



UNIUNEA EUROPEANĂ



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013

Programe doctorale și postdoctorale - suport pentru creșterea competitivității cercetării în domeniul Științelor exacte.
POSDRU / 159 / 1.5 / S / 137750

UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE FIZICĂ



TEZĂ DE DOCTORAT

NANOPARTICULE DE CARBON: CARACTERIZARE ȘI APLICAȚII

- Rezumat -

Conducător științific:

Prof. Dr. Daniela Dragoman

Doctorand:

Iuliana Mihalache

-2015-

MULȚUMIRI

În primul rând doresc să mulțumesc conducătorului meu științific, doamnei Prof. Dr. Daniela Dragoman pentru încrederea și îndrumarea oferită atât pe durata realizării acestei lucrări cât și pe parcursul studiilor de la Facultatea de Fizică.

De asemenea, mulțumesc doamnei Dr. Mihalea Kusko pentru sprijinul acordat pe întreaga perioadă de desfășurare a doctoratului și pentru ca mi-a oferit posibilitatea de a aprofunda domeniul cercetării științifice experimentale și un număr de grade de libertate.

Doresc să mulțumesc, în mod special, domnului Dr. Antonio Rădoi doamnei Dr. Monica Veca și domnului Dr. Cristian Kusko pentru implicarea în activitatea de cercetare din cadrul tezei de doctorat și pentru cunoștințele pe care mi le-au transmis.

Deosebite mulțumiri adresez tuturor colegilor din grupul de NanoBiotehnologie (IMT București) pentru colaborarea, sprijinul și încurajarea acordată.

Le sunt recunoscătoare stimaților referenți, domnului Dr. Gabriel Socol, doamnei Conf. Dr. Ana Ioanid și doamnei Dr. Mihaela Kusko pentru timpul acordat analizei acestei lucrări.

Mulțumesc familiei și prietenilor mei pentru sprijinul necondiționat pe care îl oferă.

Adresez mulțumiri tuturor celor care sub diferite forme au contribuit la buna desfășurare a lucrurilor, experiența acumulată și atingerea tuturor obiectivelor propuse.

Cuprins

Introducere

1.Prepararea și caracterizarea morfo-structurală și optică a CDs

- 1.1. Metode de sinteză a nanoparticulelor de carbon de tip GQD și CQD
 - 1.1.1 Descriere generală
 - 1.1.2 Metode „top-down”
 - 1.1.3 Metode „bottom-up”
- 1.2. Sinteza nanocompozitului CQD-PEG1500N prin metoda “top-down”. Proprietăți
- 1.3. Sinteza GQD prin două metode „bottom-up”
 - 1.3.1 Sinteza GQDs prin metoda hidrotermală. Proprietăți
 - 1.3.2 Sinteza GQDs prin metoda MAH. Proprietăți
 - 1.3.3 Sinteza GQD-Peg600 prin metoda MAH. Proprietăți

2.Proprietăți de transport ale nanoparticulelor de carbon – CDs

- 2.1. Introducere în dispozitive de memorie pe bază de filme subțiri
- 2.2. Investigarea efectelor de memorie ale CDs
 - 2.2.1 Structura de măsură (IDTs)
 - 2.2.2 Studiul filmelor CQD și CQD-PEG1500N
 - 2.2.3 Studiul filmelor GQDs dispersate în matrice organică izolatoare
 - 2.2.4 Studiul filmelor GQDs dispersate în matrice organică semiconductoare

3.Aplicațiile nanoparticulelor de carbon în optoelectronică

- 3.1. Introducere în celula solară cu colorant sensibilizator (DSSC)
- 3.2. Celula solară cu sensibilizator și co-sensibilizator GQDs
- 3.3. Introducere în dioda luminiscentă organică (OLED)
- 3.4. Dioda luminiscentă organică cu strat activ CQD-PEG1500N

4.Evaluarea proprietăților de transport electronic balistic în grafenă

- 4.1. Structura electronică și proprietățile fizice ale grafenei mono și multistrat
Formalismul matricei de transfer
- 4.2. Transport balistic în structuri de grafenă multistrat cu potențial periodic aplicat
- 4.3. Transport balistic în structuri periodice de grafenă multistrat intercalate
- 4.4. Transport balistic în structuri periodice de grafenă multistrat separate de materiale de tip Schrödinger

5.Concluzii

6. Bibliografie

Introducere

Motivație și stadiul actual al cunoașterii în domeniul nanoparticulelor de carbon luminescente

În ultimii ani, categoria materialelor carbonice fluorescente obținute prin controlul dimensiunilor și grupărilor chimice de la suprafață, prezintă un interes crescut. În general, aceste materiale fluorescente conțin atomi de carbon în stare de hibridizare sp^2/sp^3 și atomi de oxigen (O) sau azot (N), grupări specifice precum -OH, -NH₂, etc., sau agregate polimerice. Categoria materialelor carbonice fluorescente include oxidul de grafenă (GO), nanodiamantele, CNTs fluorescente și, în special, nanoparticulele de carbon luminescente.

Denumirea generică de nanoparticulele de carbon (carbon dots sau CDs) reunește trei tipuri de materiale, între care există în principal deosebiri de structură, nanoparticulele de carbon (CNDs – carbon nanodots), nanoparticulele cuantice de grafenă (GQDs – graphene quantum dots) și nanoparticulele polimerice (PDs – polymeric dots). Deși aceste tipuri de materiale au un comportament similar din punct de vedere al proprietăților optice macroscopice (ex. emisia de fluorescență), există diferențe în ceea ce privește structura internă și natura grupărilor chimice de la suprafață.

Descriere generală a nanoparticulelor de carbon

- CNDs - nanoparticulele de carbon reprezintă prima categorie de CDs observată experimental. Acestea cuprind atât nanoparticulele de carbon amorfe cât și nanoparticulele cuantice de carbon care posedă rețea cristalină (CQDs - carbon quantum dots).
- GQDs - nanoparticule cuantice de grafenă - sunt formate din unul, două sau trei straturi de grafenă stivuite (în literatură însă găsim sub această denumire structuri cu până la 10 straturi de grafenă) și grupări chimice legate pe margine și la suprafață.

