

Rezumat raport stiintific
privind implementarea proiectului in Etapa II
perioada ianuarie – decembrie 2013

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-PCE-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 polimeri vor fi studiate atat din punct de vedere teoretic cat si experimental.

Rezultate preconizate pentru aceasta etapa:

Sinteza solutiilor coloidale de CQD pasivate cu molecule organice, cu dimensiuni sub 10 nm si randamente cuantice de fluorescenta de pana la 40%. Determinarea proprietatilor optice, electronice si de transport ale acestor materiale. Realizarea si testarea functionalitatii dispozitivelor optoelectronice pe baza de CQD-PEG_{1500N} (CQD-LED). Informatii teoretice asupra structurii nanocristalelor de carbon.

Rezultate stiintifice obtinute:

1. Obtinerea si caracterizarea solutiilor coloidale de CQD pasivate cu molecule organice
2. Evaluarea proprietatilor de transport in filmele de CQD-PEG_{1500N}
- 3 Realizarea si testarea functionalitatii diodelor luminescente (CQD-LED) pe baza de CQD-PEG_{1500N}
- 4 Informatii teoretice asupra structurii electronice si fenomenelor fotonice, pe baza modelarii structurii NC de carbon

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

Este cunoscut faptul ca randamentul cuantic de fluorescenta al nanoparticulelor de carbon se imbunatateste semnificativ prin functionalizarea acestora cu oligomeri sau polimeri. In acest context, nanoparticulele de carbon au fost pasivate atat cu PEG_{1500N} (CQD-PEG_{1500N}) cat si cu trimetilen diamina (CQD-TMEDA). Randamentele cuantice de fluorescenta masurate fata de Sulfatul de Chinina fiind de pana la ~ 30% si respectiv ~ 10.7%. Similar studiilor anterioare spectrul de fotoluminescenta evidentiaza o variatie a emisiei cu lungimea de unda de excitare. Ambele materiale emit in domeniul vizibil al spectrului electromagnetic avand maximum de emisie centrat la 470 nm ($\lambda_{ex} = 405$ nm) in cazul CQD-PEG_{1500N} si 450 nm ($\lambda_{ex} = 375$ nm) in cazul CQD-TMEDA. (Figura 1)

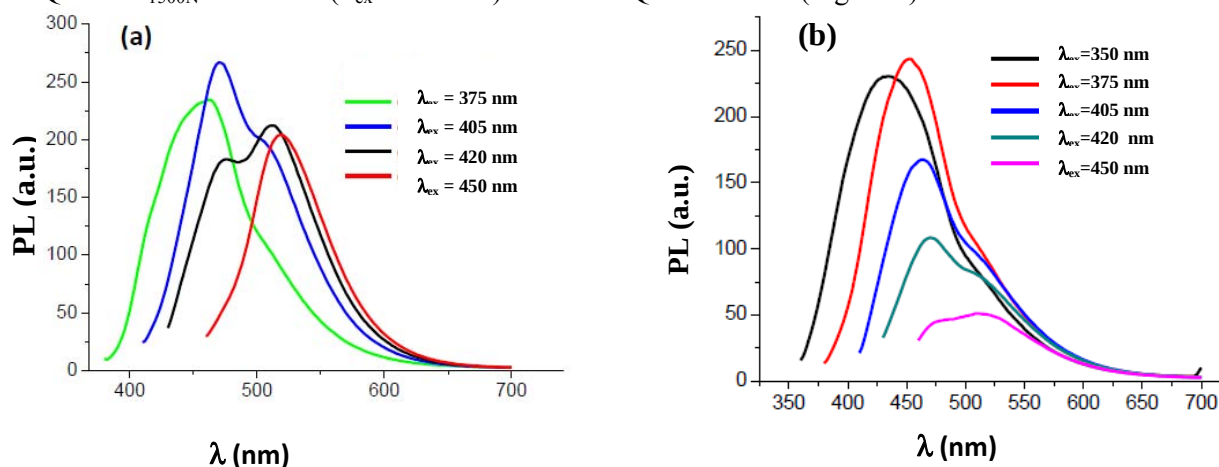


Figura 1. Spectre de fluorescenta ale solutiilor de (a) CQD-PEG_{1500N} si (b) CQD- TEMDA la diferite lungimi de unda de excitare

