



Rapporto Tecnico: Definizione e collaudo di procedure di caratterizzazione per i materiali TE polimerici

Nicola Lovergine

Rapporto Tecnico: Definizione e collaudo di procedure di caratterizzazione per i materiali TE polimerici.

Prof. Nicola Lovergine, Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione, Università del Salento

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità

Obiettivo: Tecnologie

Progetto 1.3: "Materiali di frontiera per usi energetici"

Workpackage: WP1 "Sviluppo di nuovi materiali attivi per lo sviluppo di generatori termoelettrici e piroelettrici"

Linea di attività: LA 1.12 "Determinazione delle proprietà fisiche e del ruolo dei difetti in materiali termoelettrici tramite metodi di microscopia elettronica e scanning probe"

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia, ENEA

Responsabile del Work package: Francesca Di Benedetto, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Determinazione delle proprietà fisiche e del ruolo dei difetti in materiali termoelettrici tramite metodi di microscopia elettronica e scanning probe*"

Responsabile scientifico ENEA: Dr.ssa Francesca Di Benedetto

Responsabile scientifico: Prof. Nicola Lovergine

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE: I MATERIALI TERMOELETTRICI A BASE POLIMERICA	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 EFFETTO DEL FASCIO ELETTRONICO DEL SEM SUI POLIMERI SEMICONDUTTORI	7
2.2 CARATTERIZZAZIONE DELLA MORFOLOGIA DEI FILM POLIMERICI MEDIANTE FE-SEM	9
2.3 STUDIO DELL'EMISSIONE DI CL DEI FILM POLIMERICI	9
2.4 CARATTERIZZAZIONE MEDIANTE FE-SEM E CL DI NANO-COMPOSITI IBRIDI NANOWIRE/POLIMERO.....	11
3 CONCLUSIONI.....	14
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	15
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	15

Sommario

Nella presente Relazione Tecnica si riportano i risultati ottenuti dal gruppo di ricerca presso l'Università del Salento relativamente alla caratterizzazione mediante tecniche di microscopia elettronica a scansione di polimeri semiconduttori, e nano-compositi ibridi organico-inorganico basati su tali polimeri, scelti tra quelli di interesse per le applicazioni TE. Tali metodiche sono utilizzate raramente (limitatamente allo studio della morfologia superficiale o per la misura dello spessore dei film) nella letteratura del settore a causa della nota propensione di questi materiali a danneggiarsi sotto fascio elettronico. D'altra parte, l'impiego di metodiche di analisi con probe elettronico consentirebbe di determinare efficacemente, e con risoluzione spaziale alla micro- e/o nano-scala, proprietà quali la dispersione di nano-fasi, la morfologia delle interfacce tra fasi diverse, e proprietà elettroniche/ottiche fondamentali quali l'allineamento delle bande elettroniche delle fasi inorganiche con i livelli LUMO e HOMO del polimero, o l'energetica dei canali di ricombinazione del polimero stesso, consentendo anche di mappare spazialmente la lunghezza di coniugazione delle catene polimeriche o la presenza e dimensioni di aggregati all'interno della fase organica. Queste informazioni non sono normalmente accessibili alle metodiche di caratterizzazione più tradizionali.

L'obiettivo del presente lavoro è stato dunque, determinare in via preliminare le condizioni più adatte alla caratterizzazione di tali materiali mediante microscopia elettronica a scansione ad effetto di campo (FE-SEM) e spettroscopia di catodoluminescenza (CL), scegliendo come casi di studio film sottili di MEH-PPV e PEDOS:PSS e nano-compositi organico-inorganico ottenuti depositando tali polimeri su *array* densi di nanowire di GaAs.

Una prima parte del lavoro sperimentale ha riguardato l'individuazione delle condizioni di lavoro (in termini di dose di elettroni irradiata sul polimero) più adatte a minimizzare l'effetto del danneggiamento dovuto al fascio elettronico durante le osservazioni FE-SEM e le misure di CL. Per queste ultime, è stata determinata una dose-soglia caratteristica, dell'ordine di 15-20 mC/cm², al di sotto della quale è possibile ridurre in modo sostanziale gli effetti del danno da fascio elettronico. Ciò è stato dimostrato attraverso lo studio degli spettri di CL ottenuti per film di MEH-PPV, che risultano simili a quelli ottenuti mediante PL riportati in letteratura, consentendo una prima valutazione della qualità ottica del materiale mediante CL. Allo stesso tempo le mappe (pancromatiche e monocromatiche) dell'intensità di CL ottenute per i film mostrano le potenzialità della metodica in termini di correlazione alla scala micro-metrica tra emissione radiativa del polimero e proprietà morfologico-strutturali.

Nella Relazione sono infine, riportati i risultati delle osservazioni FE-SEM e di misure di CL realizzate su nano-compositi nanowire/MEH-PPV e nanowire/PEDTO:PSS, che evidenziano la capacità della microscopia elettronica di determinare la presenza di film molto sottili (anche pochi nm) di materiale polimerico su un supporto inorganico, nonché la distribuzione di nano-fasi inorganiche (i nanowire) al loro interno.

1 Introduzione: I Materiali Termoelettrici a Base Polimerica

La stragrande maggioranza dei materiali termoelettrici (TE) di tipo organico maggiormente studiati in letteratura si basano sull'utilizzo di composti polimerici semiconduttori, sotto forma di polimeri coniugati o polimeri di coordinazione. In particolare, i **polimeri coniugati** sono considerati una classe importante di materiali TE a causa della bassa conducibilità termica (ca. 0.2–0.4 W/mK) di tali sostanze [1,2]. Tra questi, i più studiati sono il poli-acetilene (PA), il poli-pirrolo, la poli-anilina, il poli-fenilene-vinilene (*polyphenylenevinylene*, PPV) [3] ed il poli(3,4-etilendioossitiofene) (*poly(3,4-ethylenedioxythiophene)*, PEDOT) [4], la cui struttura molecolare è mostrata in Figura 1(a). È importante rimarcare che la conducibilità di tali polimeri può essere modulata mediante drogaggio con metalli o molecole anioniche; tali polimeri drogati mostrano per lo più un comportamento elettrico *p-type*, mentre il drogaggio con elettroni rimane difficile: ad esempio, PA drogato *p-type* mediante atomi metallici può raggiungere valori di conducibilità elettrica $\sigma \sim 10^5$ S/cm, confrontabile con quella di molti metalli, sebbene il PA sia instabile in condizioni ambientali e difficile da processare mediante soluzione, un problema comune a molti polimeri. Ad oggi il PEDOT drogato con acido solfonico polistirene (*poly(styrene-sulfonic acid)*, PSS) – il PEDOT:PSS, in Figura 1(b) – rappresenta il polimero conduttore più diffuso ed utilizzato in ragione della sua alta stabilità e facilità di preparazione da soluzione acquosa [5]; la conducibilità del PEDOT:PSS cambia in un largo intervallo di valori a seconda del rapporto tra PEDOT e PSS utilizzato nella soluzione. Da alcuni anni è disponibile una nuova generazione di polimeri coniugati più facilmente solubilizzabili e processabili, tra cui il poli(2-metossi-5-(2-etil-essilossi)-1,4-polifenilvinilene) (*poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene)*, MEH-PPV), la cui struttura è indicata in Figura 1(c). In generale, i polimeri coniugati mostrano valori del potere termo-elettrico (S) dell'ordine di 10^3 $\mu\text{V/K}$, ma – come nei semiconduttori inorganici – S diminuisce all'aumentare di σ ; conseguentemente, i migliori fattori di potenza ($S^2\sigma$) si ottengono a drogaggio moderato. I valori di $S^2\sigma$ per i polimeri più conduttivi rimangono comunque nell'intervallo $(1-3) \times 10^{-3}$ W/mK², corrispondenti a $ZT \sim 0.10-0.25$ a temperatura ambiente.

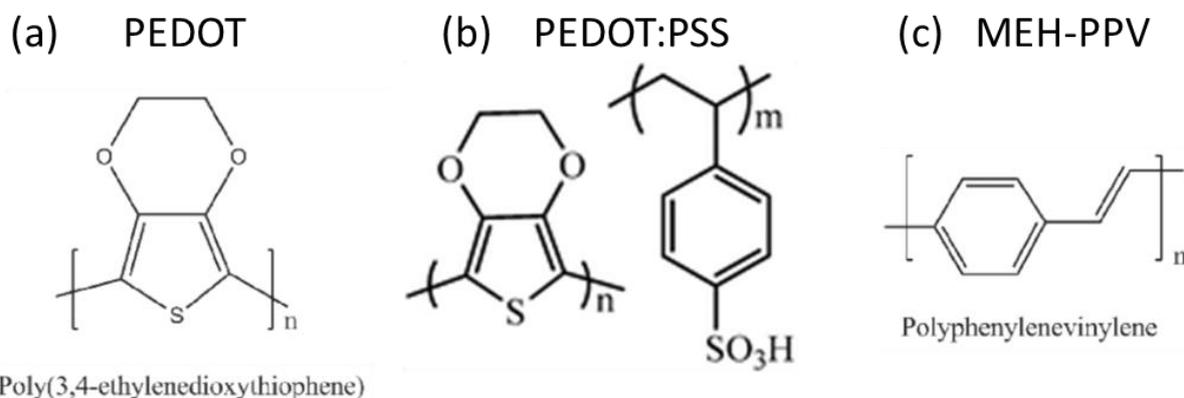


Figura 1. Struttura molecolare di (a) PEDOT, (b) PEDOT:PSS, e (c) MEH-PPV.

