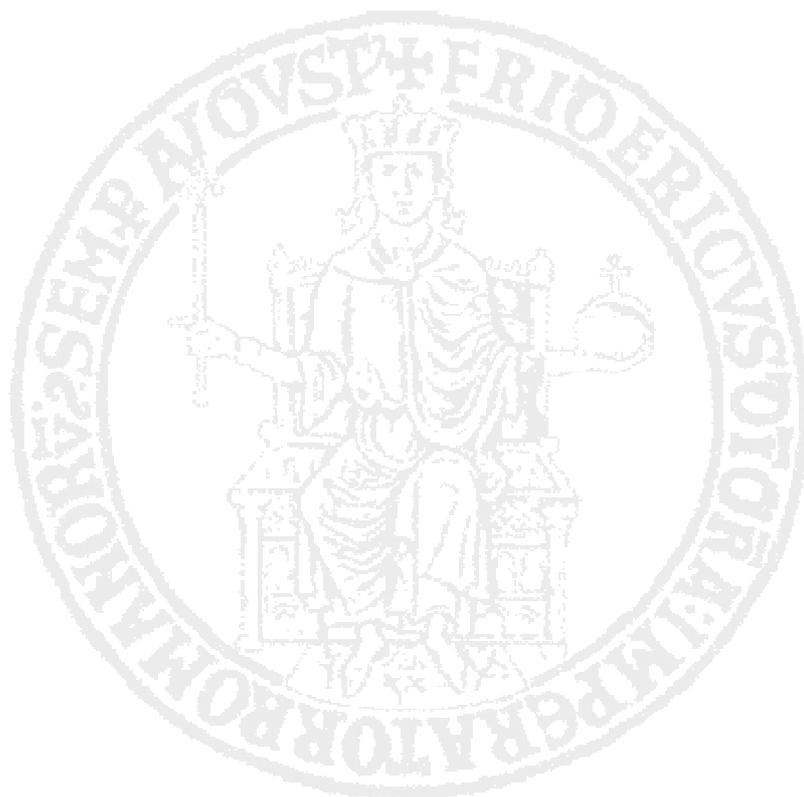


**Figura 1.21 A) Foto dell'emissione dei *quantum-dot* d'oro di diversa dimensione sottoposti a lampada UV (@366nm). B) Spettri di eccitazione ed emissione per i relativi campioni.**

In fine una sintesi delle proprietà di fotoluminescenza trovate in letteratura per i quantum-dots d'au sono riportati in tabella 1.3 dove vengono riportati la loro dimensione, il numero di atomi che li costituiscono, il valore massimo per l'energia di emissione, quello di eccitazione, il valore di *Stokes shift* (cioè la differenza tra massimo di emissione e di eccitazione) ed il meccanismo proposto per comprendere il fenomeno.

	Bigioni et alt.[75.I]	Link et alt. [72.I]	Wang et alt. [76.I]	Negishi et alt. [78.I]
agenti stabilizzanti	dodecanethiol	GSH	alkanethiolate & others	GSH
numero di atomi di Au	38, 145	28	11, 38, 140, 201	10-39
core size (nm)	1.1, 1.7	0,9		
emission energy (eV)	1,03	1.15 & 1.5	1,4	1.4 - 1.7
excitation energy (eV)	1,17	<1.3	3,1	3.0 - 1.5
Stokes shift (eV)	0,14	>0.15, 0.2	1,7	1.5 - 0.2
quantum yield	4,40E-05	3,50E-03	0.08, 0.01, 1.8e-4, 9e-3	1e-4 - 4e-3
luminescence lifetimes (μs)	-	~1.35/0.15	-	-
meccanismo proposto	sp -> sp	sp -> d, sp -> sp or S1 -> S0, T1 -> S0	electronic surface states	sp -> sp
	Yang et alt.[79.I]	Negishi et alt. [77.I]	Negishi et alt. [77.I]	Zenng et alt. [74.I]
agenti stabilizzanti	dodecanethiol	DMSA	DMSA-TOA	dendrimers
numero di atomi di Au	11	12	12	5, 8, 13, 23, 31
core size (nm)		0,8	0,8	
emission energy (eV)	1,5	1,97	1,93	3.2, 2.7, 2.4, 1.7, 1.4
excitation energy (eV)	1,8	3,14	3,07	3.8, 3.2, 2.9, 1.9, 1.6
Stokes shift (eV)	0,3	1,17	1,14	0.5, 0.5, 0.4, 0.2, 0.2
quantum yield	<3e-7	1,00E-06	3,00E-05	0.7, 0.4, 0.3, 0.2, 0.1
luminescence lifetimes (μs)	-	-	-	3.5, 7.5, 5.2, 3.6, -
meccanismo proposto	-	T1 -> S0	T1 -> S0	intraband transitions

Tabella 1.3



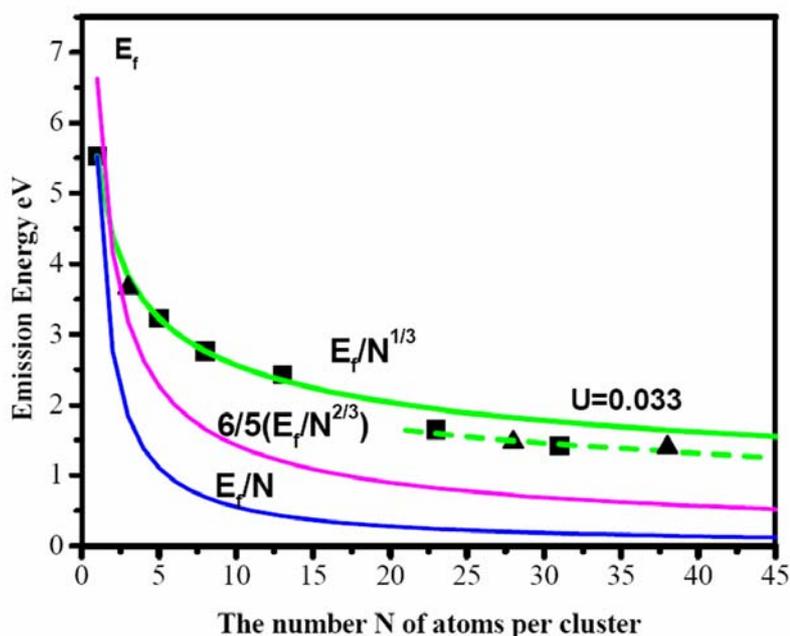
### 1.3.c Correlazione tra energia di emissione e dimensione

Come spiegato precedentemente esiste una stretta dipendenza dell'energia d'emissione,  $E_m$ , dalla dimensione del *quantum-dot* sia di natura semiconduttiva che metallica: al diminuire della dimensione  $R$  del *quantum-dots* e quindi al diminuire del numero  $N$  di atomi che formano il sistema l'energia di emissione,  $E_m$  aumenta.

In particolare la correlazione tra energia di emissione,  $E_m$ , e  $N$  è quantitativamente legata dalla reazione:

$$E_m = E_{fermi}/N^{1/3} \quad (1.28)$$

in pieno accordo con il modello di Jellium, per sistemi di natura metallica (fig. 1.22), in cui  $E_{fermi}$  è l'energia di fermi del metallo bulk. In oltre, per cluster sferici, il raggio  $R$  è dato da  $R = r_s N$  dove  $r_s$  è il raggio di Wigner-Seitz e  $N$  il numero di atomi [73.I].



**Figura 1.22. Correlazione tra energia di emissione e numero  $N$  per *quantum-dots* quantitativamente fittata con  $E_{fermi}/N^{1/3}$ . Quando  $N=1$  l'energia dell'elettrone di valenza è uguale all'  $E_{fermi}$  poiché l'elettrone di valenza è nel livello HOMO. In figura, inoltre, vengono disegnati l'andamenti indicati sia dal modello di Kubo  $E_{fermi}/N$  che quello di Baltes e Hilf.**

Altre due differenti leggi sono state proposte per la dipendenza di  $E_m$  dal raggio. Baltes e Hilf suggerirono che la spaziatura tra i livelli energetici poteva essere data da  $(6/5)E_{fermi}/N^{2/3}$  considerando i cluster piccoli come buche di potenziali. Kubo, predisse una legge del tipo  $E_{fermi}/N$  basata sulla considerazione che gli stati energetici

elettronici quasi continui del metallo bulk diventano discreti quando si considerano quantum-dots di pochi atomi.

Sebbene entrambi queste leggi suggeriscono livelli energetici discretizzati nei quantum-dots metallici, la legge  $E_{fermi}/N^{1/3}$  accuratamente descrive la dipendenza dalla dimensione a la relativa transizione elettronica.

Se riconsideriamo, infatti l'equazione per l'autovalore dell'energia scritta nel paragrafo 1.2b (1.18)

$$E_n = h\omega_o \left\{ \left[ \left( n + \frac{3}{2} \right) - U(l^2 - n(n+3)/6) \right] \right\}$$

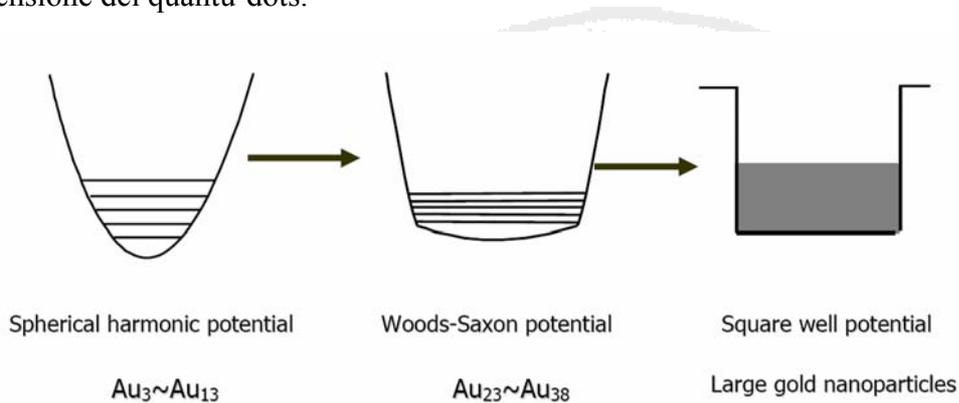
e ricordando l'equazione (1.21)

$$\frac{E_{fermi}}{N^{1/3}} = h\omega_o$$

abbiamo che la spaziatura tra i livelli energetici può essere scritta come:

$$\Delta E_m = -\frac{E_{fermi}}{N^{1/3}} \left[ 1 - U \left( l_e^2 - l_g^2 - \frac{(n+2)}{3} \right) \right] \quad (1.29)$$

dove  $l_e$  e  $l_g$  sono rispettivamente i momenti angolari dello stato eccitato e quello normale ed  $U$ , ricordiamolo, rappresenta il parametro di distorsione del potenziale. Tale distorsione del potenziale diventa sempre più rilevante all'aumentare della dimensione dei quantu-dots.



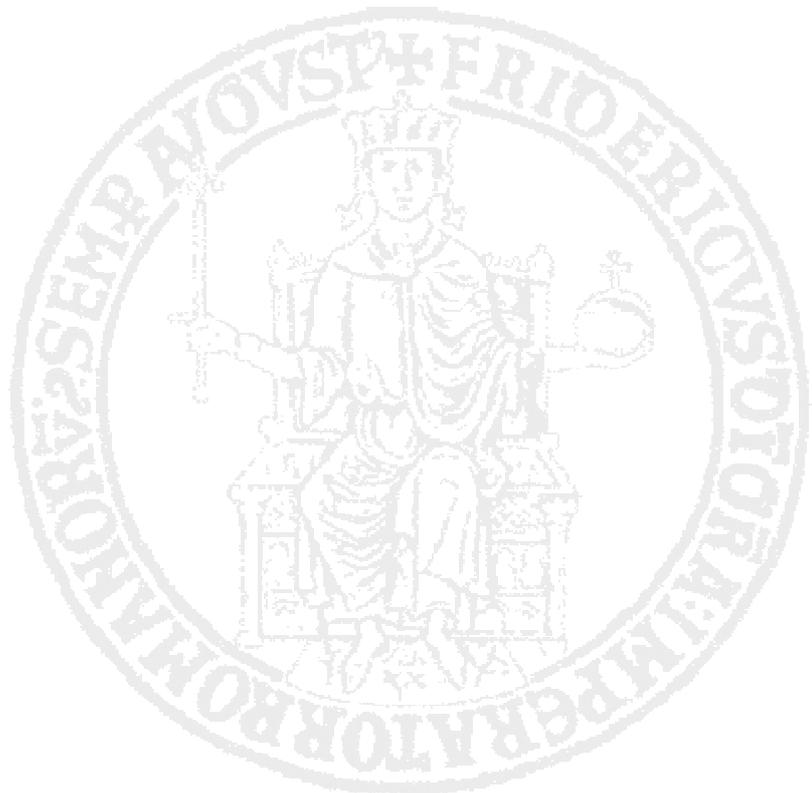
**Figura 1.23 Schema della dipendenza del potenziale di superficie dalla dimensione del cluster.**

La figura 1.23 mostra schematicamente la dipendenza del potenziale di superficie dalla dimensione del cluster. Per piccoli cluster ( $Au_3$  e  $Au_{13}$ ) la variazione di  $E_m$  con la dimensione del cluster può essere ben espressa dalla legge  $E_{fermi}/N^{1/3}$ , indicando che la transizione elettronica, per questi piccoli quantum-dots, è ben

descritta da un potenziale oscillatore armonico sferico. Con l'incremento della dimensione, è necessario considerare un termine di distorsione armonica per descrivere la distorsione del potenziale. Tale distorsione aumenta con la dimensione determinando una graduale distorsione del potenziale sferico armonico nel potenziale Wood-saxon di superficie ed infine nella buca di potenziale dei cluster più grandi.

Infine è importante sottolineare che anche per quantum-dots semiconduttivi è stata verificata una variazione  $E_m$  secondo la legge:

$$\Delta E_m = -\frac{E_{fermi}}{N^{\frac{2}{3}}} \quad (1.30)$$



## Capitolo 2

---

### Attività sperimentale

#### 2.1 Introduzione

Da quanto esposto sulla dipendenza delle proprietà di luminescenza dalla dimensione dei *quantum-dots*, è chiaro che l'approccio all'attività sperimentale, che prevede, come spiegato, la realizzazione di *quantum-dots* fotoluminescenti dispersi in matrice polimerica, deve necessariamente essere orientato verso un processo di sintesi che permetta il controllo della loro dimensione.

In particolare, l'attività sperimentale è stata indirizzata alla messa a punto di una tecnica di sintesi che ha permesso di generare direttamente all'interno di una matrice polimerica dei nanocristalli sia di natura metallica che semiconduttiva e alla ottimizzazione dei parametri di processo.

*Quantum-dots* di diversa natura, come quelli basati su calcogenuri (es. CdS, ZnS, CuS, PbS, ecc.) o metallici ( $Au_n$ ,  $Ag_n$ , ecc.), possono essere ottenuti per foto o termo-decomposizione di composti solfororganici (*Mercaptidi*) disciolti in un polimero coniugato [1.II-12.II].

Tale tecnica, offre notevoli vantaggi:

- permettere la sintesi del nanocomposito in un unico step (*tecnica one-pot*);
- porta all'ottenimento di cluster molecolari per la ridotta mobilità degli atomi metallici all'interno della matrice altamente viscosa. In particolare,

mediante la gestione dei parametri di processo, quali temperatura e tempo di trattamento termico, è possibile controllare la dimensione dei quantum-dots.

- evita fenomeni di ossidazione, poiché la matrice protegge la superficie dei quantum-dots e quindi evita il conseguente quenching dell'emissione;
- abbassa i rischi di tossicità legati alla possibilità di venire a contatto con le nanoparticelle riducendo l'area di esposizione;
- ed infine, presenta il vantaggio di un agevole *scale-up* del processo. Infatti, è possibile aggiungere come additivo il precursore solfororganico durante le note tecniche di hot-processing di materiale plastico, come l'estrusione, ecc.

Tuttavia, è necessario precisare che deve essere assicurata la compatibilità chimica tra precursore e polimero, al fine di rendere possibile il diretto mescolamento tra i componenti; inoltre la decomposizione del precursore deve avvenire a temperature compatibili con la stabilità termica della matrice.

Durante questi anni l'attività sperimentale ha avuto come obiettivo primario, in virtù anche di quanto riscontrato in letteratura, di analizzare e caratterizzare nanocompositi costituiti da polistirene (PS) con inclusioni di *quantum-dots* di oro (Au) e nanocompositi costituiti sempre da PS con inclusioni di solfuro di cadmio (CdS) solfuro di zinco (ZnS) mediante la metodologia sopra indicata. In particolare oltre alla caratterizzazione morfologica strutturale dei nanocompositi sono state analizzate le loro proprietà ottiche in assorbimento ed in emissione.

Sono stati, inoltre, preparati dei campioni di PS contenenti sistemi in lega Au-Ag a composizione diversa per analizzare l'effetto sulle proprietà ottiche dei *quantum-dots* d'Au.

## 2.2 Cenni sulla chimica dei Mercaptidi

Come accennato, i precursori più adeguati al nostro scopo sono i *mercaptidi metallici*, composti solfororganici di formula bruta  $Me_x(SR)_y$ , noti anche col nome di *tiolati*, la cui struttura è costituita da un atomo metallico (*Me*) legato ad uno o più atomi di zolfo (*S*) ciascuno portante un gruppo organico (*R*).

Essi rappresentano una valida scelta in quanto sono composti:

- assolutamente atossici e quindi facilmente maneggiabili,
- apolari e pertanto compatibili con la maggior parte dei polimeri coniugati,
- sufficientemente stabili a temperatura ambiente,
- facilmente decomponibili termicamente o foto-chimicamente.

È necessario dare a questo punto un cenno sulla chimica di tali composti e sulla tecnica di sintesi.

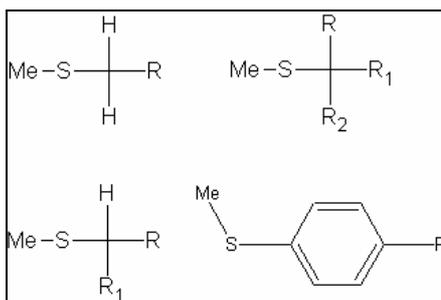
Le proprietà e le procedure di sintesi dei mercaptidi di molti metalli (ad esempio mercurio, rame, argento, oro, piombo, cadmio, zinco, magnesio, calcio colbato, zinco) sono ben noti in letteratura.

Essi vengono anche definiti *metallo-mesogeni* poiché costituiti da una parte rigida, quella metallica, e da una zona più flessibile costituita dalla catena idrocarburica (*mesogenica*) [13.II].

Il ruolo dell'atomo metallico varia in dipendenza del numero di legami con l'atomo di zolfo e conseguentemente dalla struttura che viene a formarsi. La struttura dei mercaptidi può essere molto diversa in dipendenza del gruppo organico (*R*) che viene utilizzato. Infatti, *R* può essere, ad esempio, un alchile, un arile, ecc. con un numero di atomi di carbonio che può variare notevolmente (Fig. 2.1).

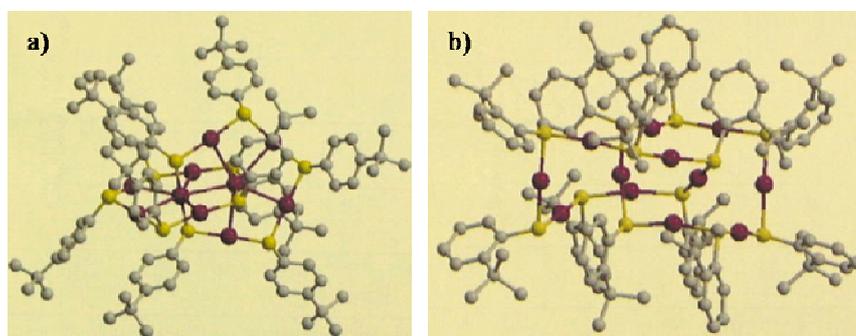
Gli esempi mostrati sono tutti casi di strutture in cui il metallo agisce apparentemente come un semplice sostituito posto all'inizio di un mezzo organico (fig. 2.1).

Naturalmente, attraverso l'incremento dell'attrazione intermolecolare, per effetto dell'atomo metallico, è possibile avere la comparsa di strutture sempre più complesse.



**Figura 2.1** Struttura dei Mercaptidi

Esistono numerosi casi in cui la presenza dell'atomo metallico permette forme molecolari piuttosto differenti, attraverso questi legami intermolecolari, con la formazione in pratica di strutture polimeriche (Fig 2.2).



**Figura 2.2** Esempi di mercaptidi a struttura polimerica: a)  $\text{Au}_{10}(\text{SR})_{10}$ , dove  $\text{R} = \text{p-tert-butylphenyl}$ , b)  $\text{Au}_{12}(\text{SR})_{12}$  dove  $\text{R} = \text{o-tert-butylphenyl}$ .  
Le sfere rosse sono Au, quelle gialle S e le grigie rappresentano R.

Numerosi studi sono stati compiuti in particolare su *n-alcanotiolati metallici* ( $\text{MeS}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ) in cui il gruppo  $\text{R}$  è costituito da una catena alchilica di varia lunghezza. Per tali composti spesso è stata evidenziata un'organizzazione a strati, che viene definita *bilayer* [14.II-19.II].

Un esempio molto noto in letteratura è rappresentato dai *n-alcanotiolati di Argento* da cui è possibile trarre delle informazioni generalizzabili a tale classe di composti. Nella figura 2.3 viene riportata, a titolo esemplificativo, la struttura del *dodecyl-mercaptide d'argento* in termini di disposizione spaziale delle lamelle (a sinistra) e di impacchettamento degli atomi di zolfo e di argento all'interno di ciascuna lamella (a destra).

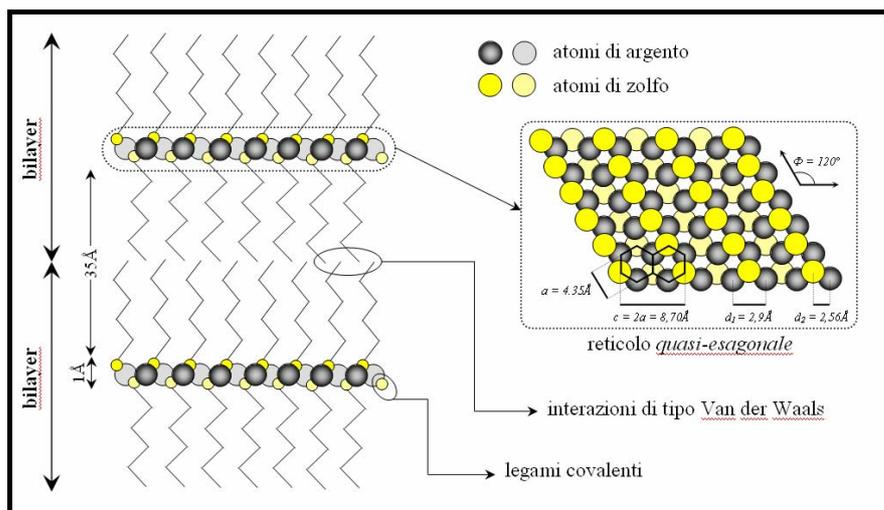


Figura 2.3 Struttura del Dodecyl-mercaptide di Argento

Nel piano centrale gli atomi d'argento sono disposti in un'organizzazione *quasi-esagonale*. È stato osservato che questi composti possono resistere ad aumenti di temperatura senza mostrare fenomeni di decomposizione, infatti la fusione della catena organica preserva la struttura *bilayer* determinando la formazione di una mesofase<sup>5</sup> lamellare (Fig. 2.4).

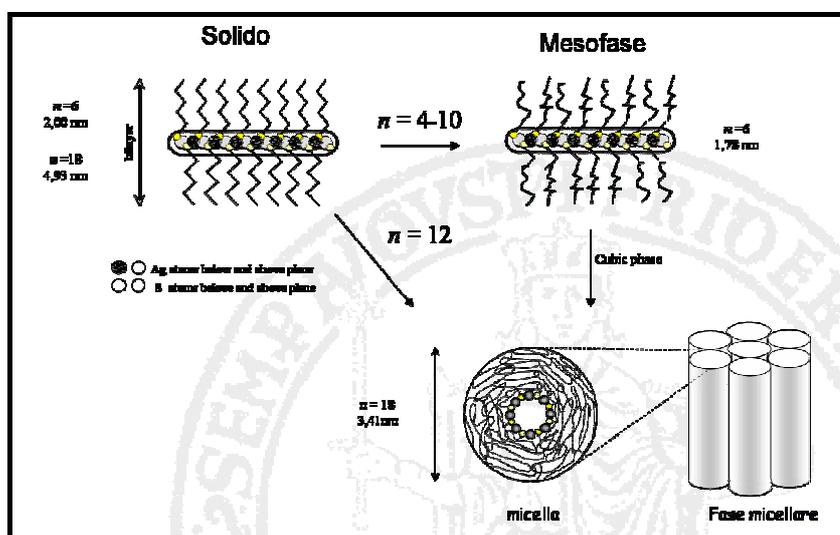


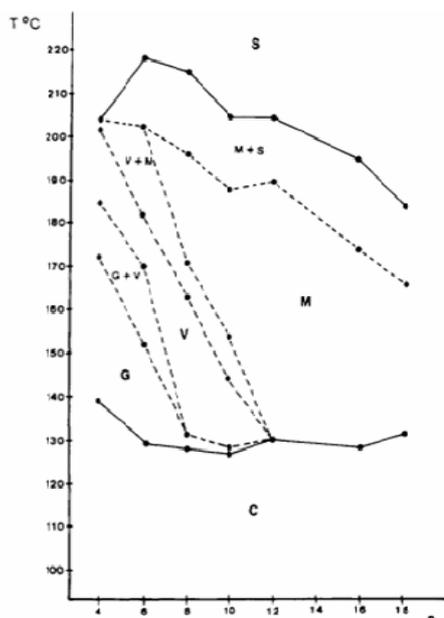
Figura 2.4 Rappresentazione schematica delle strutture dei n-alkanotiolati di argento.

Questa transizione è stata riscontrata per gli *n-alkanotiolati d' Ag* con *n* che va da 4 a 10. Continuando a riscaldare questi sistemi si ha la formazione di una fase isotropica che poi si trasforma in una nuova *mesofase micellare*, anche detta

<sup>5</sup> Mesofase: Fase solida ordinata

*colonnare*. Il range di temperatura tra la fase lamellare e quella micellare decresce con l'aumento della catena alchilica.

Nel diagramma in figura 2.5 [13.II] vengono mostrate le temperature delle diverse transizioni per  $(AgS(CH_2)_nCH_3)$  al variare di n.



**Figura 2.5 Diagramma delle temperature di transizione per i n-alcanotiolati di argento al variare della lunghezza della catena organica**

Inoltre, tali composti sono stati successivamente analizzati con diffrattometria a raggi X (Fig. 2.6) [15.II]. Dai diffrattogrammi ottenuti si evidenziano dei picchi nella regione a più bassi angoli che sono da riferirsi ai riflessi  $(0, k, 0)$  con  $k < 7$  e che si ripetono con periodicità. Tale periodicità è dovuta alla struttura bilayer. Tali riflessi possono essere usati per determinare, quindi, la distanza tra i layer che può essere considerata pari al doppio della lunghezza della catena organica.

I mercaptidi non sono disponibili in commercio, ma possono essere ottenuti mediante una semplice procedura di sintesi. La tecnica di preparazione consiste in genere nella precipitazione del mercaptide in un ambiente alcolico da una miscela del sale metallico d'interesse ed un opportuno tiolo. Tali mercaptidi sono generalmente insolubili in soluzioni alcoliche, quindi non appena si formano precipitano rapidamente sotto forma di composto polverulento [20.II-36.II].

