



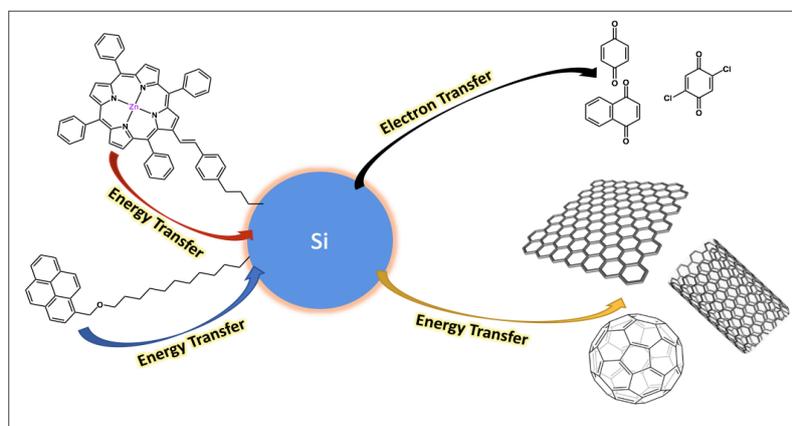
RAFFAELLO MAZZARO  
 PHOTONANOLAB, DIPARTIMENTO DI CHIMICA "G. CIAMICIAN", UNIVERSITÀ DI BOLOGNA  
 CNR-IMM, BOLOGNA  
 RAFFAELLO.MAZZARO2@UNIBO.IT

# NANOCRISTALLI DI SILICIO: UNA PIATTAFORMA FUNZIONALE PER LA COSTRUZIONE DI NANOSTRUTTURE IBRIDE PER LA CONVERSIONE DI ENERGIA

*L'articolo riassume l'attività di ricerca condotta dal nostro gruppo riguardo lo studio di processi di conversione di energia attuati da nanocristalli di silicio funzionalizzati con cromofori organici, per l'applicazione in dispositivi fotovoltaici ed optoelettronici.*

Il silicio è il secondo elemento più abbondante sulla crosta terrestre, ma certamente la prima scelta per l'industria microelettronica. Questo elemento ha svolto infatti la funzione di capostipite dell'industria dei semiconduttori, permettendo la miniaturizzazione dei componenti elettronici e il loro utilizzo in un numero incredibilmente vasto di applicazioni.

La riduzione delle dimensioni di tali strutture all'interno di chip e transistor ha rappresentato il *leit-motiv* dell'industria elettronica, seguendo la previsione fatta dalla legge di Moore nel 1965 [1], secondo il quale il numero di transistor all'interno di un circuito integrato è destinato a raddoppiare ogni anno. Tale legge è stata nel tempo ridimensionata [2], anche grazie all'osservazione che la miniaturizzazione di strutture a semiconduttori al di sotto della decina di nanometri porta a drastiche modifiche delle proprietà ottiche ed elettriche del materiale, grazie al cosiddetto effetto di confinamento quantico



[3]. Questo effetto può risultare però di grande interesse per applicazioni alternative alla microelettronica convenzionale, come ad esempio lo sviluppo di sistemi fotovoltaici ibridi, sorgenti di luce di tipo led o sensori luminescenti per ambiente biologico.

I nanocristalli di silicio, nello specifico, rappresentano una nuova classe di materiali luminescenti dotati di un'elevata resa quantica di emissione e uno spettro caratteristico la cui lunghezza d'onda risulta essere direttamente correlata alle dimensioni del nanocristallo stesso, secondo i dettami dell'effetto di confinamento quantico [4].

In aggiunta, essendo il silicio un semiconduttore a *band gap* indiretto, i nanocristalli a base di tale materiale sono caratterizzati da un tempo di vita dello stato eccitato dell'ordine delle centinaia di microsecondi, il quale, in contrasto alla maggior parte dei fluorofori organici, risulta essere indipendente dalla presenza di os-



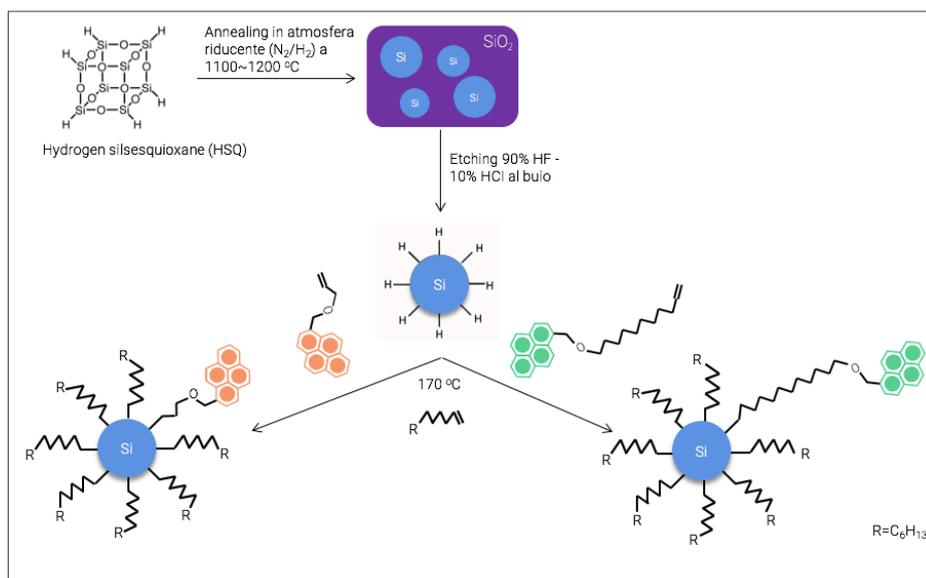
sigeno. Tale proprietà rappresenta un vantaggio considerevole in applicazioni di conversione di energia luminosa e bioimaging, ma al contempo è accompagnata da un basso coefficiente di assorbimento nell'intervallo di lunghezze d'onda dello spettro solare.