Un campo molto studiato dei materiali per le applicazioni TE riguarda i **compositi** basati sulla combinazione di composti organici e inorganici: tali materiali possono beneficiare di una favorevole combinazione della ridotta conducibilità termica κ associata alla parte organica (polimerica) e degli elevati valori di σ e S della controparte inorganica. Il teorema di Bergman [6] stabilisce che lo ZT del materiale composito non possa superare i valori dei ZT dei singoli costituenti: ciò è valido però, se le componenti non interagiscono tra loro (ovverosia, se ciascuna delle fasi componenti non influenza lo *scattering* dei portatori nelle altre fasi); al fine di superare questa limitazione, in anni recenti si stanno studiando materiali compositi in cui è possibile introdurre un trasporto di carica all'interfaccia tra le fasi costituenti, attraverso l'opportuna combinazione (*matching*) delle funzioni di lavoro/affinità elettronica e band-gap delle varie fasi componenti. Allo stesso tempo l'introduzione di materiali **nano-compositi** con dimensioni e morfologia delle interfacce tra le nano-fasi componenti opportunamente controllate permetterebbe di controllare lo *scattering* dei fononi in modo da ulteriormente ridurre il valore di κ . Le ricerche si stanno focalizzando in particolare, sulla combinazione

di polimeri conduttori e nano-cristalli inorganici [7]. In letteratura sono state riportati diversi studi su nano-compositi a base di poli-anilina e nano-cristalli inorganici ad alto S, quali Bi_2Te_3 [8], Ag_2Te [9] e PbTe [10]. La dispersione di nano-cristalli di Bi_2Te_3 con diametri di 10 nm in poli-anilina porta a migliori proprietà TE [8]; risultati simili sono stati riportati per dispersioni omogenee di nano-cristalli di Te (un materiale semiconduttore), quest'ultimo scelto per l'alto valore del suo potere termo-elettrico ($S \sim 400 \mu\text{V/K}$), in PEDOT:PSS [11].

La combinazione di polimeri coniugati e nano-cristalli di semiconduttori III-V (ad esempio i nanowire) non è stata finora riportata in letteratura; eppure, i nanowire hanno dimostrato elevati fattori di potenza $S^2\sigma$ (si veda il 2° Rapporto Tecnico prodotto da questo gruppo nell'ambito del presente AdP e la bibliografia ivi riportata). Inoltre, il GaAs presenta un favorevole allineamento delle bande di valenza e conduzione rispetto ai livelli LUMO e HOMO di alcuni polimeri conduttori [12]: ciò è dimostrato in Figura 2 per il caso della combinazione GaAs/MEH-PPV. Si osservi che per tale sistema la banda di valenza del GaAs si allinea abbastanza bene con il livello HOMO del cromoforo MEH-PPV (i due semiconduttori hanno band-gap a 300K pari a 1.42 eV e 2.4-2.5 eV, rispettivamente). Nel precedente Rapporto Tecnico si è dimostrato che i nanowire di GaAs prodotti mediante tecnologia MOVPE hanno caratteristiche elettriche di tipo *p* e ridotta concentrazione di lacune ($< 7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$); essi possono quindi fungere da canali di trasporto ad elevata conducibilità elettrica per le lacune provenienti del polimero drogato, consentendo di innalzare il valore di ZT di un tale nano-composito potenzialmente ben oltre i valori mostrati dal solo polimero.

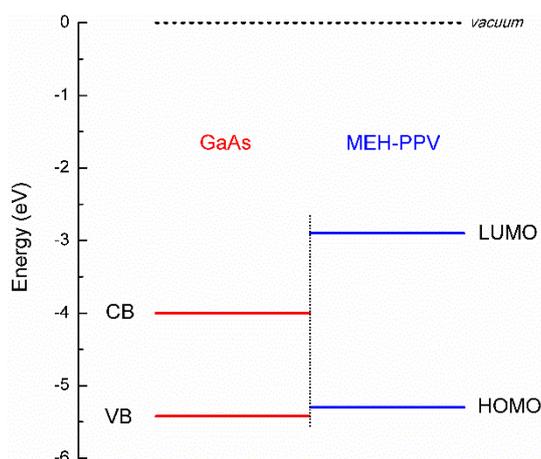


Figura 2. Allineamento tra le bande di valenza e conduzione del GaAs con i livelli HOMO e LUMO del MEH-PPV [12].

Lo studio dei polimeri conduttori mediante tecniche di microscopia elettronica a scansione è raramente riportato in letteratura (limitatamente alla caratterizzazione della morfologia superficiale o per misurare lo spessore), a causa della nota propensione di questi materiali a danneggiarsi sotto fascio elettronico. Al contrario, la caratterizzazione di materiali nano-compositi a base di polimeri conduttori e nano-cristalli di semiconduttori inorganici (quali ad esempio, i nanowire) obbliga all'impiego di tali metodiche al fine di determinare con precisione il grado di dispersione della fase inorganica nel nano-composito e la morfologia delle interfacce organico-inorganico; inoltre, l'impiego di tecniche di spettroscopia ottica con probe elettronico (catodoluminescenza, CL) consente di studiare l'allineamento delle bande elettroniche della fase inorganica con i livelli LUMO e HOMO del polimero, con risoluzione spaziale alla micro-/nano-scala, nonché l'effetto sulla luminescenza dell'eventuale *scattering*/trasporto dei portatori di carica all'interfaccia tra le due fasi. L'obiettivo del presente lavoro è stato dunque determinare in via preliminare le condizioni più adatte alla caratterizzazione di tali materiali nano-compositi mediante metodi di microscopia elettronica a scansione ad effetto di campo (FE-SEM) e spettroscopia di catodoluminescenza (CL).

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Durante l'anno 2021 l'attività del gruppo di ricerca presso l'Università del Salento nell'ambito del progetto si è dunque focalizzata sulla caratterizzazione mediante FE-SEM e CL di film polimerici conduttori. Tra i

diversi polimeri studiati in letteratura, sono stati scelti MEH-PPV e PEDOS:PSS depositati in forma di film sottili per *spin-casting* o gocciolamento diretto a partire da soluzioni diluite in cloroformio (per il MEH-PPV) ed acqua (per il PEDOT:PSS); come substrati sono stati utilizzati wafer monocristallini di semiconduttori (Si e GaAs). L'attività è stata diretta a (i) individuare la soglia di danneggiamento sotto fascio elettronico in relazione alle condizioni di osservazione (energia degli elettroni primari, corrente ed apertura del fascio, ecc.), (ii) osservare la morfologia alla micro-scala dei film così depositati, e (iii) le caratteristiche di emissione ottica (luminescenza) dei film. Secondariamente sono stati selezionati dei campioni di nanowire di GaAs (realizzati sotto forma di *array* densi mediante *self-assembly* MOVPE), su cui sono stati depositati film sottili di MEH-PPV e PEDOT:PSS ai fini di determinarne il grado di bagnabilità da parte della soluzione. Questo aspetto ha rilevanza ai fini dei futuri processi di preparazione di nano-compositi ibridi nanowire/polimero.

2.1 Effetto del fascio elettronico del SEM sui polimeri semiconduttori

Ai fini di determinare la soglia di danneggiamento da fascio elettronico di MEH-PPV e PEDOS:PSS in funzione della dose irradiata, la corrente del fascio primario del microscopio è stata preliminarmente misurata mediante una coppa di Faraday posizionata al posto del campione e connessa elettricamente ad una apposita scheda d'interfaccia per la misura della corrente di fascio. I valori di corrente riportati in Figura 1 sono stati misurati in funzione dell'energia del fascio (tra 5 e 20 keV) e la distanza di lavoro (*working distance*, WD), per diversi valori del diametro di apertura del diaframma del microscopio.

La Figura 3 mostra i valori di corrente misurata, nel caso di un fascio primario con energia di 10 keV, per diversi valori del diametro dell'apertura del microscopio in corrispondenza di una WD di 2.3 mm, nelle due modalità di estrazione del fascio primario: *Low-* e *High-Current*. La corrente estratta in modalità *High-Current* varia monotonamente con l'aumentare dell'apertura da qualche centinaio di pA fino a ~20 nA. In condizioni *Low-Current* i valori di corrente si riducono di un fattore 2–3. Inoltre, all'aumentare dell'energia del fascio la corrente aumenta.