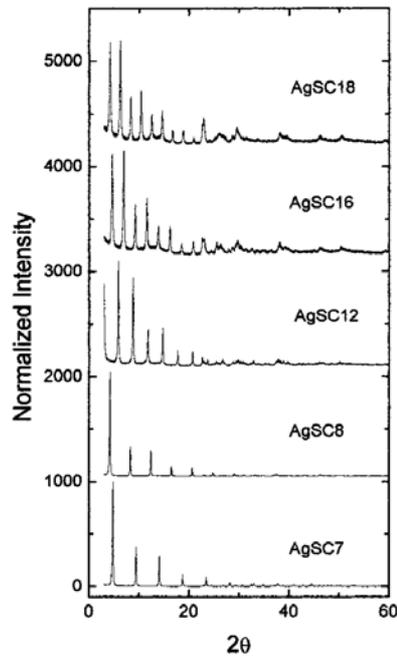


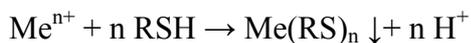
Figura 2.6 Diagramma XRD dei n-alcantiotolati di argento al variare della lunghezza della catena organica ( radiazione CoK  $\alpha = 1,79021 \text{ \AA}$ ).

La precipitazione del composto avviene attraverso le seguenti reazioni:

- ***Dissoluzione del sale***

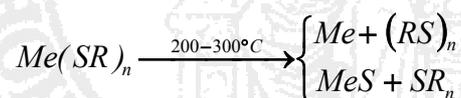


- ***Precipitazione del mercaptide***

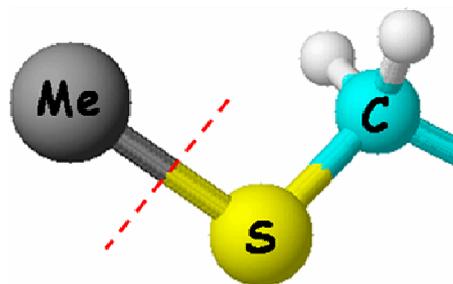


Una volta ottenuto il composto viene recuperato dalla soluzione mediante filtrazione sottovuoto e purificato dai sottoprodotti di reazioni e/o residui di precursori non reagiti.

Ora è necessario osservare che tali materiali se riscaldati a temperature elevate che vanno in un range tra 200°C ai 300°C subiscono un processo di decomposizione [36.II-44.II].



Tale decomposizione può portare o alla formazione della fase metallica o alla formazione di solfuri come schematizzato nella reazione sopra scritta.



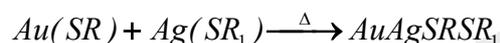
Bond type	Bond energy (kJ/mol)
C-C	610
Si-O	799
C-N	748
C-S	714
O-O	498
S-S	425
Cu-S	276
Ag-S	217
Hg-S	217
Cd-S	208
Pb-Pb	87

Figura 2.7 Rappresentazione del legame Me-S e tabella con i valori energetici dei legami.

In particolare, la formazione di solfuri è da riferirsi all'energia del legame Me-S che deve essere più bassa dell'energia di legame C-S (714 KJ/mol). Come accennato le temperature di decomposizione non sono troppo elevate per questo motivo facilmente gestibili durante l'attività sperimentale.

Particolarmente interessante è la possibilità di fare avvenire la contemporanea decomposizione di mercaptidi di diversa natura.

Ad esempio è stato osservato che la decomposizione simultanea di mercaptidi d' Au e d' Ag permette la formazione di sistemi in lega Au-Ag tramite la reazione [31.II]:



L'ultima osservazione, che è fondamentale fare sui mercaptidi, è che sono composti idrofobi, quindi solubili in solventi organici apolari. La natura idrofoba è da attribuirsi al legame covalente eteropolare Me-S, la separazione di carica è di piccola entità, sia per la scarsa elettronegatività dell'atomo di zolfo che per la modesta elettropositività del metallo di transizione, mentre la restante parte della molecola risulta apolare per la presenza dei residui idrocarburici legati allo zolfo.

Per tali motivi i mercaptidi sono assolutamente compatibili con i polimeri (che sono in genere apolari) con cui formano sistemi omogenei.

Risulta quindi facilmente intuibile, come già accennato, che i mercaptidi rappresentano un valida scelta come precursori di sistemi di natura nanometrica quando si fa avvenire la loro decomposizione termica all'interno di una matrice polimerica. La matrice altamente viscosa permette infatti di limitare la diffusività

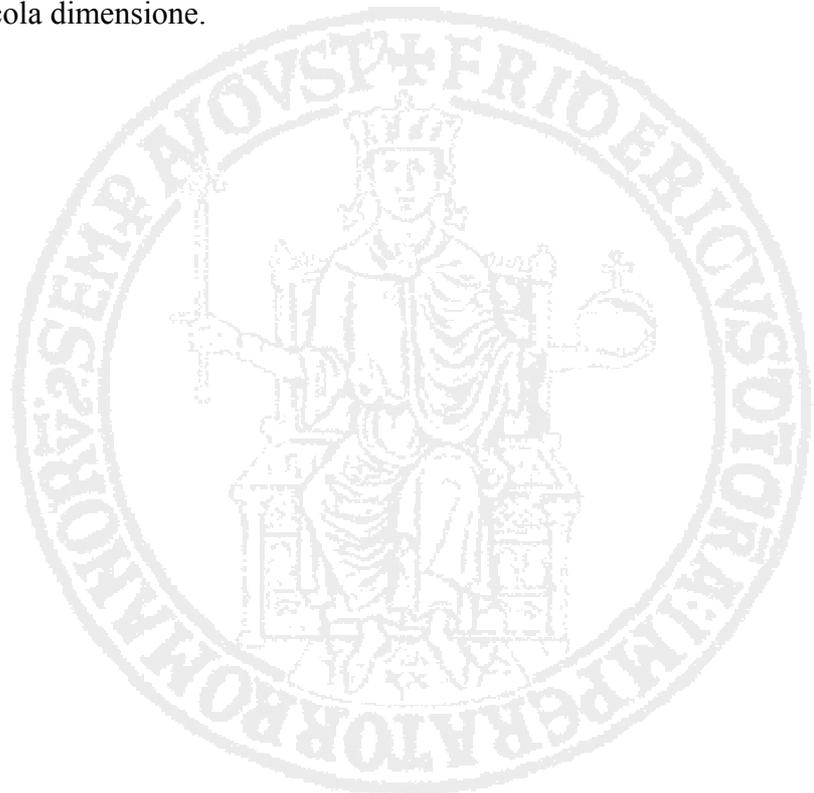
dell'atomi formatisi dalla decomposizione del mercaptide permettendo di ottenere dei sistemi di dimensione controllabile.

In particolare, nella blend polimero-mercaptide, sottoposta a trattamento termico, la formazione dei *quantum-dots* avviene attraverso tre stadi:

- decomposizione del mercaptide con formazione di atomi o molecole;
- nucleazione di questi ultimi;
- crescita dei nuclei.

Nella formazione di quantum-dots con una dimensione media molto piccola ( $D < 3\text{nm}$ ) giocano un ruolo importante sia la temperatura di processo a cui si fa avvenire la decomposizione del mercaptide che la viscosità del polimero. Naturalmente quanto più è alta la temperatura di processo tanto più la velocità di nucleazione dei quantum-dots è alta mentre la velocità di crescita degli stessi viene ostacolata da difficile diffusività degli atomi in un mezzo altamente viscoso.

Quindi durante un trattamento termico ad alte temperature il mercaptide si decompone producendo un gran numero di atomi metallici e la separazione di fase avviene ad elevati livelli di sovrassaturazione. In queste condizioni si ha quella che può definirsi *nucleazione a cascata*. Durante questo processo nuovi nuclei sono continuamente generati ma non possono crescere. Conseguentemente alla fine di tale processo termico all'interno della matrice polimerica si ha la formazione di quantum-dots di piccola dimensione.



## 2.3. Materiali e Metodi

Per quanto concerne la preparazione dei diversi mercaptidi sintetizzati è stata fatta inizialmente la scelta di utilizzare come tiolo il dodecantiolo, ovvero un tiolo a catena lineare con 12 atomi di carbonio. Tale scelta rappresenta un buon compromesso tra una discreta solubilità negli alcoli e una discreta maneggevolezza, resa spesso difficile dall'intenso e caratteristico odore di zolfo per composti a catena più corta, quindi più volatili.

### 2.3.a Preparazione del mercaptide di Oro e Cadmio

Per la preparazione del *dodecil-mercaptide di Oro*  $[(\text{AuSC}_{12}\text{H}_{25})_n]$  è stato impiegato come precursore metallico l'*acido tetracloro aurato* ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich, 95%) mentre per la preparazione *dodecil-mercaptide di Cadmio*  $[\text{Cd}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2]$  è stato impiegato come precursore metallico il *nitrato di cadmio tetraidrato* ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich, 99.0%). Per entrambi i composti è stata seguita un simile procedura di sintesi. Il sale metallico è stato disciolto in *etanolo* ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , Aldrich, 98%) ( $\text{EtOH}$ ) e alla soluzione così ottenuta, sottoposta ad agitazione magnetica, è stata aggiunta con l'ausilio di una buretta una miscela di etanolo e *dodecantiolo* ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ , Aldrich, 98%). L'ammontare dei reagenti utilizzati sono in rapporto stechiometrico. Le reazioni nel caso dell' Au sono:



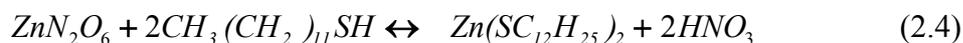
Nel caso del Cd la (2.1) resta la stessa mentre si ha:



### 2.3.b Preparazione del mercaptide di Zinco

Per la preparazione del *dodecil-mercaptide di Zolfo*  $[\text{Zn}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2]$  è stato impiegato come precursore il *nitrato di zinco esaidrato* ( $\text{ZnN}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich,

98.0%). La procedura è praticamente simile a quella eseguita per i mercaptidi d' Au e Cd. La reazioni di sintesi in questo caso diventa:



Il mercaptide di Zn mostra un buona solubilità nell'etanolo quindi la sistema viene aggiunto una soluzione acquosa di idrossido d'ammonio al 25% per rendere l'ambiente fortemente basico e quindi rendere possibile la precipitazione del mercaptide.

### 2.3.c Preparazione del mercaptide d'Argento

Per la preparazione del *dodecil-mercaptide di Argento* [ $\text{Ag}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})$ ] è stato impiegato come precursore metallico il *nitrate d'Argento* ( $\text{AgNO}_3$ , Aldrich, 99%). Il sale metallico è stato disciolto in *acetonitrile* ( $\text{CH}_3\text{N}$ , Aldrich, 99,9%) e alla soluzione, così ottenuta, sottoposta ad agitazione magnetica, è stata aggiunta mediante buretta una miscela di acetone e *dodecantiolo* ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ , Aldrich, 98+%). L'utilizzo di un solvente diverso dall'etanolo in questo caso è dettato dal fatto che l'etanolo riduce facilmente gli  $\text{Ag}^+$  presenti in soluzione. In questo caso la reazione di sintesi è:



Tutti i sistemi menzionati vengo lasciati sotto agitazione magnetica per 12 ore a temperatura ambiente.

Al termine del processo, il prodotto di sintesi viene recuperato mediante filtrazione sottovuoto e successivamente purificato da sottoprodotti di reazioni e/o residui di precursori non reagiti.

La purificazione viene ottenuta sciogliendo il prodotto in un solvente ed aggiungendo un piccolo quantitativo di un non solvente in modo da avere una nuova precipitazione del solo mercaptide.

Nuovamente filtrato e lasciato asciugare il mercaptide prodotto di questa prima fase di sintesi del nanocomposito è pronto per l'utilizzo.

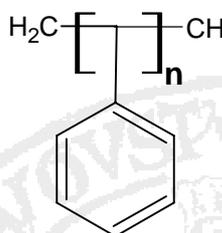
I mercaptidi appaiono polverulenti e generalmente di colore chiaro dal bianco ad esempio per il mercaptide di Ag, Cd e Zn al giallo paglierino del mercaptide d’Au (Fig. 2.8).



**Figura 2.8 Esempio di mercaptide**

### **2.3.d Preparazione delle blend polimero-mercaptide e loro trattamento termico**

Come anticipato nell’introduzione del capitolo, per quanto concerne la matrice polimerica utilizzata per la sintesi del nanocomposito la scelta è caduta sul Polistirene (PS) (Fig. 2.9)

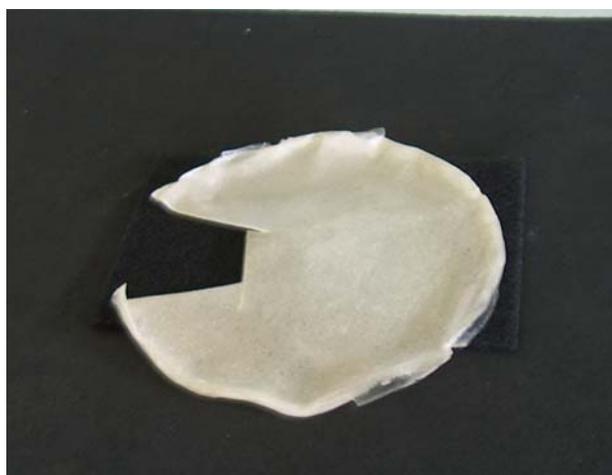


**Figura 2.9 Formula Polistirene (PS)**

Tale polimero amorfo e apolare è risultato utile allo nostro scopo sia perché è risultato essere stabile alle temperature di degradazione dei mercaptidi sia per le sue ottime proprietà ottiche e la sua facile lavorabilità.

Per la preparazione della blend polimero-mercaptide viene preparata una soluzione di polistirene (Mw 230,000, Aldrich) in cloroformio (CHCl<sub>3</sub>, Aldrich, 98%) a cui viene aggiunta una soluzione sempre in cloroformio di mercaptide. La soluzione viene sottoposta ad ultrasuoni fino a quando il sistema non diventa perfettamente omogeneo. Successivamente la soluzione viene versata in un opportuno contenitore di vetro lasciando evaporare il solvente. Una volta che il

solvente è evaporato si ottiene una blend solida in cui il mercaptide è disciolto nel polimero (Fig 2.10).



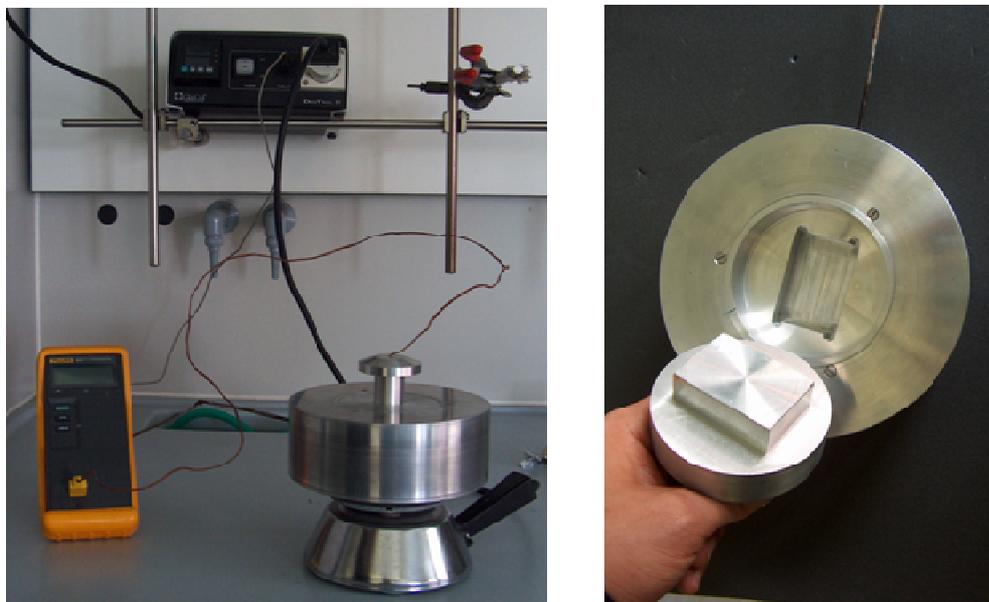
**Figura 2.10** Esempio di blend polimero-mercaptide prima del trattamento termico

Tutte le blend preparate sono al 10% in peso di mercaptide rispetto al quantitativo di PS. Tale valore di concentrazione deriva da precedenti valutazioni sulla concentrazione ottimale della blend che naturalmente risulta essere dipendente da un valore massimo di solubilità del mercaptide in polimero. In particolare, nella tabella 2.1 vengono riportate le composizioni delle blend che sono state preparate per la sintesi di nanocompositi con inclusioni in lega Au-Ag. Le blend sono state preparate tenendo costante al 10% l'ammontare totale e variando la percentuale reciproca dei mercaptidi d'Au e d'Ag. La contemporanea decomposizione dei mercaptidi porta alla formazione di *quantum-dots* in lega con una composizione che dipende, evidentemente, dal rapporto tra gli ammontari di mercaptide.

Sample	AuSC <sub>17</sub> H <sub>25</sub> [gr]	AgSC <sub>17</sub> H <sub>25</sub> [gr]	$\frac{\text{AgSC}_{17}\text{H}_{25}}{(\text{AuSC}_{17}\text{H}_{25} + \text{AgSC}_{17}\text{H}_{25})}$
A	0	0.2	1
B	0.02	0.18	0,9
C	0.04	0.16	0,8
D	0.06	0.14	0,7
F	0.08	0.12	0,6
G	0.1	0.1	0,5
H	0.14	0.06	0,3
I	0.16	0.04	0,2
L	0.2	0	0

**Tabella 2.1** Composizione delle blend miste Au-Ag

La blend a questo punto viene sottoposta a trattamento termico affinché avvenga la decomposizione del precursore all'interno della matrice. Il trattamento viene fatto avvenire in un apposito sistema progettato per ottenere un accurato controllo della temperatura (Fig. 2.11).



**Figura 2.11 Dispositivi per il trattamento termico**

Il sistema è costituito da un corpo cilindrico in alluminio con una spessa parete coibentata che viene riscaldato da una piastra collegata ad una sistema di controllo per la temperatura. È possibile, quindi, fissare la temperatura a cui si vuole far avvenire il trattamento termico e per altro verificare che durante il processo essa resti costante mediante una termocoppia che monitora la temperatura all'interno del sistema.

Questo dispositivo permette di trattare termicamente le blend in maniera controllata ed uniforme. In questo modo è stato possibile minimizzare le eventuali differenze di temperatura che potevano aversi da un riscaldamento non omogeneo.

Supportati da un'accurata caratterizzazione termica compiuta sui mercaptidi, che chiariremo nel capito successivo, sono stati scelti i parametri di processo cioè temperatura e tempo di trattamento termico.

Le blend mercaptide Au/PS e tutte quelle miste Au-Ag sono state trattate a 200°C per 3 min.

Mentre quelle col mercaptide di Cd e Zn sono state trattate a 230°C per 5 min.

## 2.4 Tecniche di caratterizzazione morfologica–strutturale

La caratterizzazione morfologica e strutturale sui campioni ottenuti è stata eseguita sia mediante Diffrazione a Raggi X che attraverso Microscopia a Trasmissione Elettronica.

### 2.4.a Diffrazione a Raggi X

Gli spettri XRD sui nostri campioni sono stati acquisiti mediante un Rigaku DMAX-IIIIC.

È ben noto che tali spettri contengono importanti informazioni sulla composizione e sulle fasi cristallografiche del materiale, sulle dimensioni dei cristalli, sugli strain del reticolo, sulle caratteristiche di bordo grano. La determinazione della struttura cristallina del materiale può essere ottenuta dal confronto delle posizioni dei picchi nello spettro con quelle nella letteratura di riferimento. Nel nostro caso sono state utilizzate le tabelle della Power Diffraction Data File.

Tale procedura è particolarmente significativa per materiali nanocristallini che possono contenere diverse fasi cristallografiche, possono essere incluse in fasi amorfe o essere molto disordinate, e per nanocristalli la cui struttura può essere differente da quella del corrispondente solido di volume per effetto dei difetti superficiali.

L'analisi XRD permette di determinare anche le dimensioni e gli strain di reticolo in materiali nanocristallini. Le dimensioni finite dei cristalli risultano in un allargamento delle righe di diffrazione nello spettro a raggi X. Questo può essere compreso per semplice analogia con la diffrazione ottica, se si considera che in un cristallo di dimensioni finite il numero di raggi riflessi dai successivi piani reticolari, che si sommano producendo interferenza costruttiva e distruttiva, è finito e perciò essi non si rinforzano o si cancellano completamente. Inoltre, sia gli strain inhomogenei di reticolo, cioè le variazioni delle costanti reticolari, che i difetti strutturali, risulteranno anch'essi in un allargamento dei picchi di diffrazione. Tutti e tre gli effetti sono spesso presenti contemporaneamente, sebbene i difetti strutturali possano allargare alcune righe piuttosto che altre.

Un trattamento semplice dell'allargamento dovuto alle dimensioni finite risulta nell'equazione di Scherrer:

$$D = k \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.6)$$

dove D è la dimensione media dei cristalli perpendicolare alle fasi riflettenti

$\lambda$  è la lunghezza d'onda dei raggi X

$\theta$  è l'angolo di Bragg

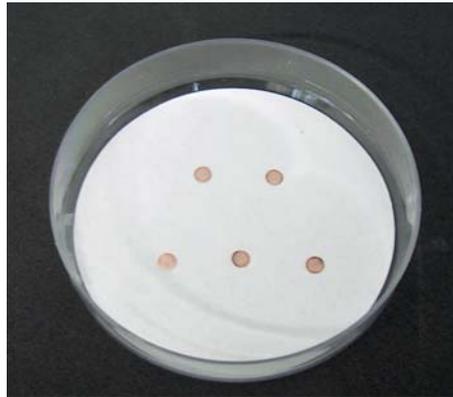
$\beta$  è l'allargamento dovuto alle dimensioni finite

k è una costante il cui valore è vicino all'unità ed è correlato sia alla forma dei cristalli che al modo in cui  $\beta$  è definito (cioè ampiezza a mezza altezza -FWHM- o ampiezza integrale rapporto tra area di picco e massimo di picco).

L'equazione di Scherrer può essere utilizzata per ottenere una stima approssimata delle dimensioni dei cristalli, quando non ci sono stran inomogenei e quando la distribuzione delle dimensioni delle particelle è stretta. L'allargamento dovuto alle dimensioni finite,  $\beta$ , può essere determinato dall'ampiezza di riga osservata sperimentalmente, che necessita di essere corretta per gli effetti della risoluzione strumentale, quali le dimensioni finite della fenditura, il doppietto  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$  della lunghezza d'onda dei raggi X. Se la forma del picco può essere descritta con una funzione lorenziana, il quadrato dell'ampiezza di riga è la somma dei quadrati delle ampiezze dovute alle dimensioni finite, alla distorsione di reticolo ed alla risoluzione strumentale.

## 2.4 b Microscopia a Trasmissione Elettronica (TEM)

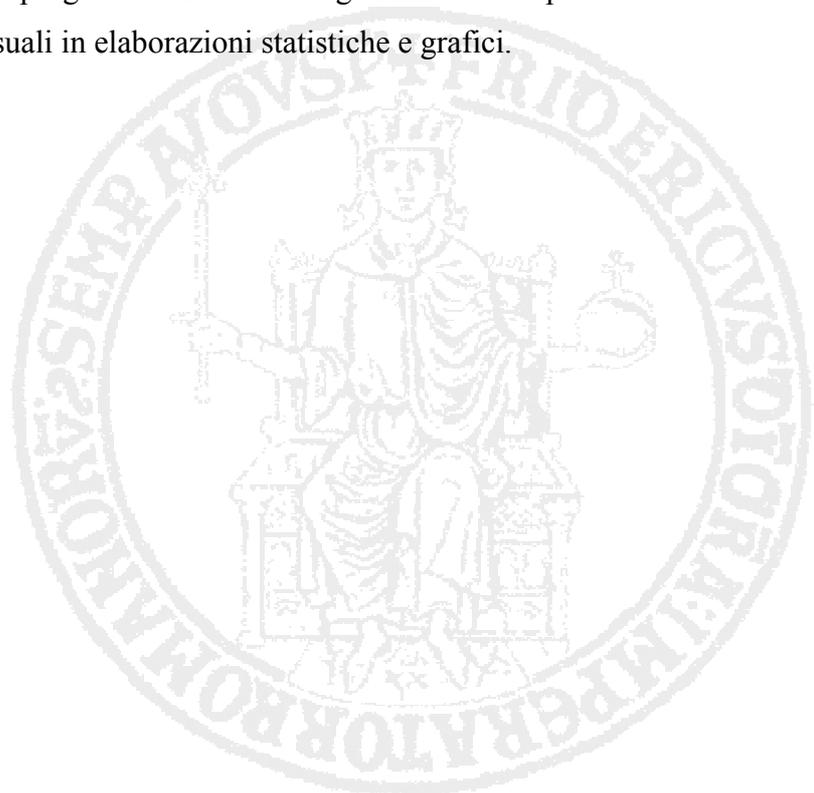
La microscopia elettronica a trasmissione consente di ottenere le informazioni sulle caratteristiche dei materiali sia dal punto di vista morfologico, (dimensioni dei grani e analisi dei difetti), che dal punto di vista cristallografico. A differenza dei più comuni strumenti ottici, il sistema radiante, ottenuto per riscaldamento sottovuoto di un filamento di tungsteno (effetto termoelettrico), è costituito da un fascio di elettroni. Questo, focalizzato tramite lenti elettromagnetiche, attraversa il campione fornendo un'immagine relativa alla struttura interna dello stesso. Per l'analisi una goccia di una soluzione in cloroformio del campione da analizzare viene posta su una griglia di rame su cui viene depositato un film di carbonio amorfo (Fig. 2.11).



**Figura 2.11 Campioni depositati su griglia di rame per osservazione al TEM**

Lo strumento utilizzato, Philips EM208S, con una tensione massima di accelerazione del fascio elettronico di 100 Kv è dotato di una telecamera MegaView che ha permesso la digitalizzazione delle micrografie.

Dall'analisi TEM, si possono ricavare le dimensioni delle particelle e la loro distribuzione statistica: ciò consente di costruire delle curve di calibrazione sperimentali in cui le dimensioni dei cristalli sono correlate alla posizione del picco a più bassa energia nello spettro di assorbimento (dimensione media), e al suo allargamento (size distribution). L'analisi delle micrografie ottenute è stata compiuta mediante un adeguato programma di analisi SigmaScan Pro 5 per la trasformazione delle informazioni visuali in elaborazioni statistiche e grafici.



## 2.5 Tecniche di caratterizzazione ottiche

### 2.5 a Spettrofotometria UV-Visibile

Le proprietà di assorbimento dei nanocompositi sintetizzati e dei relativi precursori sono state studiate mediante l'acquisizione degli spettri di assorbimento nel range UV-Visibile. Lo strumento utilizzato per tale misure (PerkinElmer, Lambda 850) è schematizzato in figura 2.12.

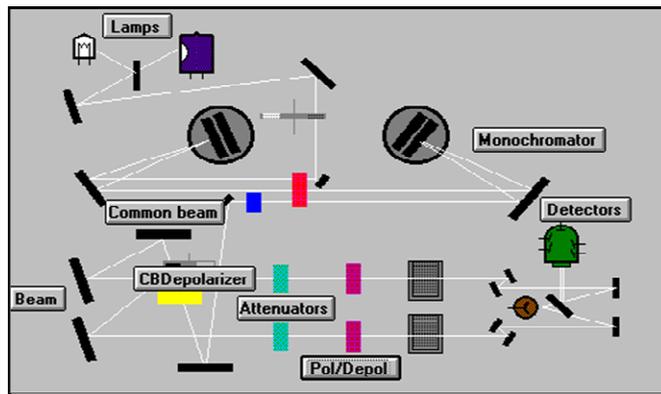


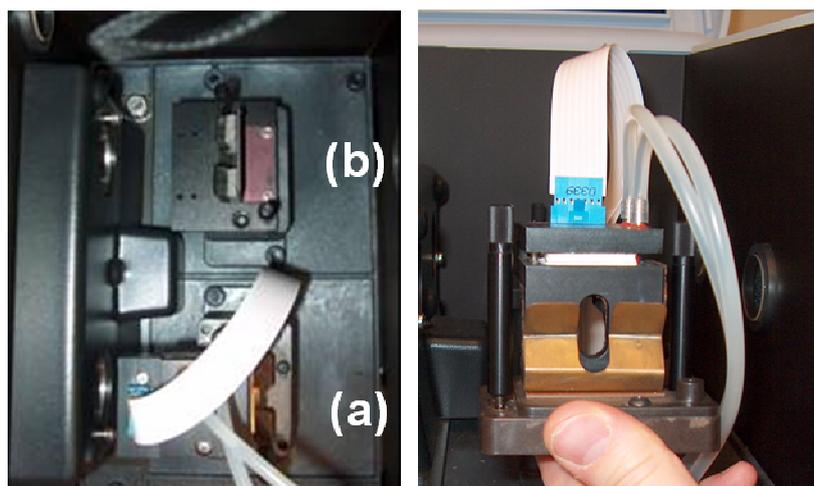
Figura 2.12 Schema dello spettrofotometro UV-Visibile(PerkinElmer, Lambda 850)

Le sorgenti luminose utilizzate sono due lampade:

- una lampada al tungsteno per emissioni nella regione del visibile che copre un intervallo di lunghezze d'onda compreso fra 930 e 330 nm.
- una lampada al deuterio (un isotopo dell'idrogeno) la quale emette in modo continuo al di sotto dei 400 nm fino a 175 nm.