Pasivarea CQD cu liganzi scurți precum EDA (2,2' bis dioxetilen diamina) a permis sinteza de CQD-EDA cu dimensiuni (particula și ligand) mai mici de 5 nm (Figura 2a,b) dar și cu randamente cuantice de fluorescență ridicate (30%, 7% și 3.7% pentru λ_{ex} = 440 nm, 550 nm și respectiv 600 nm). Dimensiunile reduse împreună cu proprietățile acestora de a emite atât în verde cât și în roșu conferă sistemului CQD-EDA capacitatea de a deveni o alternativă a proteinelor fluorescente (Figura 2c), precum și perspective de a emite lumină albă când sunt activate electric.

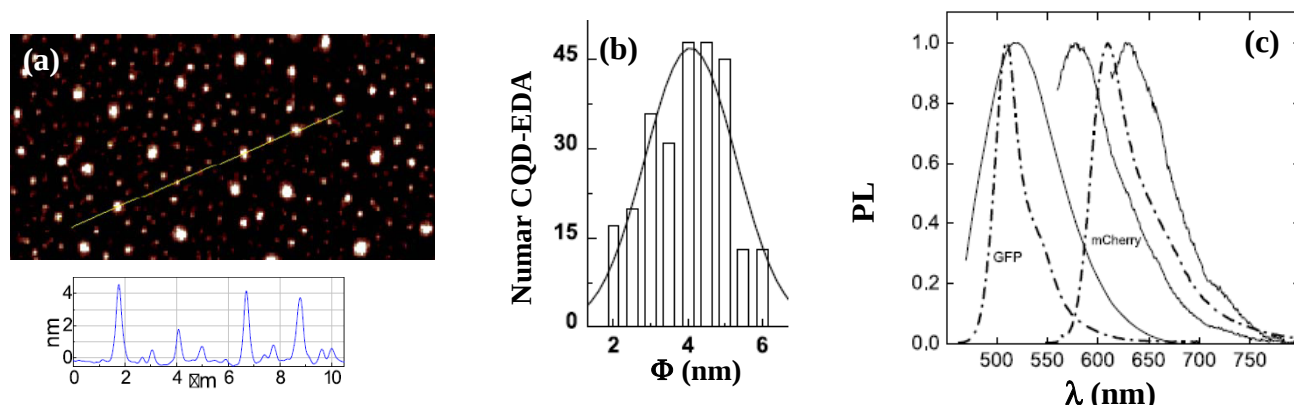


Figura 2. (a) Imagine AFM și profilul de înălțime de-a lungul liniei albe; (b) distribuția diametrului CQD-EDA; (c) comparația emisiei CQD-EDA excitate la diferite lungimi de undă cu emisia a două proteine (GFP – green fluorescent protein și mCherry) [1]

În scopul extinderii domeniului de absorbție, nanoparticulele pasivate au fost în continuare funcționalizate cu cromofori. Plecând de la nanoparticulele CQD-PEG_{1500N} și utilizând izotiocianatul de rodamină s-au sintetizat conjugatii ai Rh cu CQD-PEG_{1500N} (CQD-PEG-Rh). În urma derivatizării, maximum de absorbție al rodaminei legată la CQD-PEG_{1500N} prezintă o deplasare hipsocromă față de rodamină liberă, în timp ce intensitatea spectrală în regiunea 200-400 nm este de asemenea crescută. Spectrele de fluorescență prezintă și de această dată dependența emisiei de lungimea de undă de excitație caracteristică materialelor carbonice, maximele de fluorescență caracteristice nanoparticulelor de carbon se îngustează și intensitatea lor scade cu creșterea lungimii de undă de excitație. (Figura 3)

