

Rezumat raport stiintific intermediar
privind implementarea proiectului in Etapa III
Perioada ianuarie – decembrie 2014

Carbon quantum dots: exploring a new concept for next generation optoelectronic devices -
http://www.imt.ro/cqd_opto

CONTRACTOR

Institutul National de Cercetare-Dezvoltare
pentru Microtehnologie
IMT-Bucuresti

UNITATEA CONTRACTANTA

Unitatea Executiva pentru Finantarea
Invatamantului Superior,
a Cercetarii, Dezvoltarii si Inovarii UEFISCDI

Cod proiect: PNII-ID-PCCE-2011-2-0069

Contract de finantare nr.8/11.06.2012

INSTITUTII PARTENERE ÎN PROIECT:

CO - Institutul National de Cercetare -Dezvoltare pentru Microtehnologie - **IMT Bucuresti Centrul de Nanotehnologie**
P1 - Institutul National de Cercetare -Dezvoltare pentru Microtehnologie - **IMT Bucuresti MIMOMEMS**
P2 - Universitatea Babes-Bolyai **Facultatea de Chimie si Inginerie Chimica**
P3 - Universitatea Babes-Bolyai **Facultatea de Fizica**

Obiectivul proiectului:

Investigarea potentialului nanocristalelor de carbon (CQD – carbon quantum dot) de a fi folosite ca materiale active in dispozitivele optoelectronice, cu precadere diode organice emitatoare de lumina (CQD-LED) si celule solare (CQD-PV). Pentru realizarea si optimizarea acestor dispozitive, proprietatile electronice, optice si de transport ale nanocristalelor de carbon pasivate cu diferiti oligomeri vor fi studiate atat din punct de vedere teoretic cat si experimental.

Rezultate preconizate pentru aceasta etapa:

Sinteza si caracterizarea solutiilor coloidale de CQD pasivate cu molecule organice prin metoda “grafting to” si “grafting from”. Proiectarea, realizarea si testarea dispozitivelor optoelectronice pe baza de CQD (CQD-LED si CQD-PV). Informatii teoretice asupra structurii electronice si fenomenelor fotonice, pe baza modelarii structurii NC de carbon. Modele si analize atomistice pentru optimizarea proprietatilor optoelectronice in functie de compusii de pasivare.

Rezultate stiintifice obtinute:

1. Obtinerea si caracterizarea solutiilor coloidale de CQD pasivate cu molecule organice.
2. Studii aspra structurii si a compozitiei CQD prin spectroscopie fotoelectronica de raze X (XPS).
3. Proiectarea structurilor optoelectronice pe baza de CQD si investigarea straturilor de transport si al celui de CQD.
4. Modelarea nano-doturilor de carbon.

1. Obtinerea si caracterizarea solutiilor coloidale de CQD pasivate cu molecule organice

In aceasta etapa au fost extinse investigatiile proprietatilor fotoluminescente ale nanoparticulelor pasivate cu cromofori de tipul rodaminei (CQD-PEG-Rh). Alegerea Rodaminei ca si fluorofor in acest studiu a avut ca si suport coeficientul mare de absorbtie al acestuia precum si suprapunerea spectrului de emisie al CQD cu cel de absorbtie al rodaminei, care pot favoriza un transfer energetic favorabil intre CQD si rodamina. In mod concret, pentru indeplinirea acestei activitati s-a avut in vedere functionalizarea cu izotiocianat de rodamina a fractiilor de CQD cu cel mai mare randament cuantic. Formarea complexului CQD-PEG-Rh a fost riguros caracterizat prin spectroscopie de absorbtie UV-Vis, fluorescenta stationara si rezolvata temporal, precum si prin spectroscopie IR, toate aceste tehnici confirmandu-ne interactiunea rodaminei cu CQDs.

Deoarece s-a observat exprimental ca randamentul cuantic de fluorescenta al nanoparticulelor de carbon se imbunatateste semnificativ prin functionalizare cu oligomeri, s-a urmarit in continuare pasivarea nanoparticulelor de carbon cu noi oligomeri cat si cu monomeri cu diverse unitati structurale. A fost ales astfel un derivat de carbazol ca oligomer care datorita lungimii si structurii sa favorizeze transportul purtatorilor de sarcina. A fost sintetizat astfel derivatul dibromurat de carbazol, insa incercarile de polimerizare a acestui derivat in prezenta de nanoparticule de carbon au dus la obtinerea unor materiale insolubile, fapt care ne-a fortat sa schimbam strategia de functionalizare cu polimeri a nanoparticulelor de carbon. Asadar, au fost propuse 2 directii majore de introducere a unor oligomeri de tip carbazol si fluoren pe nanoparticulele de carbon.

