

Proiect: Arhitecturi moleculare multifunctionale pentru electronica organica si nanotehnologii
– studiu teoretic si experimental

Contract 617/2009, aa1/2009

Etapa 2009 (intermediara + finala)

Sinteza lucrarii

Proiectul urmareste studiul interactiunilor moleculare care controleaza obtinerea si proprietatile arhitecturilor moleculare utilizate in nanotehnologii si in electronica organica. In anul 2009 s-a efectuat un studiu documentar privind tipurile de arhitecturi moleculare utilizate in electronica organica studiu teoretic si experimental privind autoasamblarea selectiva si, de asemenea, s-au efectuat experimente preliminare pentru studiul efectului straturilor subtiri moleculare in imbunatatirea proceselor tehnologice (pentru activitatea de diseminare).

Obiectivele si activitatile anului 2009:

- Faza intermediara- *obiectiv stiintific.1.* Studiu documentar privind stadiul actual al nanostructurilor si arhitecturilor supramoleculare. *Activitate:* Studiul tipurilor de arhitecturi supramoleculare folosite in electronica organica
- Faza finala – *obiectiv stiintific 1.* Analiza teoretica si experimentală a pozitiei legaturilor si a interactitiilor intermoleculare din ansamblurile supramoleculare (partea I; *Activitate:* Studiul suprafetelor prepaternate ca pozitii pentru autoasamblare selectiva
- Fazele intermediara si finala: *obiectiv 2* Management
Activitati: 2.1. Achizitii (materiale, up-grade echipamente de depunere si caracterizare straturi subtiri)
2.2. Diseminare

I. Studiu documentar privind stadiul actual al nanostructurilor si arhitecturilor supramoleculare

Arhitecturile moleculare sunt sisteme polimoleculare organizate in care interactiile moleculare joaca un rol important. Aceste arhitecturi prezinta proprietati si functii specifice si unice, care nu se regasesc in cazul moleculelor individuale. In ultimii ani, arhitecturile moleculare au cistigat nu numai o pozitie centrala in chimie, dar au devenit un important domeniu interdisciplinar al stiintei. In anii 1960 a inceput o adevarata “explozie” in domeniul cercetarii cristalelor moleculare, urmarindu-se obtinerea de materiale organice semiconductoare de tip n sau p si investigarea transportului electronic in aceste materiale [1]. Moleculele si polimerii organici cu proprietati de semiconductor permit realizarea de dispozitive si circuite electronice cum ar fi tranzistoare cu efect de camp [2-8], celule solare [9-11], dispozitive de emisie- LED-uri si laseri [12-15], dispozitive de afisaj [16-17] pe o gama larga de substraturi, inclusiv substraturi flexibile. Metodele de sinteza existente permit modificarea structurii moleculare in scopul controlului proprietatilor materialelor moleculare sau polimerice, oferind posibilitati noi, ieftine de realizare dispozitive optoelectronice. Deja semiconductori organici cum ar fi pentacenul, rubenul permit realizarea unor dispozitive electronice cu straturi subtiri cu performante superioare celor pe baza de Si amorf.

Structura semiconductoarelor organici consta in unitati moleculare sau polimerice care au ca principala caracteristica legaturile π -conjugate [18]. Acest tip de legaturi da nastere unor orbitali delocalizati, care pot fi ocupati sau liberi. Datorita acestei structuri, semiconductorii organici permit transportul electric si interactioneaza cu lumina. Spre deosebire de semiconductorii anorganici, in cei organici structura solida se datoreaza existentei unor interactiuni slabe in principal Van der Waals si dipol-dipol intre molecule sau lanturi polimerice. In raport se da structura chimica a unor semiconductori organici cu conductie de goluri si respectiv electroni [18].

Dintre *semiconductorii moleculari cu conductie de tip p*, cei mai utilizati sunt: pentacenul (P5), rubenul, structuri moleculare care au la baza inelul tiofen (6T, DH-6T, DH-4T, benzodithiofen: BDT, derivati ai andratiofenului –ADT), ftalocianina de Cu. Cateva exemple de *polimeri semiconductori de tip p*: poly(3-hexyltiofen) (P3HT), polyquaterthiofen (PQT12), polimeri cu inel fluorin: poly[9,9-dioctylfluoren-co-bitiofen](F8T2), polimeri pe baza de silole: TS6T2.

In cazul *semiconductoarelor organici cu conductie n*, proprietatile de transport si corelarea acestora cu structura sunt mai putin intelese. Exista doua metode principale de obtinere a semiconductoarelor organici cu conductie n. Prima metoda consta in reducerea nivelului energetic al orbitalilor moleculari prin substitutie cu grupari acceptoare de electroni, astfel incat injectia si conductia electronilor sa prevaleze. Alta metoda se bazeaza pe modificarea proprietatilor suprafetei stratului izolator pe care se depune semiconductorul, astfel incat sa se elimine trapele pentru electroni. Multe variante de materiale organice cu conductie n se bazeaza pe oligotiofene cu nivele energetice moleculare modificate prin substituire cu grupari cyan, perfluoroalkyl/aryl si alkyl/arylcarbonyl. O alta clasa de semiconductori organici de tip n sunt cei bazati pe naftalen si perylen. Mobilitati foarte bune ($2-4.9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) s-au obtinut pentru fullerene (C60) depuse pe un strat monoatomic de pentacen [18].

In raport se analizeaza si *exemple de structuri moleculare sau polimerice utilizate la realizarea unor dispozitive electronice si optoelectronice*.

- **Celule solare organice** cu succes in ultimii ani la realizarea celulelor solare. Se pot atinge eficiente de conversie de pana la 5% utilizand tehnologii ieftine de depunere (spinning, ink-jet printing, casting, spray-deposition).