In questo contesto la comprensione dei fenomeni di decadimento radiativo e non radiativo dello stato eccitato dei nanocristalli di silicio è di fondamentale importanza per l'ottimizzazione delle proprietà ottiche ed elettroniche e l'effettivo utilizzo nelle applicazioni sopracitate. Inoltre, il silicio è un materiale notoriamente biocompatibile, a differenza dei componenti frequentemente utilizzati per la sintesi di nanocristalli a semiconduttori, quali cadmio e piombo, e la stessa proprietà è stata verificata anche per il materiale in forma nanometrica, permettendone l'utilizzo in campo biologico [5-7].

In questo articolo verrà quindi passata in rassegna l'attività svolta dal nostro gruppo nel contesto di un progetto europeo ERC StG (PhotoSi, PI: Prof. Paola Ceroni), il cui obiettivo consiste nello sviluppo di sistemi antenna basati su nanocristalli di silicio funzionalizzati con leganti organici.

### Sintesi

Vi sono diverse metodologie di sintesi proposte per la preparazione di nanocristalli di silicio fra cui sintesi in plasma [8], riduzione di clorosilani in micelle inverse [9], pirolisi laser [10] e disproporzione termica di silossiani [11]. Di queste, l'ultima metodologia permette di ottenere una morfologia e una distribuzione dimensionale controllata. La sintesi in questione prevede un primo step di preparazione di un precursore a base di ossido di silicio non stechiometrico, l'idrogeno silsesquiosano [12]. Una volta prodotto, esso può essere sottoposto a un trattamento termico in atmosfera riducente al fine di ottenere una matrice di ossido di silicio all'interno della quale sono già presenti i nanocristalli di silicio. La dimensione degli stessi può essere controllata in funzione della temperatura di lavoro, in genere compresa fra 1100 °C e 1200 °C, in grado di produrre rispettivamente nanocristalli con diametro medio pari a 3 e 5 nm. Questi possono essere quindi liberati me-



**Fig. 1 - Schema sintetico relativo alla preparazione di nanocristalli di silicio colloidali. Come esempio è stata riportata la co-funzionalizzazione mediante idrosililazione termica di nanocristalli terminati idruro con derivati pirenici in presenza di 1-dodecene, avente funzione di agente passivante**

diante etching con acido fluoridrico, ottenendo così nanocristalli terminati idruro, altamente instabili in atmosfera aerata. Essi quindi possono essere funzionalizzati mediante reazione di idrosililazione con alcheni e alchini terminali iniziata termicamente, ottenendo un guscio organico covalente dotato di grande stabilità e in grado di fornire diverse funzioni al nanocristallo stesso (Fig. 1).

### Sensibilizzazione dei nanocristalli

Come anticipato in precedenza, un limite per l'applicazione dei nanocristalli di silicio nella conversione di energia è rappresentato dal basso coefficiente di assorbimento nello spettro visibile. I nanocristalli di silicio presentano infatti, indipendentemente dalle dimensioni del nanocristallo, uno spettro di assorbimento non strutturato la cui intensità segue un andamento esponenziale al diminuire della lunghezza d'onda (Fig. 2). Proporzionalmente alle dimensioni del cristallo stesso, tale andamento può essere spostato a lunghezze d'onda maggiori, mantenendo però un contributo relativamente ridotto nella regione visibile. Pertanto, nonostante le ottime proprietà di luminescenza dei nanocristalli, ciò ne limita la brillantezza, ovvero il prodotto fra coefficiente di assorbimento e rendimento quantico di luminescenza. Per incrementare il contributo alla brillantezza dovuto alla quantità di luce assorbita, è possibile decorare la superficie del nanocristallo di silicio con cromofori in grado di assorbire la radiazione luminosa e trasferire l'energia accumulata al nanocristallo, secondo il principio di funzionamento dei cosiddetti