Proprietăți ale CDs

Luminiscenta, principala proprietate a CDs, are câteva caracteristici specifice acestui material. Astfel, dacă în cazul QDs semiconductoare dependența emisiei de dimensiune este bine-cunoscută, în cazul CDs se observă și o dependență a emisiei de lungimea de undă de excitare - maximul benzii de PL se deplasează spre roșu odată cu creșterea lungimii de undă de excitare, prezentând și posibilitatea de excitare multi-fotonică sau up-conversie. În plus, s-au evidențiat fenomene precum electroluminescența și electrochemiluminescența. Comparativ cu nanoparticulele cuantice semiconductoare, CDs au demonstrat fotostabilitate ridicată, fără a înregistra fenomene de stingere sau reducere semnificativă a PL după expunerea îndelungată la lumină.

Deoarece nanoparticulele de carbon au apărut recent în literatura de specialitate, explicarea originii fotoluminescenței lor este una din problemele actuale ce necesită clarificare. Până acum au fost sugerate mai multe ipoteze pentru explicarea procesului de fluorescență printre care recombinarea radiativă a excitonilor localizați în stările de captură de la suprafață, existența unor stări emisivă de suprafață. Caracterul multiexponential al timpului de viață al PL sugerează prezența diferitelor nivele de captură.

Randamentul cuantic al nanoparticulelor de carbon s-a dovedit a fi dependent de procesul de pasivare al suprafeței și poate ajunge la 50%, maximul raportat până în prezent fiind de 80%.

Potențialul electrochimic, o altă caracteristică importantă nanoparticulelor, reprezintă transferul de electroni în soluție și depinde de interacțiunea dintre nucleul de carbon, grupările funcționale și, dacă este cazul, dopajul cu heteroatomi. Nanoparticulele de tip GQDs au un avantaj în această privință, o suprafață specifică mare și numeroase legături chimice care permit transferul de sarcină de la extremitățile sale și confinarea cuantică a electronilor datorită dimensiunilor nanometrice, permițând captarea electronilor în groapa de potențial formată între nucleu și învelișul de legături chimice de pe suprafață sau margini [1].

Aplicații

La momentul începerii acestei lucrări, utilizarea CDs în diferite aplicații din domeniul biomedicinii și biologiei, a fost deja validată prin numeroase studii. Au fost raportate studii în care s-a pus în evidență avantajul utilizării lor ca agenți cromofori în aplicații biomedicale, deoarece dispun de aceleași proprietăți de fotoluminescență (PL) ca și bine cunoscutele puncte cuantice semiconductoare (QDs).

Pornind de la aceste studii, motivația lucrării de față a reprezentat-o explorarea și dezvoltarea orizontului aplicativ al CDs și, în special, investigarea potențialului nanocristalelor de carbon de a fi folosite ca straturi active în dispozitive optoelectronice, cu precădere în diode luminescente (QD-LED) și celule fotovoltaice pe bază de coloranți sensibilizatori (QDSSC). Realizarea acestor dispozitive a necesitat investigarea prealabilă a proprietăților electronice, optice și de transport ale mai multor tipuri de CDs fluorescente, investigații care sunt, de asemenea, raportate în aceasta lucrare.

În momentul de față este necesară cercetarea fundamentală a proprietăților electronice, optice și de transport ale nanoparticulelor și înțelegerea dependenței acestor fenomene de modificările induse asupra structurii sau chimiei suprafeței CDs. Un rezultat direct al acestui efort poate fi, de asemenea, îmbunătățirea și controlul sintezei sau metodelor de inginerie a suprafeței pentru producția fiabilă și la scară mare a unor structuri GQDs sau CQDs bine definite, care să răspundă cerințelor fiecărei aplicații în parte.

1. Prepararea și caracterizarea morfo-structurală și optică a CDs

1.1. Metode de sinteză a nanoparticulelor de carbon de tip CQD și GQD

1.1.1. Descriere generală

Până în prezent, majoritatea studiilor publicate în literatura științifică de specialitate au fost canalizate în direcția dezvoltării și optimizării metodelor de sinteză a CDs. În consecință, o mare varietate de metode a fost propusă pentru obținerea CDs, ele putând fi clasificate astfel:

1.1.2. Metodele „top-down”: sunt metode de fabricație în care se pleacă de la materiale cu cel puțin una din dimensiuni microscopică, cum ar fi GO, fibre de carbon, CNTs sau electrozi de grafit. Acestea sunt supuse unor procese de „taiere”/clivare la scară nano utilizând tehnici precum exfolierea în medii acide, descărcarea în arc electric, oxidarea electrochimică, litografia cu fascicul de electroni, ablația laser, etc.

1.1.3. Metodele „bottom-up”: sunt metode de fabricație a CDs care se bazează pe procese în care se utilizează precursori moleculari, de exemplu: procese de combustie/efecte termice, piroliza cu ajutorul microundelor, carbonizarea carbohidraților, auto-asamblarea hidrocarburilor aromatice policiclice (PAHs), sinteza organică pornind de la molecule cu masă moleculară mică, etc

1.2. Sinteza nanocompozitului CQD-PEG1500N prin metoda “top-down”. Proprietăți.

Folosind o metodă raportată în literatură [2], au fost sintetizate nanoparticule de carbon denumite CQDs, prin ablația laser a grafitului într-o atmosferă de argon și vapori de apă la 900°C și presiunea de 75 kPa, apoi oxidate prin refluxare în HNO₃ (2,6 M) timp de 12 ore. Pasivarea la suprafață a nanoparticulelor cuantice de carbon s-a realizat în două etape: refluxare în prezența clorurii de tionil, timp de 6 ore în atmosfera de azot și substituția nucleofilică a grupărilor de acil cu amine din poli (etilen glicol) bis (amina) (MW 1500 Da) la ~145°C (72 ore), sub atmosferă de azot. CQD-PEG1500N dispersate în apă au fost centrifugate la 20800 RPM timp de 1 oră la temperatura camerei iar supernatantul a fost atent recuperat și utilizat în continuare.