Principiul de functionare: Prin absorbtia unui foton, un electron este excitat trecand de pe cel mai de sus orbital molecular ocupat (HOMO) pe cel mai de jos orbital molecular neocupat (LUMO). Energia de legatura a perechii electron-gol se afla in intervalul 0.1–1.4 eV. Comparativ cu materialele anorganice, unde energia de legatura a excitonului are o

valoare de cativa mili-electron-volti, aceasta energie de legatura in cazul semiconductorilor organici e mai mare deoarece functiile de unda ale electronului si golului sunt localizate, iar constantele dielectrice sunt mici ($\epsilon \sim 3-4$) amplificand atractia coulombiana dintre electron si gol. Excitonii migreaza la interfata, unde exista o cadere de potential chimic suficienta pentru a conduce la disocierea excitonului intr-o pereche de purtatori liberi. Aceasta interfata este de fapt o interfata intre un material donator (cu afinitate redusa pentru electroni) si un material acceptor (cu afinitate pentru electroni mare) (Fig. 1 a). Cel mai simplu dispozitiv pentru separarea excitonilor este o heterojunctiune planara (Fig. 1b) formata dintr-un conductor transparent precum din ITO (oxid de In si Sn acoperit cu poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulfonat) (PEDOT:PSS) sau FTO (fluorinated tin oxide) si un metal precum Al sau Ag ([10]. Campul intern care apare la jonctiune duce la separarea purtatorilor. Dupa disociere, fiecare purtator de sarcina e transportat catre electrozi prin efect de drift (datorita campului intern) in regiunea de sarcina spatiala de la jonctiune si apoi prin difuzie in regiunile neutre. Curentul care se masoara intre electrozi in absenta unui camp extern aplicat se numeste curent de scurtcircuit J_{sc} , iar tensiunea maxima generata de dispozitiv este tensiunea de circuit deschis V_{oc} . Raportul intre puterea maxima generata si produsul J_{sc} si V_{oc} este factorul de umplere si e legat de calitatea dispozitivului.

Eficienta dispozitivului de tip heterojunctiune planara e limitat de lungimea de difuzie a excitonului (distanța pe care excitonii se deplaseaza fara a avea loc recombinarea) care in cazul majoritatii semiconductorilor organici e $\sim 3-10$ nm. Volumul activ al unui asemenea tip de celula solara e limitat la o zona foarte aproape de interfata, insuficienta pentru a absorbi radiatia solara. Ca urmare s-a gasit solutia nanostructurarii materialelor, astfel incat domeniul activ e de ordinul de marime a doua lungimi de difuzie excitonica. Existenta unei heterojunctiuni de ordinul de marime al lungimii de difuzie excitonice conduce la separarea in purtatori liberi a tuturor excitonilor – cazurile din fig. 1 c si d.

Heterojunctiunea de volum (BHJ) (Fig. 1c) are cea mai buna arhitectura pentru celule solare polimerice intrucat colectarea excitonilor este aproape totala dat fiind faptul ca ei toti sunt formati langa o heterojunctiune. O heterojunctiune BHJ se formeaza prin etalarea la spiner a unei solutii compuse dintr-un polimer si un material acceptor (dizolvate intr-un solvent comun). Exemple amestecuri de rr-P3HT sau MDMO-PPV si derivati ai fullerenelor, PCBM. **Heterojunctiunile ordonate** sunt obtinute in general prin infiltrarea polimerilor in porii oxizilor nanostructurati. TiO_2 are avantajele de a fi abundent, lipsit de toxicitate si studiat in comunitatea cercetatorilor care studiaza celulele solare.

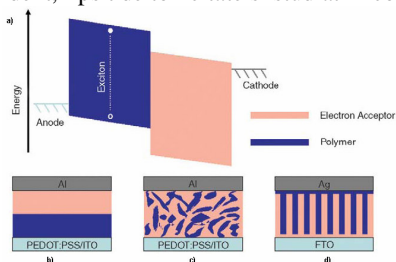


Fig. 1 Variante de celule solare cu heterojunctiuni polimerice: (a) diagrama energetica a unei heterojunctiuni cu excitonul in faza polimerica; (b) heterojunctiune cu 2 straturi: in acest caz, stratul activ trebuie sa fie foarte subtire pentru ca toti excitonii sa poata fi utilizati; (c) heterojunctiune de volum; (d) heterojunctiune ordonata [9]

Celule solare cu eficienta imbunatatita prin efect plasmonic

In fig. 2 este data structura unei celule solare cu heterojunctiune de volum cu eficienta sporita, avand depuse nanoparticule de aur pe suprafata de indium tin oxide (ITO) si folosind ca materiale poly(3-hexylthiophene)/[6,6]-phenyl-C61 butyric acid methyl ester (P3HT/PCBM) [11]. Pentru a obtine plasmoni de suprafata localizati pe suprafata ITO, nanoparticulele de aur au fost depuse prin metoda depunerii strat-cu-strat a unui nanorod de aur pe substratul ITO si transformarii lor in nanodot-uri prin tranzitie indusa termic. Incorporarea nanodot-urilor de aur pe suprafata ITO a avut ca rezultat cresterea eficientei de conversie de la 3.04% to 3.65%, datorita prezentei campului plasmonic in proximitatea nanodot-urilor. Cuplajul puternic intre excitonii organici si plasmonii nanostructurilor de aur are ca rezultat un transfer de sarcina mai eficient in heterojunctiunea de volum.

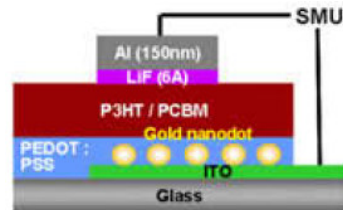


Fig.2. Structura unei celule solare cu heterojunctiune de volum si nanodot-uri de Au [11]

C. OLED - diode organice cu emisie de lumina

Sunt folosite in tehnologiile de afisaj de ultima generatie, care au ca avantaje un unghi mare de observatie, eficienta mare de emisie care are ca efect luminozitate mare cu putere consumata mica si tensiuni mici de operare. O celula tipica OLED are o grosime medie de 2000 Å cu urmatoarea structura de straturi succesive (fig. 3) substrat de sticla, anod format din ITO (oxid de indiu - staniu); strat de injectie a golumilor (HIL)- de ex. CuPc (ftalocianina de cupru); strat de transport al golumilor (HTL) – de NPB (naftil-fenil-bifenil); strat emisiv (EML)– de ex. Alq_3 dopat (tris-(8-hidroxicinolina) aluminiu; strat de transport al electronilor (ETL) de ex. Alq_3 (tris-(8-hidroxicinolina) aluminiu; catod metalic

Principiul de functionare (fig. 4): Anodul injecteaza goluri in primul dintre straturile organice, iar catodul injecteaza electroni in stratul adiacent lui. Intre anod si catod se mai afla si un strat de transport al golumilor, un “strat emisiv” si un strat de transport al electronilor. La o tensiune de cativa volti aplicata celulei, sarcinile negative si pozitive injectate se recombină in stratul emisiv si produc electroluminescenta; structura de straturi organice si alegerea anodului respectiv catodului sunt facute astfel incat sa maximizeze procesul de recombinare in stratul emisiv, si astfel sa maximizeze semnalul luminos de iesire.