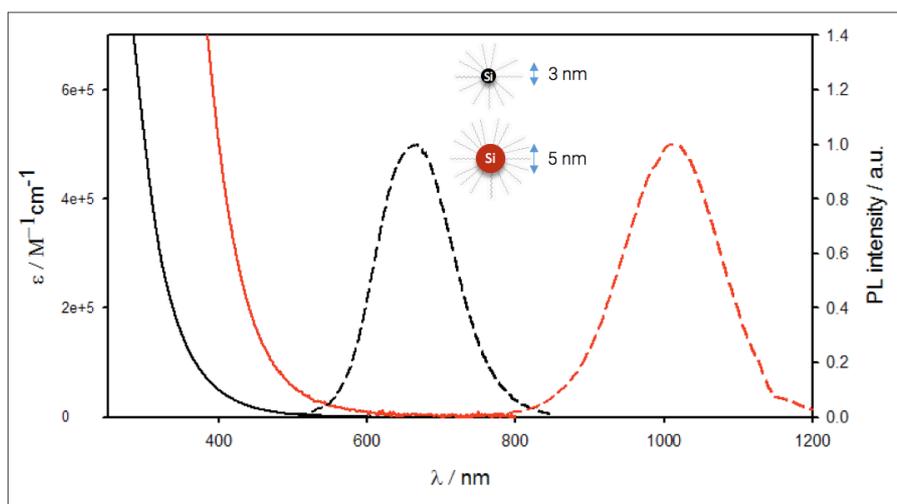


Fig. 2 - Spettri di assorbimento (linee continue) espressi in termini di coefficiente di assorbimento molare  $\epsilon$ , e spettri di emissione (linee tratteggiate,  $\lambda_{exc}=450$  nm) normalizzati sul massimo di intensità, relativi a nanocristalli di silicio passivati con leganti alchilici aventi rispettivamente diametro medio di 3 e 5 nm

sistemi antenna. Nello specifico, un sistema antenna è un sistema organizzato multi-componente nel quale diverse unità cromoforiche, denominate donatrici, sono in grado di trasferire l'energia di eccitazione a una specie accettrice, nel nostro caso il nucleo di silicio. Questo concetto ha origine dall'osservazione di un fenomeno naturale quale la fotosintesi, dove il fotosistema II si comporta esattamente come un sistema antenna. Tale sistema deve avere in genere alcuni pre-requisiti, quali un buon coefficiente di assorbimento del donatore, un rapporto fra numero di donatori ed accettori sbilanciato verso il primo, elevata stabilità chimica e fotochimica, ma soprattutto un elevato grado di organizzazione spaziale, temporale ed energetica. In particolare, l'energia dello stato eccitato dell'accettore deve essere uguale o inferiore a quella del donatore e le due specie devono essere a distanze ed orientazioni relative tali da massimizzare i processi di trasferimento energetico allo stato eccitato. Il vantaggio fornito da tale approccio risiede nella possibilità di sfruttare come donatore un numero elevato di specie con elevato coefficiente di assorbimento in diverse zone dello spettro UV-Visibile, incrementando in questo modo la percentuale di luce assorbita e di conseguenza la brillantezza della specie accettrice.

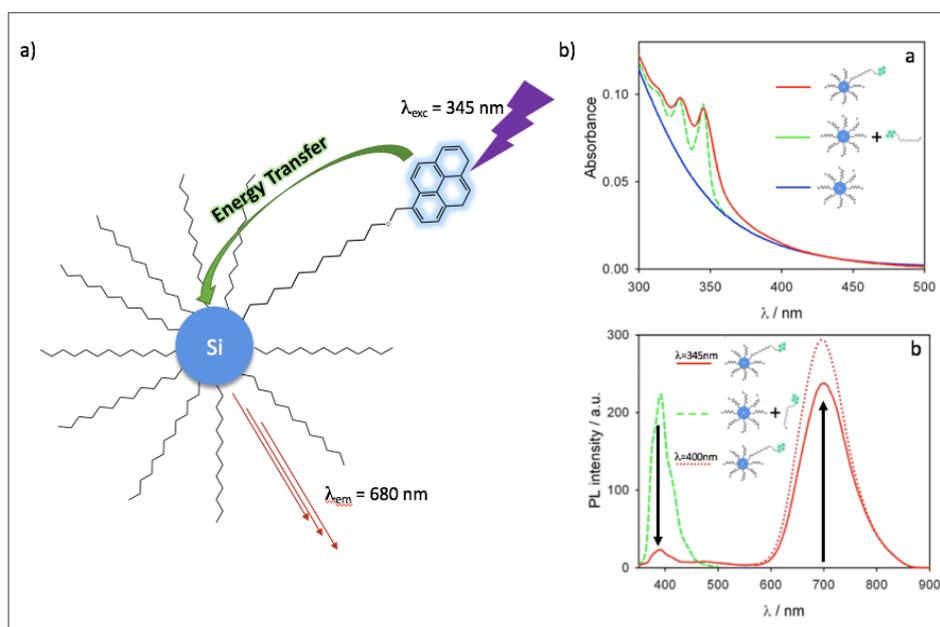
Nel nostro caso l'accettore è appunto il nanocristallo, mentre il donatore, detto anche sensibilizzatore, può essere scelto in una vasta gamma di fluorofori organici e organometallici, in base alle proprietà ottiche e funzionali di interesse [13].