È stata quindi determinata la soglia di danneggiamento da fascio di elettroni di 10 keV in condizioni *High-Current* per un film di MEH-PPV depositato su Si. Al fine di evitare fenomeni di caricamento del film, l'irraggiamento del materiale è avvenuto in condizioni VP utilizzando una pressione di N₂ puro nella camera del SEM pari a 25 Pa. Il *rastering* del fascio è stato delimitato ad una zona di scansione di area $A=1.62 \times 2.10 \mu\text{m}^2$ – Figura 4(a) – e, per ciascun valore di apertura del fascio, l'area è stata irraggiata con il fascio primario per un tempo pari a $\Delta t=360$ s. La dose D nominale massima di irraggiamento può quindi, essere stimata at-

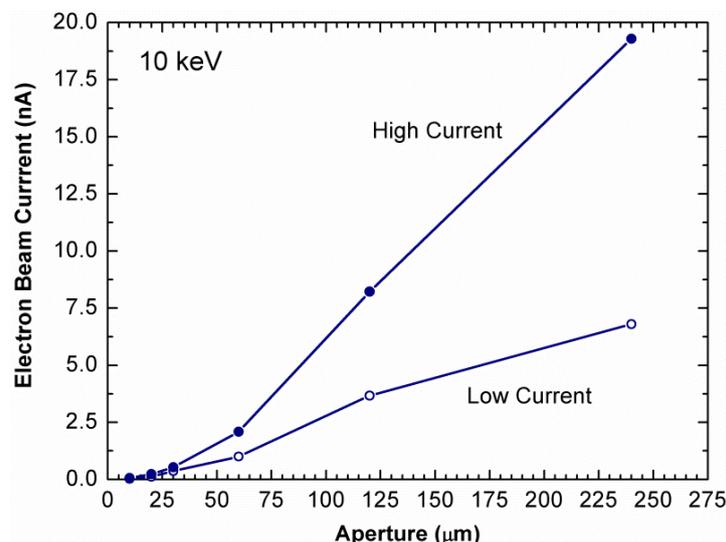


Figura 3. Correnti del fascio primario del microscopio FE-SEM Zeiss Sigma VP misurate a 10 keV per diversi valori del diametro di apertura del fascio elettronico, in modalità *Low-* and *High-Current*. In tutti i casi è stata utilizzata una WD pari a 2.3 mm.

traverso la formula $D = I \cdot \Delta t/A$; la Figura 4 mostra l'effetto dell'irraggiamento sul campione: per diametri della apertura del fascio uguali o superiori ai 120 μm si osserva una progressiva riduzione del materiale da parte del fascio elettronico fino alla sua quasi completa rimozione per una apertura di 240 μm : in quest'ultimo caso la micrografia mostra che il fascio ha scavato una regione di forma ed area pari a quella di scansione. L'osservazione del gradino osservabile al bordo di tale area ha consentito di stimare uno spessore del film di ca. 35-40 nm. Per diametri dell'apertura sotto i 60 μm non si osserva riduzione del film, ma le immagini FE-SEM ottenute con i secondari esterni mostrano un differente contrasto rispetto alle zone circostanti non irraggiate, segno di un cambiamento della resa degli elettroni secondari da parte del materiale (in condizioni VP l'effetto dovuto al caricamento del materiale può essere largamente escluso). Ciò suggerisce un danneggiamento chimico residuo del polimero anche in condizioni di irraggiamento *mild*. Per definire in modo più quantitativo questo fenomeno si è studiato il cambiamento dell'intensità di CL per dosi crescenti di irraggiamento, ovvero sia per multipli di una dose base D_0 , quest'ultima determinata su un'area di scansione di 1758 μm^2 utilizzando un fascio di apertura di 60 μm (in modalità *Low-Current*) ed un tempo di irraggiamento $\Delta t=270$ s. Queste condizioni corrispondono ad una dose ca. 1400 volte inferiore rispetto a quella utilizzata in Figura 4(b). I risultati sono mostrati in Figura 5: l'intensità dello spettro di emissione di CL del MEH-PPV (si veda il § 2.3 per una discussione sulle caratteristiche di emissione di questo polimero) diminuisce progressivamente all'aumentare della dose nell'intervallo $(1-6) \times D_0$ (Figura 5

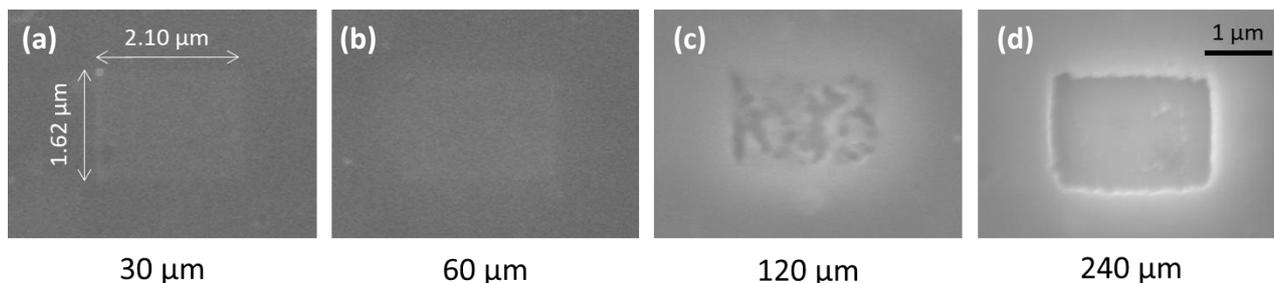


Figura 4. Micrografie FE-SEM (ottenute in modalità VP e *High-Current*) della superficie del film di MEH-PPV dopo l'irradiazione per un tempo pari a 360 s con elettroni primari di 10 keV e correnti di fascio crescenti: (a) 0.53 nA, (b) 2.09 nA, (c) 8.22 nA e (d) 19.3 nA. L'area nominale delle zone irraggiate – le dimensioni di scansione del fascio sono mostrate in (a) - corrisponde a ca. 3.4 μm^2 . Per ciascuna corrente, l'apertura del diaframma utilizzata durante la scansione è indicata al di sotto della corrispondente micrografia.

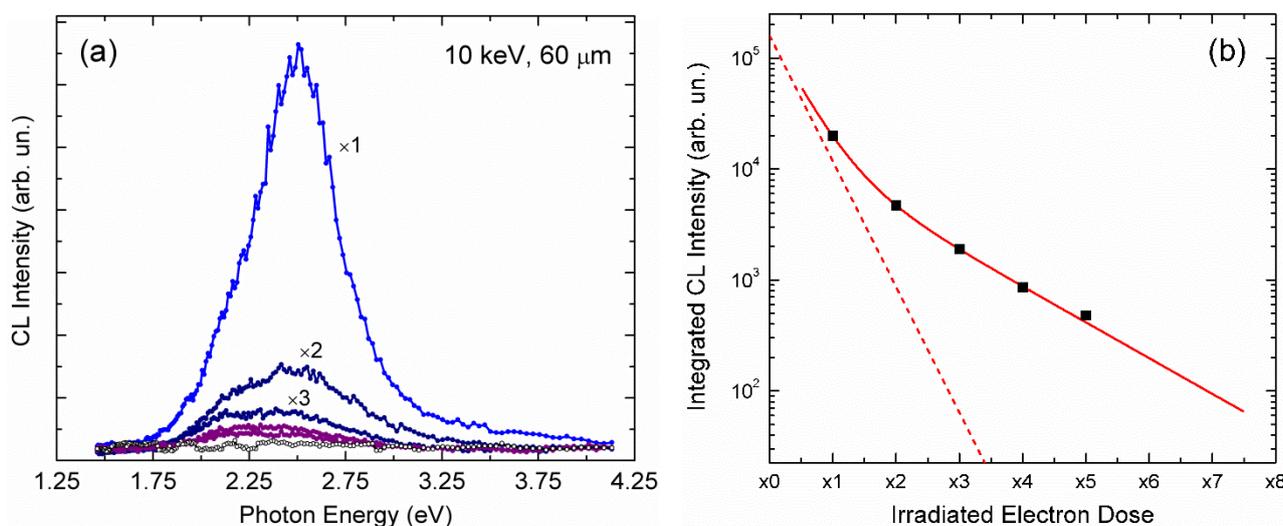


Figura 5. (a) Spettri di emissione di CL del film di MEH-PPV per dosi crescenti di irraggiamento (in multipli della dose iniziale $D_0=0.158$ nC/ μm^2) per una energia del fascio primario di 10 keV e diametro di apertura del fascio di 60 μm (*Low-Current*). (b) Intensità integrata dell'emissione di CL in funzione della dose irradiata (punti neri). La curva rossa continua rappresenta il *best-fit* dei dati sperimentali con un doppio decadimento esponenziale (il primo esponenziale – tendenziale – è indicato dalla retta tratteggiata).

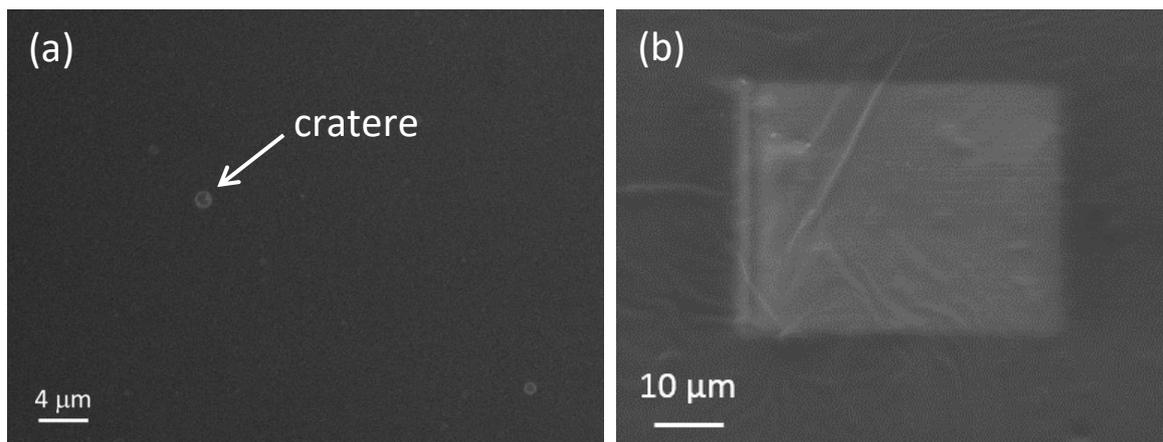


Figura 6. Micrografia FE-SEM del film di MEH-PPV (a) in una regione del film irradiata a bassa dose e (b) dopo le misure di CL di Figura 4. La regione rettangolare più chiara al centro della micrografia in (b) rappresenta l'area di scansione del fascio durante le misure di CL (Figura 4). Le immagini sono state ottenute utilizzando un'apertura del fascio di 30 μm in modalità *Low-Current*.