Prima dintre strategii vizeaza legarea covalenta a nanoparticulelor de carbon de capatul terminal al diversilor polimeri de tip polifluoren funtionalizat cu grupari alchil solubilizante pentru a obtine produsi solubili in solventi organici prin reactii de tip Click, in special cicloaditii 1,3-dipolare a azidelor si alchinelor, datorita timpului de reactie scurt, reactivitatii suficient de ridicate, selectivitatii si fiabilitatii acestor reactii.

Pentru obtinerea unui material cu proprietati fotoelectrice imbunatatite am avut in vedere si o a doua strategie constand in pasivarea suprafetei cu un polimer continand carbazol prin polimerizare radicalica, mai exact tehnica ATRP (atom-transfer radical polymerization). Aceasta ofera control asupra polimerizarii, obtinandu-se polimeri cu domeniu restrans de polidispersitate si masa moleculara controlata. Pentru aceasta a fost intai considerata introducerea la suprafata nanoparticulelor de carbon a unui initiator pentru polimerizarea radicalica prin transfer de atom. Nanoparticulele de carbon pasivate cu propilendiamina CQD-TMEDA au fost supuse reactiei cu bromura de izobutiril, reactiv folosit in literatura pentru ATRP. Produsul astfel obtinut a fost supus polimerizarii radicalice cu un derivat acrilic de fluoren sintetizat in laborator. Formarea complexului nanoparticula functionalizata cu carbazol (CQD-TMEDA-Cbz) a fost pusa in evidenta prin investigatii UV-VIS si de fluorescenta, cand, pe langa maximele de emisie specifice gruparii carbazol s-a observat si emisia nanoparticulelor de carbon atunci cand excitarea s-a facut in domeniul vizibil al spectrului electromagnetic, cu de acum bine cunoscuta lor deplasare spre energii mai mici atunci cand sursa de excitare se deplaseaza spre rosu (caracteristica neintalnita in cazul fluoroforilor clasici) (Figura 1).

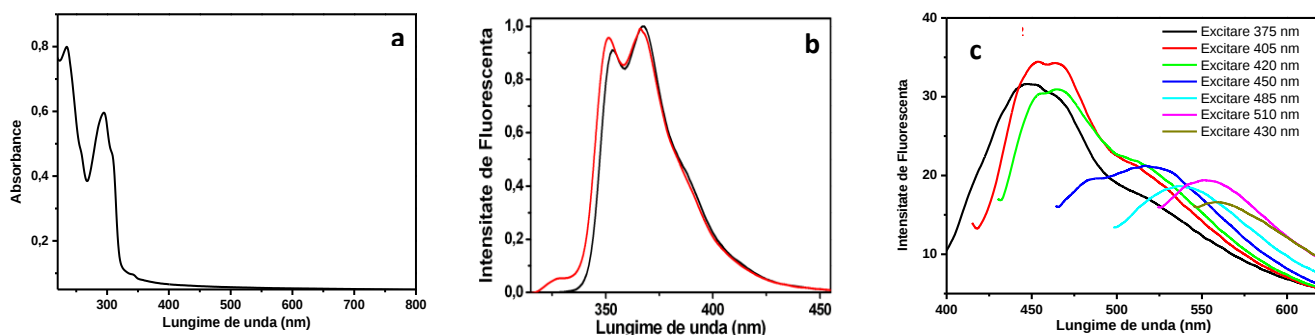


Figura 1. (a) Spectrul de absorbtie al CQD-TMEDA-Cbz. (b). Spectrele de emisie al derivatului de carbazol (spectrul negru) si al compusului CQD-TMEDA-Cbz (spectrul rosu) pentru excitare la 310 nm ; (c) Spectrele de fluorescenta ale compusului CQD-TMEDA-Cbz excitate la diferite lungimi de unda.