Il raggio che proviene dalla sorgente viene inviato al monocromatore, che scompone la radiazione policromatica in bande il più possibile monocromatiche. Il raggio uscente dal monocromatore viene sdoppiato; i due raggi vengono inviati, uno al campione e uno al bianco. Questi tipi spettrofotometri, detti a doppio raggio, consentono di registrare lo spettro in modo automatico e permettono di compensare automaticamente le fluttuazioni della lampada. Il segnale raccolto dal rilevatore viene inviato quindi al sistema di elaborazione dati.

Lo strumento è dotato di un particolare sistema per l'alloggiamento di campioni allo stato solido (Fig 2.13).

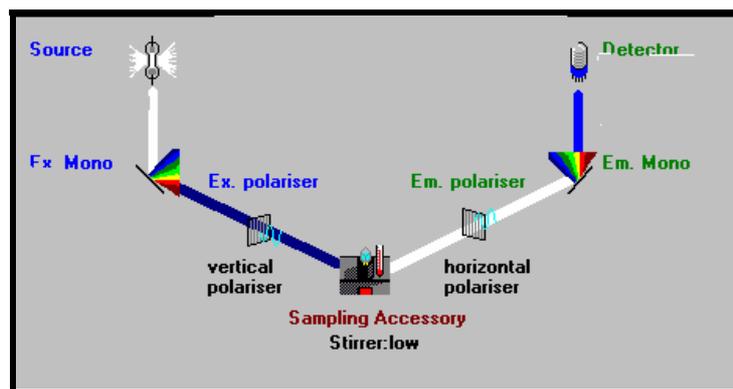


**Figura 2.13** Zona per l'alloggiamento a) campione b) riferimento. A destra un particolare del portacampione.

Questo tipo di alloggiamento è risultato particolarmente adatto per fare le misure sui nostri campioni, in quanto, è stato possibile posizionare il campione nell'alloggiamento **a** dello strumento mentre nell'alloggiamento **b** è stato possibile posizionare un film di sola matrice (Fig 2.13). In questo modo è stato possibile sottrarre il contributo della matrice durante l'acquisizione dello spettro.

### **2.5.b Spettrofluorimetria UV-Visibile**

Le proprietà di luminescenza sono state studiate mediante l'acquisizione degli spettri di emissione a temperatura ambiente. Lo strumento (PerkinElmer, LS55) schematizzato in figura 2.14 è dotato di una lampada allo Xenon che invia una radiazione ad alta energia sul campione. Tra la lampada e la cella di misura è posizionato un primo monocromatore che serve a selezionare la lunghezza d'onda d'eccitazione, mentre un secondo monocromatore è posto tra la cella e il rivelatore di fluorescenza e serve a selezionare quella di emissione. Il secondo monocromatore è posto a  $90^\circ$  rispetto alla direzione del fascio di luce incidente in modo da minimizzare la quantità di fotoni che provenendo dalla sorgente, possono raggiungere il detector.



**Figura 2.14** Schema dello spettrofluorimetro: 1) lampada, 2) monocromatore di eccitazione 3) monocromatore di emissione, 4) reticolo, 5) divisore del fascio, 6) tubo fotomoltiplicatore di riferimenti, 8) riflettore totale 9) cella di compensazione dell'assorbanza, 10) comportamento del campione.

Il campione può essere illuminato con un'eccitazione in un range tra [200; 800nm] e lo spettro di emissione può essere acquisito in un range che va tra [200; 900nm] grazie all'ausilio di un particolare fotomoltiplicatore (R928) aggiunto allo strumento che ha permesso di estendere il range d'acquisizione che inizialmente arrivava ai 650 nm.

La precisione dello spettro è di  $\pm 0,1$  nm e la riproducibilità di  $\pm 0,5$  nm.

Un particolare sistema per l'alloggio del campione di cui è dotato lo strumento consente di ottenere spettri di emissione anche su film (Fig 2.15).

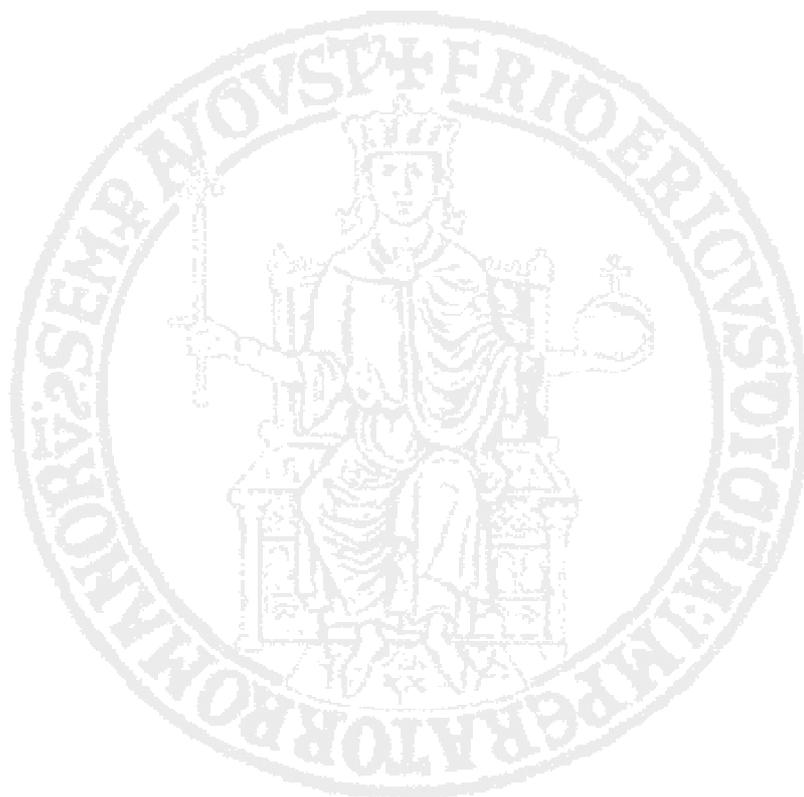


**Figura 2.15** Sistema per l'alloggio del campione in dotazione allo spettrofluorimetro (PerkinElmer, LS55)

La possibilità di analizzare i campioni allo stato solido, tuttavia, ha provocato l'inconveniente di non poter fare valutazioni sull'efficienza quantica del fenomeno osservato in quanto non è stato possibile trovare un sistema solido che potesse fare da riferimento. I più comuni riferimenti per queste misure, quali la rodamina, la

floresceina, ecc. vengono utilizzate disciolte, a concentrazioni note, in un opportuno solvente.

Il software **FL WinLab**, che gestisce lo strumento, permette di fare non solo dei semplici spettri di emissione e di eccitazione ma anche di analizzare il campione con una funzionalità 3D. Tale funzionalità permette di acquisire gli spettri di emissione in un fissato range variando con un incremento costante della lunghezza d'eccitazione. Il risultato di tale caratterizzazione è una mappa da cui è possibile avere delle preliminari informazioni sulla presenza di un picco d'emissione nel range delle lunghezze d'onda d'interesse e valutare la migliore lunghezza d'eccitazione a cui si ha il massimo d'intensità nell'emissione.



## Capitolo 3

---

### Risultati Sperimentali e Discussione

#### 3.1 Introduzione

Tutte le fasi di sintesi del nanocomposito sono state accompagnate da un'accurata caratterizzazione. In particolare la sintesi dei mercaptidi è stata seguita sia da un'analisi *morfologica-strutturale* tramite diffrazione a raggi X sia *termica* mediante analisi calorimetrica differenziale e termogravimetrica. Ovviamente anche il nanocomposito finale è stato caratterizzato sia per avere indicazioni morfologiche strutturali mediante microscopia a trasmissione (TEM) e diffrazione a raggi X sia per avere informazioni relative alle loro proprietà ottiche mediante spettroscopia in assorbimento e in emissione.

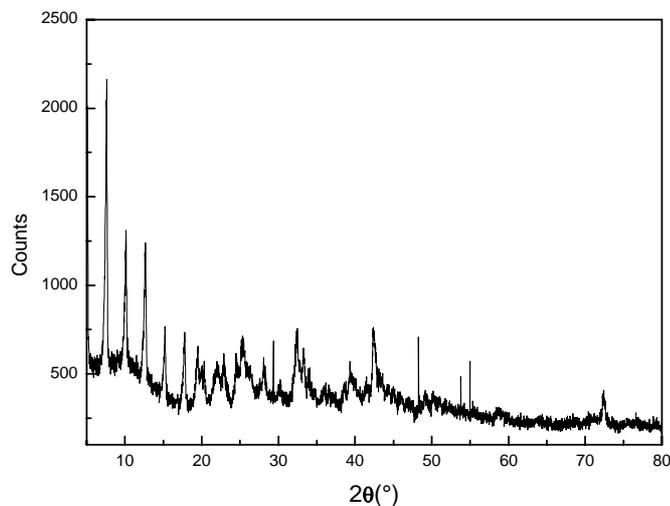
#### 3.2 Caratterizzazione dei mercaptidi

##### 3.2 a Caratterizzazione XRD dei mercaptidi

Dall'analisi mediante diffrazione a raggi X di tutti i mercaptidi sintetizzati è stato possibile ottenere importanti informazioni sulla loro struttura cristallografica. Di seguito vengono riportati i digrammi di diffrazione ottenuti.

In particolare, per i mercaptidi di Ag (Fig. 3.1) e Cd (Fig. 3.2) è possibile osservare una serie d'intensi picchi nella regione a basso angolo che possono essere riferiti ai riflessi  $(0,k,0)$  con  $k < 7$ .

La periodicità con cui essi si ripetono evidenzia che i composti sono organizzati in strutture *bilayer* di cui abbiamo parlato nel paragrafo 2.2.



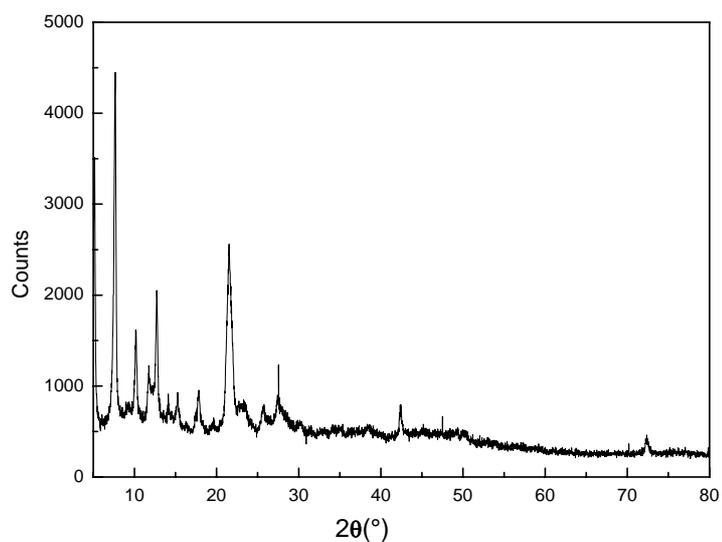
**Figura 3.1** Diffratogramma XRD del dodecyl-mercaptide di Ag a temperatura ambiente con radiazione Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ )

Per entrambi i composti esiste un buon accordo tra la distanza tra i layer (*d-interlayer*) misurata mediante diffrazione a raggi X e quella calcolata assumendo che essa è circa 2 volte la lunghezza della molecola. In tabella 3.1 riportiamo i valori ottenuti dai diffratogrammi ( $d_{exp}$ ) e quello calcolato ( $d_{calc}$ ).

<i>Mercaptidi</i>	$d_{exp} [\text{\AA}]$	$d_{calc} [\text{\AA}]$
dodecyl-mercaptide di Ag	36,05	35,81
dodecyl-mercaptide di Cd	37,09	38,1

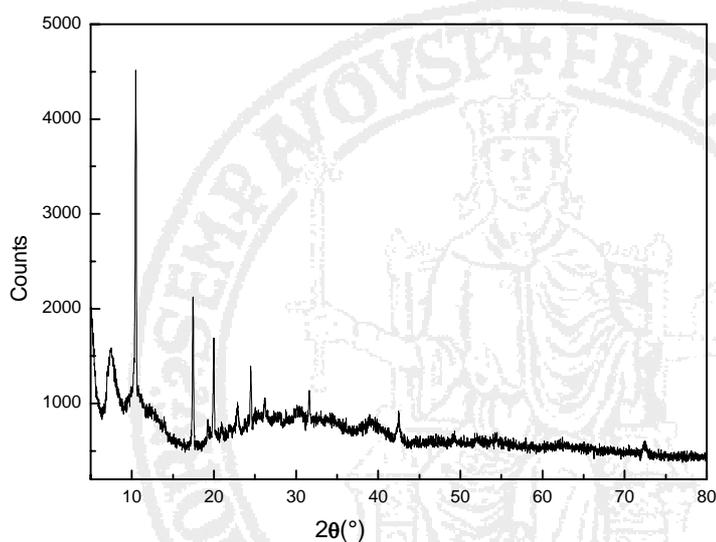
**Tabella 3.1** Distanza inter-layer osservata mediante XRD e calcolata

Per quanto riguarda il dodecyl-mercaptide d' Au tramite lo spettro XRD (Fig 3.3) è possibile rilevare nella regione a basso angolo due picchi riferibili ai piani (0,1,0) e (0,2,0). L'assenza di periodicità ci fa presupporre che tale composto non sia caratterizzato da una struttura bilayer.

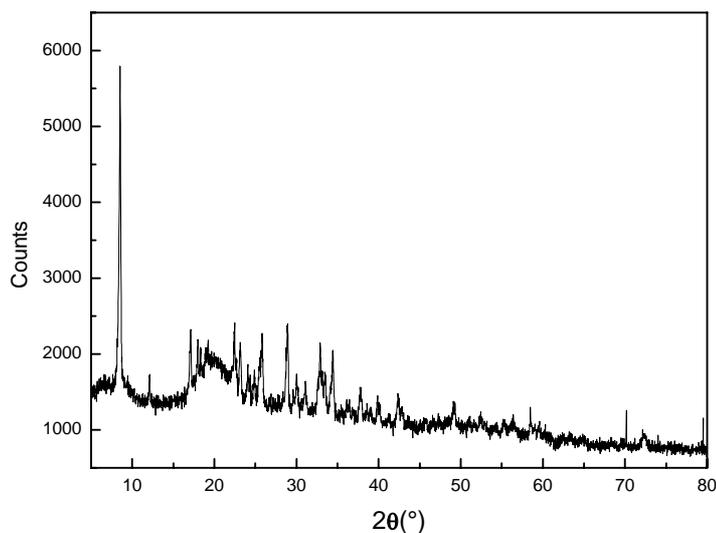


**Figura 3.2** Diffrattogramma XRD del dodecyl-mercaptide di Cd a temperatura ambiente con radiazione Cu  $K_{\alpha}$  ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ )

Una simile discussione scaturisce anche dall'analisi dello spettro XRD del mercaptide di Zn il quale nella regione a basso angolo evidenzia un picco che può riferirsi al piano (0,1,0).



**Figura 3.3** Diffrattogramma XRD del dodecyl-mercaptide di Au a temperatura ambiente con radiazione Cu  $K_{\alpha}$  ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ )



**Figura 3.4** Diffrattogramma XRD del dodecyl-mercaptide di Zn a temperatura ambiente con radiazione Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ )

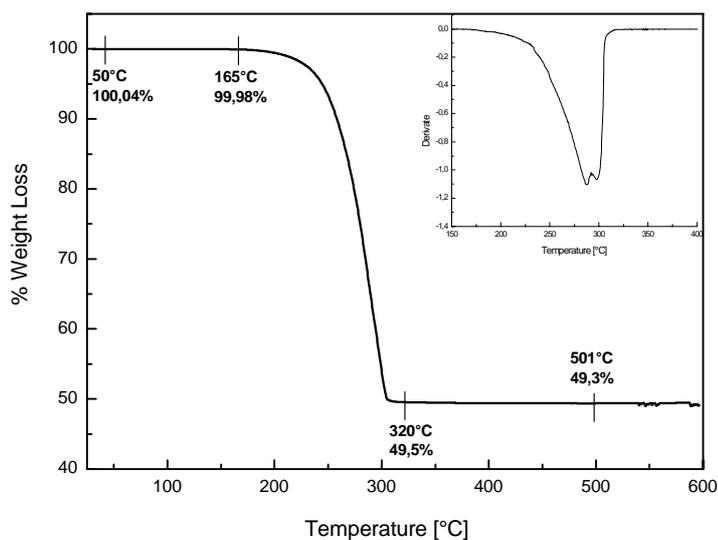
### 3.2 b Caratterizzazione termica dei mercaptidi

Per avere informazioni relative al comportamento termico dei mercaptidi sintetizzati sono state effettuate sia misure con analisi termogravimetrica (TGA), registrando la variazione di peso del composto all'aumentare della temperatura sia misure con analisi calorimetrica differenziale (DSC) per valutare le transizioni di fase dei composti quali temperature di fusione, ecc..

In figura 3.5 viene mostrata la TGA del dodecyl-mercaptide d'Au ottenuta riscaldando il campione sotto flusso d'azoto da 25°C a 600°C con un incremento di 10°C/minuto.

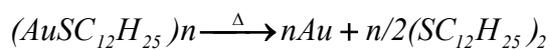
Nell'inserito è mostrata la derivata della curva da cui è possibile valutare che il composto inizia a perdere peso intorno ai 170°C. È possibile determinare quindi la temperatura di decomposizione del composto intorno ai 220°C.

Dal valore del peso residuo pari al 49,5% è stato possibile confermare l'ipotesi che la decomposizione porta alla formazione di Au metallico.



**Figura 3.5 TGA del dodecyl-mercaptide d'Au nell'inserto la derivata della curva.**

Infatti, ipotizzando che la decomposizione avvenga seguendo la seguente reazione:



e calcolando le moli di 1gr di mercaptide abbiamo:

$$\text{Moli}_{(AuSC_{12}H_{25})_n} = 1 / 398,346 = 2,51038 \cdot 10^{-3}$$

dove  $PM_{(AuSC_{12}H_{25})_n} = 398,346$  u.m.a.

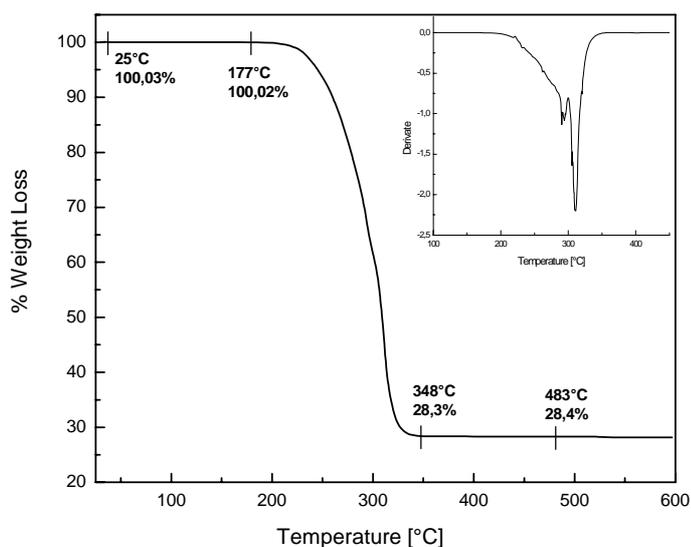
ora, le moli di mercaptide corrispondono per stechiometria alle moli d'Au formatesi, quindi la massa d'Au è

$$m_{Au} = 0.4945 \text{ gr}$$

che rappresenta il 49,45 % della massa di mercaptide, cioè il valore teorico della perdita in peso causata dalla degradazione.

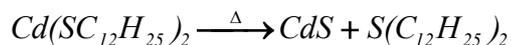
Quindi il valore teorico e quello sperimentale concordano confermando l'ipotesi di meccanismo di reazione per la decomposizione.

Nella figura 3.6 viene mostrata la TGA del dodecyl-mercaptide di Cd, ottenuta nelle stesse condizioni del mercaptide d'Au, mentre nell'inserto viene diagrammata la derivata di tale curva. Per questo composto la temperatura di decomposizione è intorno a 250°C.



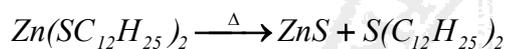
**Figura 3.6 TGA del dodecyl-mercaptide di Cd, nell'inserto la derivata della curva**

La degradazione del dodecyl-mercaptide di Cd avviene secondo la reazione:



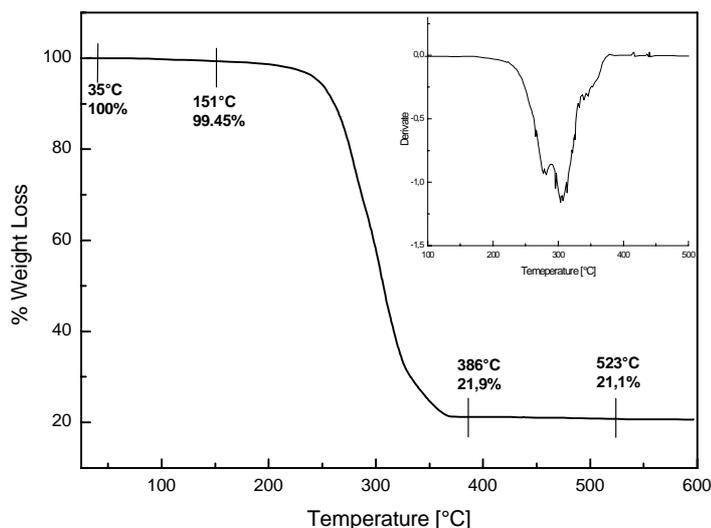
tenendo conto della stechiometria della reazione e sapendo che il peso molecolare del mercaptide è  $PM_{Cd(SC_{12}H_{25})_2} = 515,197$  u.m.a. il calcolo teorico della perdita in peso su 1gr di materiale è pari a 28,03% in pieno accordo con quello valutato sperimentalmente.

Anche per il dodecyl-mercaptide di ZnS si ipotizza la stessa reazione di decomposizione, che avviene intorno ai 250°C (Fig 3.7), quindi è possibile scrivere:



dove  $PM_{Zn(SC_{12}H_{25})_2} = 468.1758$  u.m.a.

e calcolando il valore teorico della perdita in peso si ottiene il 20,80% anche in questo caso in accordo con il valore sperimentale.

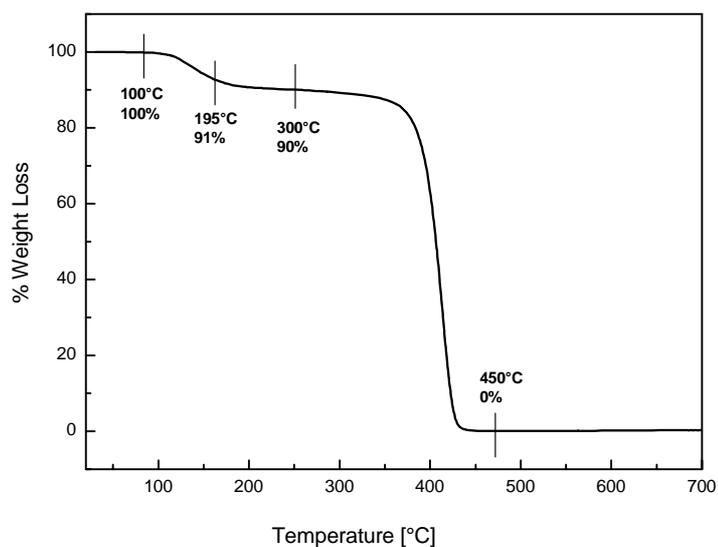


**Figura 3.7 TGA del dodecyl-mercaptide di Zn, nell'inserito la derivata della curva**

Inoltre mediante questa caratterizzazione è stata confermata la previsione teorica sulla formazione di solfuri, come prodotto di degradazione dei mercaptidi, avviene in dipendenza del valore dell'energia del legame Me-S che deve essere più bassa dell'energia di legame C-S (714 KJ/mol). Infatti come osservato la formazione dei solfuri è stata ottenuta nel caso dei mercaptidi di Cd e Zn in cui il valore dell'energia di legame è basso.

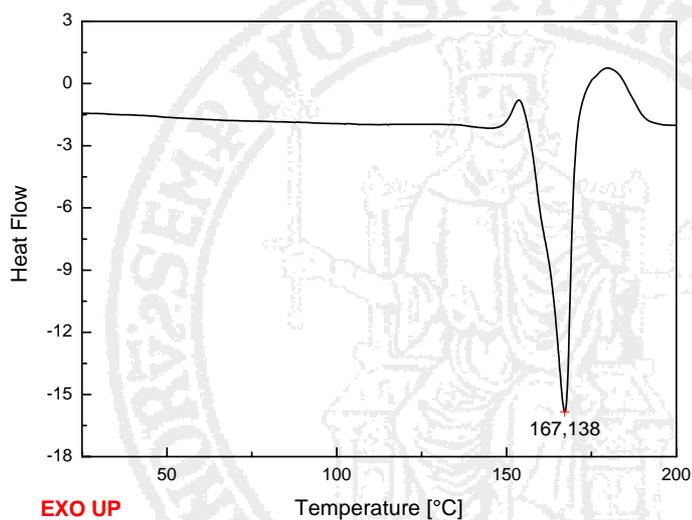
Tale caratterizzazione, come accennato nel paragrafo 2.3d, ha permesso di stabilire i parametri di processo, ovvero temperatura e tempo di trattamento termico delle blend polimeriche.

Infine per verificare che tali temperature di processo fossero compatibili con la matrice polimerica scelta, cioè il polistirene, è stato analizzato il comportamento termico del polistirene (Fig. 3.8). Nel diagramma è possibile osservare una prima perdita di peso intorno a 100°C che è da riferirsi ad un piccolo ammontare di cloroformio utilizzato per la formazione della blend e non completamente evaporato. La decomposizione del polimero avviene intorno ai 450°C, valore superiore a quelli di decomposizione dei mercaptidi e questo ci assicura quindi l'integrità della matrice durante il processo termico.



**Figura 3.8 TGA del polistirene**

Per comprendere ulteriormente il comportamento termico dei composti sintetizzati è stata eseguita anche un'accurata indagine con analisi calorimetrica differenziale (DSC), come accennato all'inizio del paragrafo, per verificare eventuali transizioni termiche quali temperature di fusione ecc.



**Figura 3.9 DSC del dodecyl-mercaptide d'Au**

Le misure sono state ottenute riscaldando il campione, posto in una capsula di alluminio chiusa ermeticamente, da 25°C a 200°C con una velocità di riscaldamento di 10°C/minuto.

La figura 3.9 mostra la curva DSC del mercaptide d' Au che evidenzia un picco endotermico a 167,138°C da riferirsi alla fusione del composto.