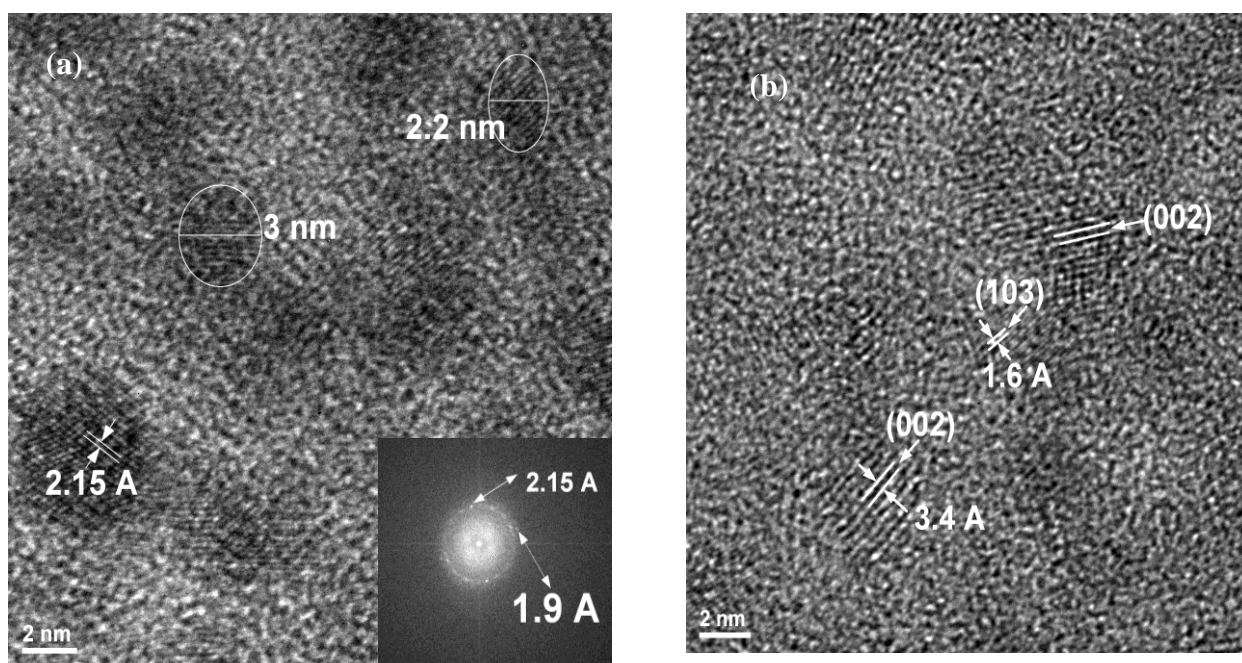


Figura 2. (a,b) Imagini TEM pentru CQD și CQD-PEG1500N

Măsurătorile optice pun în evidență faptul că aceste nanocristale absorb în ultraviolet și albastru și emit în vizibil, având un maxim de emisie centrat la 482 nm pentru excitație la 400 nm. De asemenea, așa cum s-a raportat în studiile anterioare, emisia CQD-PEG1500N prezintă o deplasare batocromă de la 460 la 563 nm atunci când lungimea de undă la care se excită variază de la 360 la 520 nm. Această fluorescență acordabilă este datorată pe de o parte neuniformității

dimensionale a nanoparticulelor, iar pe de altă parte defectelor (sub formă de grupări carboxil/epoxi/hidroxi/amidă) prezente la suprafața nanoparticulelor. Existența acestor defecte generează stări complexe de suprafață care captează excitoni, iar dezexcitarea radiativă se realizează la energia respectivă. Polidispersia dimensională a nanoparticulelor de carbon este evidențiată și de faptul că lărgimea la semi-înălțime a spectrelor de fotoluminescență este relativ mare (de până la 200 nm).

O etapă importantă în obținerea unui material cu randament cuantic mare este separarea prin cromatografie de exclusiune moleculară a CQD pasivate cu PEG1500N. Soluția apoasă de CQD a fost trecută printr-o coloană de separare folosind ca și fază staționară Sephadex, iar drept eluent apă. Ultima fracție a eluatului a prezentat un randamentul cuantic de $\Phi_{405} = 20\%$.