2. Studii asupra structurii si a compozitiei CQD prin spectroscopie fotoelectronica de raze X (XPS)

Structura si compozitia nanoparticulelor de carbon pasivate cu PEG_{1500N} si propilen diamina, precum si a compusului 2 (nanoparticule de carbon dupa refluxare in acid azotic) au fost investigate prin spectroscopie fotoelectronica de raze X (XPS). Energiile de ionizare din regiunea 400 si 284 eV, specifice azotului si respectiv carbonului, sunt prezentate comparativ pentru cele trei materiale in Figura 2. Se poate observa ca toate cele trei materiale prezinta o regiune de intensitate ridicata intre 285 si 289 eV atribuita legaturilor de carbon (C-N la 285.2 eV si respectiv C-O: 288 cetone, 285.6 eteri si 289.1 esteri), si un maxim la aproximativ 284.5 eV specific carbonului hibridizat sp². In plus, compusul 2 prezinta si asa numitul "plasmon peak" sau π - π^* shakeup la 290.5 eV energie caracteristica materialelor carbonice cu structura ordonata de tip grafitic. In ceea ce priveste spectrul pentru N1s, acesta prezinta doua regiuni: una caracteristica legaturilor C-N (intre 400 si 398 eV) si cealalta caracteristica legaturilor N-H (intre 401 si 400.5 eV). Deconvolutia spectrului N1s pentru cele trei materiale studiate, evidentiaza prezenta azotului – piridinic (398.1 – 399.3 eV), cuaternar (401 – 401.5 eV) si amidic (~ 399.6 eV). Energia de ionizare de la 399.6 eV este o caracteristica frecvent raportata in materialele carbonice dupa oxidare cu acid azotic, si este atribuita speciilor de azot legate de oxigen, precum amide. In concluzie, desi structura chimica nu poate fi determinata cu exactitate, deoarece diverse functionalitati prezinta energii de ionizare apropiate si astfel greu de identificat/separat, materialele studiate au structura ordonata de tip grafitic, in timp ce chemosorbtiia aminelor din structura PEG_{1500N} si TEDMA este confirmata de prezenta liniilor de la 399.6 eV din spectrul N1s.

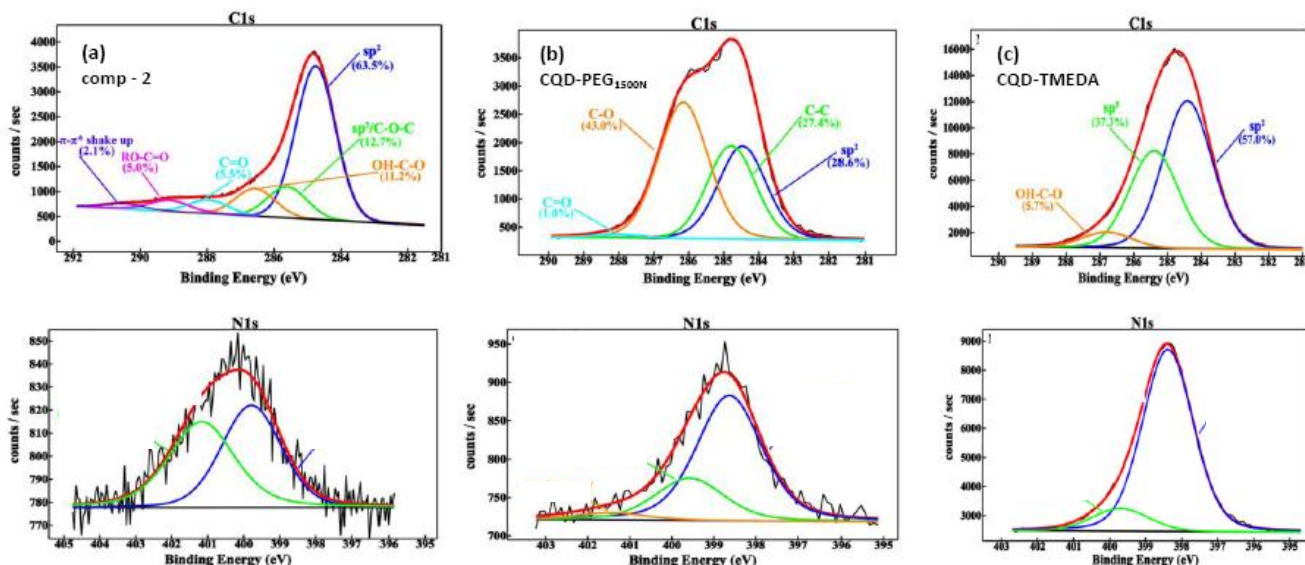


Figura 2. Spectre fotoelectronice XPS ale (a)compusului 2 ; (b)CQD-PEG; (c) CQD-TMEDA indicand regiunea de ionizare a C1s si N1s si atribuirea maximelor.