Come primo prototipo di sensibilizzatore il nostro gruppo ha rivolto la propria attenzione sul pirene. Il pirene è un fluoroforo organico in grado di assorbire

nella regione del vicino ultravioletto ( $\lambda_{max}=330$  nm, 345 nm) ed emettere nel visibile con una colorazione blu-azzurra ( $\lambda_{em}=400-450$  nm). Tale fluoroforo è noto per l'ottima stabilità termica e sotto irradiazione, la buona solubilità in solventi organici, il rendimento quantico relativamente elevato e la formazione controllata di dimeri allo stato eccitato (denominati eccimeri). La funzionalizzazione dei nanocristalli di silicio con derivati pirenici è stata effettuata previa preparazione di diversi derivati alchenici composti dal gruppo funzionale, una catena alchilica, e il cromoforo stesso [14, 15]. Come anticipato

in Fig. 1, nello studio effettuato sono stati preparati due derivati pirenici dotati di catene alchiliche di diverse lunghezze, al fine di studiare l'effetto della variazione della distanza fra donatore organico ed accettore inorganico nel processo di trasferimento di energia. La reazione di funzionalizzazione, inoltre, è stata effettuata in presenza di un secondo legante, l'1-dodecene, il quale ha la funzione di passivare i siti reattivi della superficie del nanocristalli che non abbiano reagito con il legante cromoforico, limitando così la possibilità di ossidazione del nucleo siliceo e incrementandone la solubilità in solventi organici. Il numero di leganti per particella è stato ottenuto mediante analisi spettrofotometrica ed è compreso fra 3 e 8 unità per le particelle da 3 nm, mentre fra 50 e 60 unità per quelle da 5 nm. Come riportato in precedenza, l'elevato numero di leganti organici per nanocristallo è un fattore fondamentale per ottenere l'amplificazione necessaria ad ottenere un sistema antenna.

Come riportato in Fig. 3, l'efficienza di trasferimento energetico, o sensibilizzazione, si è rivelata essere dipendente sia dalle dimensioni dei nanocristalli che dalla lunghezza del ponte alchilico fra donatore e accettore. Incrementando le dimensioni del nucleo cristallino da 3 a 5 nanometri è stato infatti osservato un calo dell'efficienza di sensibilizzazione vicino al 35%. Certamente più interessante è però la dipendenza della costante di trasferimento di energia in funzione della catena alchilica. Indipendentemente dalle dimensioni del nanocristallo, infatti, la resa di trasferimento subisce un forte calo all'aumentare del numero di unità carboniose che compongono il ponte alchilico, precisamente da 3 a 11 atomi di carbonio. Inoltre, la maggiore



**Fig. 3 - a) Rappresentazione schematica del processo di sensibilizzazione di nanocristalli di silicio a carico di derivati pirenici e b) relativa caratterizzazione fotofisica consistente in spettri di assorbimento (a) ed emissione (b) di nanocristalli aventi diametro medio pari a 3 nm. In blu e verde sono rispettivamente riportati gli spettri di confronto di nanocristalli di silicio funzionalizzati dodecene e una miscela di legante libero e nanocristalli di silicio funzionalizzati dodecene, isoassorbente al campione di interesse (in rosso). Immagine riadattata con autorizzazione da [15]**

lunghezza della catena alchilica ha permesso la formazione di eccimeri del legante poiché l'unità pirenica risulta essere libera di interagire con altre unità legate allo stesso nanocristallo, mentre ciò non avviene nel caso del legante con catena alchilica più corta a causa dell'ingombro sterico dovuto al legante passivante.

Questo studio ha quindi dimostrato per la prima volta come sia possibile controllare la fotofisica dei nanocristalli di silicio attraverso la funzionalizzazione con diverse unità fotoattive, sfruttando processi di trasferimento di energia e ottenendo un incremento di brillantezza complessiva fino ad oltre il 300%.

Benché tali risultati abbiano dimostrato la possibilità di sfruttare processi di trasferimento di energia per ottenere sistemi antenna in grado di raccogliere e focalizzare la luce assorbita dai leganti organici sul cuore inorganico, l'intervallo spettrale di assorbimento di tale legante risiede nel vicino ultravioletto. Essi hanno quindi scarso interesse per l'utilizzo per applicazioni di conversione di luce solare, poco intensa in questa zona dello spettro, e in ambiente biologico, dove i tessuti sono noti essere tipicamente non trasparenti. Per questo motivo, lo studio di processi di sensibilizzazione di nanocristalli di silicio con cromofori dotati di un buon coefficiente di assorbimento nel visibile è certamente fonte di interesse. Ad esso bisogna aggiungere l'interesse per specie luminescenti dotate di uno spettro caratteristico nel vicino infrarosso e tempi di vita di emissione elevati, per