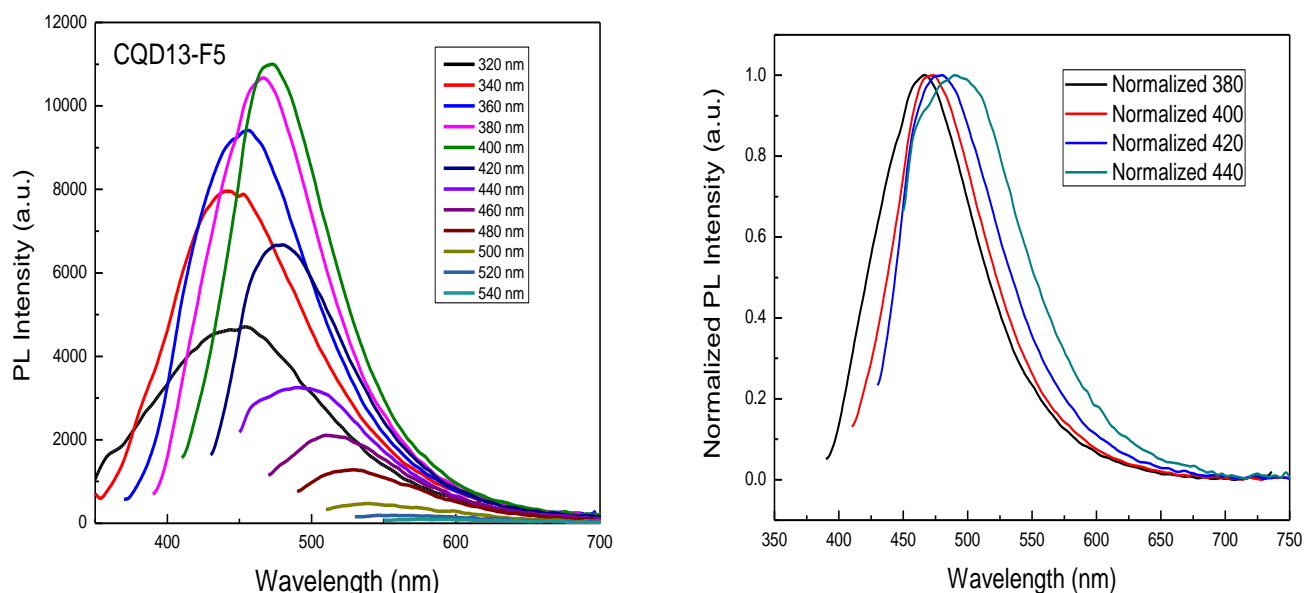


Figura 3. (a) Spectre de emisie ale ultimei fracții (nr. 5) a eluatului compusului CQD-PEG1500N după separare (b) Spectre de emisie din regiunea vizibil normalizate.

1.3. Sinteza GQDs prin două metode „bottom-up”

1.3.1. Sinteza GQD prin metoda hidrotermală. Proprietăți.

Nanoparticule de carbon de tip GQD au fost sintetizate prin metoda bottom-up hidrotermală, folosind un precursor chimic organic propilen carbonat (PC) cu grupări hidroxil (-OH) și carboxil (-COOH) și catalizator acid sulfuric (97%). Nanoparticulele obținute prin sinteză urmată de carbonizare controlată nu au nevoie de agenți de stabilizare, deoarece grupările polare prezente la suprafață conferă o bună stabilitate în soluții apoase.

În analiza de microscopie de forță atomică (AFM) se observă că nanoparticulele au o distribuție largă de înălțimi cuprinsă între 1 nm și 7 nm, astfel că structura lor variază de la grafenă monostrat la mai mult de 10 straturi de grafenă stivuite, formând puncte cuantice cu înălțimea medie de 4-5 nm.

Emisia de fluorescență a fost înregistrată la diverse lungimi de undă de excitare în domeniul vizibil și este redată în figura 4.

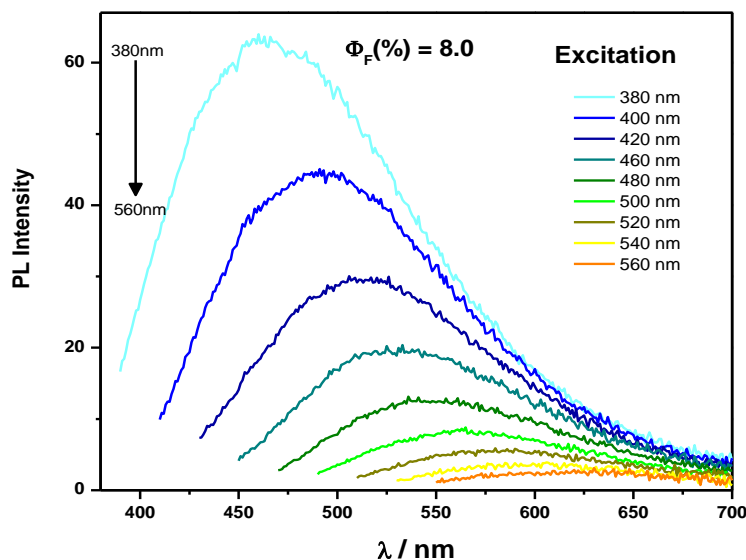


Figura 4. Spectre de PL obținute la lungimi de undă de excitare între 380 nm-560 nm

Randamentul cuantic absolut determinat prin introducerea unui sfere integratoare în interiorul spectrometrului este $QY_{abs} = 8\%$ la lungimea de undă de excitare 380 nm. Măsurătorile electrochimice au pus în evidență un maxim de reducere la -1.79 V și un maxim de oxidare la 1.4 V (relativ la referința Ag/AgNO₃) și au fost estimate valorile celui mai de sus orbital molecular ocupat (HOMO) și celui mai de jos orbital molecular neocupat (LUMO).

1.3.2. Sinteza GQD prin metoda MAH. Proprietăți.

Puncte cuantice luminescente de grafenă (GQD) au fost sintetizate prin metoda hidrotermală asistată de microunde (MAH), într-o singură etapă de reacție [3]. MAH combină metoda hidrotermală cu tehnicile de microunde, care au avantajul de a fi accesibile și rapide oferind o încălzire izotropă a probei. Acest lucru duce la o distribuție uniformă a dimensiunilor iar variația parametrilor de lucru face posibilă o creștere controlată a nanoparticulelor.

În figura 5 sunt prezentate trei protocoale de sinteză „bottom-up” de tip MAH, pornind de la precursorii de reacție diferiți și ai căror parametri de reacție au fost optimizați în timp, urmărindu-se obținerea unor GQDs cu diametre sub 5 nm, cu distribuție uniformă de dimensiuni și creșterea progresivă a randamentului cuantic de fluorescență (QY_F).