Un simile andamento è stato riscontrato anche dalla curva DSC del dodecyl-mercaptide d' Ag (fig. 3.10) che mostra un picco endotermico a 134 °C. Tale picco, confermando le nozioni avute dallo studio della letteratura, è da riferirsi alla transizione da fase lamellare a quella micellare che porta poi alla fusione del composto. L'analisi di questi risultati è stata supportata da uno studio minuzioso del comportamento termico anche mediante l'utilizzo di un Melting Point (BÜCHI, B545). Negli inserti della figura 3.10 vengono mostrate l'immagini del composto all'interno del Melting Point quando si trova allo stato cristallino ad una temperatura più bassa di 134°C (inserto a sinistra) e allo stato fuso al disopra (inserto a destra).

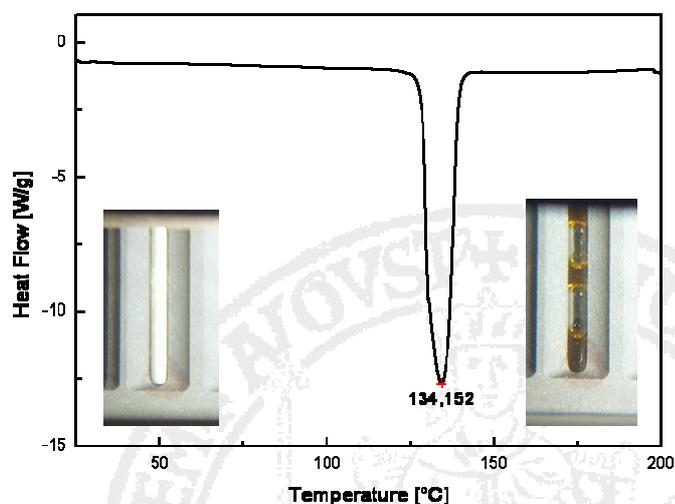
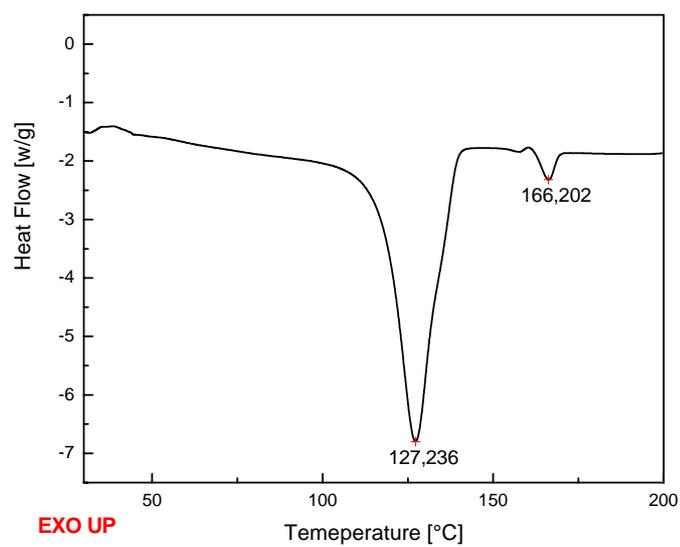
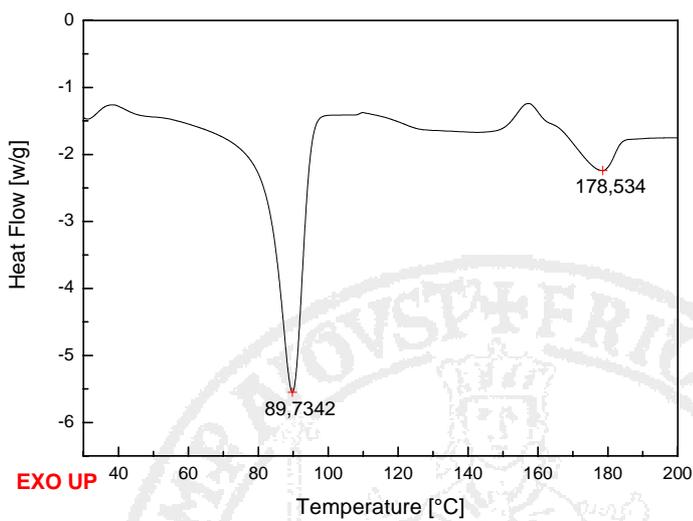


Figura 3.10 DSC del dodecyl-mercaptide d' Ag.

È possibile fare simile considerazioni anche sulle curve ottenute sia per il mercaptide di Cd (Fig. 3.11) che mostra un picco endotermico a 127°C, sia per il mercaptide di Zn (Fig. 3.12) che mostra un picco endotermico a 89°C.



**Figura 3.11 DSC del dodecyl-mercaptide di Cd.**



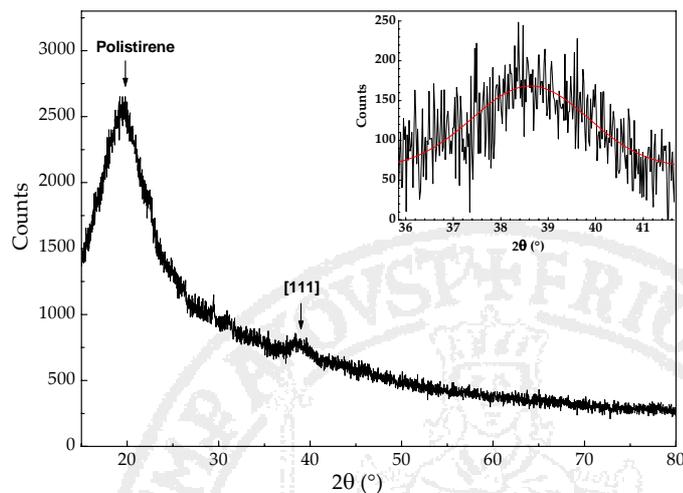
**Figura 3.12 DSC del dodecyl-mercaptide di Zn.**

### 3.3 Caratterizzazione morfologica–strutturale dei nanocompositi

#### 3.3.a Caratterizzazione XRD dei nanocompositi

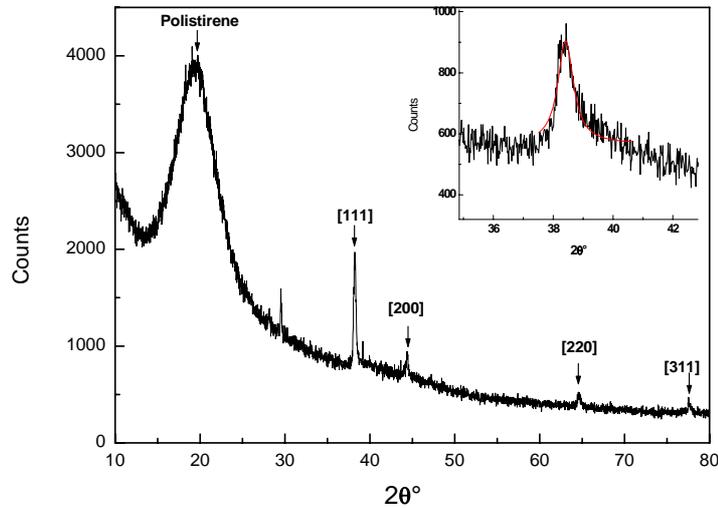
Sui campioni ottenuti dopo il trattamento termico, è stata compiuta un'indagine mediante diffrazione a raggi X al fine di avere informazioni relative sia alla natura del materiale formatosi all'interno della matrice polimerica che sulle dimensioni dei cristalli formati.

Nelle figure 3.13 e 3.12 vengono riportati gli spettri XRD del nanocomposito Au/PS e Ag/PS, da cui è possibile rilevare, oltre al massimo in corrispondenza di  $2\theta=21^\circ$  del polistirene i picchi caratteristici dello spettro dell'Ag e dell'Ag rispettivamente. Nelle figure vengono indicate per ogni riflesso la famiglia di piani cristallografici corrispondenti mediante indicizzazione di Miller. Tali riflessi corrispondono ai riflessi indicati nelle Power Data File.



**Figura 3.13** Spettro di diffrazione a raggi X di un campione di Au/PS a temperatura ambiente con radiazione  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ).

I riflessi, come evidente dai grafici, poco intensi e slargati segnalano che il diametro medio dei cristalli è di dimensione nanometrica. Gli inserti nelle due figure mostrano in dettaglio i picchi [111] nel caso del Au e il picco [200] nel caso dell'Ag. Inoltre viene mostrata la deconvoluzione dei dati sperimentali (curva rossa) ottenuta mediante un funzione Lorentziana.



**Figura 3.14 Spettro di diffrazione a raggi X di un campione di Ag/PS a temperatura ambiente con radiazione Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1,54056$  Å).**

La dimensione dei nanocristalli (diametro D) è stata ottenuta attraverso il valore dell'ampiezza a mezza altezza (FWHM) della curva ottenuta dalla deconvoluzione e usando la formula di Scherrer esposta nel paragrafo 2.4 a:

$$D = k \frac{\lambda}{\beta \cos \vartheta}$$

dove D è la dimensione media dei cristalli perpendicolare alle fasi riflettenti  
 $\lambda$  è la lunghezza d'onda dei raggi X che nel nostro caso per l'uso di un anodo di rame è  $\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1,54056$  Å

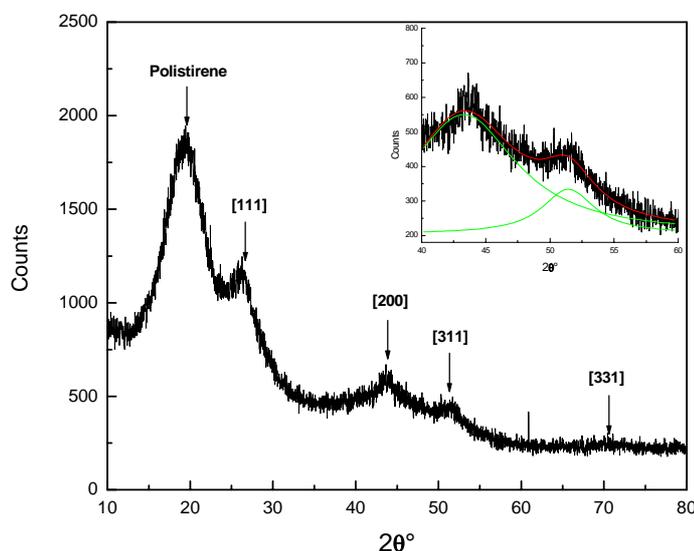
$\theta$  è l'angolo di Bragg

$\beta$  è l'allargamento dovuto alle dimensioni finite

k è una costante il cui valore è vicino all'unità ed è correlato alla forma dei cristalli e nel caso di forme sferiche vale 0,893. Per i due nanocompositi sono stati ottenuti dei diametri medi pari a  $D_{\text{Au}}=1,9 \pm 0,3$  e  $D_{\text{Ag}}= 2,05 \pm 0,5$  rispettivamente.

È necessario a questo punto sottolineare che poiché i riflessi per l'Au e per Ag coincidono tale caratterizzazione si è mostrata poco vantaggiosa per la caratterizzazione dei nanocompositi in lega Au-Ag in quanto incapace di fornirci indicazione relative alla loro composizione.

La figura 3.15 mostra lo spettro XRD del nanocomposito CdS/PS con un picco anche in questo caso posizionato a  $2\theta=21^\circ$  del polistirene mentre altri picchi sono osservati a  $2\theta=26,4^\circ$ ,  $43,7^\circ$ ,  $50^\circ$ ,  $71,3^\circ$ . Questi picchi sono riferibili alla presenza di nanocristalli di CdS.

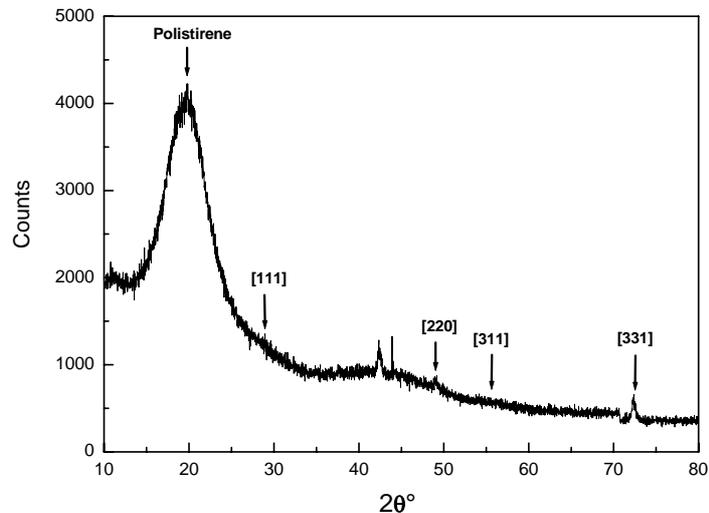


**Figura 3.15** Spettro di diffrazione a raggi X di un campione di CdS/PS a temperatura ambiente con radiazione  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ).

Nell'inserto della figura viene mostrato un miglior dettaglio dello spettro con relativa deconvoluzione ottenuta anche in questo caso con un funzione Lorentziana dei picchi da riferirsi ai riflessi [200] e [311]. L'utilizzo della formula di Scherrer porta ad un valore medio della dimensione dei nanocristalli di CdS pari a  $D_{\text{CdS}} = 2,6 \pm 0,9$ .

In fine lo spettro XRD del nanocomposito ZnS/PS è mostrato in figura 3.16. Non tutti i picchi dello ZnS sono ben distinguibili. Ad esempio il primo a  $2\theta=28,7^\circ$  è praticamente coperto da quello del polistirene. Tuttavia è possibile affermare che lo spettro evidenzia la presenza all'interno della matrice di nanocristalli di ZnS.

È importante sottolineare che tutti gli spettri XRD sui nanocompositi mostrati se confrontati con quelli dei mercaptidi, mostrati nel paragrafo 3.2, non evidenziano picchi che possono riferirsi ai precursori, questo a dimostrazione che il trattamento termico a cui sono state sottoposte le blend è sufficiente per la completa degradazione del mercaptide.

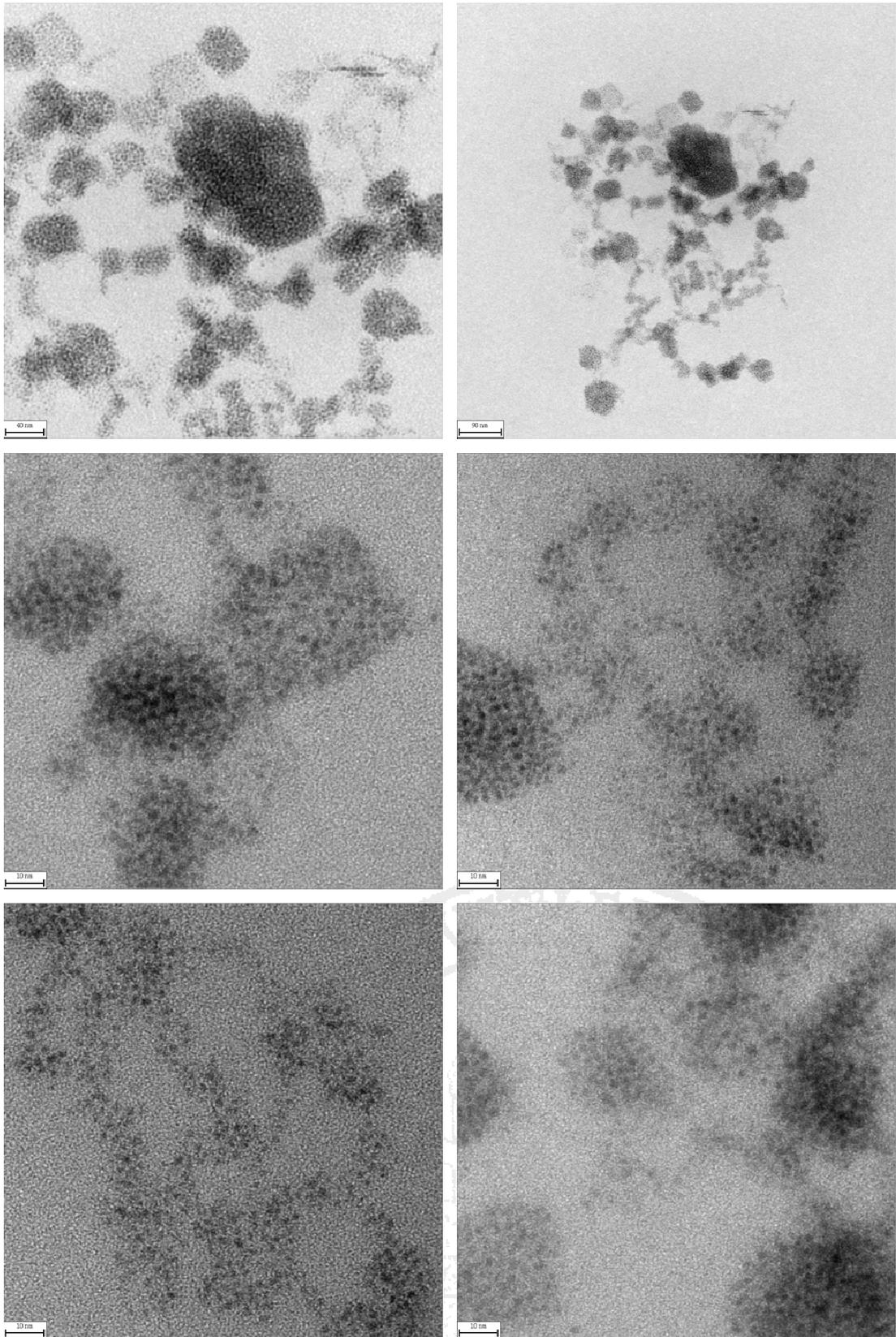


**Figura 3.16** Spettro di diffrazione a raggi X di un campione di ZnS/PS a temperatura ambiente con radiazione Cu  $K_{\alpha}$  ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ).

### 3.3.b Caratterizzazione TEM dei nanocompositi

Gli stessi campioni sono stati successivamente analizzati mediante microscopia a trasmissione elettronica (TEM) al fine di avere migliori informazioni sulla morfologia dei nanocompositi sintetizzati. Tale caratterizzazione ha evidenziato per tutti i campioni la formazione di nanocristalli di forma sferica all'interno della matrice polimerica. La qualità delle micrografie è stata influenzata sia dalla presenza della matrice polimerica non conduttiva che causa una ionizzazione della griglia di rame sia alla natura dei quantum-dots come nel caso del CdS e ZnS che essendo semiconduttori riducevano notevolmente il contrasto con il polimero.

In particolare, nel caso del nanocomposito Au/PS (campione L) le micrografie mostrate in figura 3.17 evidenziano le inclusioni metalliche formatesi nella matrice polimerica. Esse appaiono di forma sferica e organizzate in aggregati.



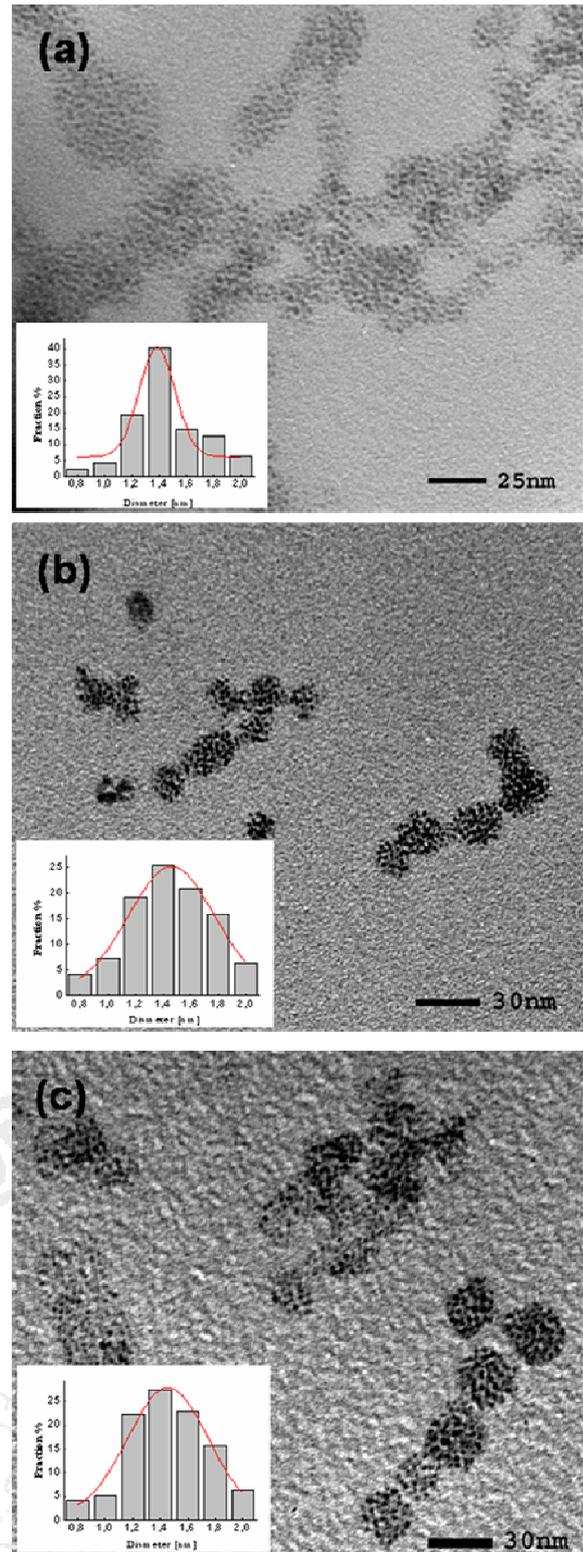
**Figura 3.17** Micrografie TEM di un campione di Au/PS.

Tuttavia i *quantum-dots* non sono sinterizzati, ma sono ben separati tra loro.

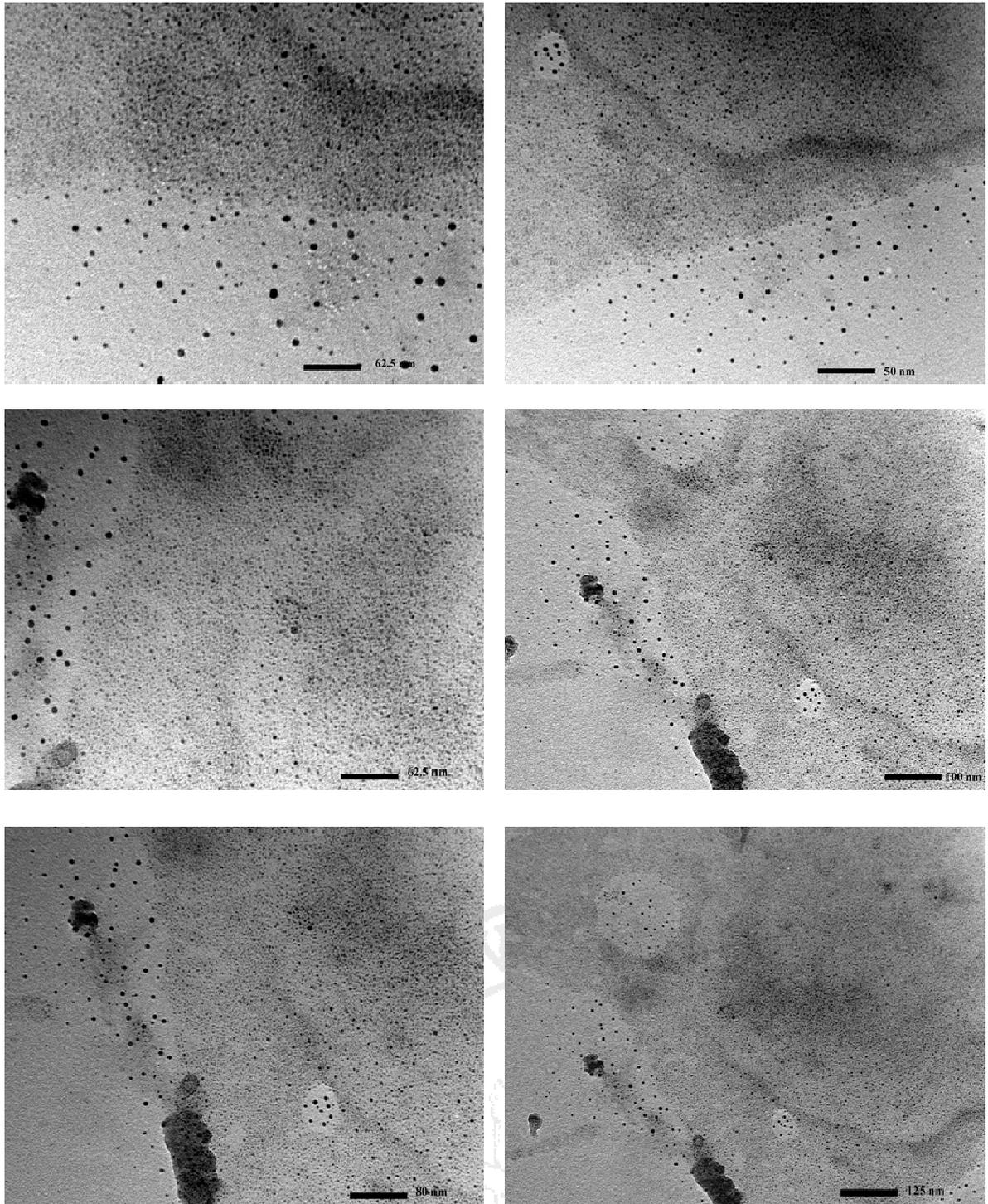
È importante sottolineare che gli agglomerati osservati dalle micrografie potrebbero essere un effetto dovuto alla specifica procedura di preparazione del campione, cioè alla dissoluzione del nanocomposito prima di essere fatto nuovamente asciugare sulla griglia di rame. L'aggregazione potrebbe essere effetto del combinato ruolo sia della matrice polimerica che del tiolo presente sulla superficie dei *quantum-dots* che agiscono come legante.

Una simile morfologia l'hanno evidenziata anche il nanocomposito Ag/PS (campione A) (Fig 3.18c) e tutti quelli in lega Au-Ag/PS (campione G) (Fig 3.18b).

Sulle micrografie sono state effettuate delle misure, mediante un appropriato software di analisi di immagini *Sigma ScanPro5*, per ottenere la distribuzione delle dimensioni delle particelle. La figura 3.18a mostrata un particolare di una micrografia ottenuta sul campione L di nanocomposito Au/PS e relativo istogramma delle



**Figura 3.18** Micrografia TEM (a) nanocomposito Au/PS (campione L) (b) nanocomposito Au-Ag/PS (campione G) (c) nanocomposito Ag/PS (campione A). Nell'inserito i rispettivi istogrammi delle dimensioni delle particelle.

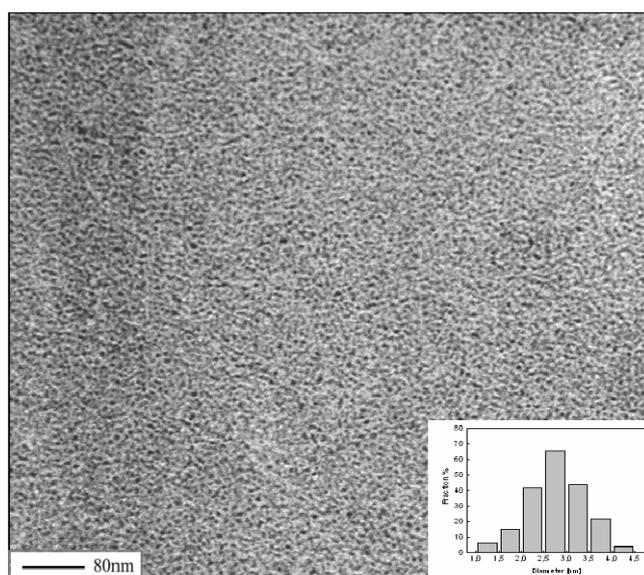


**Figura 3.19** Micrografia TEM di un campione di CdS/PS

dimensioni da cui è possibile ricavare la curva di distribuzione (curva rossa) e valutare così la dimensione media dei *quantum-dots* pari a  $1,4 \text{ nm} \pm 0,6$  in buon accordo con quella valutata mediante l'utilizzo della formula di Scherrer sui dati ottenuti dallo spettro XRD. Una simile metodologia di analisi è stata compiuta anche sulle micrografie ottenute su gli altri campioni che hanno evidenziato oltre ad una

simile morfologia anche la formazione di *quantum-dots* con una simile dimensione media.