3. Proiectarea structurilor optoelectronice pe baza de CQD si investigarea straturilor de transport si al celui de CQD

In vederea realizarii unui dispozitiv optoelectronic bazat pe puncte cuantice - quantum dots (QD) se impune realizarea unei arhitecturi de tip p-i-n ilustrata in Figura 3 unde: p este un strat care transporta goluri, respectiv un semiconductor cu conductie de tip p; i este un strat subtire de puncte cuantice (QD) in acest caz puncte cuantice de carbon (CQD); iar n este un strat care transporta electroni respectiv un semiconductor de tip n.

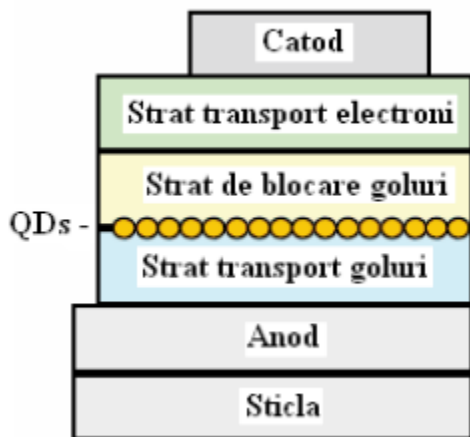


Figura 3. Arhitectura unui dispozitiv optoelectronic cu CQD

Aceasta configuratie de filme subtiri, care pot fi straturi anorganice, organice sau combinatii ale acestora, se obtine prin depunere succesiva pe un anod transparent si conductiv realizat din indium tin oxide (ITO). Functionalitatea dispozitivului optoelectronic este determinata de alinierea nivelelor energetice ale straturilor de transport de electroni si

goluri (benzi de conductie respectiv valenta pentru semiconductori anorganici sau nivele LUMO respectiv HOMO pentru polimeri semiconductori sau compusi cu molecula scurta). Pentru a asigura functionalitatea de tip dioda electroluminescenta este necesar ca nivelul LUMO al materialului care transporta electroni sa fie deasupra (raportat la vid) nivelului LUMO a nanoparticulei de carbon/stratului emisiv. Aceeasi cerinta se impune si stratului HOMO al materialului care transporta goluri. Aceste cerinte impun criteriul principal de selectie al materialelor utilizate pentru straturile subtiri necesare realizarii unui dispozitiv electroluminescent. Este de mentionat faptul ca in anumite situatii materialele din care se realizeaza straturile de transport (electroni sau goluri) prezinta, de asemenea, si functionalitatea de strat emisiv.

Prezentam in continuare citeva exemple de materiale ce pot fi folosite pentru realizarea unei astfel de arhitecturi si procesele prin care se obtin straturi subtiri din acestea.

Realizarea anodului de ITO

Depunerea filmului de ITO pe substratul de sticla s-a realizat folosind metoda DC sputtering (instalatie Edwards din dotarea IMT – MINAFAB). Inaintea procesului de depunere, substratul de sticla a fost taiat in esantioane de 1 cm^2 , care au fost ulterior curatate chimic si degazate in instalatie de depunere, prin incalzire timp de o ora. Procesul de degazare fiind necesar pentru a realiza o buna aderenta a oxidului la substratul de sticla. Dupa stabilizarea temperaturii la 180°C si obtinerea unui vid de $0,32\text{ Pa}$ s-a efectuat depunerea filmului de oxid, aria anodului fiind delimitata cu ajutorul unei masti mecanice. In timpul procesului de depunere, vidul a atins valoarea de $0,21\text{ Pa}$, iar rata depunerii de ITO a fost de $0,1\text{ nm/s}$ pentru o putere a magnetronului de 60 W . In urma optimizarilor tehnologice de depunere, precum puterea magnetronului, rata si temperatura de depunere, s-a obtinut un film uniform si amorf de ITO cu o grosime de 100 nm . Pentru densificarea stratului depus si obtinerea unui film cristalin, filmele depuse au fost tratate timp de 20 de minute in gaz de formare la temperatura $T = 200^\circ\text{C}$. Studiul morfologic si structural al filmului de ITO obtinut a fost realizat dupa fiecare etapa tehnologica prin SEM si respectiv difractie de raze X.

In Figura 4 se prezinta comparativ spectrele XRD pentru 2 probe depuse la o putere a magnetronului de 40 W , cu si fara tratamentul in gazul de formare. Se observa stratul depus fara tratament ca fiind amorf (graficul rosu) si stratul depus tratat in gazul de formare ca fiind cristalin (graficul albastru), cu o dimensiune a cristalitelor de aproximativ $200\text{ \AA}$.