applicazioni di bioimaging. Per tali scopi è infatti importante che la luce sia in grado di raggiungere la specie emittente ed essere nuovamente trasmessa al rivelatore; è quindi necessario che sia l'assorbimento che la luminescenza avvengano nella finestra di maggior trasparenza per i tessuti biologici, situata nell'intervallo fra 600 e 1000 nm [16]. Un'ulteriore vantaggio, in termini di rapporto segnale-rumore, può essere ottenuto filtrando il contributo al segnale complessivo fornito dalla luminescenza delle specie biologiche, detto auto-luminescenza. Essa è caratterizzata da tempi di vita brevi, essendo dovuta a un meccanismo di fluorescenza, di conseguenza per evitarne la rivelazione è

vantaggioso lavorare imponendo un ritardo alla rivelazione del segnale di luminescenza della sonda [17]. Perché vi sia un buon segnale è quindi necessario che la sonda sia dotata da tempi di vita di luminescenza di ordini di grandezza superiori a quelli tipici dell'auto-luminescenza, dell'ordine di pochi nanosecondi.

L'insieme di queste proprietà può essere raccolto in una singola specie attraverso la funzionalizzazione di cristalli di silicio con Zn(II) tetrafenilporfirine [18], dotate di uno spettro di assorbimento caratterizzato da due bande intense centrate rispettivamente a 426 and 560 nm e uno spettro di emissione piccato attorno a 605 nm. In questo caso, contrariamente a quanto accadeva nei nanocristalli funzionalizzati pirene, la funzionalizzazione di nanocristalli con diametro pari a 3 nm è di scarso interesse fotofisico, a causa della sovrapposizione delle bande di luminescenza di porfirina e nanocristallo (670 nm). Al contrario, essa risulta essere decisamente più interessante se effettuata su nanocristalli di dimensioni superiori, attorno ai 5 nm, i quali emettono tipicamente nel vicino infrarosso, attorno a 950 nm.

In tal caso è infatti stata dimostrata la possibilità di trasferire con un'efficienza di circa il 50% l'energia assorbita dal legante porfirinico nella regione spettrale visibile al nucleo di silicio, dove il nanocristallo ha un coefficiente di assorbimento trascurabile (Fig. 4b). Il tempo di vita di luminescenza del nanocristallo funzionalizzato è stato osservato essere inferiore rispetto a

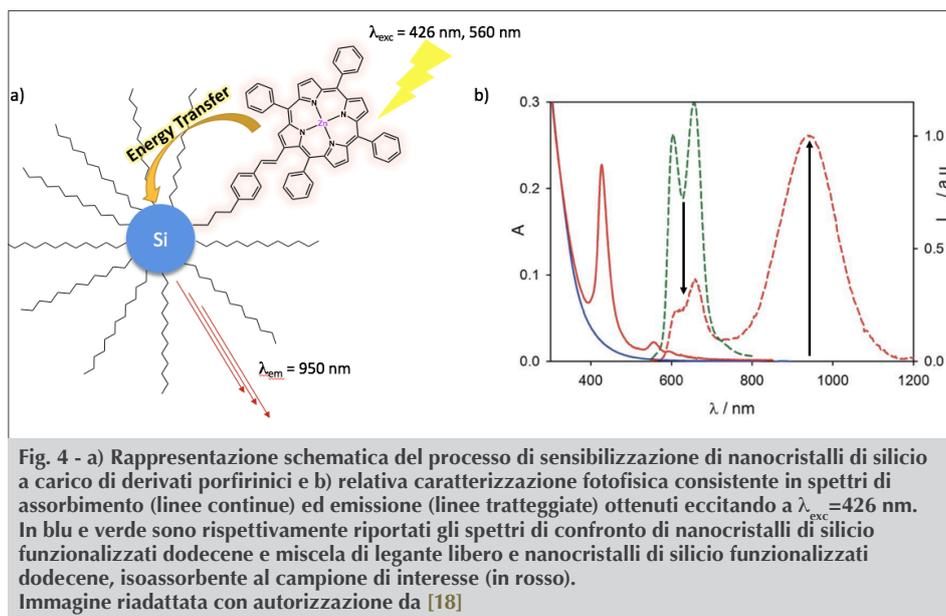


Fig. 4 - a) Rappresentazione schematica del processo di sensibilizzazione di nanocristalli di silicio a carico di derivati porfirinici e b) relativa caratterizzazione fotofisica consistente in spettri di assorbimento (linee continue) ed emissione (linee tratteggiate) ottenuti eccitando a  $\lambda_{exc} = 426$  nm. In blu e verde sono rispettivamente riportati gli spettri di confronto di nanocristalli di silicio funzionalizzati dodecene e miscela di legante libero e nanocristalli di silicio funzionalizzati dodecene, isoassorbente al campione di interesse (in rosso). Immagine riadattata con autorizzazione da [18]

quello del nanocrystallo di confronto, rispettivamente pari a 100 e 140  $\mu$ s. Allo stesso modo, anche la resa quantica di emissione del nanocrystallo stesso è affetta dalla presenza del legante porfirinico, indicando la possibilità che vi sia l'insorgenza di un nuovo cammino non radiativo dovuto alla presenza di processi di trasferimento elettronico o alla presenza di stati trappola superficiali. Benché non sia possibile discernere fra i diversi contributi, ciò indica come sia fondamentale una comprensione profonda dell'energetica del sistema antenna, in termini di energia degli stati come anche di potenziali redox, al fine di poter minimizzare effetti deleteri sulle proprietà di emissione del crystallo stesso.