In figura 3.19 sono mostrate le micrografie del nanocomposito CdS/PS in cui sono chiaramente visibile *quantum-dots* di forma sferica che appaiono maggiormente dispersi in maniera isolata nella matrice rispetto ai campioni precedenti. Questo può essere dovuto ad una diversa affinità dei quantum-dots di CdS con il polistirene.



**Figura 3.20** Micrografia TEM di un campione di CdS/PS e relativo istogramma delle dimensioni

La dimensione media per questi sistemi, valutata mediante microscopia, risulta essere intorno ai  $2,5 \text{ nm} \pm 0,4$  (Fig. 3.20), anche in questo caso in buon accordo con la valutazione fatta mediante lo spettro XRD.

In fine in figura 3.21 vengono mostrate le micrografie del nanocomposito ZnS/PS che mostrano dei sistemi aggregati di alcune decine di nanometri in cui sono distinguibili dei quantum-dots di più piccola dimensione. L'analisi delle micrografie risulta in questo caso sfortunatamente difficile.

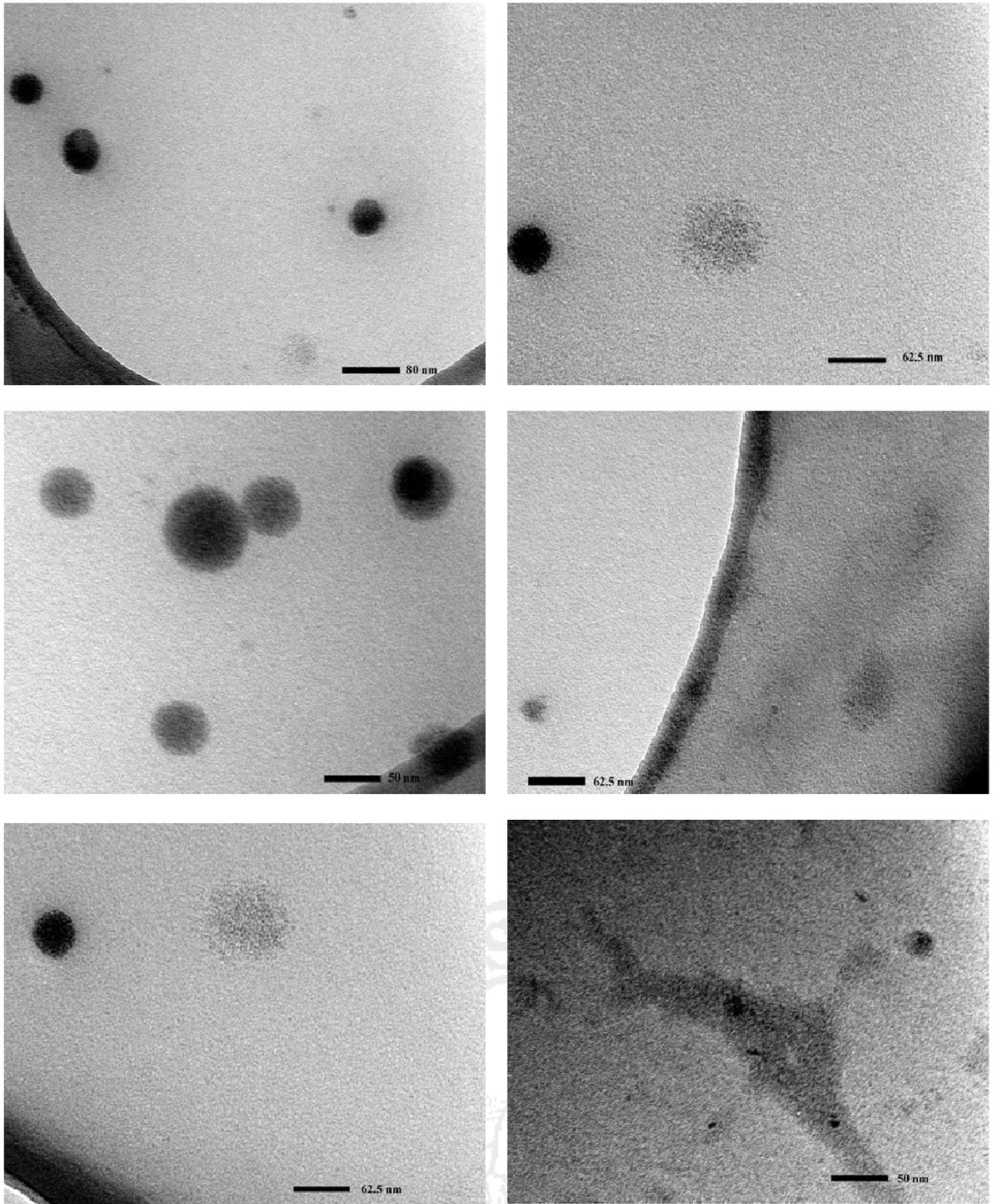
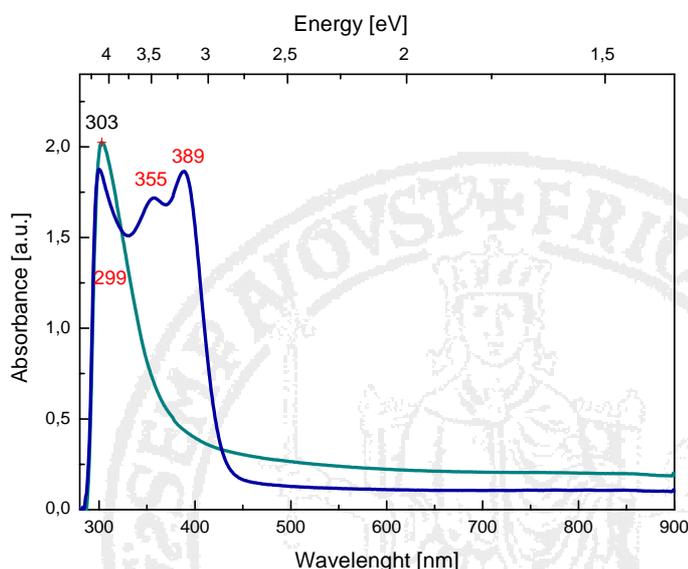


Figura 3.21 Micrografia TEM di un campione di ZnS/PS

### 3.4 Caratterizzazione spettroscopica UV-Vis.

Le proprietà ottiche dei campioni prima e dopo il trattamento termico sono state studiate mediante spettroscopia UV-Visibile (PerkinElmer, Lambda 850). Come spiegato nel paragrafo 2.5b lo strumento a doppio raggio è caratterizzato dalla possibilità di avere in dotazione dei dispositivi per compiere analisi su film sottili. Questa opportunità è risultata di rilevante importanza per l'acquisizione degli spettri sui nostri campioni innanzitutto in quanto è stato possibile analizzarli senza la necessità di discioglierli in un opportuno solvente e in secondo luogo è stato possibile sottrarre, durante la misura, il contributo della matrice polimerica alloggiando nella zona per il riferimento un film di solo polistirene. Naturalmente è stato necessario lavorare con films dello stesso spessore per rendere uguale il cammino ottico compiuto dal raggio luminoso.

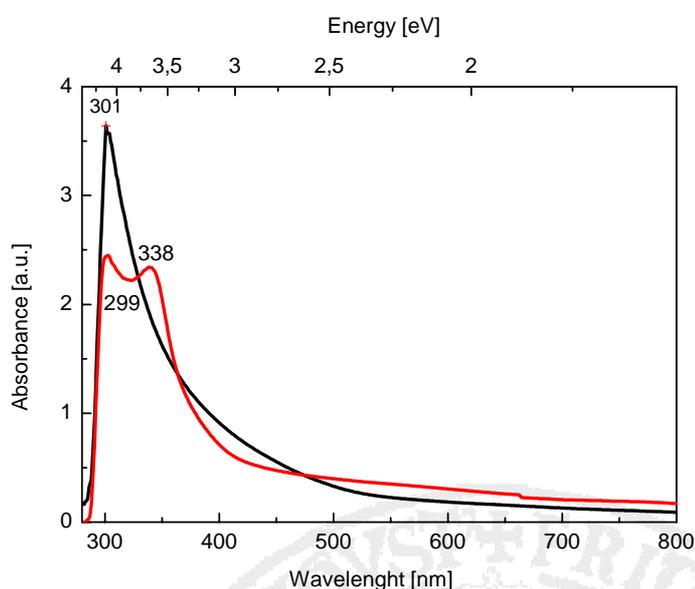
Nella figura 3.22 sono mostrati gli spettri della blend dodecyl-mercaptide d'Au/PS prima del trattamento termico (curva blu) e del nanocomposito ottenuto dopo il trattamento termico (curva verde).



**Figura 3.22 Spettro di assorbimento del nanocomposito Au/PS (curva verde) e della blend dodecyl-mercaptide d'Au/PS (curva blue).**

È evidente come il trattamento termico della blend determina una chiara variazione dell'andamento dello spettro. Infatti, i picchi a 299 nm, 355 nm e a 389

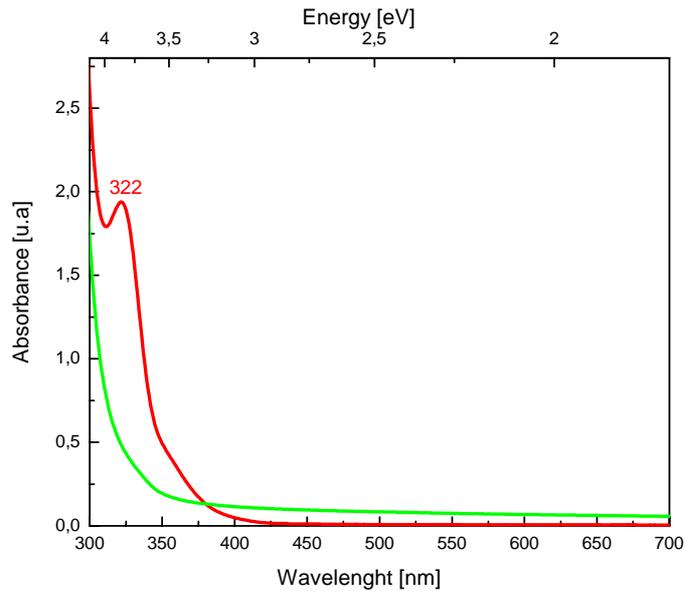
nm che sono da riferirsi al dodecyl-mercaptide Au scompaiono in seguito alla degradazione termica. Il nanocomposito Au/PS mostra un picco intorno ai 310 nm. L'assenza di assorbimento plasmonico nella regione del visibile, che come noto caratterizza nanoparticelle di natura metallica (nel caso particolare dell' Au è intorno ai 530 nm) conferma che siamo in un regime dimensionale così piccolo che i quantum-dots formati all'interno della matrice esibiscono un comportamento *molecule-like*. In effetti, quando la dimensione dei *quantum-dots metallici* è confrontabile con la lunghezza d'onda di Fermi, come spiegato nel paragrafo 1.2b, nuovi livelli energetici discretizzati diventano accessibili con la possibilità di avere nuove transizioni.



**Figura 3.23 Spettro di Assorbimento del nanocomposito Ag/PS (curva nera) e della blend dodecyl-mercaptide d'Ag/PS (curva rossa).**

Simili osservazioni è ragionevole farle anche per il sistema Ag/PS prima e dopo il trattamento termico (Fig 3.23). Anche in questo caso è possibile osservare la scomparsa dei picchi a 299 nm e a 388 nm da riferirsi al dodecyl-mercaptide d'Ag in seguito alla sua degradazione termica e l'assenza di assorbimento plasmonico che nel caso dell'Ag è intorno a 430 nm.

Questi risultati risultano essere perfettamente coerenti sia con la caratterizzazione XRD che TEM che hanno evidenziato la formazione di quantum-dots di pochi nanometri di diametro.

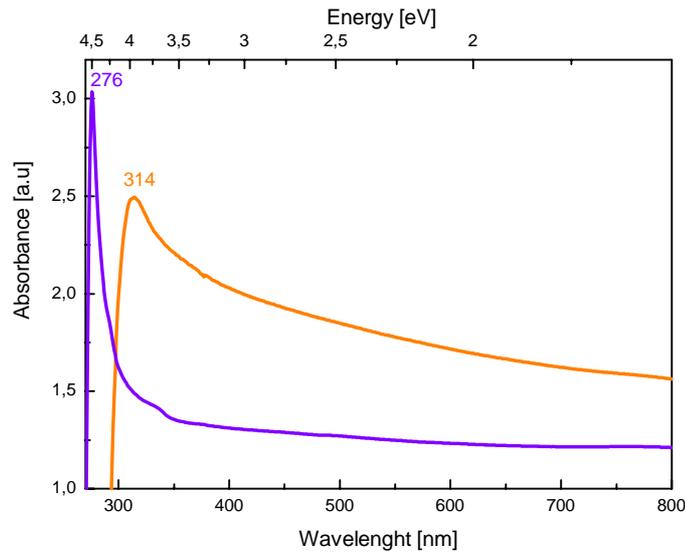


**Figura 3.24** Spettro di assorbimento del nanocomposito CdS/PS (curva rossa) e della blend dodecyl-mercaptide di Cd/PS (curva verde).

La curva rossa in figura 3.24 mostra lo spettro di assorbimento del nanocomposito CdS/PS confrontato con lo spettro di assorbimento della blend prima del trattamento termico (curva verde). Il nanocomposito mostra un picco a circa 322nm da riferirsi alla presenza dei quantum-dots di CdS. Tramite la **relazione di Tauc** (1.24) e la metodologia spiegata nel paragrafo 1.4a è stato possibile stimare il valore di  $E_g$  pari a 3,3 eV esibendo quindi un blu shift rispetto al valore di  $E_g$  del CdS bulk (2,53eV) di circa 0,77eV. Naturalmente questo risultato conferma l'effetto di confinamento quantico associato alla dimensione nanometrica del sistema. È possibile valutarle il raggio R dei **quantum-dots** di CdS che si sono formati all'interno della matrice mediante la relazione (1.8) scritta nel capitolo 1.2a:

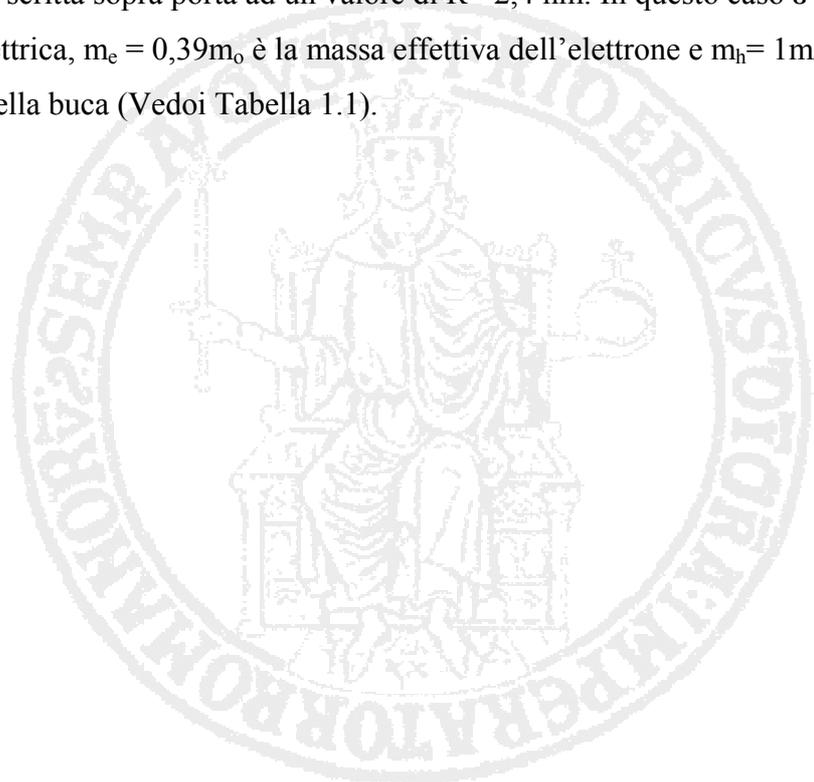
$$\Delta E \cong \frac{\eta^2 \pi^2}{2R^2} \left[ \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1,8e^2}{\epsilon R}$$

dove  $\Delta E$  vale come stimato 1,4 eV,  $\epsilon = 5,7$  è la costante dielettrica,  $m_e = 0,2m_0$  è la massa effettiva dell'elettrone e  $m_h = 0,8 m_0$  è la massa effettiva della buca (Valori presi dalla Tabella 1.1). Il valore calcolato per il raggio è di 1,3 nm in ottimo accordo con il valore del diametro medio calcolato mediante XRD e TEM.



**Figura 3.25 Spettro di assorbimento del nanocomposito ZnS/PS (curva arancione) e della blend dodecyl-mercaptide di ZnS/PS (curva viola).**

Dallo spettro del nanocomposito ZnS/PS, mostrato in fig 3.25 curva arancione, che mostra un picco a 314 nm (3,95eV) è stato possibile valutare, con una procedura simile a quella descritta per il CdS, il blue shift del valore di  $E_g$  dal valore di bulk (3,6eV) pari a 0,22 eV. In questo caso il calcolo del raggio dei quantum-dots mediante la relazione scritta sopra porta ad un valore di  $R=2,4$  nm. In questo caso  $\epsilon=8,9$  è la costante dielettrica,  $m_e = 0,39m_0$  è la massa effettiva dell'elettrone e  $m_h=1m_0$  è la massa effettiva della buca (Vedoi Tabella 1.1).



### 3.5 Caratterizzazione spettrofluorimetrica

#### 3.5.a Caratterizzazione spettrofluorimetrica del nanocomposito Au/PS e dei nanocompositi in Au-Ag/PS<sup>6</sup>

Il nanocomposito Au/PS sottoposto a radiazioni ad alta energia (3,41 eV, 365 nm) mediante una lampada UV evidenzia un importante fenomeno di emissione di luce dal colore rosso. Nella figura 3.26 viene mostrata un'immagine del nanocomposito sia quando non è sottoposto ai raggi UV e appare incolore e trasparente, mostrando quelle che sono sostanzialmente le proprietà ottiche del solo PS, sia quando invece lo stesso campione è sottoposto a lampada UV.

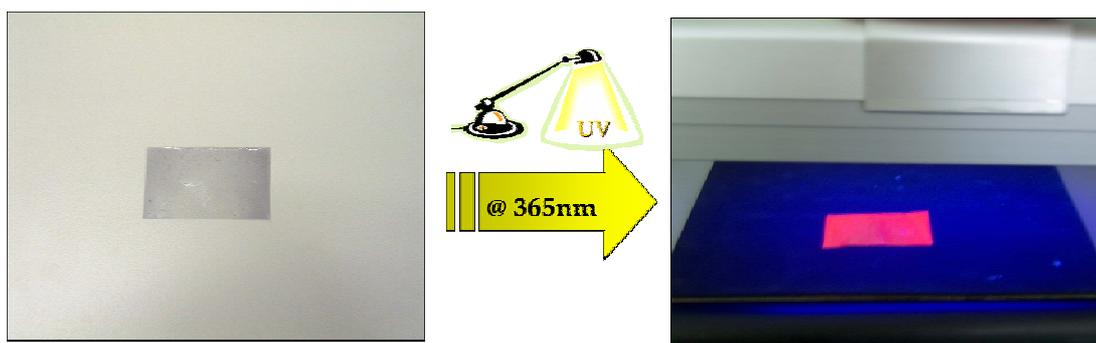


Figura 3.26 Fenomeno della luminescenza osservato in un campione di Au/PS

Questa naturalmente è solo un'osservazione fenomenologica delle proprietà di luminescenza del nanocomposito sul quale è stata compiuta un'accurata caratterizzazione mediante l'acquisizione e l'analisi degli spettri di emissione.

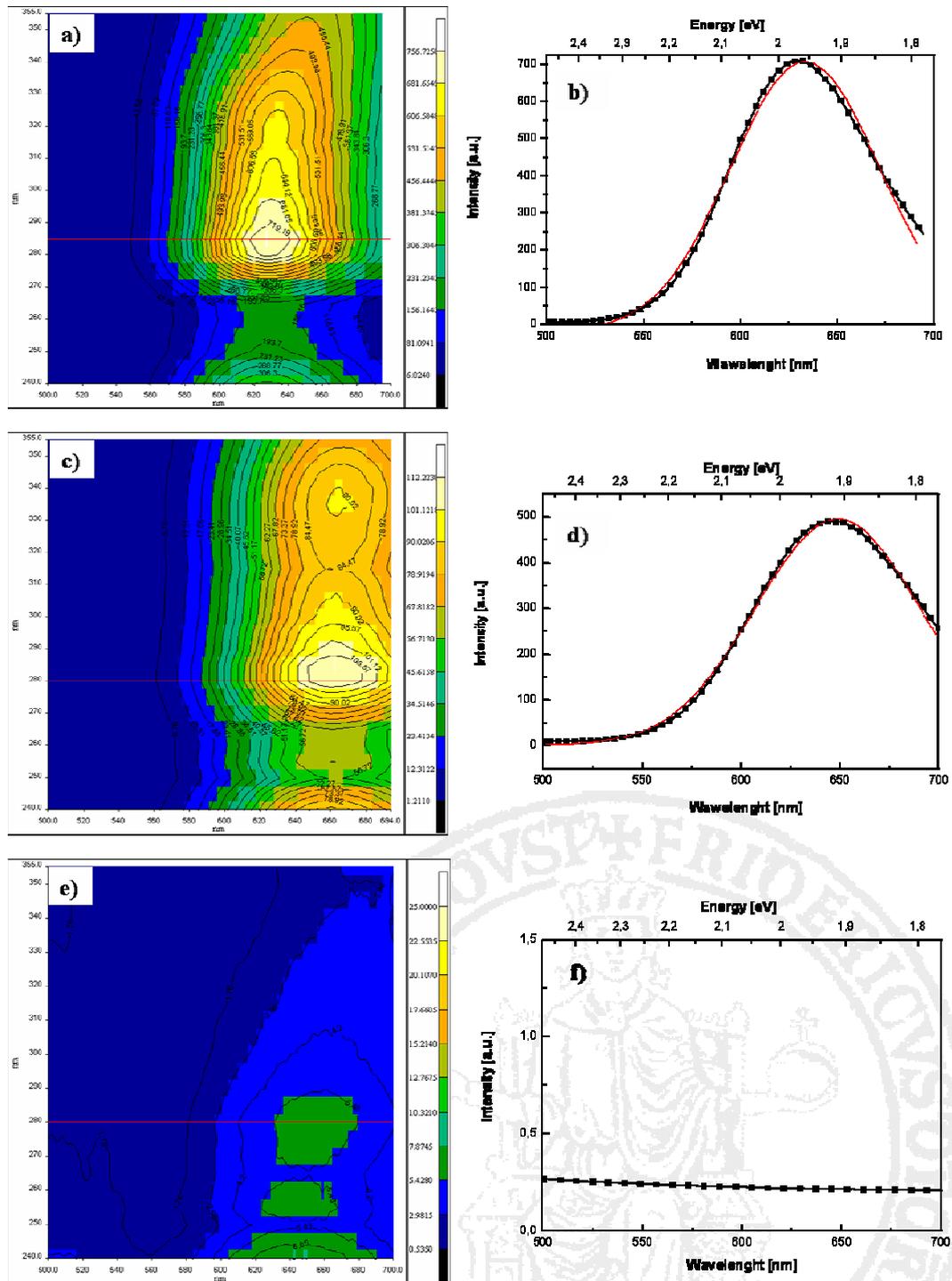
Una preliminare caratterizzazione viene eseguita sul nanocomposito analizzando uno *spettro di emissione 3D (PL3D)*, ovvero acquisendo gli spettri di emissione in un range compreso tra i [500nm, 700nm] ottenuti incrementando con uno steep di 5 nm la lunghezza d'onda d'eccitazione  $\lambda_{ex}$  partendo da un valore iniziale pari a 240

<sup>6</sup> Risultati pubblicati:

[1] G. Carotenuto, A. Longo, L. De Petrocellis, S. De Nicola, P. Repetto P. Perlo and L. Ambrosio "Synthesis of molecular gold clusters with luminescence properties by mercaptide thermolysis in polymer matrices", *International Journal of Nanosciences* 6, 2007

[3] A. Longo, G.P. Pepe, G. Carotenuto, A. Ruotolo, S. De Nicola, V.I. Belotelove and A.K. Zvezdin "Optical emission studies in Au/Ag nanoparticles", *Nanotechnology*, 18, 2007, 365701-365706

nm fino 355 nm (Fig 3.27a). Questo tipo d'indagine preliminare sul campione da importanti informazioni relative alla presenza di un picco di emissione e permette una prima valutazione della migliore lunghezza d'onda con cui eccitare il campione.



**Figura 3.27** Spettri 3DPL a) del nanocomposito Au/PS (campione L); c) del nanocomposito in lega Au-Ag (campione G); e) del nanocomposito Ag/PS (campione A) e b), d) f) i rispettivi spettri di emissione.

Come si osserva dal grafico (fig. 3.27a ) i valori più alti di emissione si ottengono eccitando il campione con  $\lambda_{ex}=280$  nm. Lo spettro mostra un picco che ha un massimo intorno ai 633 nm (1,967eV) valutato mediante un deconvoluzione dei dati sperimentali mediante una Gaussiana (Fig 3.27 b) (curva rossa).

Questo valore del massimo di emissione concorda con la colorazione rossa della luce emessa osservata, quando il campione è sottoposto alla lampada UV. È necessario precisare quindi che il valore della  $\lambda_{ex}$  della lampada, come detto pari a 365 nm, non rappresenta in questo caso il valore migliore per avere la massima emissione di luce.

Per una più accurata analisi si passa a studiare lo *spettro di eccitazione* del nanocomposito (fig. 3.28 curva rossa). Tale spettro di eccitazione che mostra un andamento simile a quello di assorbimento (vedi paragrafo 3.4) è caratterizzato da un picco con un massimo a 280 nm (4,43eV) in accordo con la valutazione fatta inizialmente con lo spettro *PL3D*. Con tale eccitazione si ottiene quindi lo spettro di emissione del nanocomposito Au/PS (curva celeste). Con la stessa lunghezza d'onda di eccitazione pari a 280 nm si acquisiscono anche gli spettri di emissione del solo film di PS e della blend dodecyl-mercaptide d'Au/PS i quali non mostrano picchi di emissione.

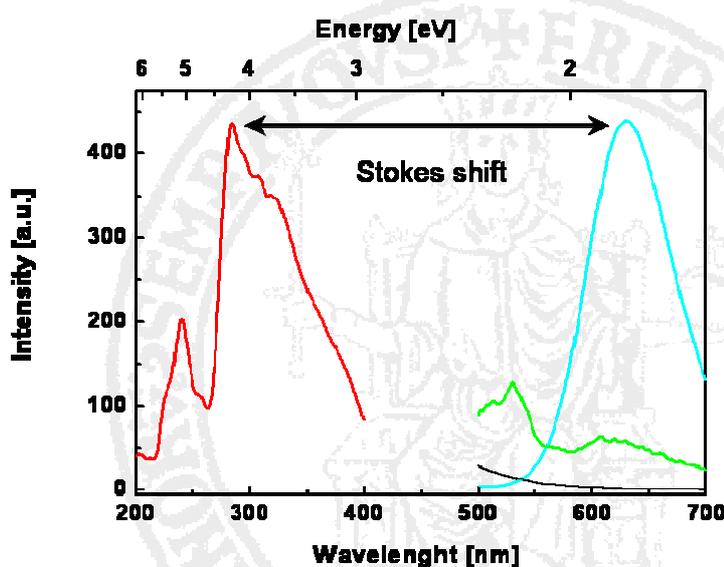
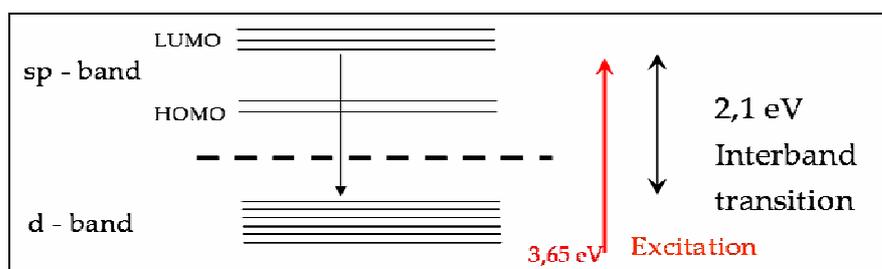


Figura 3.28 Spettro di eccitazione del nanocomposito Au/PS (curva rossa) e spettri di emissione del nanocomposito Au/PS (Curva celeste) della blend dodecyl mercaptide di Au/\_PS e del solo PS.