(a). La Figura 5(b) riporta invece, l'andamento dell'intensità di CL integrata su tutta la banda di emissione in funzione della dose irradiata: i valori di intensità possono essere ben descritti tramite un doppio decadimento esponenziale con la dose D , del tipo $I = I_1 e^{-D/D_1} + I_2 e^{-D/D_2}$, con $D_1 = (0.38 \pm 0.09) \times D_0$ e $D_2 = (1.35 \pm 0.18) \times D_0$. Estrapolando dal *best-fit* l'andamento alle basse dosi si può dedurre che l'effetto del fascio elettronico corrispondente ad una dose $D_0 = 0.158 \text{ nC}/\mu\text{m}^2$ è di ridurre l'intensità di emissione di CL del polimero di ~ 1 ordine di grandezza rispetto al materiale non irradiato. La morfologia del film della zona irradiata al termine delle misure di CL è mostrata in Figura 6(b) (le modalità di osservazione sono descritte nel § 2.2): mentre è ben visibile il cambiamento di contrasto della zona trattata, è possibile osservare che la morfologia superficiale del film di MEH-PPV su quest'area non è stata modificata dal fascio elettronico, il che conferma uno spessore del film inalterato. Le misure di CL confermano però che il fascio tende a modificare l'efficienza radiativa del polimero. Conseguentemente, le caratterizzazioni FE-SEM e CL dei film polimerici riportate nei Paragrafi successivi sono state realizzate per dosi largamente inferiori a quelle riportate in Figura 4.

2.2 Caratterizzazione della morfologia dei film polimerici mediante FE-SEM

Lo studio della morfologia superficiale dei film polimerici di MEH-PPV e PEDOT:PSS è stata realizzata mediante osservazioni FE-SEM limitando il più possibile la dose irradiata sul materiale; a tal fine, fissata la zona del campione di interesse, è stata eseguita la messa a fuoco del fascio sulla superficie avendo cura di registrare le immagini finali nelle zone immediatamente limitrofe, in modo da limitare al massimo l'effetto del fascio sulle immagini stesse. Nello specifico le osservazioni sono state realizzate utilizzando un fascio primario di elettroni di 10 keV, diametro di apertura del fascio di 30 μm (in modalità *High-Vacuum* e *Low-Current*) e limitandosi ad ingrandimenti medio bassi (2000–5000×).

In Figura 6 è mostrata la tipica morfologia del film di MEH-PPV; il film appare compatto salvo che per la presenza di alcuni crateri circolari – evidenziati in Figura 6(a) – di dimensioni sub-micrometriche [densità dell'ordine di $(4-5) \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$], molto probabilmente causati dalla evaporazione non uniforme del solvente (bolle di cloroformio) durante il processo di *spin-casting* del film. Si osservano inoltre, alcune irregolarità (ondulazioni) associate a locali disomogeneità dello spessore (Figura 6(b)).

2.3 Studio dell'emissione di CL dei film polimerici

Anche per le misure di CL sono state adottate le stesse condizioni e modalità di misura descritte nel § 2.2. Tutte le misure sono state realizzate a temperatura ambiente. La Figura 7 mostra l'emissione di CL del film di MEH-PPV misurata per tre diverse zone del campione. Ciascuno spettro di CL consiste in una banda di e-

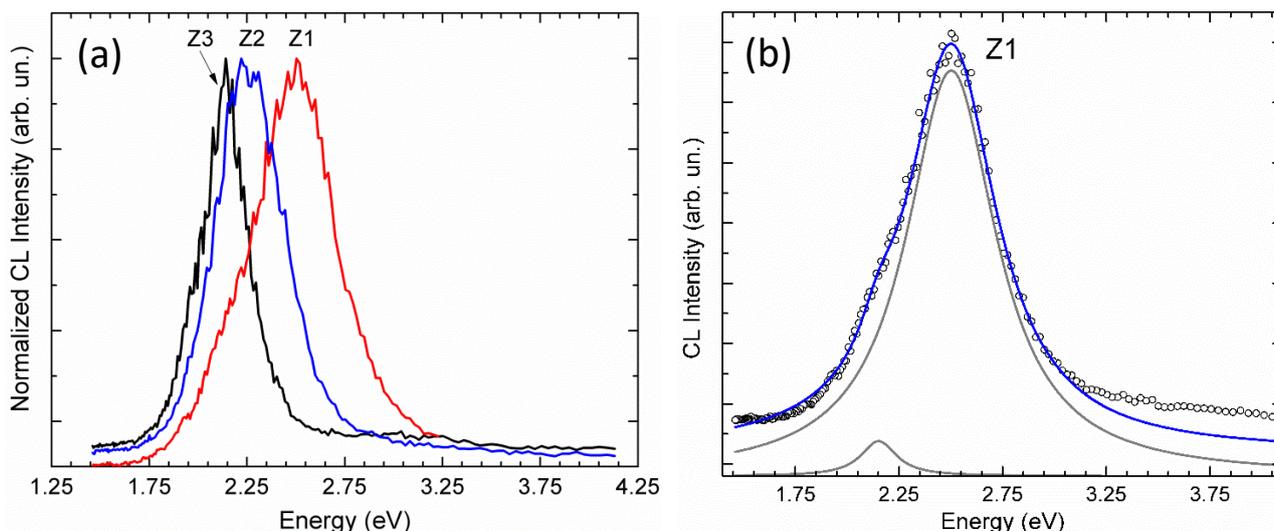


Figura 7. (a) Spettri di CL del film di MEH-PPV depositato su Si misurati per tre diverse zone del campione (nel grafico denominate Z1, Z2 e Z3). (b) Deconvoluzione della banda di CL relativa alla zona Z1 mediante due contributi Lorentziani (curve grigie).

missione con un massimo tra 2.14 eV e 2.51 eV, mentre il valore comunemente riportato in letteratura della band-gap dei film di MEH-PPV è di circa 2.2 eV [13,14]. Si osservi che l'intervallo spettrale e la forma per alcune delle bande di emissione corrispondenti alle zone Z2 e Z3 sono molto simili a quelle osservate in misure di fotoluminescenza (PL) su film di MEH-PPV [15,16]: il picco di emissione principale è infatti, comunemente osservato nell'intervallo 2.07–2.19 eV, eventualmente seguito a bassa energia da repliche vibrazionali più deboli [15]. E' interessante notare – Figura 7(b) – che la banda di CL misurata per la zona Z1 del campione è costituita da un contributo dominante con un massimo intorno ai 2.502 eV, seguito da una debole banda a bassa energia (2.152 eV); quest'ultima coincide bene in energia con la banda di emissione misurata per la zona Z3. Come dimostrato in letteratura, l'emissione del MEH-PPV si sposta verso il rosso (*red-shift*) all'aumentare della lunghezza di coniugazione delle catene polimeriche, mentre la presenza di disordine conformazionale (aggregati tra catene adiacenti) porta ad un allargamento (*broadening*) e ad un *blue-shift* dell'emissione [15,17]. Al contrario, il contributo ad alta energia in Figura 7(b) è compatibile con l'emissione del cromoforo MEH-PPV la cui differenza di energia tra LUMO e HOMO è 2.4-2.5 eV (Figura 3), e segnala dunque una scarsa coniugazione del polimero.

La posizione in energia dell'emissione radiativa di film di MEH-PPV dipende dal tipo di solvente utilizzato, dallo spessore del deposito polimerico e dalle condizioni di deposizione o *annealing* del film [16]; infatti, ciascuno di questi fattori può influenzare il grado di coniugazione del MEH-PPV e la presenza di aggregati nel film. Le misure di CL riportate in Figura 7(a) mostrano una certa disomogeneità del film di MEH-PPV, eventualmente associata ad una diversa concentrazione/evaporazione del solvente durante lo *spin-casting* del film polimerico. Ulteriori informazioni possono essere tratte dalle mappe di CL in coincidenza delle diverse zone del campione. La Figura 8 riporta la morfologia del campione relativa alla zona Z1 e, per confronto, la corrispondente mappa pancromatica dell'emissione di CL: come ovvio, non si osserva emissione in corrispondenza dei crateri (assenza del polimero), mentre le zone compatte del film presentano intensità di luminescenza mediamente omogenee, tranne che per alcune aree di emissione di dimensioni micrometriche e forma irregolare, dove l'intensità di CL appare molto più intensa. Mappe di CL monocromatiche (intorno a 2.14 eV) non mostrano tali aree di maggior emissione, indicando che queste sono associate molto probabilmente alla banda a 2.502 eV dei cromofori.

La Figura 9 riporta la morfologia relativa alla zona Z3 del film di MEH-PPV e la corrispondente mappa pancromatica dell'emissione di CL. Accanto ai soliti crateri (che non mostrano emissione), il confronto tra immagine FE-SEM e la mappa di CL evidenzia delle aree di maggior emissione, in alcuni casi ben correlate con la presenza di ondulazioni della superficie del film polimerico (maggior spessore del film).