## Processi di trasferimento di energia ed elettroni fotoindotti

Lo studio dei processi di sensibilizzazione di nanocristalli di silicio ha una particolare rilevanza soprattutto ai fini dell'effettiva applicazione in processi di conversione di energia solare. Una volta compreso come incrementare la quantità di energia assorbita dai nanocristalli, l'ovvio quesito che ne deriva è: come estrarre l'energia accumulata dal nanocrystallo mediante l'assorbimento di luce e incanalarela secondo le nostre necessità? Ciò infatti può avvenire sfruttando l'elevato contenuto energetico dello stato eccitato, detto anche eccitone, caratterizzato da una separazione di cariche all'interno del nanocrystallo. Esso può trasferire tali cariche a un determinato accettore, o agire a sua volta come sensibilizzatore attraverso un secondo processo di trasferimento di energia. La probabilità che avvenga uno di questi processi dipende *in primis* dalla specie

sfruttamento di questi processi fotoindotti per l'applicazione di questa classe innovativa di nanocristalli per la conversione di energia.

In un primo momento la nostra attenzione ha riguardato i processi fotoindotti fra nanocristalli di silicio e allotropi del carbonio [15], fra cui fullerene  $C_{60}$ , nanotubi di carbonio e grafene ricoprono un ruolo fondamentale nello sviluppo di materiali innovativi per l'elettronica e il solare.

Tali specie presentano proprietà elettroniche differenti senza variare la composizione del materiale stesso, carbonio ibridizzato  $sp^2$  in tutti i casi. Essi infatti si possono comportare come materiali semiconduttori (nanotubi di carbonio a singolo wall), conduttori (grafene e ancora nanotubi) o avere spiccate proprietà di elettrone-accettore ( $C_{60}$ ). In tutti i casi, benché il processo fotoindotto a queste specie di maggiore interesse consista nel trasferimento di carica, vi può essere la contemporanea presenza di processi di trasferimento di energia.

Per questo motivo la nostra attenzione si è rivolta allo studio dell'influenza dell'interazione fra nanocristalli di silicio e tali allotropi di carbonio sulle proprietà fotofisiche dei nanocristalli stessi. Tale studio è stato condotto sui nanocristalli funzionalizzati con leganti pirenici al fine di promuoverne l'interazione con gli allotropi di carbonio grazie alla nota formazione di legami non-covalenti di tipo  $\pi$  fra pirene a superficie degli stessi.

L'aggiunta degli allotropi di carbonio a soluzioni di nanocristalli, ove possibile, ovvero nel caso di fullerene  $C_{60}$  e nanotubi, ha in tutti i casi provocato uno spegnimento della luminescenza dovuto all'insorgere di un nuovo cammino non radiativo di decadimento dello

messaggio in contatto con il nanocrystallo stesso, la quale può essere in grado di subire solo uno dei processi descritti. Essa è però affetta anche dalle specifiche proprietà elettroniche dei nanocristalli, quali i potenziali redox dello stato eccitato, l'energia e la molteplicità dello stesso, e il coefficiente di trasmissione elettronica per i trasferimenti di carica.

Queste proprietà sono per lo più sconosciute per i nanocristalli di silicio, di conseguenza una parte considerevole della nostra attività ha riguardato proprio la comprensione e lo

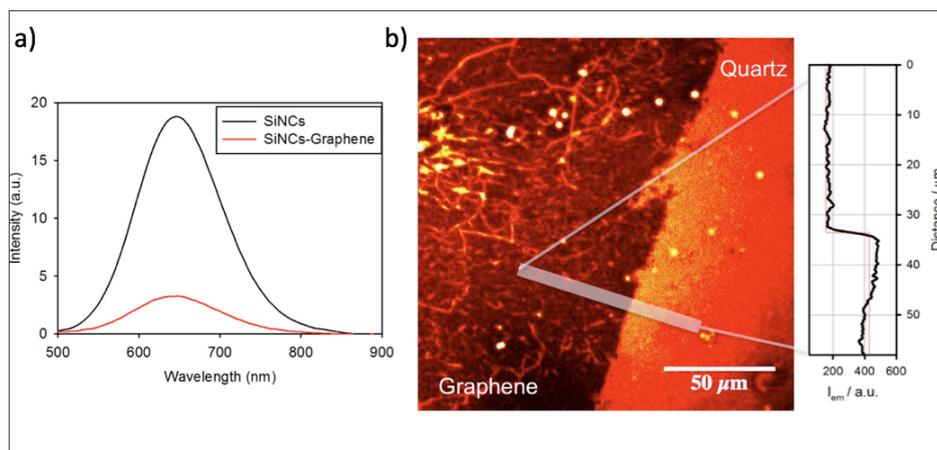


stato eccitato, consistente con la presenza di fenomeni di trasferimento di carica o energia da questo stato all'allotropo. Nel caso del fullerene, questo spegnimento è stato verificato essere dinamico, ovvero risultante dall'interazione di un nanocristallo allo stato eccitato e il  $C_{60}$ , senza pre-associazione allo stato fondamentale. Il meccanismo opposto è stato invece osservato in presenza di nanotubi di carbonio, dove la presenza del legante pirenico garantisce una forte interazione in soluzione e la conseguente decorazione dei nanotubi con