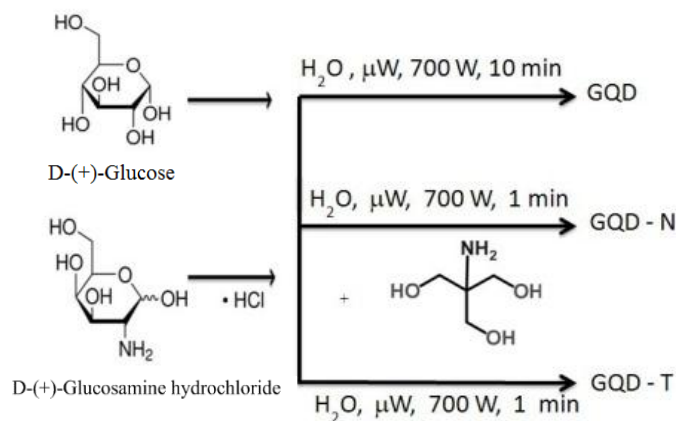


Figura 5. Schema reacțiilor de sinteză GQD pornind de la glucoză și derivați ai glucozei

Randamentul cuantic maxim, QY absolut, a fost înregistrat la excitarea cu 340 nm, acesta a înregistrat o creștere progresivă de la sub 1% , la 2% până la valoarea 7.42 % pentru GQD, GQD-N, respectiv GQD-T.

O altă analiză importantă realizată este aceea a timpului de stingere al fotoluminescenței. Rezultatele fitării cu o funcție biexponențială arată existența a doi timpi de stingere: o componentă cu dezexcitare rapidă sub 1 ns asociată cu recombinarea rapidă a excitonilor din stări aflate în interiorul paturilor electronice și o componentă lentă cu un timp de stingere de 5-20 ns asociată stărilor emisivă induse de prezența defectelor de la suprafață și în consecință susceptibilă modificărilor induse în chimia suprafeței.

Tabel 1. Timpii de viață ai fotoluminescenței pentru cele trei tipuri de GQD

	GQD	GQD-N	GQD-T
$\lambda_{ex.}$	τ (ns)	τ (ns)	τ (ns)
340 nm	0.51; 4.57	0.65; 9.9	1.15; 11.0
380 nm	0.44; 2.0	1.02; 2.72	0.77; 14.5
400 nm	0.7; 2.58	0.73; 2.15	0.8; 20.1

1.3.3. Sinteza GQD-Peg600 prin metoda MAH. Proprietăți.

GQDs au fost obținute cu ajutorul metodei hidrotermale asistată de microunde (MAH), însă în afară de glucoza folosită ca precursor, în mediul de reacție a fost prezent și polimerul PEG₆₀₀. Acesta are o lungime a lanțului estimată la 4 nm și un caracter izolator din punct de vedere electric [4]. Sinteza GQDs auto-pasivate la suprafață în matrice polimerică PEG₆₀₀, a fost realizată plecând de la protocolul lui Tang et al. [5].

Benzile de emisie de PL sunt largi iar maximul de intensitate înaintea batocromic cu o deplasare medie Stokes (Stokes shift) de 80 nm evidențiind dependența de lungimea de undă de excitare a GQDs.

Caracterizarea electrochimică permite stabilirea poziției absolute a benzilor de energie, relativ la nivelul vidului, cunoașterea acestor valori fiind necesară în configurarea dispozitivelor optoelectronice. Astfel, măsurătorile de voltametrie ciclică oferă informații despre gradul de confinare al celui mai de sus orbital molecular ocupat (HOMO) și cel mai de jos orbital molecular neocupat (LUMO) sau observații despre prezența unor stări de captură la suprafața sau defecte.

Figura 6 prezintă voltamogramele ciclice ale nanoparticulelor GQDs și GQD-PEG₆₀₀ cât și comportamentul electrodului de Pt aflat doar în prezența electrolitului suport (inset).

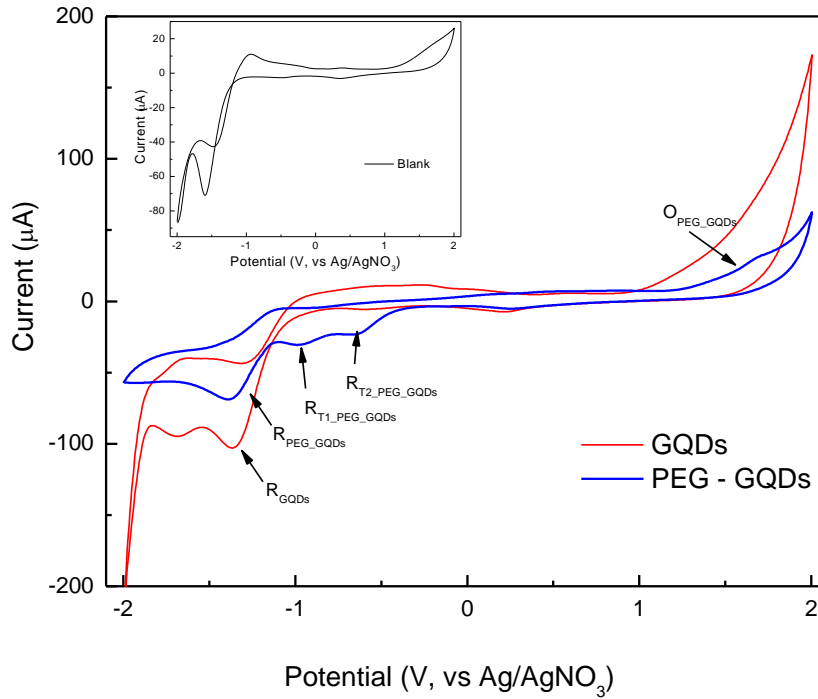


Figura 6. Voltamograme ciclice ale GQDs, și respectiv, GQDs-PEG₆₀₀ înregistrate în electrolit TBAP și cu ajutorul unui electrod de lucru de Pt, curățat în prealabil.
Inset: Voltamograma ciclică de referință a electrodului de Pt înregistrată în electrolit TBAP.