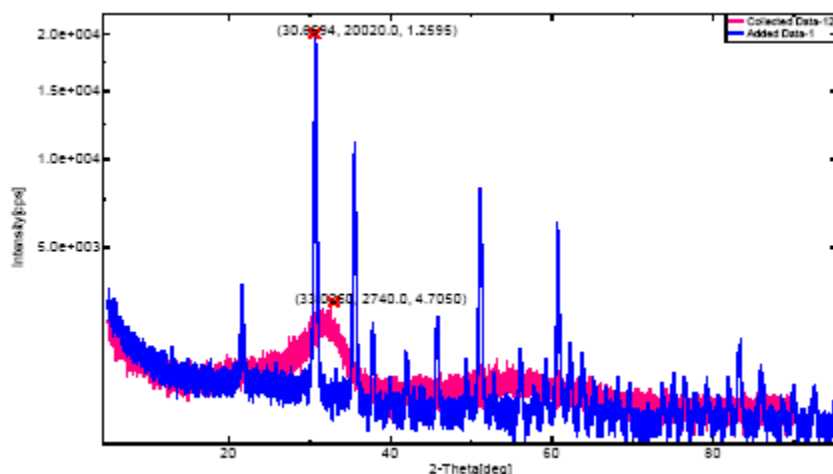


Figura 4. Difractograma filmului de ITO depus la o putere a magnetronului de 40 W – inainte (graficul rosu) si dupa (graficul albastru) tratament in gazul de formare.

De asemenea, s-au executat experimentari tehnologice in vederea obtinerii de straturi subtiri de ITO depuse la o putere a magnetronului de 60 W , cu si fara tratamentul in gazul de formare. Si in acest caz, analizele XRD releva o buna cristalinitate a stratului obtinut in urma tratamentului in gazul de formare. Dupa cum se observa in Figura 5 stratul de ITO depus la o putere a magnetronului de 60 W , are o grosime de $\sim 100\text{ nm}$, calitatea imaginii SEM este afectata de incarcarea electrostatica a probei.

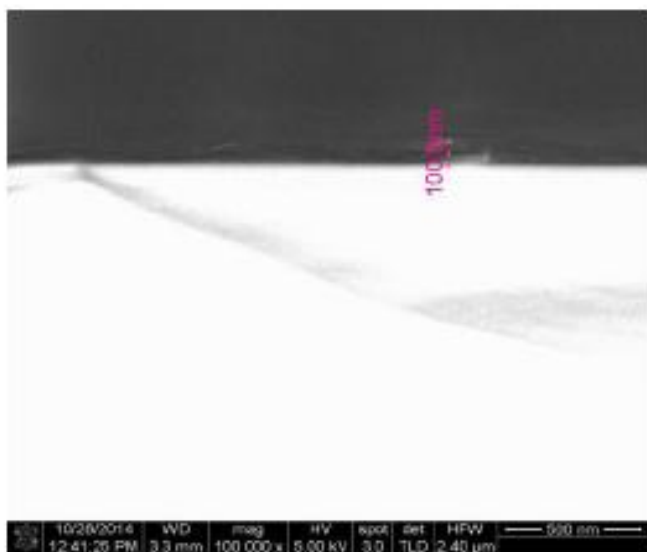


Figura 5. Imagine SEM in sectiune transversala a stratului de ITO depus pe sticla

Realizarea straturilor subtiri din materiale cu functionalitate de transport de electroni respectiv goluri

Pentru realizarea stratului de transport de electroni au fost experimentate trei tipuri de materiale:

i) Al(8-hidroxichinolina)₃ – Alq₃ ($E_{HOMO} = -5.8$ eV; $E_{LUMO} = -3.1$ eV); ii) poli[2-metoxi-5(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilenvinilen – MEH-PPV ($E_{HOMO} = -4.8$ eV; $E_{LUMO} = -2.8$ eV) si iii) [2-(4-bifenilil)-5-(4-tertbutilfenil)-1,3,4 oxadiazol] Bu-PBD ($E_{HOMO} = -6.2$ eV; $E_{LUMO} = -2.4$ eV).