i nanocristalli stessi, come dimostrato mediante microscopia elettronica in trasmissione. È stato possibile inoltre determinare che lo spegnimento dovuto all'interazione con  $C_{60}$  è in parte dovuto a trasferimento di energia allo stato di tripletto dell'allotropo, mentre non è stato possibile determinare la natura della restante componente benché, alla luce di misure successive, si possa affermare che molto probabilmente essa sia dovuta a processi di trasferimento di elettroni.

Infine abbiamo studiato la fotofisica di nanocristalli di silicio depositati su superficie di grafene. Mediante microscopia a fluorescenza è stato possibile nuovamente determinare un sensibile calo della luminescenza dei nanocristalli sulla superficie della membrana di grafene depositata mediante tecnica di deposizione chimica in fase vapore (Fig. 5). Ancora una volta però non è stato possibile determinare la natura di tale spegnimento data l'assenza di segnali specifici rilevabili. Nonostante quindi il grande interesse nell'interazione fra nanocristalli di silicio e allotropi di carbonio per l'applicazione in celle solari e photodetector, lo studio delle proprietà fotofisiche non ha permesso di determinare con certezza se vi sia un processo di trasferimento di carica generato dallo stato eccitato dei nanocristalli. Benché infatti in tutti i casi sia stata determinata una rilevante interazione fotofisica, la possibilità di una simultanea presenza di processi di trasferimento di carica ed energia ne rende impossibile il discernimento.

Per questo motivo è stata studiata l'interazione fotofisica dei nanocristalli di silicio con molecole organiche note per le proprietà elettrone-donatrici o accettrici [19]. Per tali molecole è infatti possibile escludere la presenza di processi di trasferimento di energia a cau-

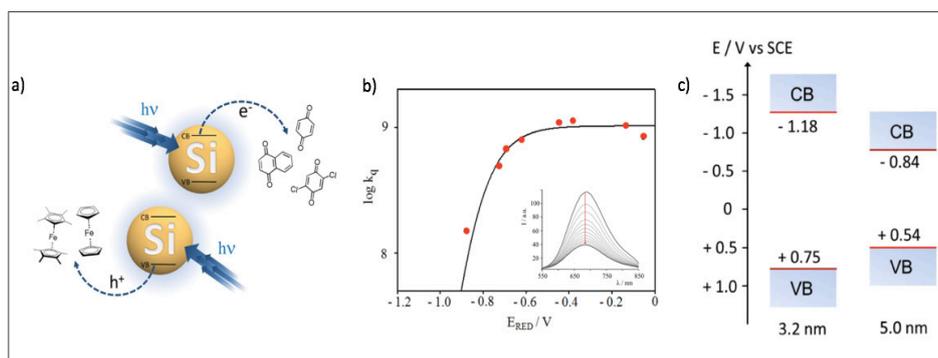


**Fig. 5 - a) Spettri di emissione nell'intervallo tipico dei nanocristalli di silicio (3 nm) registrati rispettivamente all'interno dell'area ricoperta da membrana di grafene (rosso) e su supporto di riferimento in quarzo (nero); b) immagine di microscopia a fluorescenza centrata su un bordo della membrana di grafene sulla cui superficie sono stati depositati i nanocristalli di silicio e relativo profilo di intensità all'interfaccia grafene-substrato di quarzo. Immagine riadattata con autorizzazione da [15]**

sa della mancanza di sovrapposizione spettrale dei nanocristalli, indipendentemente dalla molteplicità di spin. In particolare, diversi chinoni sostituiti sono stati utilizzati come accettori di elettroni con potenziale di riduzione variabile a seconda dei sostituenti sull'anello chinonico, mentre ferroceni derivati sono stati utilizzati per testare la via di spegnimento ossidativa. Anche in questo caso, all'aggiunta degli accettori o dei donatori organici, è stato verificato uno spegnimento dell'emissione dei nanocristalli, la cui entità, valutabile sotto forma della costante di spegnimento, è stata posta in funzione del potenziale di riduzione dell'accettore.

In Fig. 6b è possibile riconoscere l'andamento tipico dei processi di trasferimento elettronico limitati dalla diffusione, i quali sono stati interpretati secondo la teoria di Marcus. In primo luogo, ciò ha permesso di dimostrare per la prima volta e in modo rigoroso, l'occorrenza di processi di trasferimento di carica fotoindotti da nanocristalli di silicio ad accettori organici.