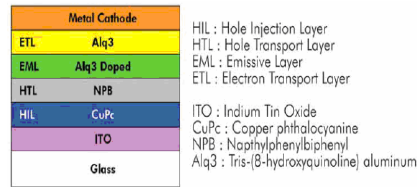


Fig. 3. Structura tipica de OLED [14]

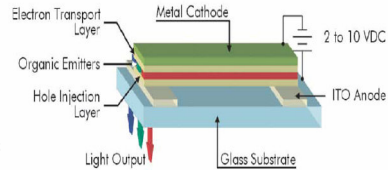


Fig. 4. Principiul de functionare al unui OLED

Tranzistoare organice cu efect de camp (OFET) - au aplicatii in electronica, dar sunt folosite si pentru caracterizarea materialelor organice semiconductoare [2]. In fig. 5 sunt date trei variante de OFET cu pozitii diferite ale electrozilor de drena/sursa si poarta [2]. In fig. 4 este ilustrat modul de functionare al tranzitoarelor cu canal de tip n si respectiv p. La aplicarea unei tensiuni pe poarta in semiconductor, la interfata cu dielectricul se induce electroni, respectiv goluri si astfel curentul sursa-drena creste. Spre deosebire de tranzistoarele pe baza de semiconductori anorganici care lucreaza in regim de inversie, OFET-urile lucreaza in regim de acumulare si de aceea o crestere a tensiunii V_{SG} duce la cresterea conductivitatii canalului.

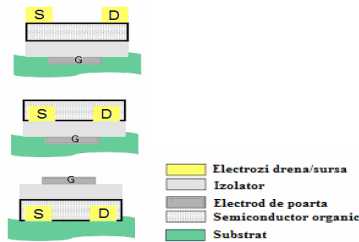


Fig. 5 Tipuri de structuri de OFET

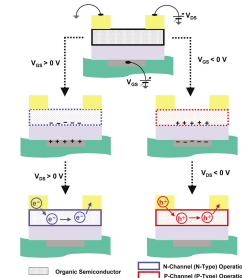


Fig. 6. Modul de functionare al tranzistoarelor organice cu efect de camp

Pentru a obtine dispozitive cu performante bune, trebuie utilizati semiconductori organici care indeplinesc cateva conditii privind injectia de purtatori de sarcina si conductia:

- nivelele energetice corespunzatoare orbitalii moleculari HOMO/LUMO (highest occupied/lowest unoccupied molecular orbital) trebuie sa aiba valori care sa permita inducerea purtatorilor in canal la nivele acceptabile ale tensiunii aplicate
- structura cristalina trebuie sa asigure suprapunerea orbitalilor moleculelor vecine pentru a permite migrarea purtatorilor de sarcina de la o molecula la alta (transportul purtatorilor in semiconductori organici se face prin salt (hopping) de la o molecula la alta ;
- materialul trebuie sa fie fara impuritati care sa actioneze ca trape pentru purtatorii de sarcina;
- moleculele trebuie sa fie orientate cu lantul lung aproximativ paralele cu substratul tranzistorului si
- cristalitele trebuie sa fie suficient de mari pentru a acoperi distanta drena-sursa si astfel incat tranzistorul sa fie realizat practic intr-un monocristal.

De aceea *compozitia chimica, structura cristalina data de conditiile de depunere, puritatea, compozitia, functionalizarea si rugozitatea interfetei poarta-dielectric* influenteaza puternic proprietatile de injectie si transport de purtatori de sarcina. [19-25].

Structura policristalina specifica semiconductoarelor organice are o influenta importanta asupra performantelor deoarece perturba transportul purtatorilor de sarcina.

Transportul purtatorilor este limitat de procesul de « hopping » de la o molecula la alta in structura relativ dezordonata a semiconductoarelor policristaline. Un semiconductor organic ideal ar trebui sa aiba o structura monocristalina, cu o aranjare ordonata a structurilor moleculare- fig. 5 [19]. Pentru a obtine alinerea dorita a moleculelor se pot utiliza diverse metode, cum ar fi “zone casting”: solutia este depusa cu ajutorul unei duze (nozzle) pe un substrat care se misca cu o viteza care tine cont de rata de evaporare a solventului, rezultand astfel o cristalizare directionala a materialului organic.

II. Studiul suprafetelor prepaternate ca pozitii pentru autoasambare selectiva

2.1. Straturile de tip SAM au numeroase aplicatii in electronica organica:

- definirea pozitiiilor pentru alinierea moleculelor organice, permitand astfel obtinerea unor straturi monocristaline
- controlul proprietatilor interfetei metal-semiconductor organic si izolator-semiconductor in scopul imbunatatirii performantelor dispozitivului
- controlul mobilitatii purtatorilor

O metoda noua de obtinere a semiconductoarelor organici se bazeaza pe autoalinierarea cu ajutorul unui monostrat autoasamblat (SAM) pre-patternat. Straturile de tip SAM prepaternate definesc pozitile pentru autoalinierarea moleculelor semiconductoare depuse peste acest strat si, de asemenea, influenteaza ordonarea acestora si permit modificarea

proprietatilor interfetelor. Astfel s-au obtinut cresterea localizata a cristalelor de pentacena folosind un strat SAM prepaternat cu rol de centre de nucleatie (fig.6) [19]

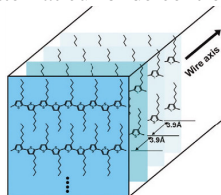


Fig. 5 Structura unui microfibr de P3Ht monocristalin obtinut pe un strat de Si functionalizat cu octadecyltrichlorosilan

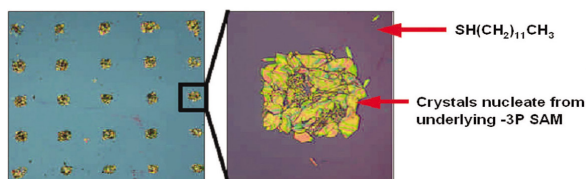


Fig. 6. Imagine optica a unei suprafete prepaternate [patrate terphenylthiol (-3P) peste un monostrat de dodecanethiol (pe substrat de Au)] pe care crescut localizat cristale de antracen [19]

Monostraturile autoasamblate mai pot avea si alte roluri in *imbunatatirea perormantelor tranzitoarelor* FET. Cu ajutorul lor se pot modifica proprietatile interfetei dielectric/semiconductor organic. Modificarea proprietatilor interfetei poate duce la modificari ale mobilitatii purtatorilor, a tensiunilor de prag, caracteristicii de transfer si a histerzisului (ultimele 2 efecte sunt asociate modificarii densitati de stari stari de suprafata) [19, 20, 24-25].

Parametrul cheie care caracterizeaza *interfata metal-semiconductor organic* e bariera de injectie (injection barrier) intre metal si semiconductorul organic, care e determinata de diferenta de lucrul de iesire al metalului si energia de ionizare a materialului organic. Cu cat aceasta bariera este mai mica, cu atat mai eficienta e injectarea golumilor la interfata si ca urmare, cu atat mai buna performanta dispozitivului.