In continuare se vor prezenta succint procesele experimentate in vederea obtinerii de straturi subtiri.

i) Alq₃ este un material standard pentru realizarea straturilor care transporta electroni in dispozitive optoelectronice, iar pentru a obtine straturi subtiri, solutia de Alq₃ a fost preparata in cloroform, in concentratie de 5 mg/ml; stratul de Alq₃, etalat la 1000 rpm avand o grosime de 34-40 nm si un indice de refractie de 1,5517 – 1,4602.

ii) MEH-PPV este un material utilizat pentru realizarea straturilor care transporta goluri. De exemplu, se poate utiliza in realizarea de dispozitive electroluminescente in care transportul se realizeaza exclusiv cu goluri. De asemenea, se poate utiliza si ca strat care transporta electroni. Solutia de MEH-PPV a fost preparata in concentratie de 30 mg in 10 ml cloroform, depunerea facandu-se dintr-o solutie de 6 mg/ml. Grosimea stratului de MEH-PPV, etalat din aceasta solutie la 2000 rpm a fost estimata la ~ 45 nm.

iii) Bu-PBD este, de asemenea, un material utilizat pentru realizarea straturilor care transporta electroni. Solutia de Bu-PBD a fost preparata in toluen, in concentratie de 5 mg/ml si etalata la 2000 rpm. Stratul obtinut are o grosime de 400 nm dupa cum se poate observa in analiza SEM prezentata in Figura 6.

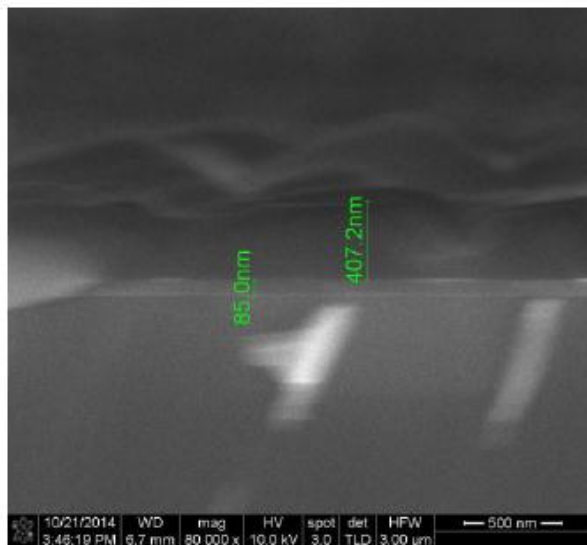


Figura 6. Imagine SEM in sectiune transversala a stratului deBu-PBD depus peoxid de siliciu.

Diode emitatoare de lumina pe baza de CQD-PEG_{1500N} (CQD-LED)

Proprietatile electro-luminescente ale nanoparticulelor de carbon pasivate cu PEG_{1500N} (CQD-PEG), cu randament cuatic de fluorescenta de 10% fata de sulfatul de chinina, au fost evaluate folosind o configuratie de tip dioda emitatoare de lumina prezentata schematic in Figura 7.

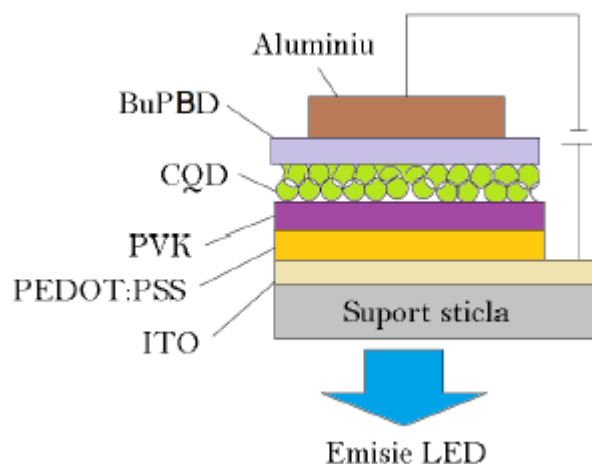


Figura 7: Structura unei diode emitatoare de lumina CQD-LED: sticla/anod/ strat de blocare a electronilor/strat transport goluri/CQD-PEG/strat transport electroni/catod

O astfel de structura s-a realizat prin etalarea succesiva a fiecarui strat polimeric peste anodul de oxid de indiu dopat cu staniu (ITO), si in final depunerea catodului de aluminiu (100 nm) prin evaporare termica folosind o masca mecanica pentru a delimita o arie activa de 4.5 mm². In timp ce filmul conductiv de PEDOT:PSS are rolul de a reduce rugozitatea si a creste lucrul mecanic de extractie al electrodului de ITO, filmul de poli(vinilcarbazol) (PVK) si Bu-PBD va facilita transportul de goluri si respectiv electroni, ducand astfel la recombinarea purtatorilor de sarcina preponderent in stratul luminescent de CQD. Stratul de CQD-PEG depus peste cel de PVK a format un film subtire si continuu, cu o grosime de aproximativ 10 nm. Studiile de topografie prezentate in Figura 8, pun in evidenta un strat de CQD-PEG cu un parametru Kurtosis (Sku) de 1 fata de 0.3 Sku pentru filmul de PVK si o rugozitate de 0.67 nm [1].