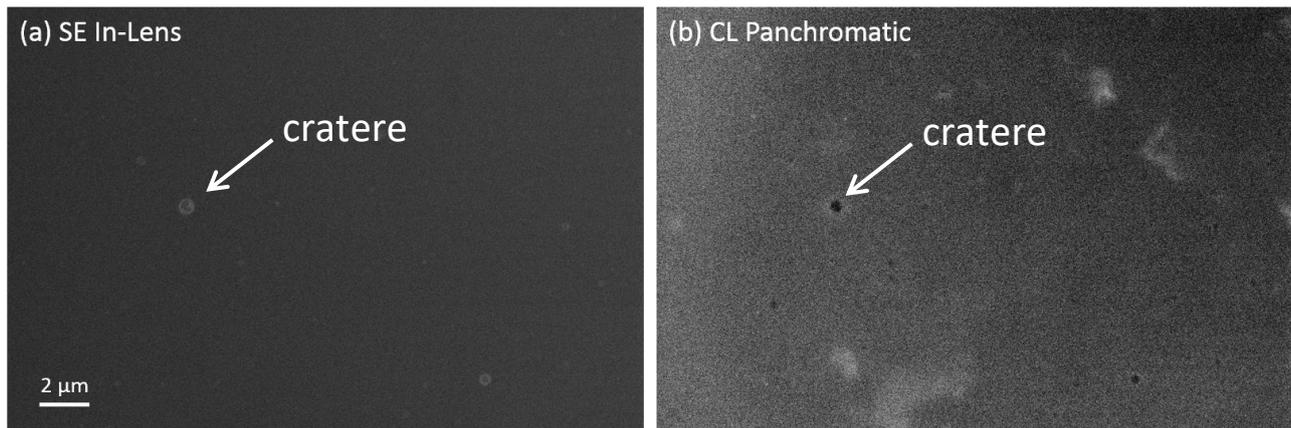


Figura 8. (a) Micrografia FE-SEM della superficie del film di MEH-PPV (zona Z1). (b) Immagine dell'intensità di CL panchromatica della stessa area.

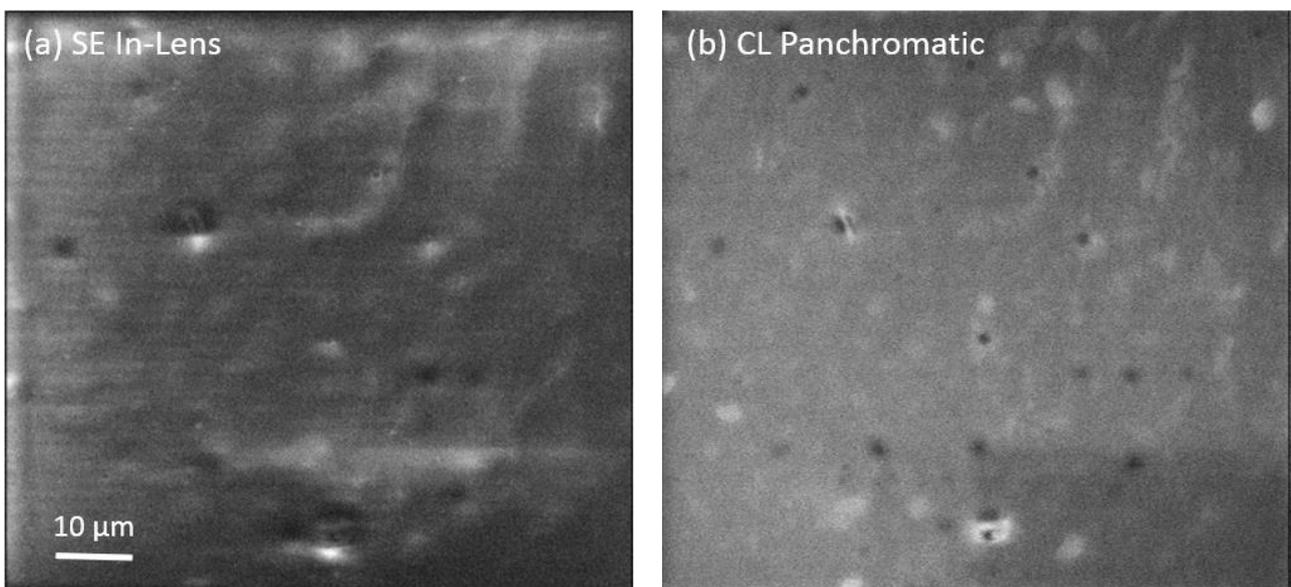


Figura 9. (a) Micrografia FE-SEM della superficie del film di MEH-PPV (zona Z3). (b) Immagine dell'intensità di CL panchromatica della stessa area.

2.4 Caratterizzazione mediante FE-SEM e CL di nano-compositi ibridi nanowire/polimero

In questo Paragrafo si riportano i risultati relativi alla caratterizzazione mediante osservazioni FE-SEM e misure di CL realizzate su campioni di nano-compositi ibridi organico-inorganici ottenuti versando per gocciolamento soluzioni diluite di MEH-PPV e PEDOT:PSS su *array* densi di nanowire di GaAs, questi ultimi ottenuti mediante tecnologia MOVPE (se veda il 2° Rapporto Tecnico nell'ambito del presente AdP per ulteriori dettagli sui nanowire). Lo scopo di questi campioni è stato di investigare preliminarmente la bagnabilità dei nanowire da parte delle soluzioni con il polimero e l'eventuale danno indotto sui nanowire dal gocciolamento.

La Figura 10 mostra la morfologia iniziale dei nanowire ancora sul loro substrato di crescita (GaAs(111)B) prima e dopo avervi versato una soluzione diluita di MEH-PPV in cloroformio ed aver fatto evaporare il solvente. I nanowire di GaAs sono molto sottili e fortemente rastremati dalla base verso la punta. A seguito della deposizione del polimero i nanowire più corti ed orientati verticalmente risultano intatti, mentre quelli più sottili appaiono piegati o addirittura spezzati con la sezione principale del tronco parallelo alla superficie del substrato. Le micrografie FE-SEM mostrano inoltre una variazione di contrasto (zone più scure) della superficie planare tra gruppi di nanowire verticali – punto A in Figura 10(c) – spesso accompagnata da un *blurring* dell'immagine lungo il tronco dei nanowire stessi – punti C nelle Fig. 10(c,d).

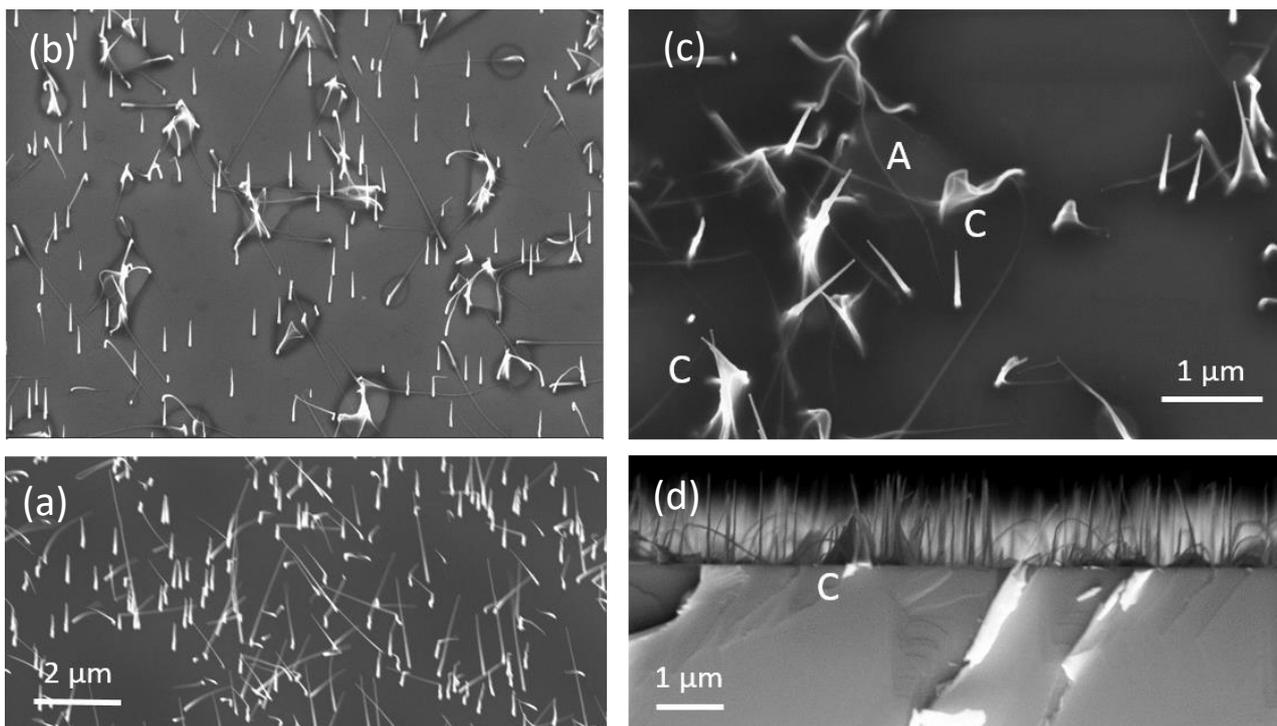


Figura 10. Micrografia FE-SEM dei nanowire di GaAs prima (a) e dopo (b-d) la deposizione del film di MEH-PPV. Le micrografie corrispondono ad un ingrandimento di 20.000× (a,b) e 50.000× (c). In (d) è mostrata una sezione trasversale del campione ottenuta per clivaggio lungo la direzione (110) del substrato di GaAs.