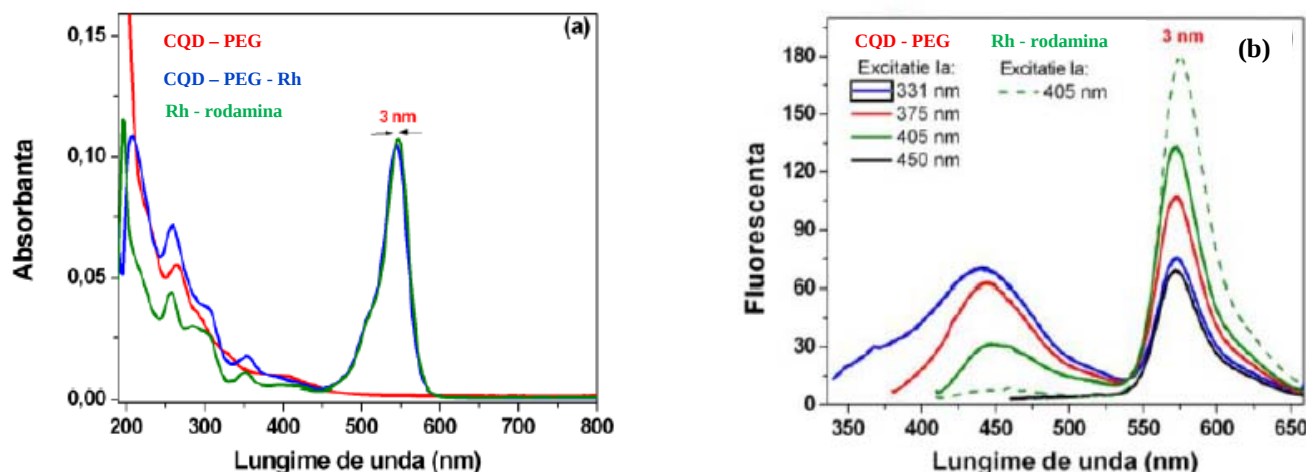


Figura 3. Spectre de absorbție (a) și fluorescență (b) ale soluțiilor de rodamină, CQD-PEG și CQD-PEG-Rh înregistrate la diferite lungimi de undă de excitație.

2. Evaluarea proprietăților de transport în filmele de CQD-PEG_{1500N}.

Proprietățile de transport ale nanoparticulelor de carbon înainte și după pasivare cu PEG_{1500N} au fost studiate prin măsurători electrice folosind o structură interdigitată cu electrozi de Cr/Au pe substrat de sticlă (Figura 4)

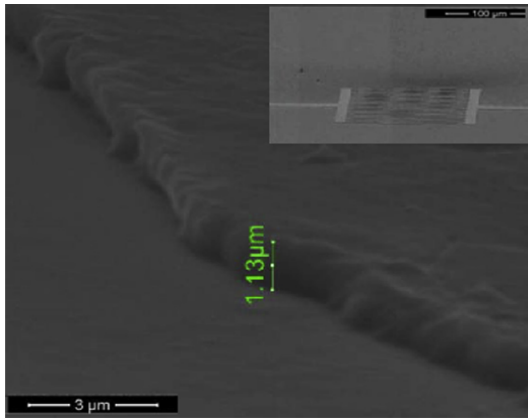


Figura 4. Imagine SEM a filmului de CQD – PEG_{1500N} depus pe suprafata electrodului (inset. Imaginea unui electrod interdigitat).[2]

Masuratorile electrice obtinute pe aceste filme au evidentiat in ambele situatii un histerezis in rezistenta care se inchide la tensiunea maxima aplicata si creste odata cu rata de scanare