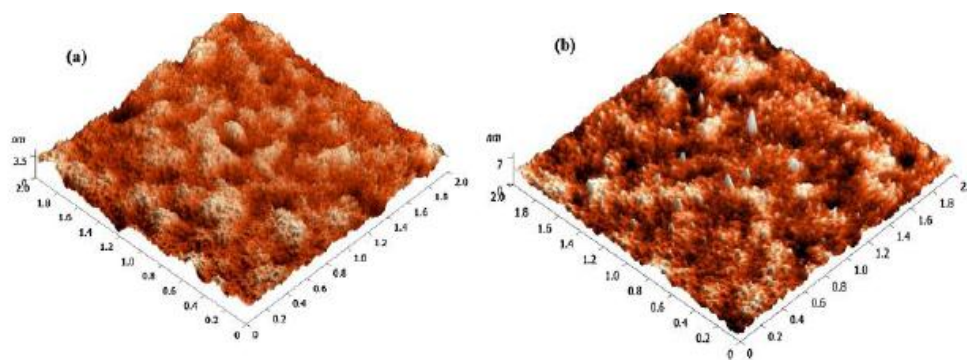


Figura 8: Imagini topografice ale filmelor de (a) PVK (ITO/PEDOT:PSS/PVK) si (b) CQD-PEG (ITO/PEDOT:PSS/PVK/CQD-PEG)[1]

Caracteristicile curent-tensiune ale celor doua dispozitive (cu si fara strat de transport al electronilor) obtinute la temperatura camerei, in aer au evidenciat tensiuni de deschidere de 20 V si respectiv 10 V (Figura 9a). Cresterea tensiunii de deschidere datorandu-se, probabil, unei cresteri in grosime prin adaugarea filmului de BuPBD si a eficientei reduse in injectia de electroni. De asemenea, se observa ca densitatea de curent, la tensiunea de deschidere, este mai mica in cazul diodei ce contine stratul de BuPBD, ceea ce sugereaza o luminescenta mai scazuta dar un timp de functionare mai lung. Stabilitatea in timp a acestei diode este evidentiata in Figura 9b prin masuratori succesive ale caracteristicilor curent-tensiune.

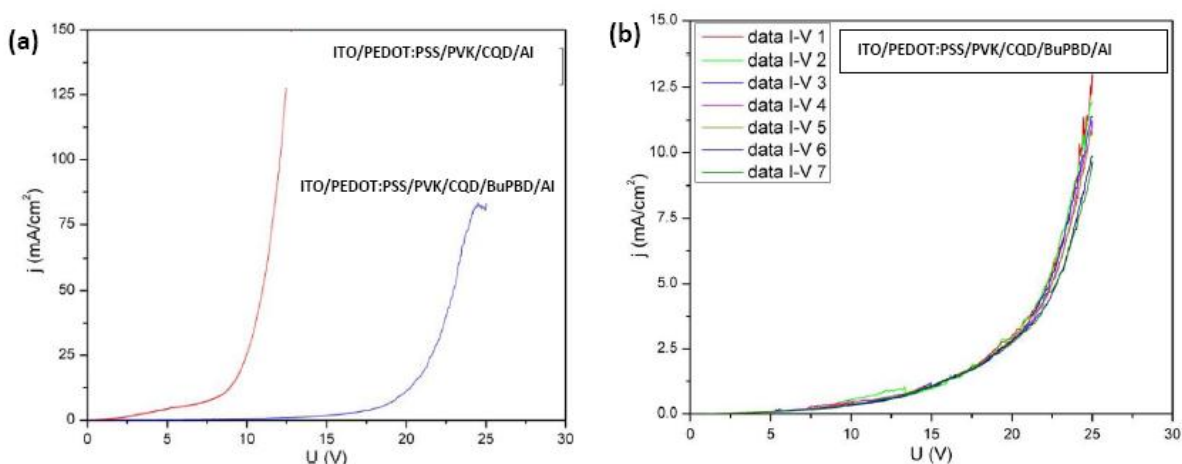


Figura 9: Variatia densitatii de curent cu tensiunea aplicata (a) comparatie a tensiunilor de deschidere pentru diodele ITO/PEDOT:PSS/PVK/CQD-PEG/Al si ITO/PEDOT:PSS/PVK/CQD-PEG/BuPBD/Al; (b) stabilitatea in timp pentru dioda ITO/PEDOT:PSS/PVK/CQD-PEG/BuPBD/Al

In concluzie, desi puterea de emisie este redusa, aceste experimente demonstreaza capacitatea nanoparticulelor de carbon de a functiona ca si strat emisiv in componenta diodelor luminescente.