Nanoparticulele de grafenă de tip GQDs au un maxim al potențialului de reducere (R_{GQDs}) la -1.35 V (vs. Ag/AgNO₃) conducând la un LUMO empiric $E_{LUMO,GQDs} = -3.65$ eV. Forma potențialului maxim de oxidare nu permite evaluarea onset-ului din voltamograma ciclică, și ca urmare $E_{HOMO,GQDs}$ a fost estimat cu ajutorul benzii interzise optice:

$$E_{HOMO} = E_{LUMO} - E_{g,opt}, \text{ unde } E_{g,opt} \approx 2.55 \text{ eV} \Rightarrow E_{HOMO,GQDs} = -6.2 \text{ eV}$$

După modificarea la suprafața a GQDs cu polimerul PEG₆₀₀, în voltamograma ciclică a acestora apar două noi maxime de reducere deplasate spre valori mai puțin negative relativ la maximum de reducere corespunzător nivelului LUMO ($R_{GQD-PEG600}$). Astfel, maximum de oxidare se situează la valoarea $O_{GQD-PEG600} = 1.67$ V, iar maximum principal de reducere este corespunzător lui $R_{GQD-PEG600} = -1.37$ V.

Valorile E_{HOMO} și E_{LUMO} calculate din onset-urile potențialelor sunt:

$$E_{HOMO,PEG_GQDs} = -6.25 \text{ eV și}$$

$$E_{LUMO,PEG_GQDs} = -3.6 \text{ eV}$$

$$\Rightarrow E_{g,ec} \approx 2.65 \text{ eV (banda interzisă electrochimică)}$$

Cele două maxime de reducere suplimentare, din voltamograma ciclică a GQDs-PEG₆₀₀, corespund celor două nivele principale de captură, situate la $R_{T1_GQD-PEG600} = -0.96$ V, respectiv $R_{T2_GQD-PEG600} = -0.62$ V. Din punct de vedere energetic, nivelele corespunzătoare sunt situate astfel:

$$E_{T1,PEG_GQDs} = - 3.9 \text{ eV (pentru } R_{T1_GQDsPEG})$$

$$E_{T2,PEG_GQDs} = - 4.35 \text{ eV (pentru } R_{T2_GQDsPEG}).$$

Rezultatele caracterizării electrochimice sugerează faptul că nu există diferențe notabile între nanoparticulele de carbon GQDs auto-pasivate și cele în matrice polimerică GQDs-PEG₆₀₀ în ceea ce privește comportamentul principalelor maxime de reducere și oxidare, legarea polimerului nu a influențat semnificativ poziția nivelelor de energie și cristalinitatea, structura sau dimensiunea nanoparticulelor de carbon. Acțiunea pasivării polimerului se remarcă prin prezența celor două nivele suplimentare apărute în interiorul benzii interzise, datorită introducerii de noi stări de suprafață.

2. Proprietăți de transport ale nanoparticulelor de carbon

2.1. Introducere în dispozitive de memorie pe bază de filme subțiri

Nanomaterialele carbonice precum fullerenele, nanotuburile de carbon sau grafena, au fost testate cu succes în dispozitive de memorie organice rezistive. Începând cu 2013, ITRS a luat în considerare, în capitolul dedicat memoriilor emergente, "Carbon Memory"- memoriile pe bază de materiale carbonice, existând astfel o validare oficială a rezultatelor cercetării întreprinse în ultimii ani în acest domeniu.

2.2. Investigarea efectelor de memorie ale CDs

2.2.1. Structura de măsură (IDTs)

Au fost fabricate rețelele de microelectrozi interdigitați (IDTs) atât pe suport de siliciu cât și pe sticlă. În cazul substratului de siliciu, pentru a elimina influența acestuia, a fost utilizat un strat intermediar izolator, de dioxid de siliciu (SiO₂) sau de nitrură de siliciu (Si₃N₄).

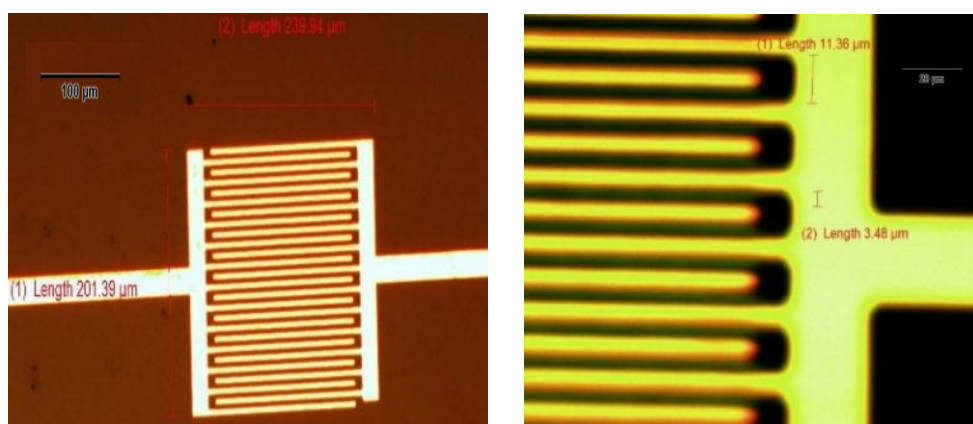


Figura 7: Structura de test IDTs - imagini obținute la microscopul optic. (a) vedere de ansamblu și dimensiuni laterale, cei doi electrozi însumează 25 de digiți, cu o arie activă de 0.04 mm², un digit are lățimea de 4 μm, lungimea de 200 μm (b) detaliu cu distanța de 3.4 μm dintre doi digiți succesivi.

2.2.2. Studiul filmelor CQDs și CQDs pasivate la suprafață

Din curbele curenți - tensiune înregistrate, poate fi identificat fenomenul de histerezis în rezistență, cu un efect de memorie stabil după un număr semnificativ de cicluri. Pentru verificarea suplimentară a acestui fenomen, s-au repetat măsurătorile plasând structurile într-o incintă vidată (diferite nivele de vid) și s-a observat că, deși apare o diminuare a curentului, raportul curbei de histerezis ($\Delta I/\Delta V$) rămâne semnificativ.