(Figura 5). De asemenea, in urma tratamentului termic s-a observat o creștere a stabilitatii ciclurilor de masuratori prin diminuarea starilor de captura de pe suprafata doturilor, marimea histerezisului depinzand de timpul tratamentului termic. Curentii tranzitorii (Figura 5) obtinuti prin aplicarea unei tensiuni de 5V au fost estimati folosind o functie biexponentiala, ceea ce sugereaza ca transportul sarcinilor electrice in cele doua materiale este determinata de doua stari de captura. Acest comportament este in concordanta cu injectia sarcinilor in CQD urmata de umplerea starilor de captura. Timpul de relaxare al curentilor tranzitorii din CQD inainte de pasivare evidentiaza coexistenta a numeroase stari de captura, in timp ce timpii scurți de relaxare din CQD-PEG_{1500N} indica faptul ca oligomerul PEG_{1500N} modifica nivelele de captura a sarcinii.

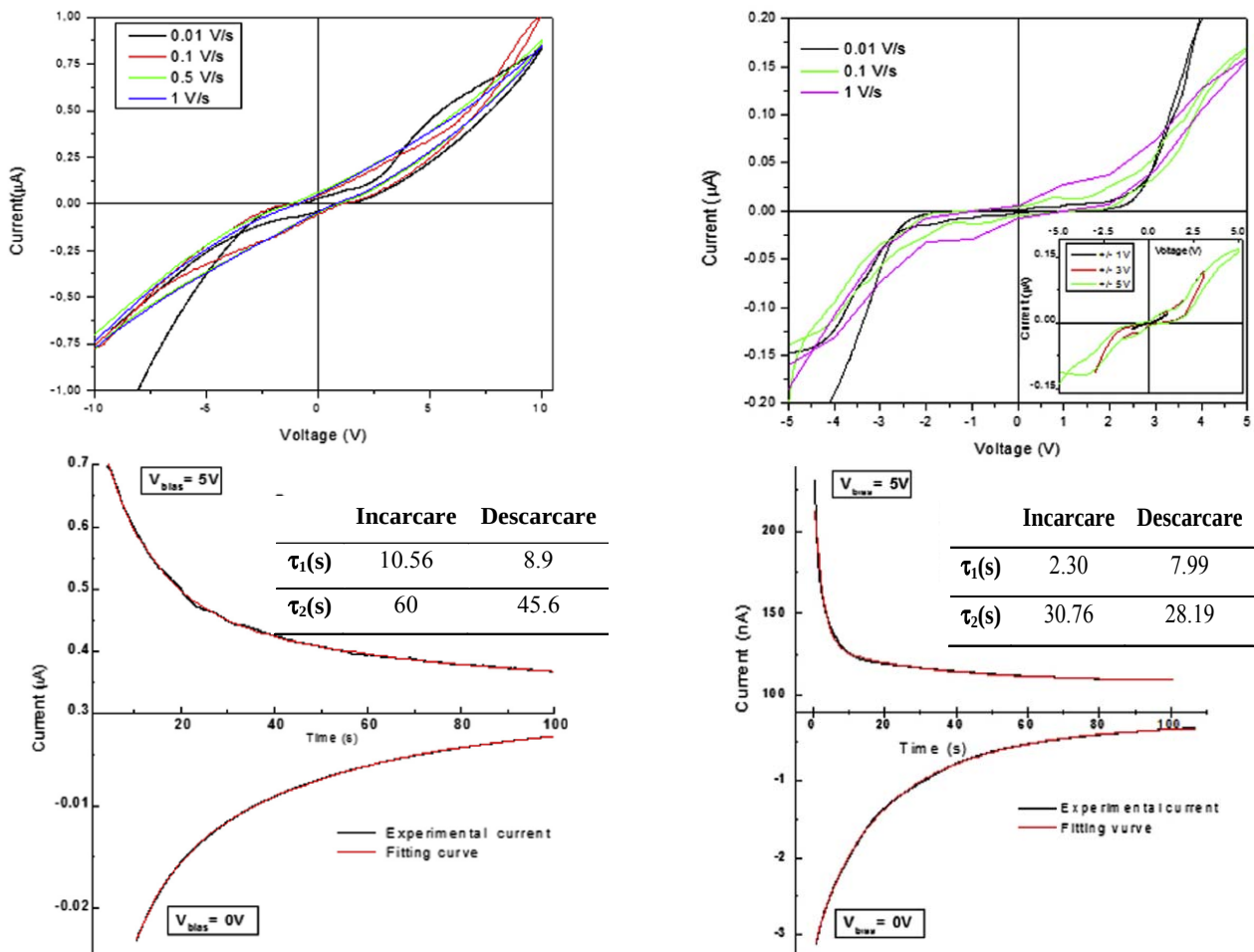


Figura 5. Caracteristici I-V si masuratori de curent in regim tranzitoriu ale filmelor de CQD (stanga) si CQD – PEG_{1500N} (dreapta). [2]