Lucrul de iesire al metalului poate fi controlat prin acoperirea suprafetei metalice cu un *monostrat autoasamblat* (SAM) care formeaza un strat bidimensional foarte ordonat cu dipoli moleculari orientati in directia dorita [19, 20]. In general, modificarea suprafetei unui metal prin aplicarea unui SAM de tip tiolat perfluorinat cu dipoli negativi orientati departe de suprafata metalica duce la cresterea valorii lucrului de iesire prin scaderea benzii de injectie a golumilor din metal in semiconductorul organic (fig. 7b). Prin contrast, modificand suprafata metalica cu un SAM de tip alchil tiolat se micsoreaza lucrul de iesire, rezultand o banda de injectie a golumilor mai mare (fig.7c) Aceste efecte ale straturilor SAM au fost observate penru dispozitive care foloseau ITO, aur, argint, cupru ca metal si poly[2-metoxi,5-(2'-etil-hexiloxi)-1,4-fenilen vinilen] (MEH-PPV, poli(9,9-dioctilfluoren- co-bis-N,N0-4-butilfenil)-bis-N,N'-4-butilfenil-1,4-fenilendiamina (PFB) sau N,N'-bis(3-metilfenil)-N,N-difenil-1,1-bifenil-4,4'-diamina (TPD) ca semiconductor organic; toti acesti semiconductori sunt materiale amorse [20]. Bariera de injectie a golumilor intre polimeri amorfii sau molecule mici si metal este mai mare pentru un metal a carui lucru de iesire a fost scazut prin modificarea data de SAM comparativ cu acelasi caz dar cu metal nemodificat de SAM

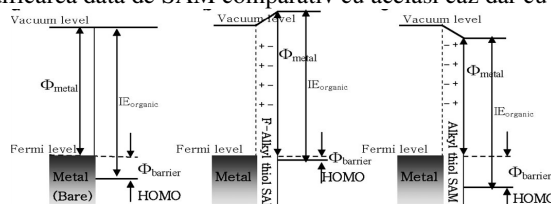


Fig. 7. Diagrama nivelelor energetice pentru interfete metal/material organic cu modificare SAM :

(a) metal/organic, (b) metal modificat cu fluorinated alkyl thiol/organic, (c) metal modificat cu alkyl thiol/organic.

Imbunatatiri ale mobilitatii purtatorilor in straturi de ftalocianina de cupru (CuPC) s-au obtinut prin tratarea dielectricului de poarta (in acest caz polivinilalcohol- PVA) cu un monostat autoasamblat de octadecyltrichlorosilan – OTS [21]. Introducerea stratului de OTS are ca efect scaderea densitatii de trape la interfata CuPc-PVA si imbunatatirea cristalinitatii stratului de CuPC depus peste stratul SAM. In consecinta mobilitatea purtatorilor poate ajunge la nivelul celei de ftalocianina de Cu monocristalina: 0.11- 1 cm²/Vs.

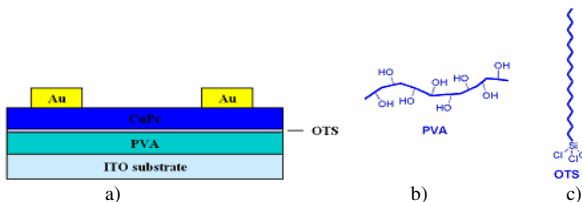


Fig. 8.a) Structura tranzistorului organic cu efect de camp cu dielectric (PVA); b) structura chimica a PVA si c) OTS [21]

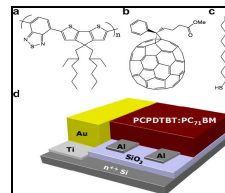


Fig. 9 Structura moleculara pentru a) PCPDTBT, b) PC71BM , (c) 1,8- octanedithiol si (d) structura tranzistorului organic bipolar cu semiconductorul realizat din amestecul PCPDTBT : PC71BM cu ODT ca aditiv la depunere [23].

Imbunatatirea mobilitatii purtatorilor (atat electroni cat si golusi) s-a obtinut si in cazul tranzitorilor organici bipolari prin tratarea cu un tiol. Un exemplu este tranzistorul bipolar cu heterojunctiune de volum intre un semiconductor cu banda interzisa scazuta: PCPDTBT si o fullerena PC71BM [23] – (fig. 9). Adaugand in solutia de depunere de PCPDTBT:PC71BM si 2% ODT (1,8-octanedithiol) s-a obtinut atat cresterea mobilitatii golumilor (in PCPDTBT), cat si a electronilor (in PC71BM).

2.2. Straturile de tip SAM au aplicatii si in mocio/nanotehnologie: controlul proprietatilor de hidrofobicitate (ex. pt. procesele de replicare - etapa de demulare); controlul aderenței straturilor subțiri la substrat, controlul proprietatilor de curgere in canale microfluidice) [26-30].

Noi am studiat autoasamblarea selectiva pe suprafete de Au prepaternat, suprafete de oxid, precum si influenta micro/nano paternarii substratului asupra proprietatilor de hidrofobie/hidrofilie.

2.2.1 Autoasamblare selectiva pe substrate prepaternate

Straturile de tip SAM pe diverse suporturi au fost preparate si caracterizate cu ajutorul spectroscopiei FTIR, Raman si a determinarii unghiului de contact.

Experimente: Pentru functionalizarea suprafetelor cu materiale organice cu straturi de tip SAM au fost pregatite suprafete de Au si SiO₂ depuse pe substrat de Si, Si oxidat sau sticla.. Stratul de Au a fost prepaternat prin litografie urmata de corodare sau litografie si urmata de lift-off [31, 32] Pentru functionalizarea localizata a straturilor de SiO₂ sau sticla s-a utilizat o masca de rezist obtinuta prin litografie. Suprafetele au fost curatate cu o solutie formata din amoniac/perhidrol/apa deionizata (1:1:5), mentinute la punctul de fierbere al solutiei 20 minute. Pentru functionalizare au fost preparate solutii proaspete intr-o hoda cu atmosfera de azot, numar de particule si umiditate controlata. Prima solutie a fost preparata dizolvind acidul 11-mercaptoundecanoic (M11A) in etanol absolut la o concentratie de 2 mM (2×10^{-3} mol/l). A doua solutie a constat in dizolvarea 3-aminopropil trimetilsilanului (APTMS) in etanol absolut la o concentratie de 10mM (1×10^{-2} mol/l). Probele au fost imersate in cele doua solutii si mentinute 48 ore la temperatura mediului sau incalzite 30 minute la 45°C. Probele au fost apoi spalate cu etanol absolut si uscate cu azot.