Le variazioni di contrasto ed il *blurring* sembrano essere associati alla presenza di un sottilissimo strato (pochi nm) di polimero, interrotto qua e là in corrispondenza delle zone di maggior densità dei nanowire o altrimenti sospeso (a formare un velo) tra i nanowire stessi. Quest'ultimo caso è evidente nell'immagine in sezione del campione di Figura 10(c). Il fenomeno è ulteriormente confermato dalle misure di CL mostrate in Figura 11: essendo il film di MEH-PPV molto sottile ed i nanowire di GaAs non passivati, il segnale di emissione radiativa originato da questi materiali è trascurabile; lo spettro di CL del campione mostra infatti, la sola emissione del substrato di GaAs, corrispondente alla transizione di *band-edge* del semiconduttore a 1.467 eV. L'intensità dello spettro di CL del substrato può essere ridotta a causa dell'effetto ombra da parte dei nanowire o del film di polimero che si frappongono lungo il percorso del fascio elettronico: quest'ultima situazione è dimostrata nell'immagine CL pancromatica di Figura 11(b) in cui la zona di contrasto (più scura) ottenuta in modalità FE-SEM corrisponde ad una area di maggior segnale per l'emissione di CL del substrato-

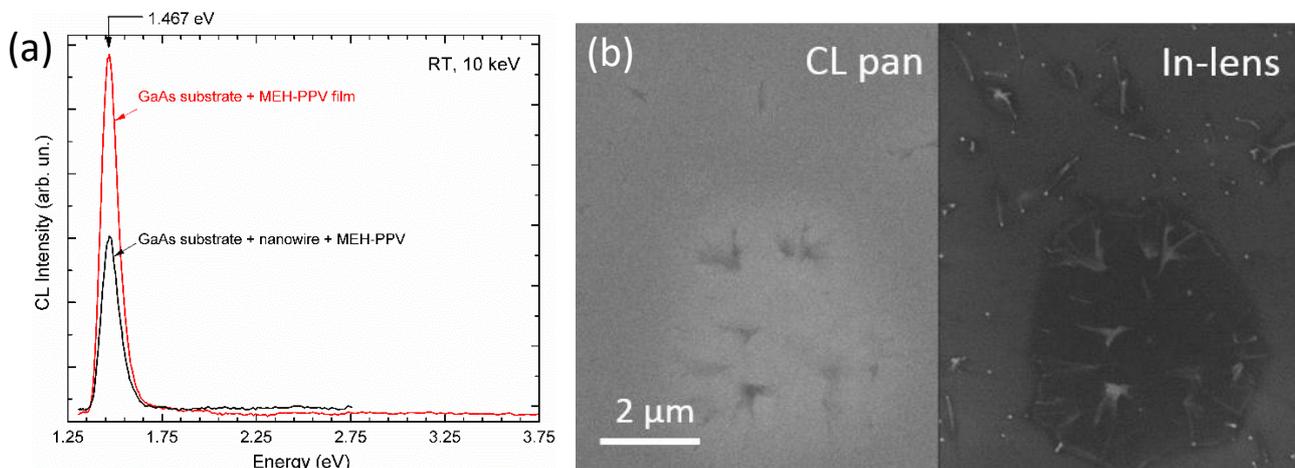


Figura 11. (a) Spettri di CL misurati a 300K per le diverse zone del campione mostrato in Figura 10. (b) Micrografia FE-SEM (SE In-Lens) ed immagine CL pancromatica di una zona in cui il film di MEH-PPV è parzialmente assente.

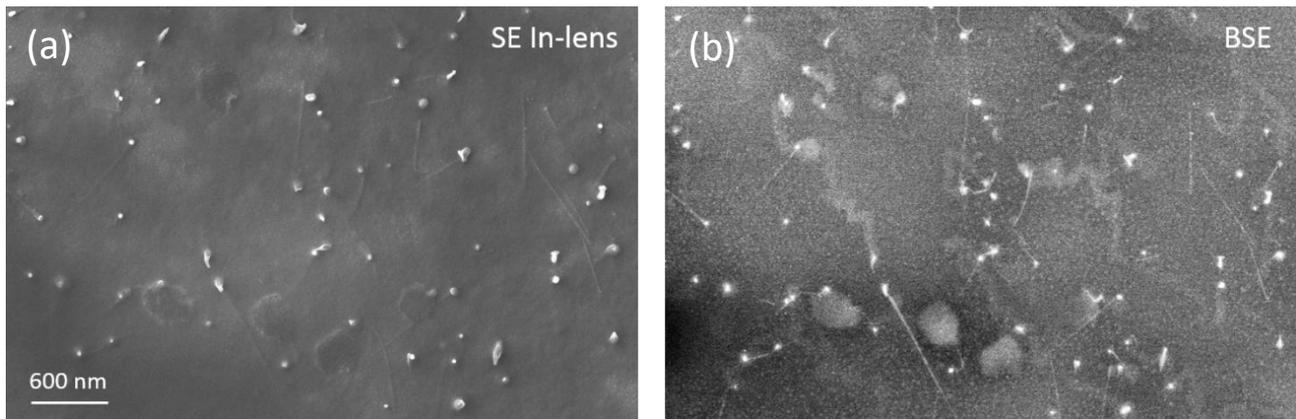


Figura 12. Micrografie FE-SEM del campione di nanowire/PEDOT:PSS di una stessa area del campione osservata in modalità (a) SE e (b) BSE. In modalità BSE si evidenziano le sezioni di nanowire sepolti nel film polimerico.

to. Ciò dimostra che la combinazione di osservazioni FE-SEM e CL è in grado di evidenziare la presenza di film polimerici con spessori anche di pochi nanometri, sebbene lo spessore effettivo del polimero non sia facilmente determinabile.

In Figura 12(a) è mostrata la morfologia superficiale di un campione di nanowire dopo gocciolamento della soluzione a base di PEDOT:PSS: a differenza del MEH-PPV l'uso di una soluzione a base acquosa (ovverosia con maggiore tensione superficiale rispetto al cloroformio) spezza la gran parte dei nanowire in due sezioni, (i) una base monolitica con il substrato, che emerge dal film polimerico rimanendo visibile, e (ii) il tronco principale più sottile che risulta per gran parte sepolto nel film: la presenza di queste sezioni sepolte è messa ben in evidenza osservando la stessa area di scansione con elettroni retro-diffusi (*back-scattered electrons*, BSE) – Figura 12(b). Si noti inoltre, che in molti casi, queste sezioni appaiono visibili anche nell'immagine FE-SEM, indicando che lo spessore del film è confrontabile o appena inferiore al diametro dei nanowire di GaAs, ovverosia intorno ai 20-30 nm. La direzione delle sezioni sepolte è del tutto casuale all'interno del film polimerico che viene quindi, a caratterizzarsi come un sottile strato di materiale nano-composito costituito da una fase inorganica costituita da nanowire di GaAs immersa nella matrice polime-

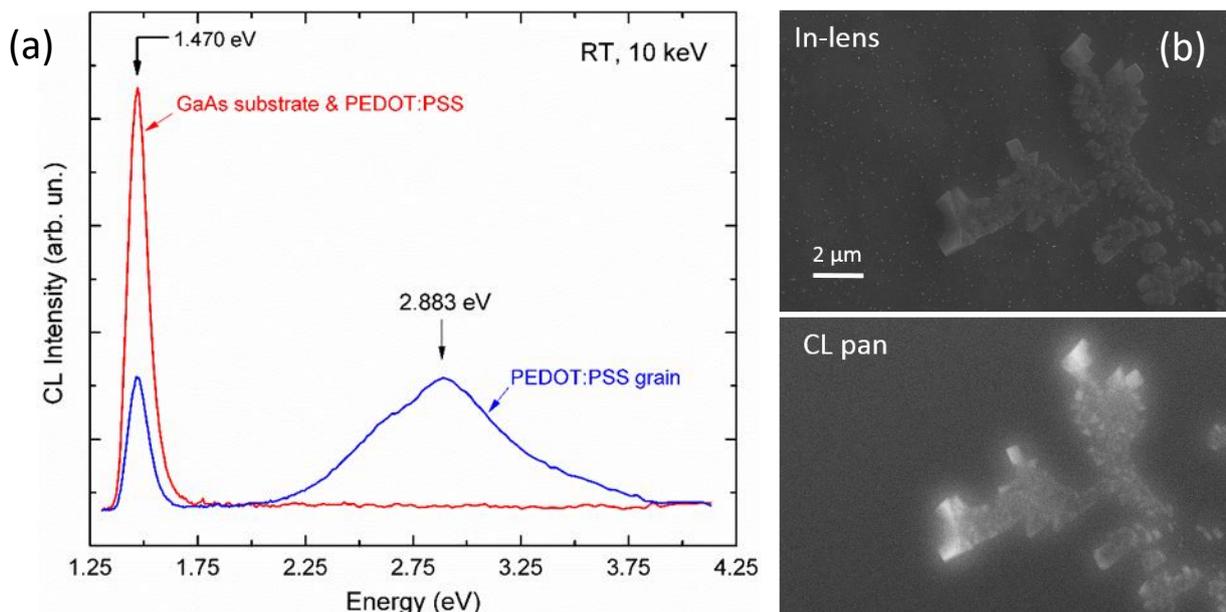


Figura 13. (a) Spettri di CL del campione nanowire/PEDOT:PSS ottenuti focalizzando il fascio nelle zone del film sottile di PEDOT:PSS (curva rossa) ed in corrispondenza dei micro-cristalli (curva blu); (b) immagine FE-SEM di micro-cristalli formatisi in alcune zone del campione (sopra) e corrispondente immagine pancromatica della loro emissione di CL(sotto).

rica di PEDOT:PSS.