Pentru determinarea caracteristicilor de transport transversale, filmul de CQD-PEG_{1500N} a fost depus pe substrat Si-n. Caracteristica curent-tensiune, specifica unei diode cu o tensiune de deschidere de aproximativ 3V (in polarizare directa), ilustrata in Figura 6a sugereaza existenta unei jonctiuni de tip p-n. Substratul fiind de tip n implica faptul ca purtatorii majoritari in CQD-PEG_{1500N} sunt goluri. Pentru comparatie s-au efectuat si masuratori pe structuri de tip Si-p (Figura 6b). In acest caz, valorile curentilor in cadranele I si III sunt aproximativ egale astfel incat nu se mai poate identifica o caracteristica de tip dioda, ci una de tip metal-semiconductor-metal (MSM). Din masuratorile efectuate pe aceste doua tipuri de structuri se poate trage concluzia ca sistemul CQD-PEG_{1500N} prezinta conductie de tip p.

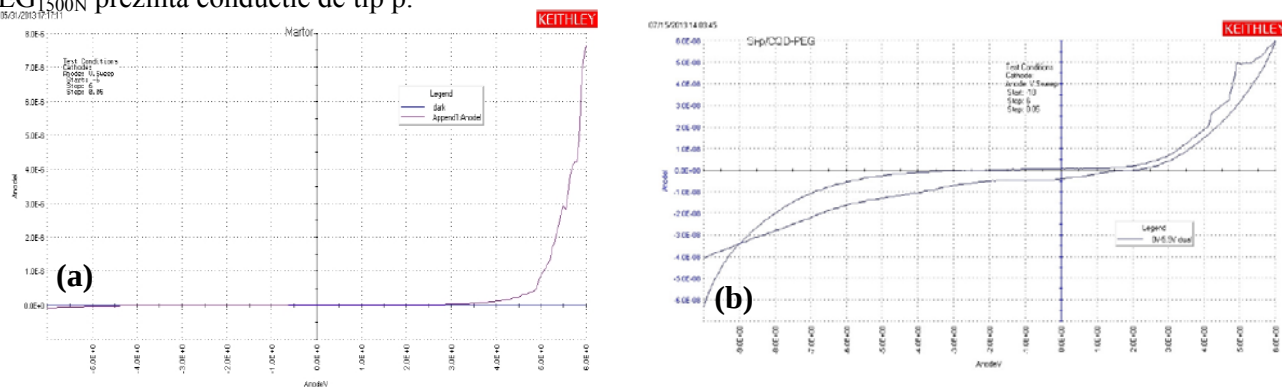


Figura 6. Caracteristici I-V pentru o structura jonctiune de tip Si+n/CQD – PEG_{1500N} (a) si „dual sweep” pentru o structura jonctiune Si-p/CQD-PEG_{1500N} (b)