Caracterizarea prin spectroscopia in infrarosu ATR-FTIR si spectrometrie Raman: S-a utilizat un spectrometru FTIR Tensor 27, ce permite trasarea spectrelor in domeniul spectral 4000-400 cm⁻¹. Pentru identificarea speciilor chimice, a legaturilor formate in cadrul probelor preliminare, s-a folosit modulul ATR cu cristal de ZnSe al spectrometrului FTIR Tensor 27, monoreflexie, in domeniul spectral 4000 - 600 cm⁻¹, dupa 64 scans, cu o rezolutie de 4 cm⁻¹. Pentru verificare s-a utilizat si spectrometria Raman (microspectrometrul de LabRAM HR Horiba Jobin Yvon)

Functionalizarea cu acidul 11-mercaptoundecanoic (M11A): In figura 10 a sunt prezentate comparativ spectrele tiolului pur si a probei de Au/Si functionalizat. Se poate observa faptul ca spectrele tiolilor folositi in functionalizari sunt spectre de intensitate redusa. Pentru o mai buna interpretare/comparare a datelor obtinute in figura 10b este marita scala pentru proba M11A/Au/Si.

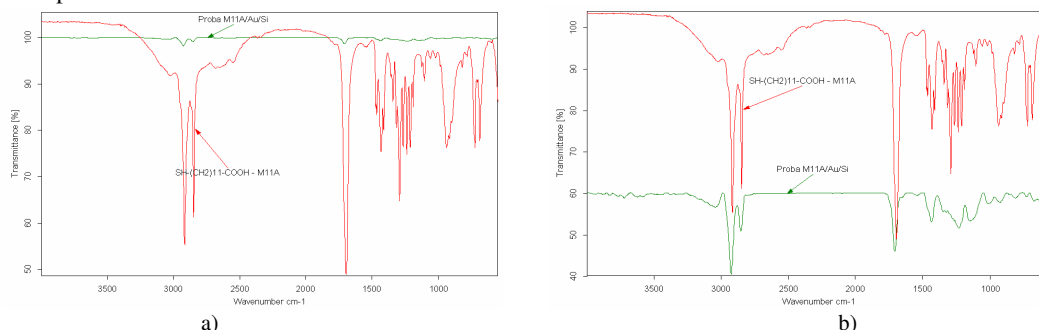


Figura 10 a) Spectrele ATR_FTIR comparative pentru proba si substanta pura; b) Spectrele ATR_FTIR comparative pentru proba – multiplicarea spectrului probei si substanta pura

Tioli liberi sunt caracterizati prin benzi spectrale ce apar in domeniul 2600-2400 cm⁻¹, benzi ce pot fi atribuite modului de vibratie a legaturii S-H. Lipsa acestor benzi, din spectrul probei, demonstreaza legarea de suprafata (Au) a tiolului. In sprijinul acestei idei vin si benzile spectrale din 674-601 cm⁻¹, benzi caracteristice legaturii Au-S ce pot fi atribuite modului de intindere a gruparilor C-S. De asemenea benzile cu maxime centrate la 1347 si 1325 cm⁻¹ pot fi atribuite modului de vibratie a legaturii C-S.

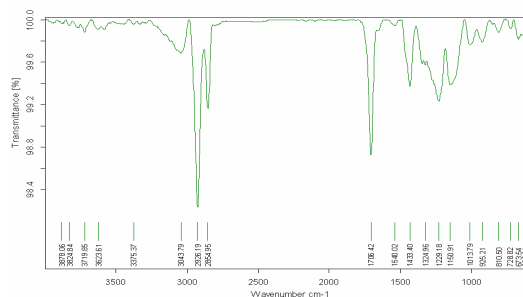


Fig. 11. Evidentierea peak-urilor pentru proba M11A/Au/Si

In figura 11 este prezentat spectrul probei cu indexarea liniilor spectrale. Se pot observa deasemenea si alte benzi ce confirma functionalizarea suprafetei cu tiol, de exemplu banda cu maximum la 925 cm⁻¹ poate fi atribuita vibratiei de deformare a O-H in afara planului cand apar legaturi intermoleculare de H, forma de dimmer. Benzile din domeniul spectral 1710-1433 cm⁻¹ sunt atribuite gruparii carboxilice din tiol, aceste benzi sunt clar definite ceea ce sugereaza neimplicarea acestei grupari in functionalizare, dovedind afinitatea substratului-aurului-pentru gruparea SH din tiol. Pe zonele plachetei fara Au nu s-a observat functionalizarea cu tiol.

Functionalizarea cu 3-Amino propil trimetoxi silan (APTMS). Mecanismul de functionalizare este urmatorul: SiCl₃ sau Si(OCH₃) hidrolizeaza cu urmele de apa pentru a forma grupe silanol (Si(OH)₃); in continuare gruparile

silanol reactioneaza cu gruparile OH pe suprafata substratului print-o reactie de deshidratare, formind legaturi siloxan (Si-O-Si), gruparea NH_2 ramand nelegata. Acest mecanism este confirmat de spectrele FTIR. In figura 12a sunt prezentate comparativ spectrele APTMS-ului pur si a probei de Au/Si functionalizat. La prima vedere se poate observa reducerea intensitatii benzilor in cazul probei. O reducere semnificativa a intensitatii benzii spectrale se poate observa la banda centrata la 800 cm^{-1} , banda ce poate fi atribuita modului de vibratie de deformare a legaturii N-H, deasemenea existenta unei singure benzi in regiunea spectrala $4000\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ confirma transformarea legaturii NH_2 in legatura -NH prin legarea de suprafata. Deasemenea usoara deplasare a benzilor spectrale poate fi pusa pe seama legarii APTMS-ului de suprafata si modificarii modului de vibratie a legaturilor din acesta. In figura 12 b este prezentat spectrul indexat al probei de APTMS/Au/Si. Se pot observa benzile caracteristice APTMS-ului in domeniul $1100\text{--}860\text{ cm}^{-1}$, benzi ce pot fi atribuite modului de vibratie a grupari Si-O-C si respectiv Si-O-Si. Deasemenea benzile de la 1322 si respectiv 1232 sunt benzi datorate gruparii C-N din molecula. Benzile spectrale caracteristice acestei molecule sunt benzile centrate la 1630 cm^{-1} si 1563 cm^{-1} ce pot fi atribuite absorbtiei legaturilor C-O si respectiv N-H, precum si benzile din domeniul spectral $2950\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$, benzi ce pot fi atribuite modului de vibratie a legaturii C-H.