È possibile dedurre che l'emissione del nanocomposito è dovuta alla presenza dei *quantum-dots* d' Au presenti nella matrice polimerica. Inoltre, da quanto riscontrato in letteratura e descritto nel paragrafo 1.3b è possibile asserire che l'elevato valore dello Stokes shift ,  $\Delta\lambda=353$  nm, suggerisce che l'emissione avviene attraverso la transizione tra la banda sp e la banda d (fig 3.29).



**Figura 3.29** Modello delle transizioni per l'origine del fenomeno della luminescenza.

La stessa procedura è stata utilizzata per analizzare le proprietà di luminescenza dei campioni in lega Au-Ag/PS e Ag/PS.

In particolare, sempre nella figura 3.27 c) ed e) vengono mostrati gli spettri *PL3D* dei campioni **G** ed **L** in un range che va da 500 nm a 700 nm (2,48 – 1,98 eV), con un range di eccitazione sempre compreso tra 240 nm a 355 nm. Le figure 3.27d) e f) mostrano gli spettri di emissione acquisiti anche in questo caso con  $\lambda_{ex}^{max}=280$  nm. È possibile osservare uno spostamento del massimo di emissione per il campione **G** a 653 nm, quindi verso lunghezze d'onda maggiori, ovvero verso energie minori. Tale red shift, accompagnato anche da una minore intensità dell'emissione, è da riferirsi alla presenza nel nanocomposito di *quantum-dots* in lega Au-Ag.

Per il campione **L**, che ricordiamo essere caratterizzato da inclusioni di solo Ag, è evidente la scomparsa di fenomeni di emissione.

Per una visione più generale e chiara dell'andamento degli spettri di emissione al variare della composizione dei *quantum-dots*, all'aumentare dell'ammontare del mercaptide di Ag, in figura 3.30 a e 3.30b vengono mostrati gli spettri *3DPL* per tutti i campioni. Mentre nella figura 3.30C gli spettri di emissione di tutti i campioni preparati ottenuti con  $\lambda_{ex}^{max}=280$  nm.

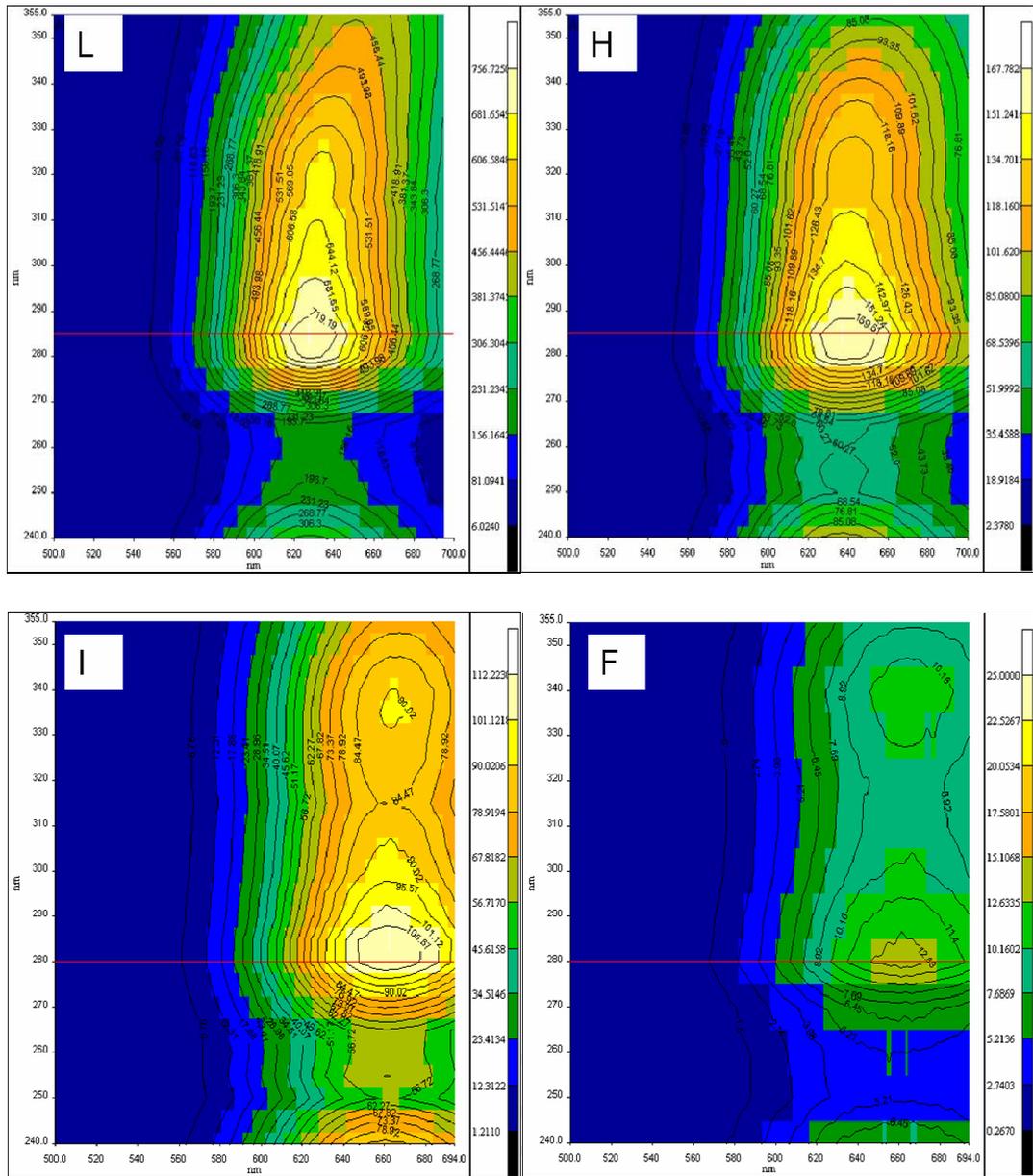


Figura 3.3 a Spettri 3DPL del campione L; campione H;  
campione I; campione F

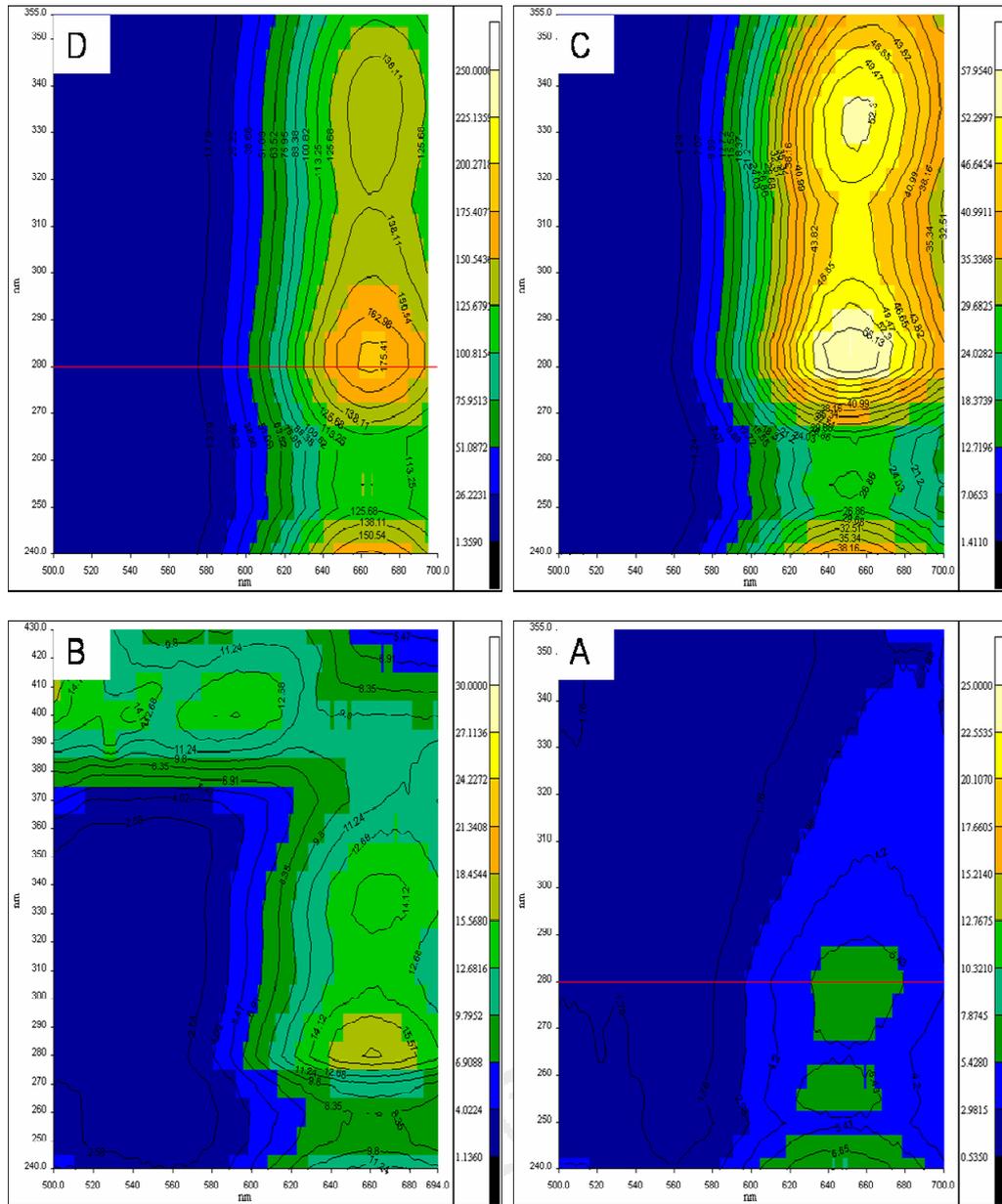


Figura 3.30b Spettri 3DPL del campione D; campione H  
C; campione B; campione A.

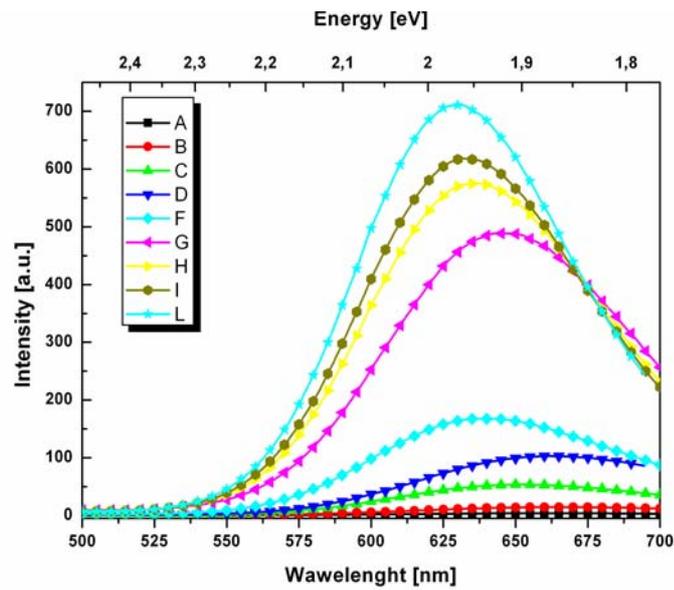


Figura 3.30 Spettri di emissione ottenuti con una  $\lambda_{\text{ex}}=280$  nm per i nanocompositi in lega Au-Ag ottenuti aumentando l'ammontare didodecyl-mercaptide Ag rispetto all'ammontare di dodecyl-mercaptide Au. La legenda si riferisce alla nomenclatura usata per i campioni elencata in tabella 2.1

Come accennato, il primo importante risultato che emerge dall'analisi dei risultati sperimentali è uno spostamento verso lunghezze d'onda maggiori del picco di emissione dei *quantum-dots d'Au* all'aumentare della concentrazione del mercaptide di Ag (fig. 3.31).

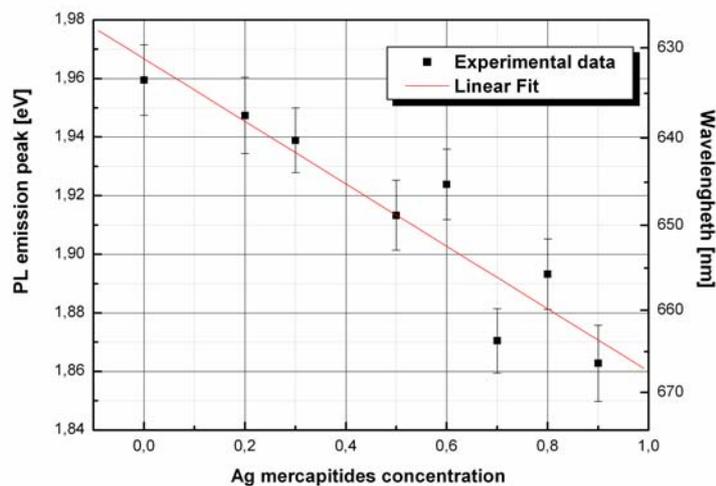


Figura 3.31 Dipendenza dell'energia del picco di emissione come funzione del dodecyl-mercaptide Ag.

Generalmente, come è stato spiegato nel capitolo precedente, una variazione di questo tipo della posizione del picco di emissione lascerebbe presupporre la formazione di *quantum-dots* di dimensioni sempre più piccole.

Questo è in contrasto con quanto osservato dall'analisi microscopica, in quanto come mostrato nel paragrafo 3.3.b, in tutti i campioni sono stati riscontrati inclusioni nanometriche con una dimensione media di 1,4 nm indipendentemente dalla composizione.

Quindi, la presenza di atomi di Ag all'interno di una *quantum-dots* di Au può determinare una variazione dell'energia di emissione.

È importante osservare che l'Au e l'Ag hanno la stessa configurazione degli shell elettronici più esterni, cioè  $5s^2p^6d^{10}6s^1$  e  $4s^2p^6d^{10}5s^1$  rispettivamente. Tuttavia, esistono differenze significative tra i raggi degli ioni Au e Ag, che sono rispettivamente 0,137 nm e 0,113 nm. Inoltre il valore dell'energia di ionizzazione è 9,26 eV per Au e 7,58 per Ag.

In accordo con la relazione che lega  $E_m$  e dimensione della particella, esposta nel paragrafo 1.3c, dal valore dell' $E_m$  del solo Au puro in PS, che dai nostri dati risulta essere 1,967 eV, è possibile valutare il numero di atomi che formano il *quantum-dots* tramite  $E_m = E_{fermi}/N_{tot}^{1/3}$  dove  $E_{fermi}$  è energia di fermi dell'Au bulk e vale 5,487 eV.

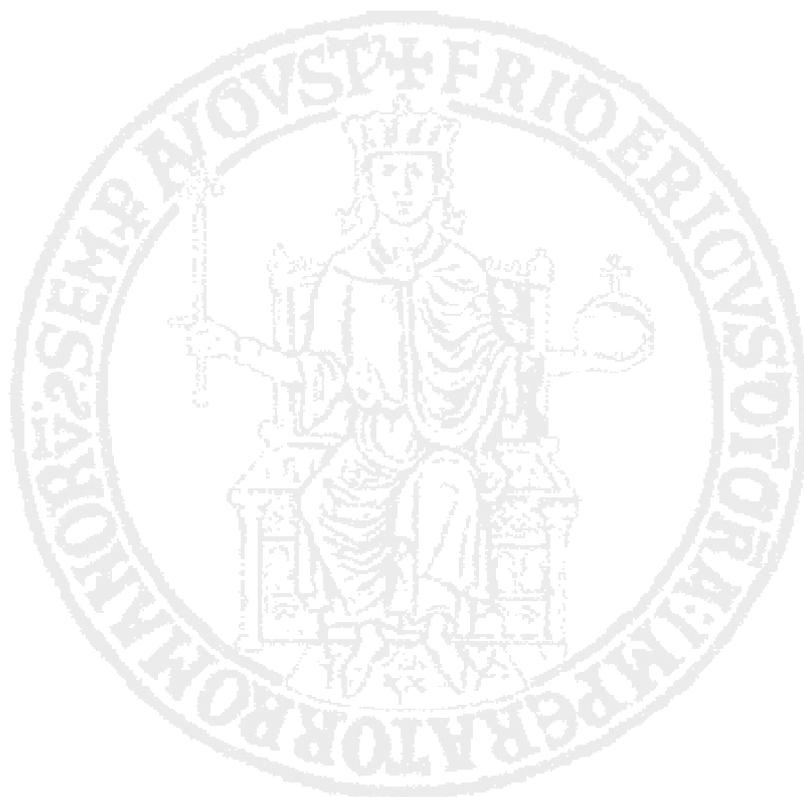
Se si assume che il numero totale di atomi  $N_{tot}$  all'interno del *quantum-dots* aumenta come conseguenza della presenza degli atomi d'Ag ( $\delta N_{Ag}$ ) cioè  $N_{tot} = N_{Au} + \delta N_{Ag}$  e consideriamo l'espansione al primo ordine come funzione del parametro  $\delta N_{Ag}/N_{Au}$ , si trova che la normalizzazione dello shift può essere espresso da:

$$\frac{\Delta E_{em}}{E_0} \approx - \frac{\delta N_{Ag}}{N_{Au}}$$

Questo semplice modello predice quindi un red shift dell'energia di emissione all'aumentare del numero di  $N_{Ag}$  in accordo con i risultati sperimentali e predice anche un limite superiore di atomi di Ag che possono essere presenti all'interno del quantum-dots pari al 15%.

Deve essere precisato che non è stato possibile con le strumentazioni avute a disposizione poter verificare se tale fenomeno sia dovuto alla formazione di un quantum-dots in lega Au-Ag oppure se si ha la deposizione di uno strato di Ag su un core di Au (sistema core-shell).

L'altro fenomeno sperimentalmente osservato è la diminuzione dell'intensità con l'aumento della concentrazione di mercaptide di Ag. Una possibile ragione di questo fenomeno può essere trovata osservando che il numero di atomi d'Au per unità di volume diminuisce all'aumentare della concentrazione del mercaptide di Ag come conseguenza della procedura di preparazione dei campione descritta nel paragrafo 2.3.d, dove l'ammontare totale dei mercaptidi è costante. Tuttavia, non è possibile escludere la possibilità che gli atomi d'Ag possono produrre una maggiore diffusione elettronica ottenendo una riduzione del numero di elettroni utilizzati per il processo di ricombinazione, cioè un spiccato effetto di quenching dell'intensità di emissione.



### 3.5.b Caratterizzazione spettrofluorimetrica del nanocomposito CdS/PS<sup>7</sup>

Anche il nanocomposito CdS/PS sottoposto a radiazione ad alta energia (3,41eV, 365 nm) mediante una lampada UV mostra un importante fenomeno di emissione di luce di colore verde. Nella figura 3.32 viene mostrata un'immagine del nanocomposito sia quando non è sottoposto ai raggi UV, quindi appare incolore e trasparente mostrando quelle che sono sostanzialmente le proprietà ottiche del solo PS, sia quando invece lo stesso campione è sottoposto a lampada UV.

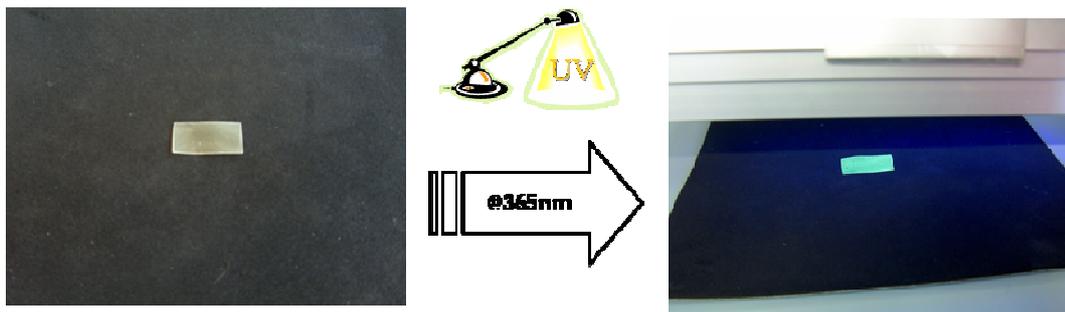


Figura 3.32 Fenomeno della luminescenza osservato in un campione di CdS/PS

Anche in questo caso, come per il nanocomposito Au/PS, per avere delle informazioni preliminari relative alle proprietà di luminescenza del nuovo campione è stata compiuta un'analisi dello *spettro 3D di emissione (PL3D)* (Fig.3.33a). Gli spettri sono acquisiti in un range tra i [400nm, 700nm] e vengono ottenuti incrementando con uno steep di 5 nm la lunghezza d'onda d'eccitazione  $\lambda_{ex}$  partendo da un valore iniziale pari a 300 nm fino 395 nm.

È possibile osservare un picco di emissione intorno ai 520 nm che mostra i valori più alti in intensità quando il campione è eccitato con  $\lambda_{ecc}=360$  nm. In particolare, lo spettro di emissione ottenuto con  $\lambda_{ecc}^{max}=360$  (Fig 3.33b) presenta un picco abbastanza slargato in cui è possibile mettere in evidenza due contributi: il primo contributo con un massimo intorno ai 510 nm (2,45 eV) è da riferirsi ad

<sup>7</sup> Risultati pubblicati

[2]G. Carotenuto, A. Longo, P. Repetto, P. Perlo and L. Ambrosio “*New polymer additives for photoelectric sensing*”. *Sensor and Actuators B: Chem.*, Vol 125, Issue 1, **2007**, 202-206

[4]F. Nicolais, A. Longo, G. Carotenuto “*Photonic band-gap materials for brand authentication*”, *Rivista Italiana Di Compositi E Nanotecnologie*, Vol. 3, N° 1, **2007**, 69.

un'emissione da band-edge, mentre il secondo centrato intorno ai 590 nm può riferirsi all'emissione dovuta da difetti superficiali.

In alcuni casi l'emissione da difetti è stata correlata alla bassa cristallinità, in altri all'eccesso di zolfo o ad altri difetti presenti all'interfaccia dei quantum-dots.

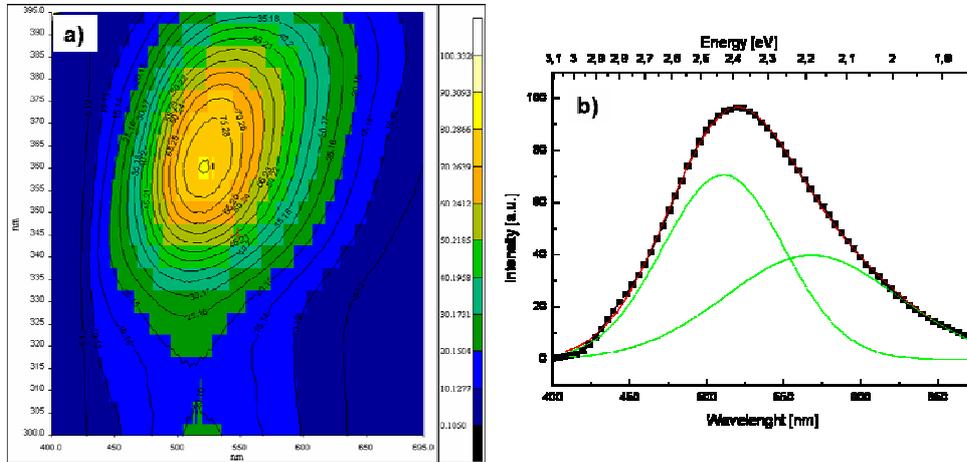


Figura 3.33 Spettri 3DPL a) del nanocomposito CdS/PS; b) spettro di emissione al massimo di eccitazione.

Evidentemente spesso tutti questi contributi si sommano e determinano un andamento slargato e asimmetrico del spettro. È necessario sottolineare che aumentando l'ammontare di difetti di superficie è possibile aumentare l'emissione da difetti con riferimento al meccanismo di ricombinazione da *band-edge* che può essere completamente soppressa.

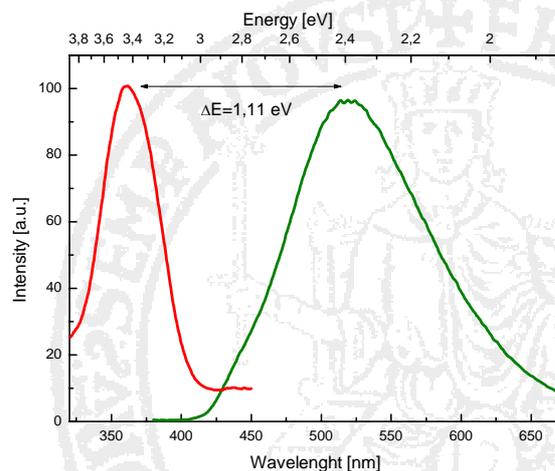
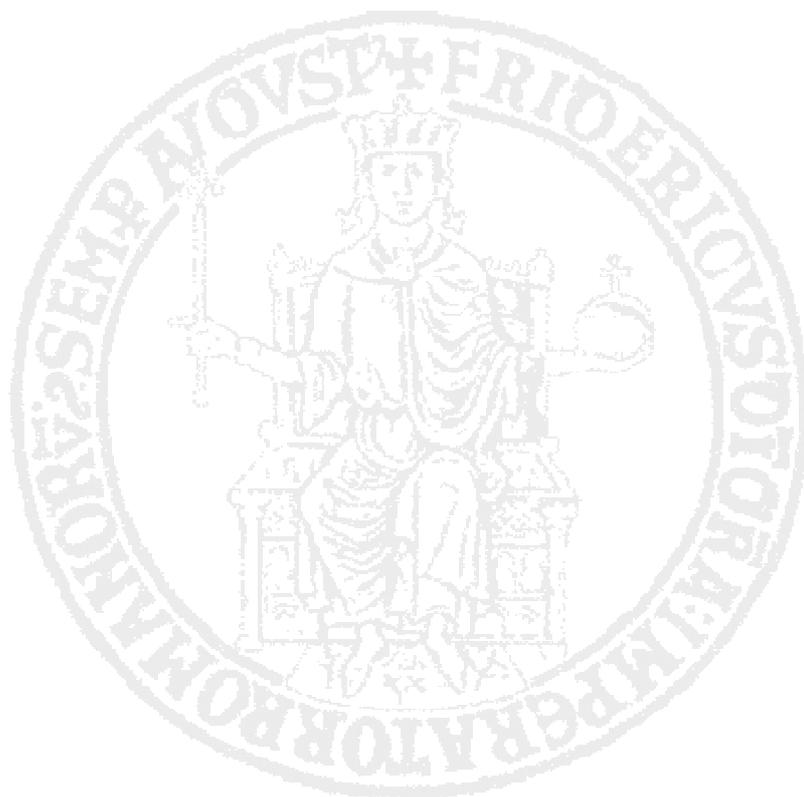


Figura 3.34 Spettro di emissione (curva rossa) e di eccitazione (curva nera) del nanocomposito CdS/PS

Per un'analisi accurata, naturalmente, è stato successivamente acquisito lo *spettro di emissione* (Fig. 3.34 curva nera) e lo *spettro di eccitazione* (Fig. 3.34

curva rossa). Lo spettro di eccitazione evidenzia il picco intorno ai 360 nm con un valore per lo Stokes shift pari a 1,11 eV. Anche in questo caso i precursori non mostrano fenomeni di luminescenza.