3. Realizarea si testarea functionalitatii diodelor (CQD-LED) pe baza de CQD-PEG_{1500N}

Fenomenul de electroluminescenta in filmele de CQD-PEG_{1500N} a fost pus in evidenta prin integrarea acestora in structura unei diode emitatoare de lumina de tip multistrat (ITO/PEDOT:PSS/PVK/CQD-PEG_{1500N}/Al). Spectrul de electroluminescenta al CQD-LED prezentat in Figura 7a, obtinut la aplicarea unei tensiuni de 15 V este relativ extins, acoperind domeniul vizibil al spectrului electromagnetic, in general, suprapunandu-se cu spectrele de fotoluminescenta ale solutiilor de CQD-PEG_{1500N} obtinute la diferite lungimi de excitare, ceea ce sugereaza ca recombinarea se realizeaza in stratul de CQD-PEG_{1500N}. Lumina emisa de dioda este de culoare alb-albastru, coordonatele de cromaticitate CIE, obtinute din spectrul de electroluminescenta fiind de (0.25, 0.24).

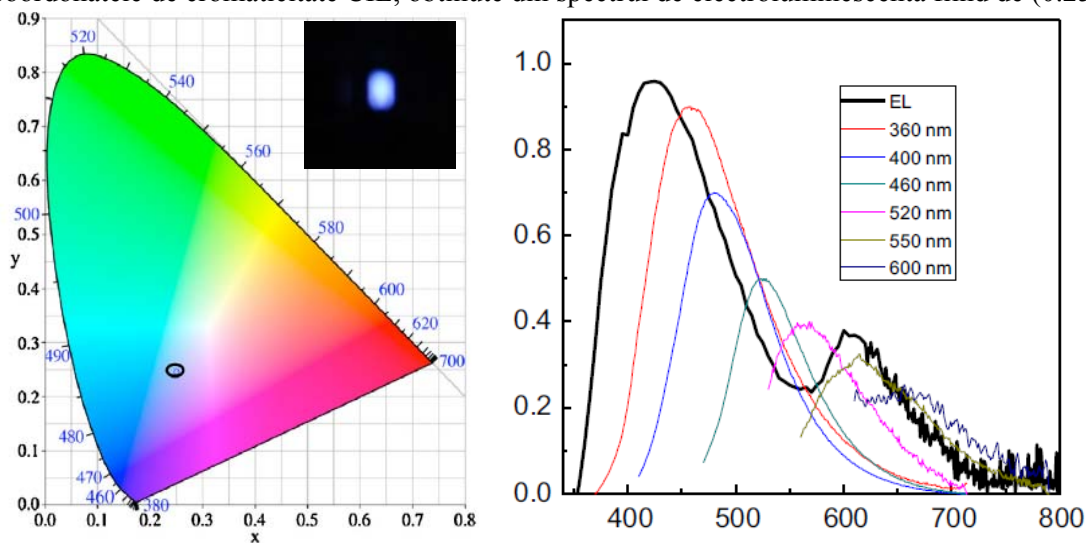


Figura 7. (a) coordonate CIE ale CQD-LED operat la 15V si 5mA. Inset: imagine foto a dispozitivului la 20V (b) spectrul de electroluminescenta al diodei si spectrele de fotoluminescenta ale solutiilor de CQD-PEG la diferite lungimi de unda de excitare [3]

4. Informatii teoretice asupra structurii electronice si fenomenelor fotonice, pe baza modelarii structurii NC de carbon

Studiile numerice au fost realizate pe structuri de plane de grafena si pe nanosfere grafitice (care emuleaza nano-doturile carbonice studiate) Figura 8. Calculele de structura electronica au fost realizate la starea de echilibru („ground state”) utilizand programul DFTB+ (density functional based tight binding). Elementele de matrice tight-binding (cu 1 sau 2 centre) sunt calculate explicit in formalismul DFT, iar self-consistenta este asigurata pe baza teoriei de separare Mulliken. Prin urmare, formalismul utilizat in DFTB este o combinatie de metodologii ab-initio (prin DFT) si empirice (prin TB), cu toate ca toti parametrii precalculati utilizati sunt obtinuti pe principii de baza (first-principle), adica fara a recurge la date sau statistici experimentale.