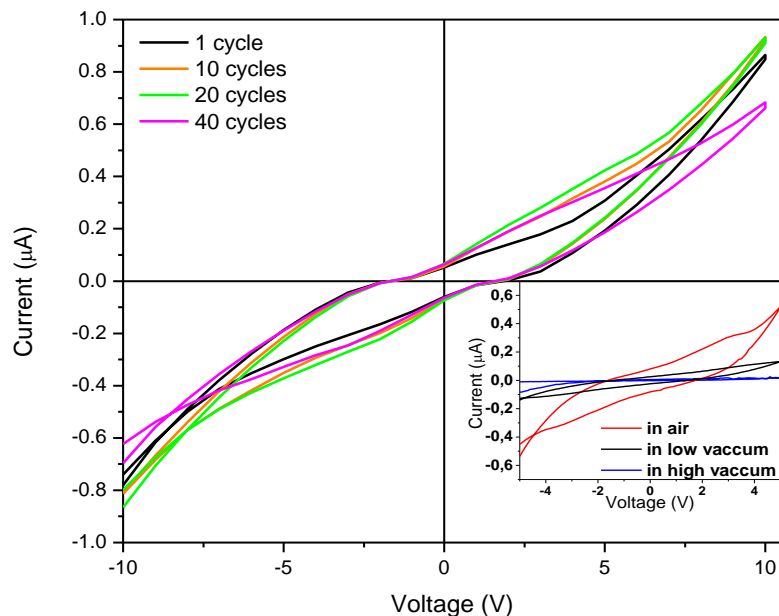


Figura 8: Caracteristicile I-V ale filmelor CQDs depuse pe microelectrozi IDT, obținute la o viteză de scanare de 0.5 V/s, 40 de cicluri; (Inset: caracteristici I-V în aer/vid).

Dependența curentului de timp, în funcție de valoarea pulsului aplicat, a fost aproximată cu o funcție biexponențială.

$$I = I_0 + I_1 \exp(-t/\tau_1) + I_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (\text{ec.1})$$

Timpii de relaxare τ_1 și τ_2 obținuți prin fitarea datelor experimentale cu ecuația (1) și sarcina stocată calculată, corespunzătoare probelor CQDs nepasivate, sunt grupate în tabelul 2.

Tabel 2: Timpii de relaxare și sarcina stocată în CQDs nepasivate pentru diferite tensiuni aplicate

Tensiune		1 V	3 V	5 V	10 V
Încărcare	τ_1 (s)	2.97	2.47	10.76	6.3
	τ_2 (s)	22.3	37.5	60	53.21
Descărcare	τ_1 (s)	7.51	6.86	8.9	10.7
	τ_2 (s)	30.09	30.86	45.6	59.6
Q (nC)		180	121	166	120

Se observă că timpii de încărcare și descărcare sunt relativ mari, datorită procesului de vindecare termică aplicat, fapt ce atribuie stabilitatea în timp a efectului de histerezis. În plus, aceștia au o dependență neuniformă de potențialul aplicat, ceea ce indică existența a numeroși centri de captură ce devin dominanți la potențiale diferite.

Următorul pas în acest studiu îl constituie investigarea menținerii efectelor de memorie după procesul de funcționalizare a nanoparticulelor de carbon cu polimerul PEG1500N. CQD-Peg1500N poate fi privit ca o structură formată din nucleu cristalin de grafit cu înveliș polimeric. Diametrul nucleului CQD este mai mic decât lanțul polimeric de aproximativ 10 nm lungime, astfel încât lanțul polimeric este în mare parte înfășurat în jurul nanoparticulei pasivându-i suprafața.

În cazul CQD-Peg1500N s-a observat o creștere a stabilității după un număr mare de cicluri de măsură, în plus s-a înregistrat și o creștere a ariei de sub curbă odată cu creșterea vitezei de scanare. Acest comportament confirmă faptul că stările de captură capabile de a se încărca și descărca rapid, sunt implicate în transportul electric și în cazul CQDs pasivate.

Ca și în cazul CQDs nepasivate, analiza proprietăților de memorie a filmelor subțiri CQD-PEG1500N, a continuat prin efectuarea unor teste de retenție și anduranță asupra structurilor de memorie rezistivă, rezultatele fiind redată în figurile 9 (a) și 9 (b).