### 3.5.c Caratterizzazione spettrofluorimetrica del nanocomposito ZnS/PS

L'ultimo nanocomposito sintetizzato basato su quantum-dots di ZnS in PS mostra un vistoso fenomeno di emissione luce di colore blu quando sottoposto a radiazione UV mediante la lampada (Fig. 3.35).

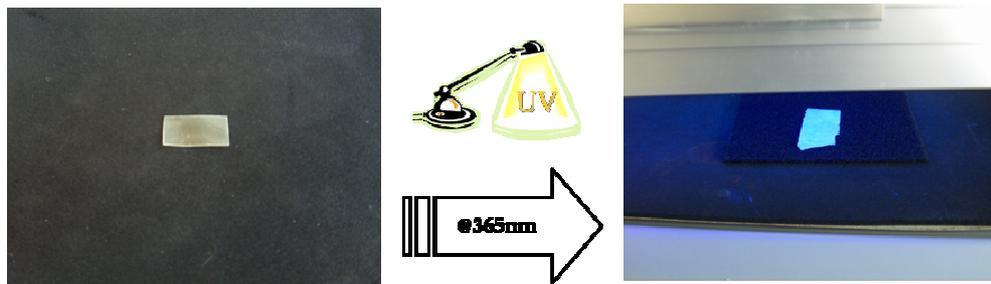


Figura 3.35 Fenomeno della luminescenza osservato in un campione di ZnS/PS

Con una simile procedura a quella esposta nei precedenti paragrafi si effettua sul nanocomposito una prima acquisizione dello spettro di emissione 3D (*PL3D*) in un range tra [320 nm-500 nm] con una lunghezza d'onda d'eccitazione tra [200 nm, 325nm].

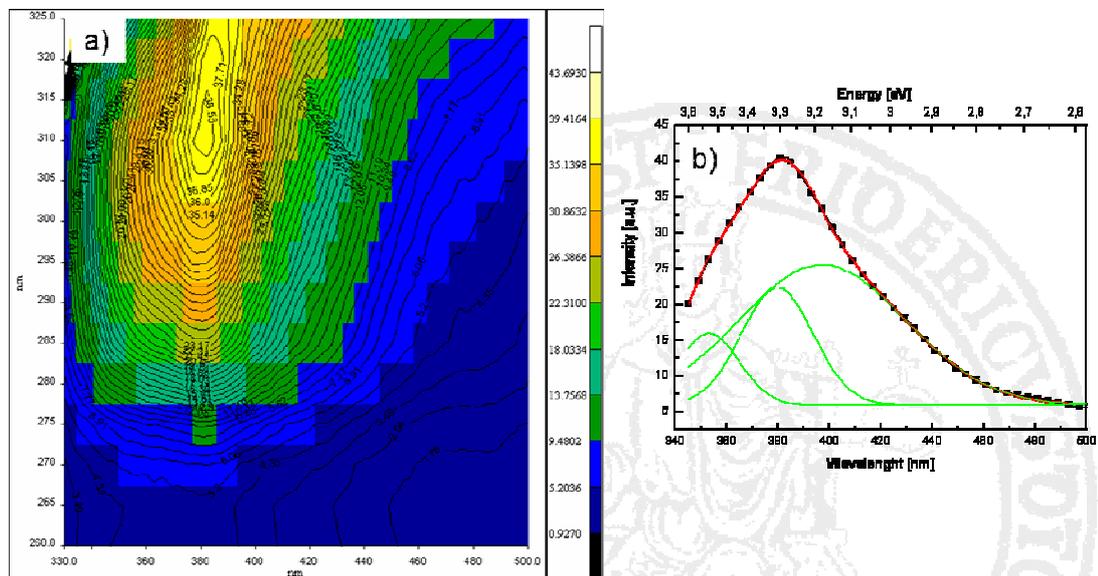


Figura 3.36 Spettri 3DPL a) del nanocomposito ZnS/PS; b) spettro di emissione al massimo di eccitazione.

Lo spettro di emissione mostra un massimo intorno ai 390 nm (3,33eV) e l'andamento asimmetrico della curva implica la sovrapposizione di diverse bande di

emissione. La deconvoluzione attraverso delle curve gaussiane evidenzia tre contributi posizionati a 350 nm (3,54 eV), 380 nm (3,19 eV), 400 nm (3,10 eV).

Per ben comprendere il fenomeno è necessario puntualizzare delle osservazioni relative alla distribuzione dei livelli energetici nel caso dello ZnS nanometrico (Fig. 3.37).

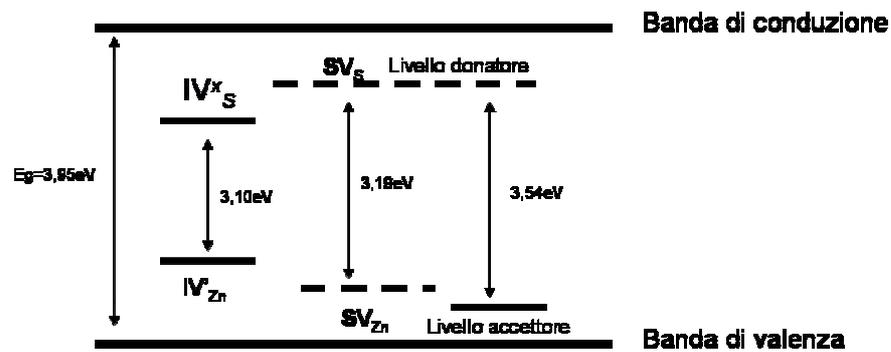


Figura 3.37 Diagramma dei livelli energetici nel ZnS nanometrico

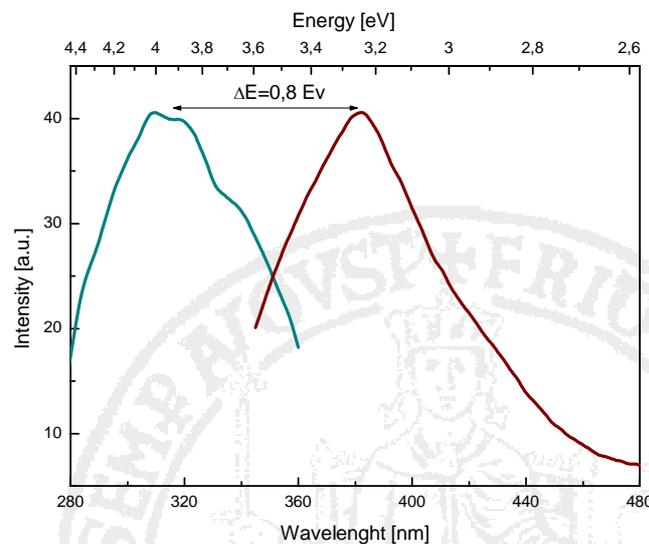
In particolare nello ZnS bulk la banda di valenza è costituita principalmente dagli orbitali s e p dello zolfo mentre la banda di conduzione è soprattutto dovuta agli orbitali s dello zinco. Sebbene ancora poco è noto circa i livelli energetici dello zolfo interstiziale o dello zinco interstiziale nel ZnS è possibile schematizzare il confronto tra i livelli energetici del bulk e del ZnS nanocristallino e i diversi processi durante il fenomeno di luminescenza.

Le vacanze interne o interstiziali dello zolfo,  $S^{2-}(IV^x_s)$ , generate nella struttura dello ZnS dai difetti di Schottky, determinano dei siti donatori giusto al disotto della banda di conduzione. L'eccitazione degli elettroni in questi siti produce una carica positiva ed il passaggio degli elettroni nella banda di conduzione. Queste cariche esercitano un potenziale, che può favorire dei difetti. Quindi sotto eccitazione le vacanze  $S^{2-}$  si formano portando gli elettroni nella banda di conduzione. L'Emissione avviene quando l'elettrone catturato ricombina con la buca nella banda di valenza o in alcuni livelli accettori, che sono dovuti in questo caso ai livelli interstiziali dello Zinco ( $IV^Zn$ ).

Gli stessi difetti determinano anche vacanze di superficie  $S^{2-}(SV_s)$  (cioè eccessi di  $Zn^{2+}$  assorbiti sulla superficie) e vacanze di superficie  $Zn^{2+}(SV_{Zn})$ . Gli stati delle vacanze di superficie  $S^{2-}$  dovrebbero essere più vicini alla banda di conduzione che gli stati delle vacanze interne dello zolfo ( $IS^{2-}$ ) poiché i livelli elettronici delle

vacanze di superficie  $S^{2-}$  dovrebbero avere una più piccola energia di legame dovuta agli effetti di superficie, mentre le vacanze di superficie  $Zn^{2+}$  ( $SV_{Zn}$ ) dovrebbero essere più vicino alla banda di valenza che gli stati delle vacanze  $Zn^{2+}$  ( $IV_{Zn}$ ). Quindi la distanza energetica tra  $SV_s$  e  $SV_{Zn}$  è leggermente maggiore della distanza tra  $IV_s^x$  e  $IV_{Zn}$ . Quest'ultima causa quindi il picco di emissione a più bassa energia a 400 nm (3,10 eV). Conseguentemente, l'emissione a 380 nm (3,19eV) può essere causata dalla ricombinazione degli elettroni delle  $SV_s$  che come detto sono livelli donatori con le buche delle vacanze  $SV_{Zn}$ . L'intensità più alta dell'emissione del picco a 380 suggerisce che il numero di difetti di superficie è più alto di quelli interni per l'elevato valore del rapporto superficie/volume nel caso di ZnS nanometrico.

In conclusione è possibile dire che l'emissione è simile alla transizione per difetti, poiché la vacanza  $S^{2-}$  ha un comportamento simile ai livelli di impurezze. Quindi è possibile attribuire l'emissione di luce blu alle vacanze dello zolfo e ai difetti interstiziali mentre quella da band-edge (350 nm) è praticamente soppressa.



**Figura 3.38 Spettro di emissione (curva marrone) e di eccitazione (curva verde) del nanocomposito ZnS/PS**

Naturalmente anche per questo ultimo nanocomposito è stato analizzato lo spettro di eccitazione che evidenzia un picco intorno al 310 nm. Per questo sistema lo Stokes shift è pari a 0,8 eV.

## 3.6 Sintesi e caratterizzazione nanocomposito Au/PS a bassa temperatura

### 3.6a Sintesi nanocomposito Au/PS a bassa temperatura

Per esaminare come la temperatura di processo influenzi la formazione di quantum-dots di dimensione diversa sono stati sintetizzati dei nanocompositi Au/PS ad una temperatura di processo di 180°C più bassa di 200° C che era stata utilizzata per i campioni precedenti e per un tempo maggiore pari a 5 minuti. In questo modo è stato possibile diminuire la velocità di nucleazione agevolando la fase di crescita per ottenere quindi dei sistemi con una dimensione media più grande. La composizione delle blend preparate è sempre al 10% in peso del mercaptide rispetto a quello del polimero.

Su questi campioni è stata eseguita una simile procedura di caratterizzazione sia morfologica-strutturale che ottica.

### 3.6 b Caratterizzazione XRD del nanocomposito

In figura 3.40 viene mostrato lo spettro XRD del campione ottenuto.

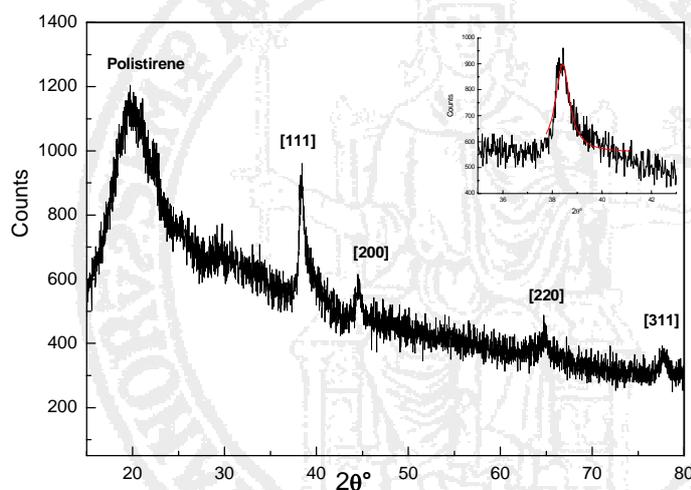
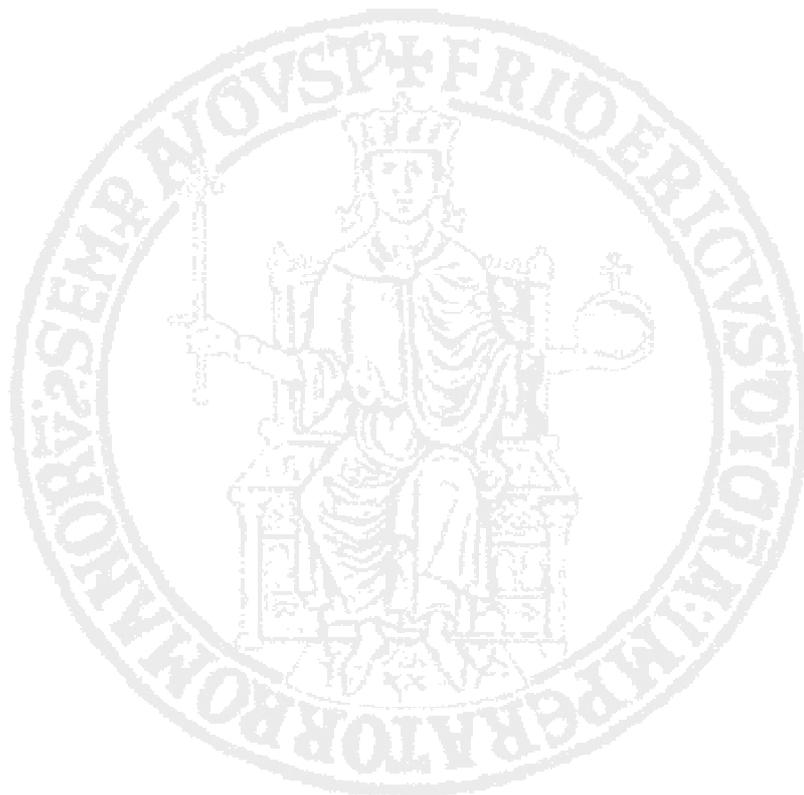


Figura 338 Spettro di diffrazione a raggi X di un campione di Au/PS a temperatura ambiente con radiazione Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ).

A differenza di quello mostrato nel paragrafo 3.3a in cui era evidente solo il picco da riferirsi al piano cristallografico [111] in questo caso sono evidenti, oltre a quello, anche i picchi da riferirsi ai piani cristallografici, [200], [220] e [331] dell’Au posizionati a 39°, 43°, 65° e 79°. In particolare, nell’inserito viene mostrato il picco [111] e la sua deconvoluzione mediante una Lorenziana (curva rossa). In questo caso il picco appare meno slargato di quello analizzato nel paragrafo 3.3a suggerendo che i quantum-dots formati all’interno della matrice sono caratterizzati da una dimensione media più grande.

Infatti, utilizzando in questo caso la formula di Scherrer, esposta nel paragrafo 2.4a) la dimensione media vale  $4,5 \text{ nm} \pm 0,8$ .

In questo caso il valore della costante del reticolo cristallino è  $a = (3.991 \pm 0.002) \text{ \AA}$ , che è leggermente differente del circa il 2% dal valore per Au bulk.



### 3.6 c Caratterizzazione TEM del nanocomposito

In pieno accordo con quanto riscontrato mediante caratterizzazione XRD, la caratterizzazione TEM evidenzia all'interno della matrice polimerica dei *quantum-dots* sempre di forma sferica ma di dimensione maggiore rispetto al nanocomposito trattato a più alte temperature (Fig. 3.40).

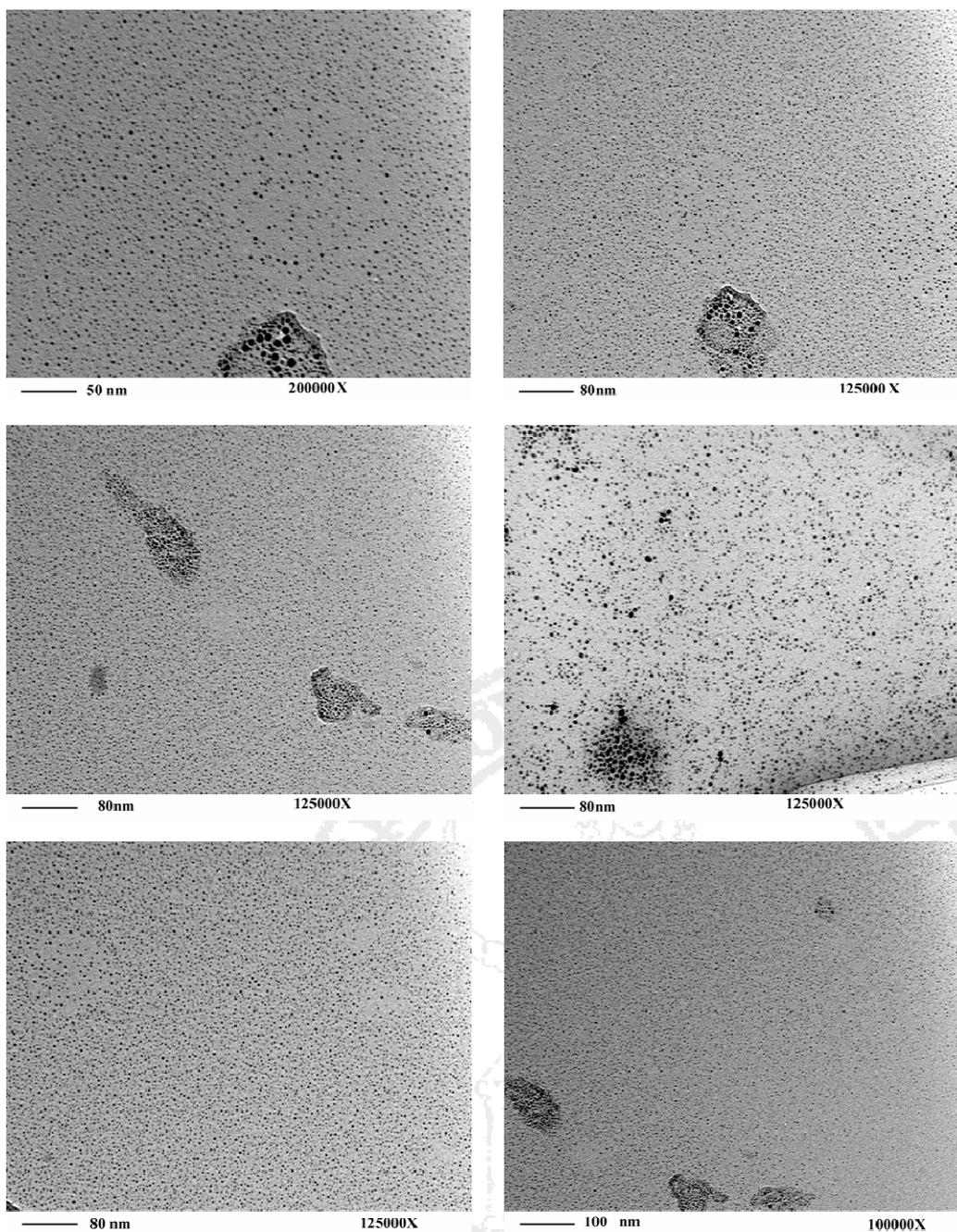


Figura 3.40 Micrografie TEM di un campione di Au/PS.

In particolare nella figura 3.41 viene mostrata un micrografia TEM con relativo istogramma della dimensione media da cui si evince come in queste condizione la dimensione media delle nanoparticelle è di  $3,5 \text{ nm} \pm 0,6$ .

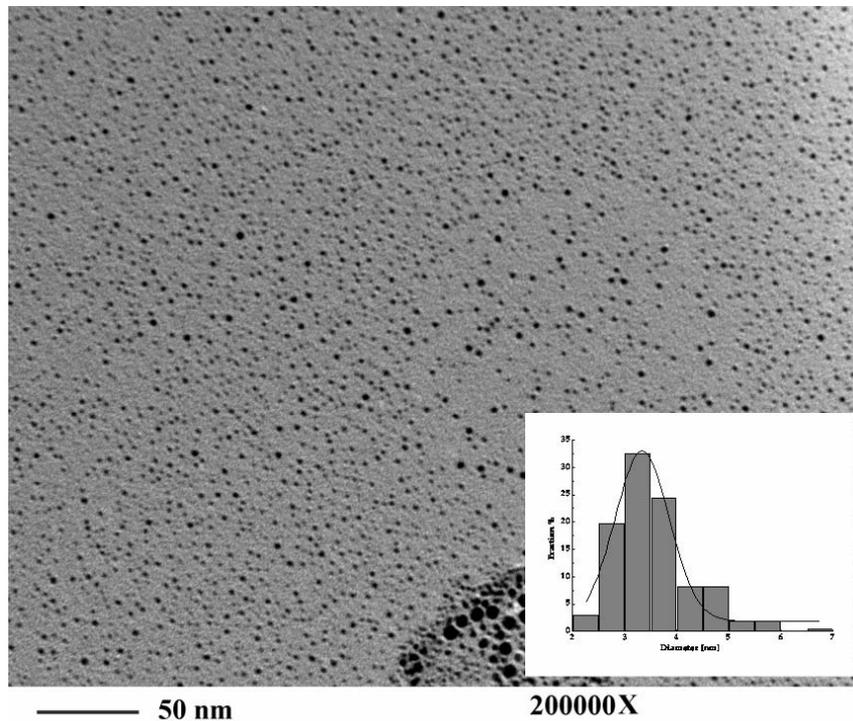


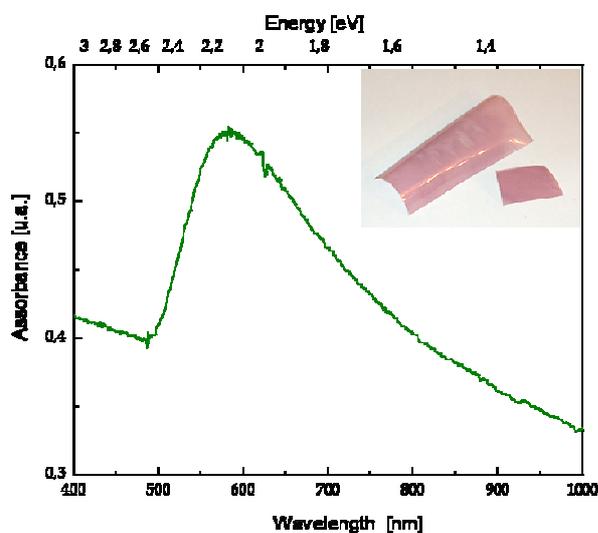
Figura 3.41 Micrografia TEM di un campione di Au/PS.

### 3.6 d Caratterizzazione spettroscopica UV-Visibile

In accordo con quanto esposto nel paragrafo 1.4b) le proprietà ottiche sia in assorbimento che in emissione del nanocomposito Au/PS in questo caso sono notevolmente diverse dal precedente essendo la dimensione media dei quantum-dots diversa.

In figura 3.42 viene mostrato lo spettro di assorbimento del nanocomposito Au/PS che evidenzia un assorbimento in torno ai 530 nm che come spiegato è dovuto alla risonanza di plasma che caratterizza i *quantum-dots* d' Au con una dimensione media di una decina di nanometri. Tale picco d'assorbimento, che come abbiamo già precisato nel paragrafo 3.4, non è presente per i nanocompositi preparati a temperatura più alta in cui i quantum-dots avevano una dimensione più piccola di 2

nm e che apparivano incolori, determina in questo caso una tipica colorazione rossa al nanocomposito (inserto figura 3.42).

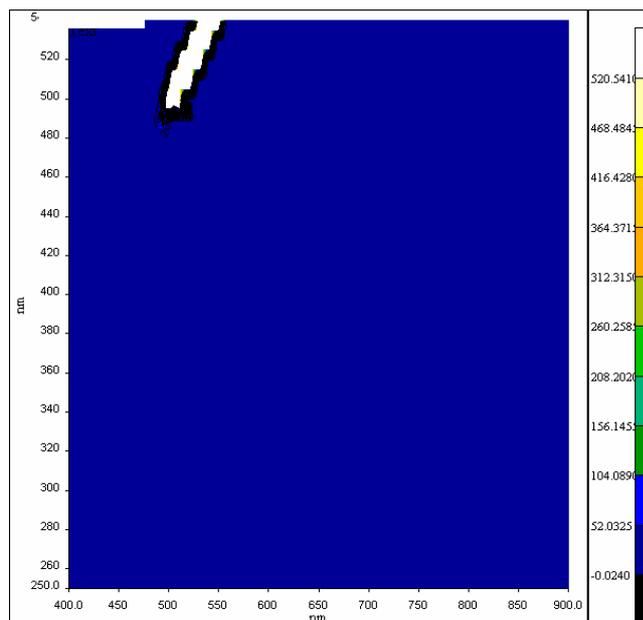


**Figura 3.42** Spettro di assorbimento del nanocomposito Au/PS.

Il picco inoltre notevolmente slargato è dovuto alla presenza di una distribuzione molto più polidispersa. In altri termini il campione è caratterizzato dalla presenza di nanocristalli con diversa dimensione.

### **3.6 e Caratterizzazione spettrofluorimetrica UV-Visibile**

Il nanocomposito non ha evidenziato nessun fenomeno di emissione quando sottoposto a radiazione ad alta energia mediante lampada UV. Anche tale risultato è in pieno accordo con quanto esposto nel paragrafo 1.4b e riscontrato in letteratura. Il fenomeno di luminescenza è possibile nel caso di quantum-dots metallici solo quando la dimensione media è più piccola di 2 nm.



**Figura 3.43 Spettro PL3D del nanocomposito Au/PS.**

Sul campione è stata tuttavia eseguita un'accurata indagine spettrofluorimetria la fine di verificare eventuali variazioni delle proprietà di luminescenza. Infatti in figura 3.43 viene mostrato lo spettro *PL3D* del nanocomposito ottenuto acquisendo lo spettro di emissione in tutto il range del visibile [400-900] con una  $\lambda_{ecc}$  che va dai 250nm ai 550nm con un steep di 10. Il grafico non rileva picchi di emissione nella zona analizzata.

È possibile concludere quindi come la temperatura ed il tempo di processo influenzino sulla formazione di *quantum-dots* di dimensione diversa. Il risultato è l'ottenimento di nanocompositi con proprietà ottiche diverse.

## Conclusioni

---

È possibile concludere, da quanto esposto in questo lavoro, che come risultato di questi tre anni di dottorato sono stati sintetizzati e analizzati dei materiali luminescenti costituiti da quantum-dots di diversa natura dispersi in un matrice polimerica.

Infatti, la decomposizione termica dei mercaptidi di diversa natura (MeSR) all'interno del polimero si è dimostrata essere una semplice, funzionale e versatile tecnica per la sintesi *in-situ* di suddetti quantum-dots.

La versatilità di tali tecnica è dovuta alla duplice possibilità sia di utilizzare mercaptidi di diversa composizione, ma anche di poter utilizzare polimeri diversi.

In questo lavoro è stato scelto come matrice polimerica il polistirene amorfo per le sue proprietà ottiche e per la sua stabilità termica alle temperature di decomposizione dei mercaptidi, tuttavia possono essere utilizzati altri polimeri termoplastici.

I parametri di processo, quali temperatura e tempo, si sono rilevati importanti per la gestione della dimensione media dei quantum-dots che vengono a formarsi all'interno della matrice.

Per di più, tale processo di sintesi presenta l'importante vantaggio di un agevole *scale-up*. Infatti, è possibile aggiungere come additivo il mercaptide durante le note tecniche di hot-processing di materiale plastiche, come l'estrusione, ecc. La possibilità di generare i quantum-dots direttamente all'interno della matrice mediante le citate tecniche di hot-procesing permette di abbassare anche notevolmente i rischi di tossicità.

In dipendenza della forza di legame Me-S è stato possibile sintetizzare all'interno della matrice polimerica sia dei quantum-dots di natura metallica, come nel caso dell' Au e dell' Ag e delle leghe Au-Ag, che di natura semiconduttiva, come nel caso del CdS e del ZnS.