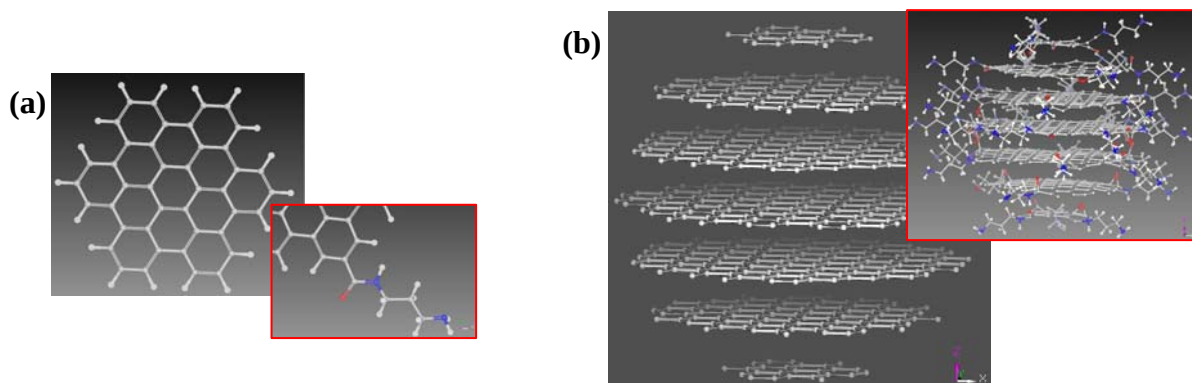


Figura 8. (a) Plan de grafena cu structura regulata, pentru studii de structura electronica si fototranzitie propabile. In inset: grupare 1,3 diaminopropan atasata la un sit preactivat cu carboxil. 60-80 atomi. (b) Model de nanodot grafitic nefunctionalizat, cu diametru de 2 nm. In inset: modele de functionalizare cu 1,3 diaminopropan. 800 – 1200 atomi.

Studiile pe structura prezentata in Figura 8(a) au aratat ca adsorbtia liganzilor (COOH, -CONH₂ si 1,3 propandiamina) - pe diverse situri (pre- activate cu grupari carboxil) de pe frontiere de plane de grafena este favorizata pentru atomii simplu-coordinati de carbon (dangling, *dang*) situati in zone "armchair" (AC), fiind urmati - la aproximativ 1eV diferenta - de cei din zone "zigzag" (ZZ). Aceeasi ordine este valabila si pentru legarea directa la atomi multiplu-coordonati din frontiere AC sau ZZ. Liganzii terminati amino (gruparile amino si compusii diaminici) au energii de legatura foarte apropiate, fiind urmati la aproximativ 0.25eV de gruparea carboxil. Studiile pe structura prezentata in Figura 8(b) indica faptul ca tranzitiile activate sunt determinate in primul rand de interfatarea cu compusul de legare carboxil, conducand la tranzitii radiative de 2.56 - 2.60eV (485-477nm, albastru). In cazul in care gruparile functionale sunt de tip carboxil sunt influentate starile energetice din apropierea nivelului Fermi deci liganzii alatasati ulterior la acestea pot avea efect asupra luminescentei. In concluzie, probabilitatile de tranzitie (excitare/emisie) – asa cum au fost calculate aici, in stare gazoasa – depind usor de starea de functionalizare.

Referinte:

1. *ACS Nano*, 2014 G.LeCroy, S.Sonkar, F.Yang, **L.M.Veca***, P.Wang, K.Tackett, J.Yu, E.Vasile, H.Qian, Y.Liu, P.Luo, **YP.Sun***
2. *Curr. Appl. Phys.* 2014 **I. Mihalache, L. M.Veca**, M.Kusko, D.Dragoman*
3. *Chem.Phys.Lett.* 2014 **L.M Veca***, **A. Diac, I. Mihalache**, P. Wang, G. LeCroy, **E. M. Pavlescu**, R. Gavrilă, E. Vasile, **A. Terec, YP. Sun**