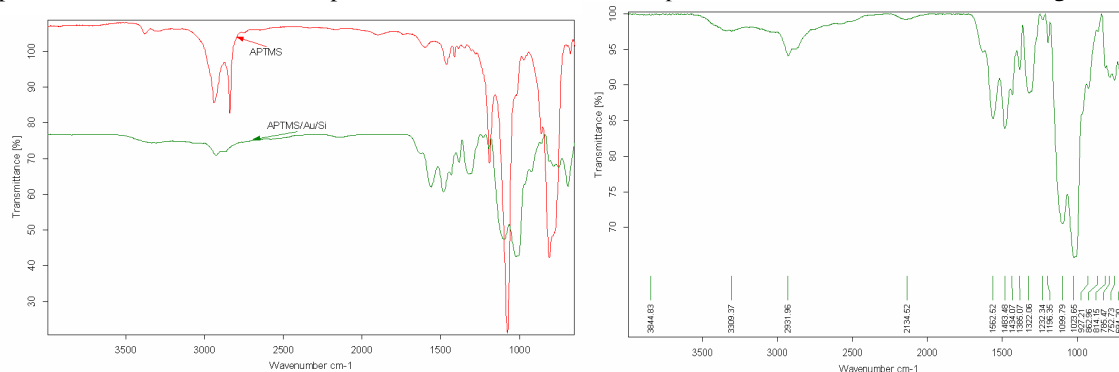


Figura 12 a). Spectrele ATR_FTIR comparative pentru proba – multiplicarea spectrului probei si substanta pura; b) Evidentierea peak-urilor pentru proba APTMS/Au/Si

In figura 13 este prezentat spectrul APTMS/Au/Si comparativ cu spectrul probei APTMS/SiO₂/Si, se poate observa faptul ca nu exista nici o selectivitate pentru un anumit tip de substrat. Rezultatul a fost confirmat si de spectrele RAMAN. Pentru o functionalizare localizata substratul trebuie prepaternat prin fotolitografie (se deschid in stratul de rezist ferestre numai zonele care trebuie functionalizate).

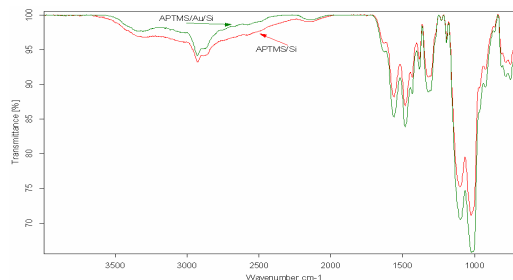


Figura 13. Spectrele comparative ATR-FTIR pentru APTMS/Au/Si si APTMS/SiO₂/Si

Determinarea unghiului de contact al suprafetelor functionalizate

Unghiul de contact a fost determinat utilizand un tensiometru Theta Optical Tensiometer-KSV Instruments. Tensiometrul are in dotare o camera video rapida KSVCAM200 ce permite achizitia si prelucrarea ulterioara a datelor cu ajutorul softului dedicat. Masuratori dinamice ale unghiului de contact au fost efectuate utilizind ca faza lichida a picaturii (apa deionizata), faza gazoasa (aer) si faza solida (suprafata functionalizata).

Determinari ale unghiului de contact au fost facute pentru suprafete inainte respectiv dupa functionalizare. Suprafetele au fost curatate cu alcool etilic absolut si uscate dupa functionalizare. Din masuratorile dinamice valoarea unghiului de contact a fost considerata cea din intervalul 35-40 secunde de la caderea picaturii pe suport.

In urma functionalizarii substraturilor de Au si SiO₂ s-a constatat o scadere a unghiului de contact (fig. 14). In cazul functionalizarii cu tiol (C11A/Au) scaderea unghiului de contact fata de proba martor (Au) de la 89° la 50° este data de hidrofilizarea suprafetei cu gruparile polare libere carboxil ($-\text{COOH}$), datorita selectivitatii aurului de a reactiona preferential cu gruparea $-\text{SH}$. Acest rezultat confirma inca o data functionalizarea cu tiol prin realizarea legaturii Au-S. In cazul functionalizarii cu APTMS (APTMS/Au) hidrofilizarea suprafetei (scadere a unghiului de contact fata de proba martor de la 89° la 16°) datorita gruparilor polare amino ($-\text{NH}_2$) ramase libere, pentru ca de substrat s-a legat gruparea metoxi. Stratul APTMS functionalizat s-a comportat ca un absorbant.

Pentru probele cu substrat SiO₂ (figura 15) s-a constatat o scadere a unghiului de contact de la 46° la 44° doar in cazul functionalizarii cu APTMS. In cazul functionalizarii tiolului (C11A) pe SiO₂ unghiul de contact fata de proba martor (SiO₂) a ramas neschimbat confirmand faptul ca tiolul se ataseaza selectiv de Au, nu si de SiO₂. Prin analiza unghiului de contact se poate constata ca gruparile libere in cazul functionalizarii cu C11A sint date de prezenta

gruparilor carboxil (-COOH) respectiv in cazul functionalizarii cu APTMS de prezenta gruparilor (-NH₂) tinand cont de faptul ca natura si configuratia substratului influenteaza modul si parametrii functionalizarii.

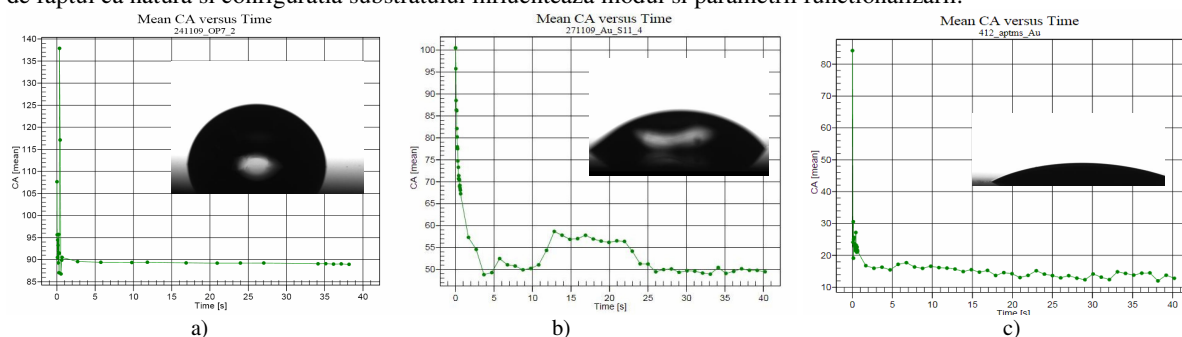


Figura 14. Unghiul de contact pentru proba martor Au (a), Au functionalizat cu C11A (b), Au functionalizat cu APTMS (c).