In particolare, le proprietà di luminescenza dei quantum-dot metallici hanno destato grande interesse in quanto, attualmente, ancora molto c'è da comprendere sul processo che determina il fenomeno. I nostri risultati sperimentali hanno evidenziato che quantum-dots d' Au, con un diametro medio minore di 2 nm, formati nella matrice polimerica, sono caratterizzati da un picco di emissione nel range del visibile che gli conferisce una tipica colorazione rossa quando sottoposti a radiazione ad alta energia. Per tale picco di emissione è stato riscontrato sperimentalmente un spostamento verso energie più basse (red shift) quando i quantum-dot sono costituiti da sistemi in lega Au-Ag con una percentuale crescente di Ag.

Per quanto riguarda le più note proprietà di luminescenza dei quantum-dots semiconduttivi di CdS e ZnS sono state riscontrati dei slargati picchi di emissione sempre nel visibile che conferisce loro una caratteristica colorazione verde e blu rispettivamente quando sottoposti a radiazione ad alta energia. Lo slargamento del picco è dovuto all'importante contributo relativo alla luminescenza da difetti di superficie rispetto a quella dovuta da band-edge.

Infine, è importante sottolineare che la matrice polimerica impedisce fenomeni di ossidazione proteggendo la superficie dei quantum-dots e quindi il conseguente quenching dell'intensità di emissione rendendo il fenomeno molto stabile.

Quanto discusso fino ad ora sembra aprire nuove ed importanti possibilità nella realizzazione di una nuova generazione di dispositivi ottici, quali sensori ottici, LED ecc, basati sull'utilizzo di questi nanocompositi luminescenti.

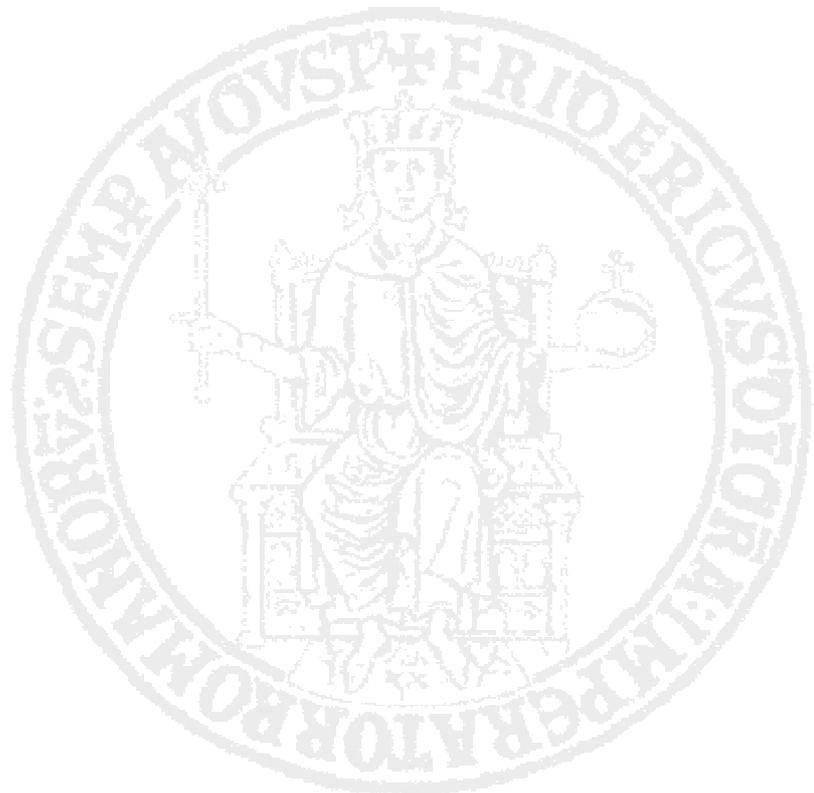
## Bibliografia Introduzione

---

- [1.i] Schmid G., *Nanoparticles* WILEY-VCH 1th ed. **2004**.
- [2.i] Rao. C.N.R.; Müller A.; Cheetam A.K. *The chemistry of nanomaterials* WILEY-VCH 1th ed. **2004**.
- [3.i] Kawabata A. and Kubo R., *J. Phys. Soc. Jpn.* **1966**, 21, 1765.
- [4.i] Kreibig, U.; Vollmer, M. *Optical Properties of Metal Clusters*; Springer: Berlin, **1995**.
- [5.i] Singh, Jasprit. *Modern Physics for Engineers*. New York: John Wiley and Sons: **1999**.
- [6.i] Tian Y., Newton T., Kotov N. A., Guldi D.M., Fendler J. H., *J. Phys. Chem.* **1996**, 100(21), 8927.
- [7.i] Porteanu H.E., Lifshitz E., Pflughoefft M., Eychmüller A. Weller H., *Phys. Stat. Sol. B* **2001**, 226(1), 219.
- [8.i] Chen Y., Cao Y., Bai Y., Yang W., Yang J., Jin H., Li T., *J. Vac. Sci. Technol. B* **1997**, 15, 1442.
- [9.i] Monticone S., Tufeu R., Kanaev A. V., *J. Phys. Chem. B.* **1998**, 102, 2854.
- [10.i] Guo L., Yang S., Yang C., Yu P., Wang J., Ge W., Wong G.K.L., *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2268.
- [11.i] Wang Y., Cheng H., Zhang L., Hao Y., Ma J., Xu, Li B. W., *J. Mol. Catal. A* **2000**, 151, 205.
- [12.i] Carotenuto G., Nicolais L., *Nanocomposites, Metal-Filled*, in the Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2003; *Metal-Polymer*

*Nanocomposites* Ed. L. Nicolais, G. Carotenuto, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2004.

- [13.i] P. Schlotter, R. Schimd, J. Schneider *Appl. Phys. A* **1997** 64, 417-418.
- [14.i] H.-J. Kim, J.-Y. Jin, Y.-S. Lee, S.-H. Lee and C.-H. Hong, *Chem. Phys. Lett* **2006**, 431, 341-345.
- [15.i] A. Mills *The Advanced semiconductor magazine* **2005**, vol 17, 16.
- [16.i] J.-H. Yum, S.-S. Kim, Y.-E. Sung *Colloid and Surface A* **2004**, 251, 203-207.
- [17.i] P. Schlotter, J. Baur, Ch. Hielscher, M. Kunzer, H. Obloh, R. Schmidt, J Schneider, *Materials Science and Engineering* **1999**, B59, 390-394.
- [18.i] J. Shi, Y. Zhu, X. Zhang, W. R.G. Baeyens, A.m. García-Campaña, *Trends in Analytical Chemistry* **2004**, 23, 351-360.
- [19.i] A. P. de Silva and P. Tecilla *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 2637 - 2639, DOI: 10.1039/b506632h.
- [20.i] <http://machinedesign.com/ContentItem/59762/Colorandcontrast.aspx>.
- [21.i] <http://www.emxinc.com/UVSensors.pdf>.
- [22.i] <http://www.automation.com/sitepages/pid3004.php>
- [23.i] *Fundamentals of Sensing*. Rockwell Automation/Allen-Bradley.
- [24.i] [www.ab.com/sensors/sensorstoday/pdfs/FSM-900-2.pdf](http://www.ab.com/sensors/sensorstoday/pdfs/FSM-900-2.pdf)
- [25.i] [https://stevenengineering.com/Tech\\_Support/PDFs/23ISLUMS.pdf](https://stevenengineering.com/Tech_Support/PDFs/23ISLUMS.pdf)



## Bibliografia I

---

- [1.I] Schmid G., *Nanoparticles* WILEY-VCH 1th ed. 2004.
- [2.I] Rao. C.N.R.; Müller A.; Cheetam A.K. *The chemistry of nanomaterials* WILEY-VCH 1th ed. 2004.
- [3.I] Carl C. Koch *Nanostructured Materials, Processing, Properties and Potential*, William Andrew Publishing, Norwich, New York, U.S.A. **2002**
- [4.I] Edelstein, Cammarata, *Nanomaterials Synthesis, Properties and Applications*, The Institute of Physics, London **1998**
- [5.I] R. L. Whetten, J. T. Khoury, M. M. Alvarez, S. Murthy, I. Vezmar, Z. L. Wang, P. W. Stephens, C. L. Cleveland, W. D. Luedtke, U. Landman, *Adv. Mater.* 8, 428-433 (**1996**)
- [6.I] R. L. Whetten, *Mat. Sci. Eng. B* 19, 8-13 (**1993**)
- [7.I] S. A. Harfenist, Z. L. Wang, M. M. Alvarez, I. Vezmar, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* 100, 13904-10 (**1996**).
- [8.I] Kittel, Charles. *Introduction to Solid State Physics*. 5th ed. New York: John Wiley and Sons, **1976**
- [9.I] Alivisatos, A.P. *Science* 271, 933-937(**1996**)
- [10.I] Alivisatos A.P., *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 13226-13239
- [11.I] Haug, H.; Koch, S. W. *Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors*; World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.: London, **1990**; p 333.
- [12.I] Brus, L. E. *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 5566.
- [13.I] Brus, L. E. *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 4403.
- [14.I] Brus, L. E. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 2555

- [15.I] Trindade, O'Brien, Pickett, *Chem. Mater.* 13, 3843-3858, **2001**
- [16.I] Zunger, Alex, Semiconductor quantum dots, *Material research society bulletin*, 23, **1998**
- [17.I] P. Nasser, S. W. Koch, and A. Mysrowicz. *Introduction to Semiconductor Optics*. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1993.
- [18.I] Watts, D. Nuclear and Particle Physics: Lecture 7.  
[http://www.ph.ed.ac.uk/~dwatts1/np3\\_07\\_17.pdf](http://www.ph.ed.ac.uk/~dwatts1/np3_07_17.pdf), 4/2/2007.
- [19.I] Nave, C. Shell model of nucleus.  
<http://hyperphysics.phyastr.gsu.edu/hbase/nuclear/shell.html> 4/2/2007.
- [20.I] Tomlin, B.E. Nuclear structure below Sn: An investigation of neutron-rich nuclides via  $\beta$  band isomeric decay. Ph. D. Dissertation, Michigan State University, East Lansing, Michigan, 2006.
- [21.I] de Heer, W.A. *Rev. Mod. Phys.*, **1993**, 65, 611-676.
- [22.I] Aufbau Principle. [http://en.wikipedia.org/wiki/Aufbau\\_Principle](http://en.wikipedia.org/wiki/Aufbau_Principle), Oct. 4, 2006.
- [23.I] Soulè de Bas, Ford, Cortie, *Journal of Molecular Structure*, 686, 193-205, **2004**
- [24.I] Mottet, Treglia, Legrand, *Surface Science Letters*, 383, L719-L727 **1997**
- [25.I] Bergmann, T.; Gohlich, H; Martin, T.P.; Lange, T. *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 6421-6429.
- [26.I] Johnston, R. L. *Atomic and Molecular Clusters* ( London and New York, **2002**).
- [27.I] Kubo, R. Electronic Properties of Metallic Fine Particles .1. *J. Phys. Soc. Jpn.* 17, 975 (**1962**)
- [28.I] Wertheim, G. K., Dizenzo, S. B. & Buchanan, D. N. E., *Phys. Rev. B* 33, 5384-5390 (**1986**).
- [29.I] Knight, W. D. et al. *Phys. Rev. Lett.*, 52, 2141-2143 (**1984**).
- [30.I] Deheer, W. A. et al. Collective Dipole Oscillations in Small Sodium Clusters. *Phys. Rev. Lett.* 59, 1805-1808 (**1987**).
- [31.I] Deheer, W. A. The Physics of Simple Metal-Clusters - Experimental Aspects and Simple-Models. *Reviews of Modern Physics* **65**, 611-676 (**1993**).
- [32.I] Han S. W., Kim Y., Kim K., *Journal of Colloid and Interfaces Science*, 208, 272-278, **1998**
- [33.I] Kondarides D. I., Verykios X.E., *Journal of Catalysis*, 158, 363-377, **1996**

- [34.I] Shi H., Zhang L., Cai W., *Journal of Applied Physic*, 87, 1572-1574, **2000**
- [35.I] Devarajan S., Vimalan B., Sampath S., *Journal of Colloid and Interfaces Science*, 278, 126-132, **2004**
- [36.I] Bzowski A., Kuhn M., Sham T. K., Rodrigez J.A., Hrbek J., *Physical Review B*, 59, 13379-13393, **1999**
- [37.I] Shibata, Bunker, Zhang, Meisel, Vardeman, Gezelter, *J. Am. Chem. Soc.* 9 vol. 124, no. 40, 11989-11996, **2002**
- [38.I] Lee, Ge, Sahu, P. Tarakeshwar, and Kwang S. Kim *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 9994-10005.
- [39.I] Sun, Wiley, Li and Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9399-9406.
- [40.I] Mallin and Murphy, *Nano Lett.*, Vol. 2, No. 11, 1236-1237, **2002**
- [41.I] Henglein, A. *Chem Rev.* **1989**, 89, 1861.
- [42.I] Steigerwald, M. L.; Brus, L. E. *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 183.
- [43.I] Bawendi, M. G.; Steigerwald, M. L.; Brus, L. E. *Annu. Rev. Phys.Chem.* **1990**, 41, 477.
- [44.I] Weller, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 41.
- [45.I] Weller, H. *Adv. Mater.* **1993**, 5, 88.
- [46.I] Hagfeldt, A.; Graetzel, M. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 49.
- [47.I] Fendler, J. H.; Meldrum, F. C. *Adv. Mater.* **1995**, 7, 607.
- [48.I] Chestonoy, Harris, Hull, Brus, *J.Phys. Chem.*, **1996**, 90, 3393-3397
- [49.I] Landens, Link, EI-Sayed, *Pure Appl. Chem.*, 74, 9, 1675-1692, **2002**.
- [50.I] Jo J., Bin Na H., Yu T., Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 11100-11105
- [51.I] Kumar S., Chandra R., *Optical Materilas*, 27, **2005**, 1346-1349
- [52.I] Barret E., Fern G. R., Ray B., Withnall R., Silver J., *J. Opt. A: Pure and Appl. Opt.*, 7, **2005**, 5265-5269
- [53.I] Wu F., Zhang J.Z., Kho R. Mehra R.K., *Chem. Phys. Lett.*, 330, **2000**, 273-242
- [54.I] Chu Y.-Wang C.-C., Huang Y.-H., Chen C.-Y., *Nanotechnology*, 16, **2005**, 376-385
- [55.I] Santhi S. Bernstein E., Paille F. *Journal of Luminescence*, 117, **2006**, 101-112
- [56.I] Spanhel L., Haase M., Weller H., Hemglein A., *J.Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 5649-5655

- [57.I] Šajinović D., Šaponjić Z.V., Cvjetičanin N., Marinović-Cincović M., Nedeljković J. M., *Chem. Phys. Lett.*, 329, **2000**, 168-172
- [58.I] Karar N., *Solid State Communications*, 142, **2007** 261–264
- [59.I] Hao-Ying Lu, Sheng-Yuan Chu, Soon-Seng Tan, *Journal of Crystal Growth*, 269, **2004**, 385–391
- [60.I] Yong-hong Nia, Xue-wu Gea, Zhi-cheng Zhanga, *Materials Science and Engineering B*, 119, **2005** 51–54.
- [61.I] N. Goswami and P. Sen, *Journal of Nanoparticle Research*, **2007**, 9, 513–517
- [62.I] V. Dimitrova, J. Tate, *Thin Solid Films*, 365, **2000**, 134-138
- [63.I] Haberland, H. *Clusters of Atoms and Molecules* (ed. Haberland, H.) (Springer-Verlag, **1994**).
- [64.I] Kubo, R. *J. Phys. Soc. Jpn* **17**, 975 (**1962**).
- [65.I] Schaaff, T. G., Knight, G., Shafiqullin, M. N., Borkman, R. F. & Whetten, R. L., *J. Phys. Chem. B* **102**, 10643-10646 (**1998**).
- [66.I] Wallace, W. T. & Whetten, R. L., *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 7499-7505 (**2002**).
- [67.I] Campbell, C. T., Parker, S. C. & Starr, D. E., *Science* **298**, 811-814 (**2002**).
- [68.I] Sanchez, A. et al. *J. Phys. Chem. A* **103**, 9573-9578 (**1999**).
- [69.I] Schmid, G. et al. *Naked Chem.-Eur. J.* **6**, 1693-1697 (**2000**).
- [70.I] Schmid, G. *Chem. Rev.* **92**, 1709-1727 (**1992**).
- [71.I] Wilcoxon, J. P., Martin, J. E., Parsapour, F., Wiedenman, B. & Kelley, D. F., *J. Chem. Phys.* **108**, 9137-9143 (**1998**).
- [72.I] Link, S.; A. Beeby, S. FitzGerald, M. A. El-Sayed, T. G. Schaaff, and R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B*, **2002** 106 (13), 3410 -3415.
- [73.I] Zeng J.; Zang C. and R.M. Dickson, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93, 774021
- [74.I] Zeng J.; Petty J. T. and R.M. Dickson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7780.
- [75.I] Bigioni, T.P.; Whetten, R.L.; Dag, O., *J. Phys. Chem. B*, 104 (**2000**), 6983-6986.
- [76.I] G. Wang; T. Huang; R. W. Murray; L. Menard; R. G. Nuzzo; *J. Am. Chem. Soc.* 127 (**2005**), 812-813.
- [77.I] Yuichi Negishi; Tatsuya Tsukuda; *Chem. Phys. Lett.* 383 (**2004**), 161-165
- [78.I] Yuichi Negishi; Katsuyuki Nobusada; Tatsuya Tsukuda *J. Am. Chem. Soc.* 127 (**2005**), 5261-5270
- [79.I] Yiyun Yang; Shaowei Chen, *Nano Lett.*, 3 (**2003**), 75-79.

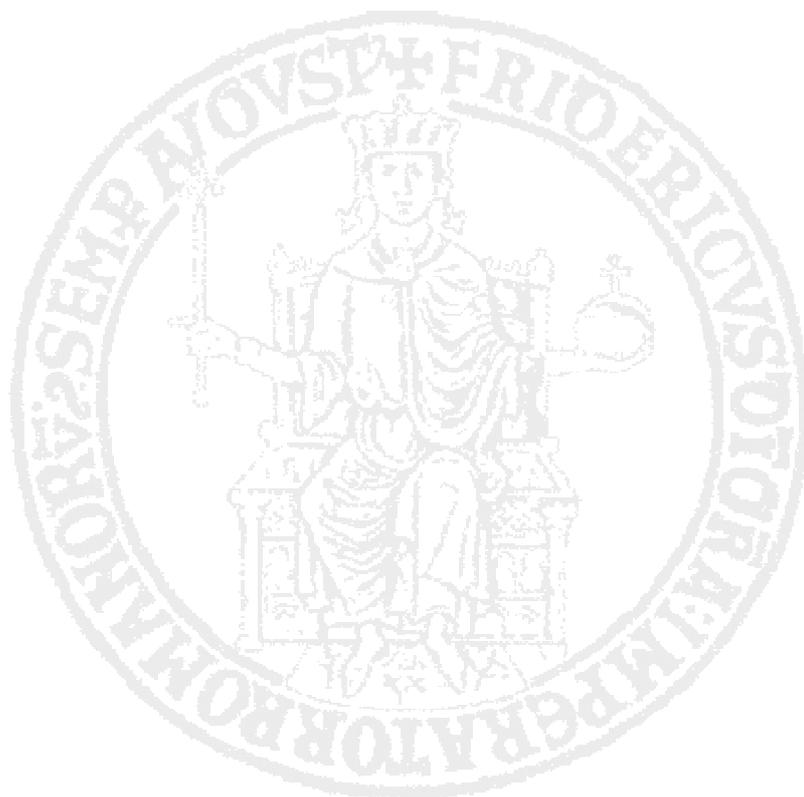
## Bibliografia II

---

- [1.II] Brust M., M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801-802;
- [2.II] Caseri W., *Macromol. Rapid Commun.*, 21, 705, 2000
- [3.II] Nicolais L., Carotenuto G., *Metal Polymer-Nanocomposites*. John Wiley e Sons, New-York **2004**
- [4.II] Carotenuto G., B. Martorana, P. Perlo, L. Nicolais, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 2927-2930.
- [5.II] Carotenuto G., L. Nicolais, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 1038-1041.
- [6.II] Conte, P.; Carotenuto, G.; Piccolo, A.; Perlo, P.; Nicolais L., *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 201-205.
- [7.II] G. Carotenuto, B. Martorana, G. La Peruta, A. Longo, P. Perlo and L. Nicolais *Sensor and Actuators A*, 132(**2006**) 541.
- [8.II] F. Capezzuto, A. Longo, G. Pepe, G. Carotenuto, *Rivista Italiana Di Compositi E Nanotecnologie*, Vol 3, 25, **2007**
- [9.II] G. Cardone, G. Carotenuto, A. Longo, P.Perlo, L. Ambrosio *eXPRESS Polymer Letters* Vol.1, No.9 (**2007**) 604–607
- [10.II] Mirengi L. Antolini F. Tapfer L., *Surface and Interface Analysis*, **2006**, 38, 462-468
- [11.II] Antolini F., Di Luccio, Re M., Tapfer L., *Cryst. Res. Tecnol.*, 40, 948-954, 2005
- [12.II] Antolini F., Pentimalli M., Di Luccio T., Terzi R., Schioppa M., Re M., Mirengi L., Tapfer L., *Materials Letters*, 59, **2005**, 3181-3186.

- [13.II] Baena M. J., Espinet P. Lequerica M.C., Levelut A. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 4182-4185
- [14.II] Binnemans K., Deun, Thijs, Vanwelkenhuysen, Geuens, *Chem. Mat.*, **2004**,16, 2021-2027
- [15.II] Bensebaa F. Ellis, Kruss, Voicu, Zhou, *Langumir*, **1998**, 14 6579-6587
- [16.II] Turbeville W., Yap N., *Catalysis Today*, 116, **2006**, 519-525
- [17.II] Espinet P., Lequerica M. C., Martini-Alvarez J. M., *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 1982-1983
- [18.II] Rees S. W., Krauter G., *J. Mater. Res.*, **1996**, 11, 3005-3016
- [19.II] Clegg W., Elsegood M. R.J., Farrugia L. J., Lawlor F. J., Norman N.C., Scott A.J., *J chem. Soc Dalton Trans*, **1995**, 2129-2135
- [20.II] Bishop P. T. *Gold Bulletin* **2002**
- [21.II] K.H. Ballard, US patent US 2,490,399, **1949**
- [22.II] H.M. Fitch, US patent US 2,994,614, **1961**
- [23.II] H.M. Fitch, US patent US 3,163,665, **1964**
- [24.II] H.M. Fitch, US patent US 2,984,575, **1961**
- [25.II] H.M. Fitch, US patent US 3,245,809, **1966**
- [26.II] W. Wojnowski, B. Becker, J. Sassmannhausen, E.M. Peters, K. Peters and H.G. Von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1994**, **620**, 1417
- [27.II] P.J. Bonasia, D.E. Gindleberger and J. Arnold, *Inorg. Chem.*, **1993**, **32**, 5126
- [28.II] I. Schroter and J. Strahle, *Chem. Ber.*, **1991**, **124**, 2161
- [29.II] A.K.H. Al-Sa'ady, K. Moss, C.A. McAuliffe and R.V. Parish, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1609
- [30.II] M.R. Wiseman, P.A. Marsh, P.T. Bishop, B.J. Brisdon and M.F. Mahon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**, 12598
- [31.II] H.M. Fitch and R.C. Langley, US Patent US 3,313,632, **1967**
- [32.II] V.B. Baltrushaitis and K. Sadauskas, US Patent US 4,221,826, **1980**
- [33.II] M. Lotze and H. Mehner, US Patent US 5,328,769, **1991**
- [34.II] P.T. Bishop, European Patent 0 514 073, **1994**
- [35.II] A. Shultz and M. Hofler, German patent DE 4405932, **1995**
- [36.II] A. Shultz and M. Hofler, US Patent US 5,705,664, **1998**
- [37.II] A. Schulz and M. Hofler, US Patent US 5,639,901, **1997**
- [38.II] A. Liang, US Patent US 4,201,719, **1980**
- [39.II] 26 A. Shultz and N. Giesecke, European patent 0 857 707, **1998**

- [40.II] H. Adams, N.A. Bailey, S.R. Gay, L.J. Gill, T. Hamilton and M.J. Morris *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1996), 2403.
- [41.II] Nakamoto M., Yamamoto, M. Fuksumi M., *Chem. Com.*, 2002, 1622-1623
- [42.II] Nakamoto M., Yamamoto, *Chem. Lett.*, 2003, 32, 452
- [43.II] Nakamoto M., Yamamoto, *J. Mater. Chem.*, 2003, 13, 2064
- [44.II] Kim J.-U., Cha S.-H., Shin K., Jho J.Y., Lee J.-C., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 9962-9963



## Publicazioni

---

- (1) G. Carotenuto, A. Longo, L. De Petrocellis, S. De Nicola, P. Repetto P. Perlo and L. Ambrosio “*Synthesis of molecular gold clusters with luminescence properties by mercaptide thermolysis in polymer matrices*”, *International Journal of Nanoscienze* 6, 2007 .
- (2) G. Carotenuto, A. Longo, P. Repetto, P. Perlo and L. Ambrosio “*New polymer additives for photoelectric sensing*”. *Sensor and Actuators B: Chem.*, Vol 125, Issue 1, 2007, 202-206
- (3) A. Longo, G.P. Pepe, G. Carotenuto, A. Ruotolo, S. De Nicola, V.I. Belotelove and A.K. Zvezdin “*Optical emission studies in Au/Ag nanoparticles*”, *Nanotechnology* , 18, 2007, 365701-365706
- (4) F. Nicolais, A. Longo, G. Carotenuto “*Photonic band-gap materials for brand authentication*”, *Rivista Italiana Di Compositi E Nanotecnologie*, Vol. 3, N° 1, 2007, 69.

## *Ringraziamenti*

*Alla fine di questa importante ed entusiasmante esperienza professionale ma anche di vita desidero rivolgere un sentito grazie al Dott. Gianfranco Carotenuto. Con professionalità, saggezza, dedizione e passione ha seguito tutta l'attività svolta in questi tre anni...e non solo!!! Quotidianamente si è mostrato sempre, sia scientificamente che umanamente, attento e solerte a risolvere qualsiasi mia necessità.*

*Al Prof. Giampiero Pepe il mio grazie per aver mostrato particolare interesse per la tematica della mia ricerca, trasmettendomi entusiasmo e passione per quanto fatto e per avermi sempre seguito nell'interpretazione dei risultati sperimentali con spirito critico elargendomi importanti ed interessanti consigli.*

*Faccio tesoro di tutti i vostri insegnamenti e dell'amore per la ricerca che mi avete trasmesso!*

*Un doveroso grazie al Centro Interdipartimentale di Servizio per la Microscopia Elettronica nelle persone della Prof.<sup>ssa</sup> Castaldo, responsabile del centro, e del Sig. Esposito per aver analizzato con me non so più quanti campioni e per aver fatto col microscopio quasi dei miracoli!!!*

*All' Ing. Gianluca LaPeruta (Lucariè), all' Ing. Filomena Capezzuto (Mils), alla Dott.<sup>ssa</sup> Luisa Nadal (Naranja), all' Ing. Giorgio Cardone (nipote), all'Ing. Mariano Palomba (Pizzi) ed all'Ing. Antonio Peluso (Battilafiacca) il mio più commosso grazie!! Siete stati colleghi fantastici e amici ancora migliori!!! Mi avete supportato ma soprattutto sopportato sempre e comunque!!! Tutto quanto da me raggiunto è anche un vostro risultato!*

*Come dire è stato un vero piacere!!!!*

*All' Dott.<sup>ssa</sup> Antonietta Buosciolo collega e amica incontrata durante questa esperienza un grazie per aver remato insieme in questo mare!!!!*

*Infine alla mia famiglia per tutto l'amore, l'appoggio, la dedizione che ancora una volta immancabilmente hanno mostrato per me e per scelte da me fatte!!!*

*Grazie ancora a tutti voi*

*Angela*