4. Modelarea nano-doturilor de carbon

Simularea, modelarea sau investigarea teoretică a sistemelor nanoscopice se face cu o varietate de metode, plecând de la cele clasice, bazate în special pe modele de continuum, până la cele atomistice care în majoritate se bazează pe principiile mecanicii cuantice. Sistemele bazate pe carbon și în particular nano-dot-urile de carbon (CQD) nu fac excepție de la considerentele de mai sus.

În multe situații răspunsul la interacția cu radiația electromagnetică a nanoparticulelor poate fi modelată prin rezolvarea ecuațiilor Maxwell sau a ecuației Poisson când lungimea de undă a radiației este mult mai mică decât orice dimensiune liniară a nanoparticulei. Ingredientul esențial în astfel de modelări este alegerea unei funcții de răspuns a materialelor din care sunt fabricate nanoparticulele [2]. Sistemele de tip CQD sunt considerate în general având forma sferică, chiar dacă experimental s-au observat abateri de la aceste forme. În cadrul acestui proiect am studiat influența abaterilor de la sfericitate asupra proprietăților optice în nanoparticule. Concluzia a fost că forma are mai degrabă o influență asupra proprietăților locale ce sunt la rândul lor influențate de modificări locale ale formei nanoparticulelor. Modificările locale au o influență mult mai redusă în schimb asupra absorbției luminii și deci a emisiei de lumină. Una dintre aplicațiile materialelor pe bază de carbon cum ar fi grafenele și CQD de origine grafitică este aceea de a stoca energie electrică în calitate de super-capacitoare. Aplicând de asemenea metode de continuum am dezvoltat o formulă intuitivă care leagă geometria nanostructurilor de posibilitățile de stocare a energiei electrostatice prin evaluarea capacității electrice [3].

Pentru a studia efectul fiecărui plan de grafenă asupra celorlalte s-a realizat o combinație de două (D2/D1) și respectiv trei (D2/D1/D2) plane grafitice. Planele folosite au dimensiuni de 1.1 nm (D2) și 1.6 nm (D1). Apoi vom calcula atât structura electronică dar și absorbția optică prin TD-DFTB. S-a observat prin calculele TD-DFTB pentru structurile pasivate cu H, că energia oscilatorului pentru stările LUMO este 0. Cuplajul dipolar care este responsabil pentru tranziții optice (absorbție sau emisie) este dat de valoarea ratei de oscilator între cele două stări. În general emisia luminii de pe stări excitate se face de pe primul nivel neocupat adică de pe LUMO. În schimb, ceilalți liganzi introduc un cuplaj dipolar ne-nul (adică un coeficient al ratei de oscilator ne-nul), dar valoarea acestora este mică și cu timpi de viață mult mai lungi decât determinările experimentale. De aceea noi credem că emisia luminii nu se face după starea S1 care da și LUMO, dar după alte stări cu energii superioare. Acest tip de emisie este în acord cu regula destul de generală că în sistemele cu dimensionalitate redusă cum sunt punctele cuantice există așa-numita "phonon bottleneck" ce se caracterizează prin absența imprasiterilor și dezexcitărilor prin emisie/absorbție de fononi. În sistemele 3D lumina se emite după LUMO chiar dacă electronul este excitat la energii mai mari. Electronul pierde energie prin procese fononice foarte rapide așa încât el ajunge pe LUMO înainte să se emită un foton și să sara pe un nivel din banda de valență (regula lui Kasha). Calculele noastre suportă acest tip de scenariu.

Referinte:

- [1] **L. M. Veca***, **A. Diac**, **I. Mihalache**, P. Wang, G. E. LeCroy, **E. M. Pavelescu**, R. Gavrilă, E. Vasile, **A. Terec**, **Y.-P. Sun** *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *613*, 40-44.
- [2] **T. Sandu**, G. Boldeiu, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, vol. 9 (3), pp. 1255-1262, (2014)
- [3] **T. Sandu** et al., *J. Appl. Phys.* 114 (22), p. 224904, (2013); **T. Sandu** et al., *IEEE CAS 2013 Proceedings*, Catalog Number: CFP13CAS-PRT, ISBN:978-1-4673-5670-1, ISSN: 1545-827X, vol 2, p. 289-292 (2013)