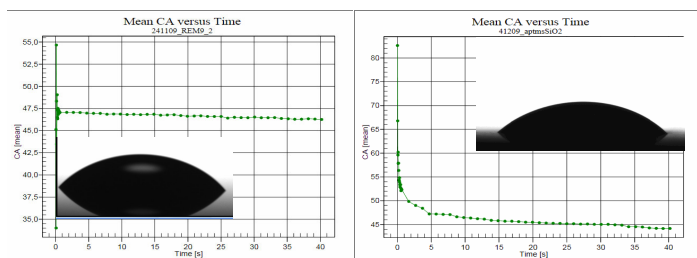


Figura 15. Unghiul de contact pentru proba martor SiO₂ si APTMS/SiO₂.

In concluzie prin caracterizarea cu ajutorul spectroscopiei FTIR s-a constatat ca in cazul tiolului C11A exista o autoasamblarea se face selectiv pe zonele acoperite de Au, pe zonele cu Si sau SiO₂ autoasamblarea neavand loc. Spectrometria Raman a confirmat rezultatul. In cazul analizei unghiului de contact utilizind ca faza lichida apa s-a constatat o hidrofilizare a substraturilor dupa functionalizare prin prezenta grupelor polare carboxil si amino.

2.2. Controlul proprietatilor de hidrofobie-hidrofilie prin nanostructurare

a) Hidrofilizarea PDMS prin corodare in plasma

Polidimetilsiloxanul (PDMS) este un material foarte des utilizat in ultimii ani in microfluidica si la realizarea de laboratoare pe un cip. Materialul este puternic hidrofob si pentru aceste aplicatii este necesara hidrofilizarea suprafetei canalelor microfluidice, precum si a suprafetelor pe care se ataseaza molecule biologice. Metoda clasica de hidrofilizare in plasma de O₂ este eficienta numai pentru scurt timp, materialul recapatandu-si hidrofobia in cateva zile. De aceea am experimentat o metoda combinata: tratament/corodare in plasma de SF₆ urmata de tratament in plasma de O₂. Plasma de SF₆ indeparteaza gruparile metil care sunt hidrofobe si astfel ramane numai lantul principal al PDMS care este hidrofil. In plus rezulta legaturi de tip „dangling bonds” de care se ataseaza cu usurinta grupari hidroxiil imediat ce suprafata ajunge in contact cu urmele de apa din atmosfera. In consecinta plasma de SF₆ reduce hidrofobia suprafetei PDMS. Daca tratamentul in SF₆ este mai indelungat apare in plus si o corodare evidenta care are ca efect nanostructurarea suprafetei (se observa o structura columnara, inaltimea coloanelor variind in functie de timpul de corodare). Aceasta nanostructurare creste suplimentar hidrofobia suprafetei, asa cum e de asteptat pentru o suprafata in starea Wenzel [26]. O imbunatatire substantiala a hidrofiliei se poate obtine prin tratament suplimentar in O₂ [29].

Exprimant preliminară efectuate:

S-au obtinut straturi subtiri de PDMS prin depunerea amestecului baza-intaritor 10:1 (Sylgard 184) pe un substrat de Si, s-a tratat la 65°C timp de 3 h. S-a efectuat tratament in SF₆ urmat sau nu de tratament in O₂. S-a observat o scadere mai pronuntata a unghiului de contact la puteri mai mari pentru tratamentul in SF₆ si asocierea cu tratamentul in O₂. PDMS netratat 110° la 100°. La fazele urmatoare se vor continua experimentarile in scopul cresterii suplimentare a hidrofiliei.

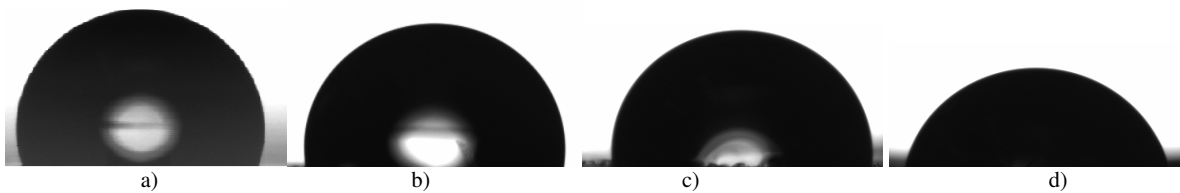


Fig. 16. Hidrofilizarea PDMS prin tratament in plasma a) PDMS netratat- unghi de contact 112°, b) tratament in SF₆ (P=10Pa, Prf=50W, t=10min, SF6=100sccm)- unghi de contact 105°, c) tratament in SF6 (Prf 200W) +O₂- unghi de contact 97°, d) tratament in SF6 (Prf 250W) +O₂- unghi de contact 85°.

Pentru a obtine o modificare selectiva (locala) a proprietatilor de hidrofilie a suprafetei, tratamentul in plasma se face localizat utilizand o masca metalica.

b) Cresterea hidrofobiei prin nanostructurarea suprafetei

O metode de obtinere a unor suprafete puternic hidrofobe consta in micro sau nanostructurarea suprafetei. Pentru primele experimente s-a utilizat SU-8 care poate fi foarte usor nanostructurat prin litografie cu fascicul de electroni (EBL). Un strat de SU-8 2002 de 2 μm grosime depus prin spinning si pretratat 1 min la 60° si 1 min la 90° a fost expus la EB (patrunul a constat din discuri cu diametrul de 50 nm la distanta de 1 μm). Dupa dezvoltare s-a obtinut o suprafata nanostructurata ca in fig. 15. a. Si hidrofobia a crescut: unghiul de contact a crescut la 115° (suprafata tip Cassie-Baxter [27]) - fig. 15 b.

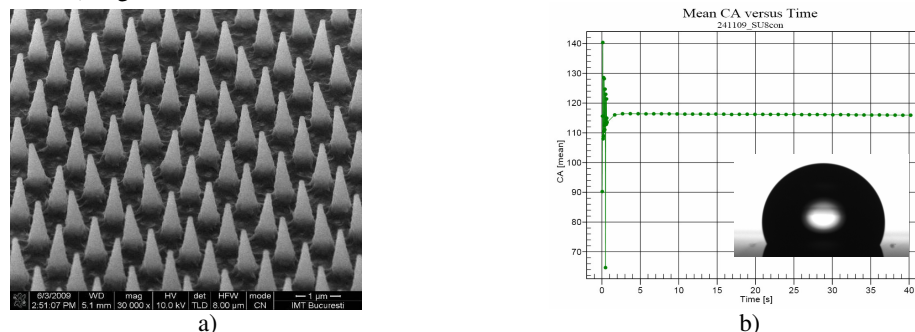


Fig. 15. Cresterea hidrofobiei stratului de SU-8 prin nanostructurare a) aspectul suprafetei dupa EBL b) unghiul de contact.