In aggiunta, la trattazione di Marcus è stata utilizzata per effettuare una stima della posizione delle bande di valenza e conduzione dei nanocristalli, riportata in Fig. 6c. Tale proprietà è in genere piuttosto semplice da definire per i semiconduttori bulk, mediante tecniche di ciclovoltammetria. Al contrario, la loro determinazione ha finora comportato una serie di complicazioni in soluzioni di nanoparticelle degli stessi semiconduttori, in particolare se la superficie degli stessi è passivata con uno strato di molecole organiche generalmente isolanti, come nel nostro caso l'1-dodecene. Lo studio sistematico dei processi di trasferimento elettronico fotoindotti ha quindi permesso di ottenere informazioni di fondamentale importanza riguardo l'energetica di



**Fig. 6 - a)** Rappresentazione schematica dei processi di trasferimento elettronico fotoindotto da nanocristalli di silicio ad accettori organici in soluzione; **b)** grafico riportante i valori di costante di spegnimento ottenuti mediante titolazione spettrofluorimetrica di nanocristalli da 3 nm con diversi derivati chinonici in funzione del potenziale di riduzione dell'accettore organico; **c)** diagramma energetico riportante la posizione delle bande di valenza e conduzione dei nanocristalli di silicio da 3,2 e 5,0 nm. Esse sono state ottenute mediante analisi di Marcus delle curve ottenute mediante fitting delle costanti di spegnimento riportate ad esempio in figura b). Immagine adattata con autorizzazione da [19]

tali nanocristalli, aprendo la strada all'utilizzo di tali materiali in celle solari e photodetector, come anche in processi di fotocatalisi organica ed inorganica.

## Conclusioni

In questo articolo sono riportati i principali avanzamenti condotti dal nostro gruppo nello studio dei processi di conversione di energia in nanocristalli di silicio funzionalizzati con cromofori organici. Abbiamo mostrato l'efficacia di tale approccio al fine di incrementare le proprietà intrinseche di assorbimento e luminescenza dei nanocristalli stessi mediante funzionalizzazione con derivati pirenici e porfirinici.

Sono stati inoltre studiati in modo approfondito per la prima volta i processi di trasferimento energetico ed elettronico dai nanocristalli stessi ad accettori organici ed allotropi di carbonio, dimostrando la possibilità di sfruttare l'energia accumulata all'interno del nucleo di silicio mediante tali processi e schiudendone quindi le possibilità di utilizzo all'interno di dispositivi fotovoltaici ed optoelettronici. In prospettiva futura, riteniamo di fondamentale importanza lo sviluppo di nanocristalli solubili in ambiente acquoso e bio-compatibili mediante la funzionalizzazione con leganti polari, come anche il design di leganti in grado di influenzare positivamente fenomeni di trasferimento di carica dai nanocristalli ad accettori esterni.

**Ringraziamenti:** Questa ricerca è supportata dal progetto della Commissione Europea ERC Starting Grant (PhotoSi, 278912).

Si ringrazia la Prof. Paola Ceroni per il contributo dato nella progettazione degli esperimenti e nella stesura del manoscritto.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] G.E. Moore, *IEEE Solid-State Circuits Newsletter*, 2006, **20**, 33.
- [2] <http://www.economist.com/technology-quarterly/2016-03-12/after-moores-law>, The Economist, 2016.
- [3] A.G. Cullis, L.T. Canham, *Nature*, 1991, **353**, 335.
- [4] X. Cheng *et al.*, *Chemical Society reviews*, 2014, **43**, 2680.
- [5] S. Chinnathambi *et al.*, *Advanced Healthcare Materials*, 2014, **3**, 10.
- [6] F. Erogbogbo *et al.*, *ACS Nano*, 2008, **2**, 873.
- [7] B.F.P. McVey, R.D. Tilley, *Accounts of chemical research*, 2014, **47**, 3045.
- [8] L. Mangolini, U. Kortshagen, *Advanced Materials*, 2007, **19**, 2513.
- [9] J. Wilcoxon *et al.*, *Physical Review B*, 1999, **60**, 2704.
- [10] M.B. Gongalsky *et al.*, *Scientific reports*, 2016, **6**, 24732.
- [11] J.A. Kelly *et al.*, *Chemical Communications*, 2010, **46**, 8704.
- [12] C.M. Hessel *et al.*, *Chemistry of Materials*, 2006, **18**, 6139.
- [13] F. Romano *et al.*, *Topics in Current Chemistry*, 2016, **374**.
- [14] M. Locritani *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, **5**, 3325.
- [15] R. Mazzaro *et al.*, *Chemistry of Materials*, 2015, **27**, 4390.
- [16] E.J. Henderson *et al.*, *Small*, 2011, **7**, 2507.
- [17] J. Joo *et al.*, *ACS Nano*, 2015, **9**, 6233.
- [18] A. Fermi *et al.*, *Faraday discussions*, 2015, **185**, 481.
- [19] A. Arrigo *et al.*, *Chemistry of Materials*, 2016, **28**, 6664.

## Silicon Nanocrystals: a Functional Platform for Construction of Hybrid Nano Structures For Energy Conversion

The present paper is summarizing the research activity carried out by our group on the investigation of energy conversion processes performed by silicon nanocrystals functionalized with photoactive molecules, for the application in photovoltaic and optoelectronic devices.