Anche in questo caso, lo spessore ridotto di PEDOT:PSS non ha consentito di misurare l'emissione di CL dovuta alla matrice organica, salvo che per alcune zone dove si è osservata la formazione di micro-cristalli. In Figura 13(a) è riportato lo spettro di emissione di CL tali micro-cristalli, costituito da una banda molto larga nella regione *UV-cyan* dello spettro con un massimo di emissione intorno ai 2.88 eV (430 nm). Questa emissione è compatibile con quella riportata in letteratura per film di PSS [18].

3 Conclusioni

L'attività di ricerca svolta nel III anno del presente AdP presso l'Università del Salento si è focalizzata sulla caratterizzazione mediante FE-SEM e CL di film polimerici conduttori e nano-compositi ibridi nanowire/polimero. Tra i possibili polimeri conduttori, sono stati scelti MEH-PPV e PEDOS:PSS, depositati per *spin casting* su Si a partire da soluzioni diluite in cloroformio (per il MEH-PPV) ed acqua (per il PEDOT:PSS). Successivamente, sono stati realizzati alcuni campioni di materiale nano-composito per gocciolamento diretto delle suddette soluzioni su *array* di nanowire di GaAs ancora sul loro substrato di crescita (GaAs).

L'osservazione di materiali a base polimerica tramite metodi di microscopia elettronica non è molto diffusa in letteratura. Una prima parte del lavoro sperimentale ha quindi, riguardato l'individuazione delle condizioni di lavoro (in termini di dose di elettroni irradiata sul materiale) più adatte a minimizzare l'effetto del danneggiamento dovuto al fascio elettronico durante le osservazioni FE-SEM e le misure di CL.

A tal fine, lo studio è stato focalizzato su film molto sottili (35-40 nm) di MEH-PPV e si è determinata una prima dose-soglia al di sopra della quale il volume del polimero risulta addirittura ridursi (per evaporazione termica o pirolisi da fascio elettronico): per elettroni primari di 10 keV, questa dose è stata stimata dell'ordine di 20-30 C/cm². Al di sotto di tale dose i film risultano comunque modificare lentamente la loro resa di elettroni SE durante le osservazioni FE-SEM, ma soprattutto mostrano una riduzione esponenziale della loro intensità di luminescenza, indicativa di un rapido danneggiamento micro-strutturale, nonché delle loro proprietà elettroniche/ottiche da parte del fascio elettronico. È stata dunque, determinata una seconda dose-soglia caratteristica, che per il MEH-PPV risulta essere dell'ordine di 15-20 mC/cm², al disotto della quale è possibile ridurre in modo sostanziale questi fenomeni, permettendo lo studio dell'emissione radiativa del polimero mediante misure di CL. Per confronto, questi valori di dose sono circa 1 ordine di grandezza inferiori a quelli usualmente utilizzati nelle metodiche di litografia da fascio elettronico (*electron beam lithography*, EBL) per impressionare i *resist* polimerici.

L'efficacia delle condizioni di lavoro così individuate è stata dimostrata attraverso lo studio degli spettri di CL ottenuti per i film di MEH-PPV; gli spettri ottenuti sono infatti, molto simili a quelli di PL ampiamente riportati in letteratura nel corso degli anni ed hanno consentito una prima valutazione della qualità ottica del materiale mediante la CL. Allo stesso tempo le mappe (pancromatiche e monocromatiche) dell'intensità di CL ottenute per i film mostrano le potenzialità della metodica in termini di correlazione alla scala micro-metrica tra emissione radiativa del polimero e proprietà morfologico-strutturali.

Sono infine, stati riportati i risultati di osservazioni FE-SEM e di misure di CL realizzate su nano-compositi del tipo nanowire/MEH-PPV e nanowire/PEDTO:PSS realizzati in via preliminare in questo studio. È stato dimostrato che la combinazione di osservazioni FE-SEM e CL può evidenziare la formazione di film molto sottili (anche pochi nm) di materiale polimerico, nonché la distribuzione di nano-fasi inorganiche (quali ad esempio i nanowire) al loro interno.

Per il futuro, si raccomanda di estendere lo studio degli effetti del fascio elettronico ad altri polimeri semiconduttori di interesse per le applicazioni TE, nonché di investigare/approfondire ulteriormente le potenzialità dei metodi di microscopia elettronica per la loro caratterizzazione morfologico-strutturale e radiativa (luminescenza) a varie scale di lunghezza (micrometrica e – possibilmente – sub-micrometrica), normalmente non accessibili alle metodiche più tradizionali utilizzate per tali materiali polimerici, così come per i materiali nano-compositi ibridi organico-inorganico basati su di essi.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] N. Dubey, M. Leclerc, "Conducting polymers: Efficient thermoelectric materials", *J. Polym. Sci. – Part B* 49 (2011) 467-475.
- [2] T. O. Poehler, H. E. Katz, "Prospects for polymer-based thermoelectrics: state of the art and theoretical analysis", *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 8110-8115.
- [3] Y. Hiroshige, M. Ookawa, N. Toshima, "Thermoelectric figure-of-merit of iodine-doped copolymer of phenylenevinylene with dialkoxyphenylenevinylene", *Synth. Met.* 157 (2007) 467-474.
- [4] R. Yue, J. Xu, "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as promising organic thermoelectric materials: A mini review", *Synth. Met.* 162 (2012) 912-917.
- [5] S. Kirchmeyer, K. Reuter, "Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)", *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 2077-2088.
- [6] D. J. Bergman, O. Levy, "Thermoelectric properties of a composite medium", *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 6821-6833.
- [7] Y. Du, S. Z. Shen, K. Cai, P. S. Casey, "Research progress on polymer–inorganic thermoelectric nanocomposite materials", *Progr. Polym. Sci.* 37 (2012) 820-841.
- [8] N. Toshima, M. Imai, S. Ichikawa, "Conducting Polymers and Their Hybrids as Organic Thermoelectric Materials", *J. Electron. Mater.* 40 (2011) 898-390.
- [9] Y. Y. Wang, K. F. Cai, J. L. Yin, Y. Du, X. Yao, "One-pot fabrication and thermoelectric properties of Ag₂Te–polyaniline core–shell nanostructures", *Mater. Chem. Phys.* 133 (2012) 808-812.
- [10] Y. Y. Wang, K. F. Cai, J. L. Yin, B. J. An, Y. Du, X. Yao, "In situ fabrication and thermoelectric properties of PbTe–polyaniline composite nanostructures", *J. Nanopart. Res.* 13 (2011) 533-539.
- [11] K. C. See, J. P. Feser, C. E. Chen, A. Majumdar, J. J. Urban, R. A. Segalman, "Water-processable polymer–nanocrystal hybrids for thermoelectrics", *Nano Lett.* 10 (2010) 4664-4667.
- [12] X. Fan, M. Zhang, X. Wang, F. Yang, X. Meng, "Recent progress in organic–inorganic hybrid solar cells", *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 8694-8709.
- [13] L. F. Santos, R. C. Faria, L. Gaffo, L. M. Carvalho, R. M. Faria, D. Gonçalves, "Optical, electrochemical and electrogravimetric behavior of poly(1-methoxy-4-(2-ethyl-hexyloxy)-p-phenylene vinylene) (MEH-PPV) films", *Electrochim. Acta* 52 (2007) 4299–430.
- [14] M. Soyulu, "Fabrication and characterization of transparent MEH-PPV/n-GaN(0001) heterojunction devices", *Opt. Mater.* 34 (2012) 878-883.
- [15] T.-Q. Nguyen, I. B. Martini, J. Liu, B. J. Schwartz, "Controlling interchain interactions in conjugated polymers: The effects of chain morphology on exciton-exciton annihilation and aggregation in MEH-PPV films", *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 237-255.
- [16] B. M. Omer, "Optical properties of MEH-PPV and MEH-PPV/[6,6]-phenyl C61-butyric acid 3-ethylthiophene ester thin films", *J. Nano Electron. Phys.* 4 (2012) 04006.
- [17] O. Mirzov, I. G. Scheblykin, "Photoluminescence spectra of a conjugated polymer: from films and solutions to single molecules", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 5569–5576.
- [18] F. H. Cristovan, C. M. Nascimento, M. J. V. Bell, E. Laureto, J. L. Duarte, I. F. L. Dias, W. O. Cruz, A. Marletta, "Synthesis and optical characterization of poly(styrene sulfonate) films doped with Nd(III)", *Chem. Phys.* 326 (2006) 514-520.