III . Management

Achizitii (materiale, module aparatura caracterizare suprafete si straturi subtiri)

O mare parte din fonduri (~50%) s-a utilizat pentru achizitionarea unui modul pentru tensiometru optic Theta tensiometru optic KSV Theta (echipament de masurare unghiuri de contact si tensiuni superficiale). Echipamentul este util pentru determinarea gradului de hidrofobie/hidrofilie a suprafetelor. Informatiile privind gradul de hidrofobie/hidrofilie a suprafetelor sunt utile in studiul functionalizarii suprafetelor cu straturi moleculare si optimizarea unor procese tehnologice (ex. replicare, nanolitografie). S-au mai achizitionat: polimeri semiconductori, tioli, consumabile pentru tensiometru Theta.

Diseminare

Avand in vedere perioada de desfasurare a etapei (contract semnat in iunie, termen faza intermediara 15 septembrie, faza finala 10 decembrie 2009) si fondurile limitate, pentru a putea desfasura si o activitate de diseminare s-au efectuat experimente pentru studiul *efectului straturilor subtiri moleculare in imbunatatirea proceselor tehnologice* utile pentru diverse micro si nano-structuri fotonice cum ar fi elemente optice difractive multinivel si straturi antireflectante (elementele componente cu dimensiuni in domeniul nano si micro) obtinute prin replicarea unui master din PMMA sau SU-8, precum si a unor nanostructuri de Au pe sticla pentru dispozitive plasmonice.

Rezultatele sunt prezentate in trei lucrari stiintifice prezentate la **conferinta internationale**:

- D. Cristea, P. Obreja, A. Dinescu, G. Konstantinidis, Techniques for photonic nanostructures fabrication, prezentare orala la **The 3rd EOS Topical Meeting on Optical Microsystems (OMS09)**, 27 - 30 Septembrie 2009, Capri, Italy
- R. Rebigan, A. Dinescu, C. Kusko, F. Comanescu, D. Cristea, *Process development for micro - nano patterning of metallic layers for photonics*- prezentata la **IEEE International Semiconductor Conference CAS 2009**, October 2008, Sinaia, Romania, publicata in Vol. IEEE catalog number CF09CAS PRT, p.193-196
- C. Kusko, A. Dinescu, R. Rebigan, M. Kusko, D. Cristea, *Snom Measurements on metallic nanostructures*, prezentata la **IEEE International Semiconductor Conference CAS 2009**, October 2008, Sinaia, Romania, publicata in Vol. IEEE catalog number CF09CAS PRT, p.197-200.

Doua din aceste lucrari au fost si publicate intr-un volum indexat ISI.

A fost realizata pagina de web a proiectului: www.imt.ro/amelor

Bibliografie

1. W. Schnabel, , Wiley-VCH, 2007
2. C. Reese, M. Roberts, M.-m. Ling, Z. Bao, *Materials Today* (2004) 7 (9), pp. 20-27
3. C. Reese, Z. Bao, *Materials Today* 10, No.11 (2007), p.28-33
4. J. Sun, B. Nath Pal, B. J. Jung, H. E. Katz, , *Organic Electronics* 10 (2009) 1-7
5. M. Estrada, I. Mejia, A. Cerdeira, B. Iniguez, *Solid-State Electronics* 52 (2008) 53-59
6. P. A. van Hal, et. al, *Nature Nanotechnology*, 3 (2008), p749-754
7. P. Cosseddu, G. Mattana, E. Orgiu, A. Bonfiglio, , *Appl Phys A* (2009) 95: 49-54
8. Rongbin Ye, Mamoru Baba, Kazunori Suzuki, Kunio Mori, , *Solid-State Electronics* 52 (2008) 60-62
9. A.C. Mayer, S.R. Scully, B.E. Hardin, M.W. Rowell, .M.D. McGehee, *Materials Today* 10, No. 3. (2007), p.28-33
10. N. Serdar Sariciftci, *Materials Today* (2004) 7 (9), Pages 36-40

11. J.H.Lee, J.H.Park, J.S.Kim, D.Y.Lee, K.Cho, , Organic Electronics 10 (2009) 416–420
12. M.Vasilopoulou, et. al, Microelectronic Engineering 86 (2009) 1511–1514
13. L.Schöler, K.Seibel, K.Panczyk, M.Böhm, Microelectronic Engineering 86 (2009) 1502–1504
14. M.Gaillet, OLED – organic light emitting diodes, June 2003 www.jyhoriba.com
15. I D. W. Samuel, G A. Turnbull, Materials Today 10, No.11 (2007), p.28-33
16. M. –C. Choia, Y.Kimb, C.-S. Ha, Prog. Polym. Sci. 33 (2008) 581–630
17. J.K. Borchardt, *Materials Today* (2004) 7 (9),Pages 42-46
18. A.Facchetti, Materials Today 10, No.3 (2007), p.28-37
19. Y.D.Park, J.Ah Lim, H.S. Lee,K.Cho, Materials Today 10, No.3 (2007), p.46-54
20. K.Hong, J.Won Lee, S.Y.Yang, K.Shin, H.Jeon, S. H.Kim, C.Yang, C.E.Park, Organic Electronics 9 (2008) 21–29
21. Y.Sun, Y. Liu, Y.Wang, C. Di, W. Wu, G.Yu, Appl Phys A (2009) 95: 777–780
22. I.G. Hill,C.M. Weinert · L. Kreplak · B.P. van Zyl, Appl Phys A (2009) 95: 81–87
23. S.Cho, J.K.Lee, J.S.Moon, J.Yuen, K.Lee, A.J. Heeger, Organic Electronics 9 (2008) 1107–1111
24. H.Etschmaier, P.Pacher, A.Lex, G. Trimmel, C.Slugovc, E.Zojer, Appl Phys A (2009) 95: 43–48
25. Q. J. Cai , M. B. Chan-Park , Q. Zhou , Z.S. Lu , C.M.Li , B.S. Ong, Organic Electronics 9 (2008) 936–943
26. Wenzel, RN (1936). "Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water". Ind. Eng. Chem. 28: 988–994.
27. Cassie, ABD (1944). "Wettability of Porous Surfaces". Trans. Faraday Soc. 40: 546–551
28. Pozzato et al. / Microelectronic Engineering 86 (2009) 1329–1332
29. G. Blanco-Gomez et al. / Microelectronic Engineering 86 (2009) 1325–1328-
30. Ferdinand Walther et al 2007 J. Micromech. Microeng. 17 524-53,
31. R. Rebigan, A. Dinescu, C. Kusko, F. Comanescu, D. Cristea, Vol. IEEE catalog number CF09CAS PRT 2009 , p.193-196
32. C. Kusko, A. Dinescu, R. Rebigan, M. Kusko, D. Cristea, Vol. IEEE catalog number CF09CAS PRT,2009 p.197-200