5 Abbreviazioni ed acronimi

BSE	elettroni retro-diffusi (<i>back-scattered electrons</i>)
CL	catodoluminescenza (<i>cathodoluminescence</i>)
EBL	litografia da fascio elettronico (<i>electron beam lithography</i>)
FE-SEM	microscopia elettronica a scansione con sorgente elettronica ad effetto di campo (<i>field-effect emission gun SEM</i>)
MEH-PPV	poli(2-metossi-5-(2-etil-essilossi)-1,4-polifenilvinilene) (<i>poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene</i>)
MOVPE	epitassia da fase vapore mediante metallorganici (<i>metalorganic vapor phase epitaxy</i>)

PEDOT	poli(3,4-etilediossitiufene) (<i>poly(3,4-ethylenedioxythiophene)</i>)
PEDOT:PSS	poli(3,4-etilediossitiufene):polistirene solfonato (<i>poly(3,4-ethylenedioxythiophene): polystyrene-sulfonate</i>)
PL	fotoluminescenza (<i>photoluminescence</i>)
PPV	poli-fenilene-vinilene (<i>polyphenylene-vinylene</i>)
PSS	polistirene solfonato (<i>polystyrene-sulfonate</i>)

APPENDICE

Curriculum Scientifico del Gruppo di Lavoro:

Il gruppo di lavoro presso l'Università del Salento è costituito dal *Prof. Nicola Lovergine* (ORCID id: <https://orcid.org/0000-0003-0190-4899>), Responsabile Scientifico del gruppo e Professore Associato (S.S.D. FIS/03 – Fisica della Materia) presso il Dip. di Ingegneria dell'innovazione, la *Dott.ssa Paola Prete* (ORCID id: <https://orcid.org/0000-0002-4948-4718>), Ricercatore Senior nel settore Fisica della Materia presso l'Istituto di Microelettronica e Microsistemi del CNR (IMM-CNR), SS di Lecce, e dal *Ing. Fabio Marzo*, Funzionario Tecnico di Laboratorio, Cat. D, presso il Dip. di Ingegneria dell'innovazione. Il Gruppo opera all'interno del Lab. di Fisica e Tecnologia dei Semiconduttori (Lab. FTS) presso il Dip. di Ingegneria dell'Innovazione dell'Università.

Il gruppo ha oltre 29 anni di esperienza nel settore della Fisica e Tecnologia delle etero- e nano-strutture (*quantum well, quantum dot, nanofili, ecc.*) di semiconduttori composti (III-V e II-VI) per la nano-/optoelettronica, l'energia (fotovoltaico), i rivelatori di radiazione X/Gamma e la sensoristica. A partire dal 2005, il gruppo studia lo sviluppo di nano-dispositivi a semiconduttori, quali nano-LED, nano-laser e nano-fotorelatori. L'attività si concentra sulla caratterizzazione fisica (morfologico-strutturale, elettronica, ottica) e funzionale dei nano-materiali e nano-dispositivi in relazione alle modalità di fabbricazione/sintesi degli stessi, il ruolo dello strain e dei difetti (intrinseci ed estrinseci) in strutture a semiconduttore, nonché lo studio degli stati elettronici in etero- e nano-strutture a confinamento quantistico. Le attività tecnologiche riguardano la sintesi (crescita cristallina) delle suddette strutture con metodi di epitassia da fase vapore (VPE) ed in particolare, mediante VPE da metallorganici (MOVPE), nonché lo sviluppo ed applicazione di metodiche di nano-epitassia. Più di recente, l'attività di ricerca si è estesa alla settore dei materiali 2-dimensionali, quali grafene e materiali '*graphene-like*', sintetizzati mediante deposizione chimica da fase vapore (CVD), ed all'epitassia van der Waals (vdWE) degli stessi.

Le competenze scientifico-tecnologiche specifiche riguardano:

- sintesi da fase vapore e la caratterizzazione di semiconduttori composti II-VI e di loro etero-strutture;
- sintesi da fase vapore e la caratterizzazione di semiconduttori composti III-V e di loro etero- strutture;
- crescita mediante metodi bottom-up (self-assembly) di nano-strutture;
- eteroepitassia di composti III-V su Si;
- sintesi via CVD di grafene ed epitassia vdWE di eterostrutture di materiali 2d;
- modelling dei processi di crescita (MO)VPE di etero- e nano-strutture a semiconduttore;
- caratterizzazione morfologica, strutturale, elettrica ed ottica di strutture epitassiali a semiconduttore mediante metodiche fisiche convenzionali (microscopia elettronica, diffrazione-X, fluorescenza-X, fotoluminescenza/riflettività, Raman, misure elettriche I-V/C-V e misure di effetto Hall);
- caratterizzazione alla nano-scala ed alla scala atomica mediante scansione di micro- e nano-sonde (catodoluminescenza, μ -Raman, microscopia a forza atomica, microscopia e spettroscopia *scanning tunnelling* in condizioni UHV, EBIC, ecc.);
- fabbricazione e caratterizzazione di nano-dispositivi a base di nanofili di composti III-V.

Lo sviluppo delle attività di ricerca ha richiesto il concomitante potenziamento delle infrastrutture di ricerca del Lab. FTS, con l'implementazione (negli anni 2007-2008) di un Laboratorio di Spettroscopia Ottica e di un Laboratorio di Diffrazione di Raggi-X, che affiancano le 'facility' di crescita VPE/MOVPE del gruppo di ricerca attualmente costituite di n. 3 reattori dedicati all'epitassia dei semiconduttori composti III-V e II-VI, oltre a diverse apparecchiature di supporto.

Nell'anno solare 2012 il gruppo ha ottenuto l'approvazione di n. 2 progetti infrastrutturali da parte del MIUR (Progetto "*Center for Sustainable Energy, Environment and Mobility (CSEEM)*"), PON - Ricerca e Competitività 2007-2013) e della Regione Puglia (Progetto *Rete di Laboratori Pubblici di Ricerca 'PHASHYN'* in associazione con IMM-CNR ed ENEA CR Brindisi) a seguito di Bandi competitivi per un valore complessivo di ca. 2.5 M€, che hanno consentito al gruppo di ricerca di completare la dotazione strumentale dedicata alla caratterizzazione dei nano-materiali e di dotarsi, tra l'altro, di un innovativo Laboratorio di Microscopia

a Scansione di Sonda in condizioni UHV (UHV-SPM) per la caratterizzazione elettrica/foto-elettrica e chimico-fisica avanzata (con risoluzione alla nano-scala) di nano-materiali e nano-dispositivi.

Nel corso degli anni il gruppo ha pubblicato complessivamente oltre 150 lavori scientifici su rivista internazionale 'peer-reviewed' ed atti di conferenze (<https://publons.com/researcher/1454595/nico-lovergine/>). Di seguito, un elenco delle pubblicazioni scientifiche su rivista internazionale degli ultimi 5 anni:

- [1] M. Scuderi, P. Prete, N. Lovergine, C. Spinella, G. Nicotra, "Effect of VLS and VS mechanisms during shell growth of GaAs/AlGaAs core-shell nanowires investigated by transmission electron microscopy", *Mater. Sci. Semic. Process.* 65 (2017) 108–112.
- [2] V. Di Carlo, P. Prete, V.B. Dubrovskii, Y. Berdnikov, N. Lovergine, "CdTe nanowires by Au-catalyzed metalorganic vapor phase epitaxy", *Nano Lett.* 17 (2017) 4075–4082.
- [3] E. Garratt, P. Prete, N. Lovergine, and B. Nikoobakht, "Observation and impact of a 'surface skin effect' on lateral growth of nanocrystals", *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 14845–14853.
- [4] D. Wolf, R. Hübner, T. Niermann, S. Sturm, P. Prete, N. Lovergine, B. Büchner, A. Lubk, "Three-dimensional composition and electric potential mapping of III-V core-multishell nanowires by correlative STEM and holographic tomography", *Nano Lett.* 18 (2018) 4777–4784.
- [5] I. Miccoli, P. Prete, N. Lovergine, "Shape, size evolution and nucleation mechanisms of GaAs nanoislands grown on (111)Si by low temperature metalorganic vapor phase epitaxy", *Cryst. Growth Des.* 19 (2019) 5523-5530.
- [6] P. Prete, D. Wolf, F. Marzo, N. Lovergine, "Nano-scale spectroscopic imaging of GaAs-AlGaAs quantum well tube nanowires: correlating luminescence with nanowire size and inner multi-shell structure", *Nanophotonics* 8 (2019) 1567–1577.
- [7] S. Bettini, R. Pagano, P. Semeraro, M. Ottolini, L. Salvatore, F. Marzo, N. Lovergine, G. Giancane, L. Valli, "SiO₂-Coated ZnO Nanoflakes Decorated with Ag Nanoparticles for Photocatalytic Water Oxidation", *Chemistry - A European Journal* 25 (2019) 14123-14132.
- [8] R. Pagano, M. Ottolini, F. Marzo, N. Lovergine, S. Bettini, G. Giancane, and L. Valli, "Visible light promoted porphyrin-based metal-organic adduct", *J. Porphyrins & Phthalocyanines* 24, Iss. 05n07 (2020) 758-764.
- [9] P. Semeraro, S. Bettini, S. Sawalha, S. Pal, A. Licciulli, F. Marzo, N. Lovergine, L. Valli, G. Giancane, "Photocatalytic degradation of tetracycline by ZnO/ γ -Fe₂O₃ paramagnetic nanocomposite material", *Nanomaterials* 10, Iss. 8 (2020) Article no. 1458.
- [10] P. Prete, N. Lovergine, "Dilute nitride III-V nanowires for high-efficiency intermediate-band photovoltaic cells: materials requirements, self-assembly methods and properties", *Progr. Cryst. Growth Character. Mater.* 66, Iss. 4 (2020) Article no. 100510.