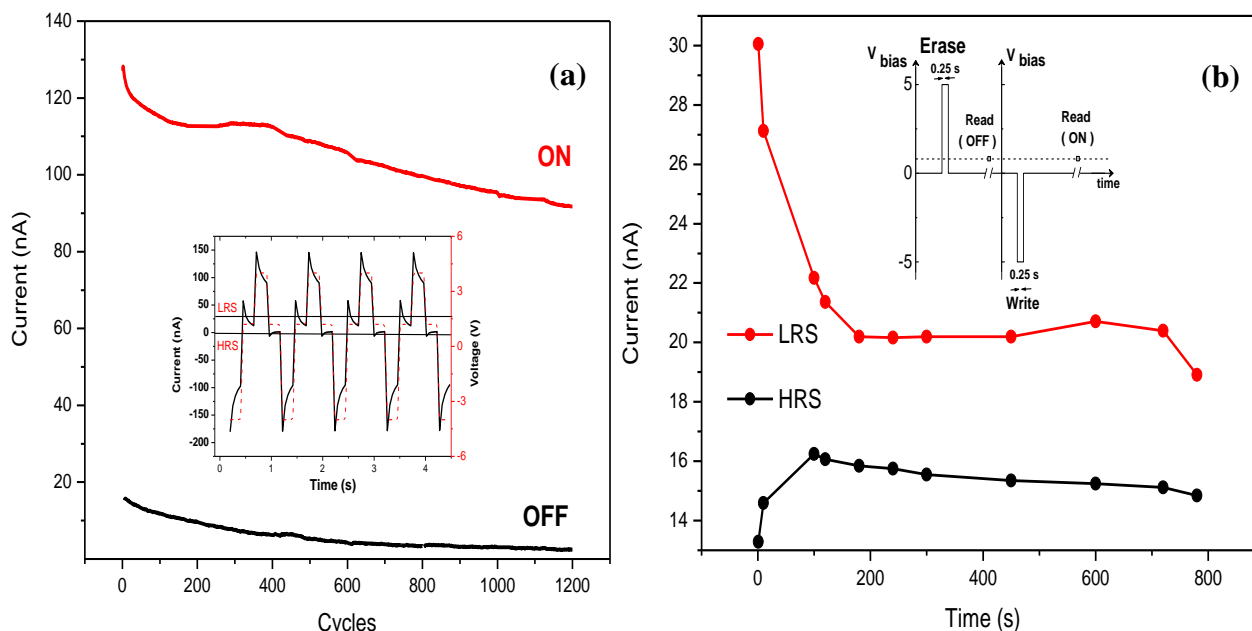


Figura 9: Caracteristicile de anduranță (a) și de retenție (b) ale filmului nanocompozit CQD-PEG1500N. Raport $I_{ON/OFF} = 1.507$ la 50 sec (CQD-PEG1500N)

O confinare cuantică mai eficientă a purtătorilor de sarcină conduce la creșterea timpului de retenție, astfel că la temperatura camerei compozitul CQD-PEG1500N prezintă două stări distincte de rezistență ridicată (HRS) și joasă (LRS) pentru un timp mai îndelungat, de până la 800s, așa cum se observă în figura 9(b). Ca și în cazul CQD nepasivate, fereastra de histerezis și raportul ON/OFF inițial scad rapid apoi mai lent, acest raport este mai mare de 1.5 pentru 50 s, încadrându-se în cerințele practice ale aplicațiilor DRAM.

Din punctul de vedere al fiabilității unui dispozitiv de memorie este importantă cunoașterea stabilității histeretizului în rezistență și la temperaturi mai mari decât cea a camerei. În acest scop a fost măsurată dependența curent-tensiune la temperaturi din intervalul 32-132°C .

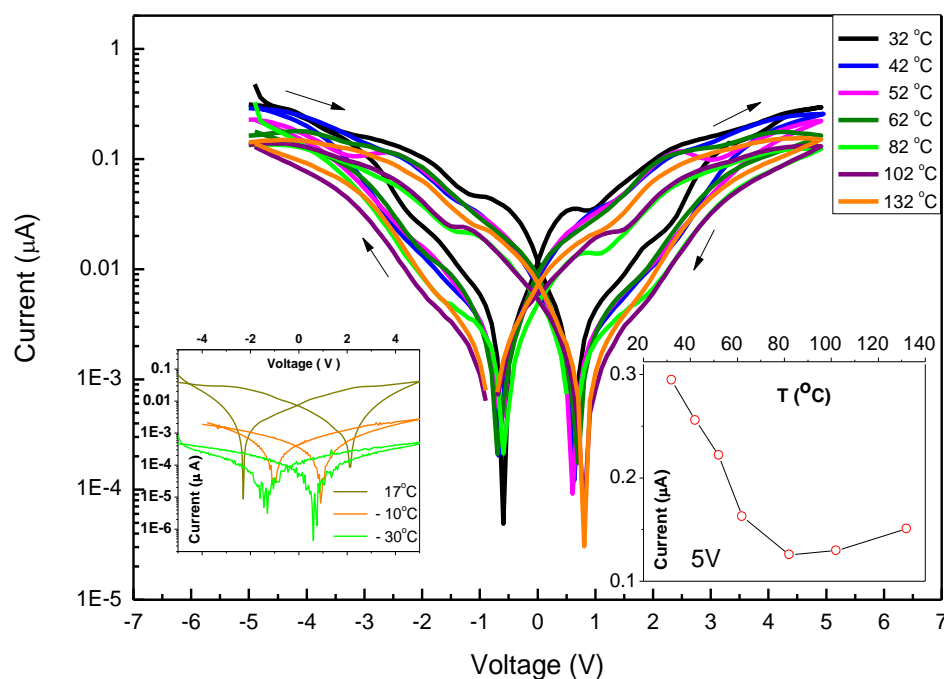


Figura 10: Caracteristicile $I-V$ ale filmului $CQD-PEG_{1500N}$ la diferite temperaturi (32-132°C); inset: dependență de temperatură a curentului măsurat la potențial de 5 V.

Rezultatul prezentat în figura 10 demonstrează în primul rând că, spre deosebire de filmul CQD inițial, după pasivare suprafeței acesta păstrează fenomenul histeretic și la temperaturi ridicate. Sub temperatura camerei (curba din inset, stânga), curentul scade în mod semnificativ. În concluzie, nanoparticulele de carbon funcționalizate pot fi utilizate în dispozitive de memorie a căror funcționare este permisă pe o plajă mult mai largă de temperaturi [6].

2.2.3. Studiul filmelor GQDs dispersate în matrice organică izolatoare

Materialul compozit hibrid studiat în acest caz, constă în nanoparticule cuantice de grafenă (GQDs) integrate într-o matrice polimerică de poli(etilen glicol)bis(carboximetil)eter sau PEG600 a cărui preparare și proprietăți fizico-chimice sunt prezentate pe larg în Capitolul 1.

Au fost efectuate trei tipuri de măsurători electrice: (i) caracteristici curent-tensiune, (ii) dependență de timp pentru curenții tranzitorii de încărcare și descărcare a sarcinii și (iii) determinări de fotoconductivitate.

Caracteristica curent-tensiune prezentată în figura 11 a fost măsurată în condiții de întuneric, prin baleierea tensiunii în sensul indicat de săgeți, intervalul de baleiaj este de $-20\text{ V} \rightarrow 20\text{ V}$, cu viteză de scanare constantă de 0.05 V/s . În inset, caracteristica este prezentată în scară

logaritmică a valorilor absolute ale curentului. Densitatea de curent maximă, calculată presupunând o secțiune a filmului de $1 \mu\text{m}$ și distanța dintre electrozi de $5 \mu\text{m}$ a fost estimată la 8 mA/cm^2 .

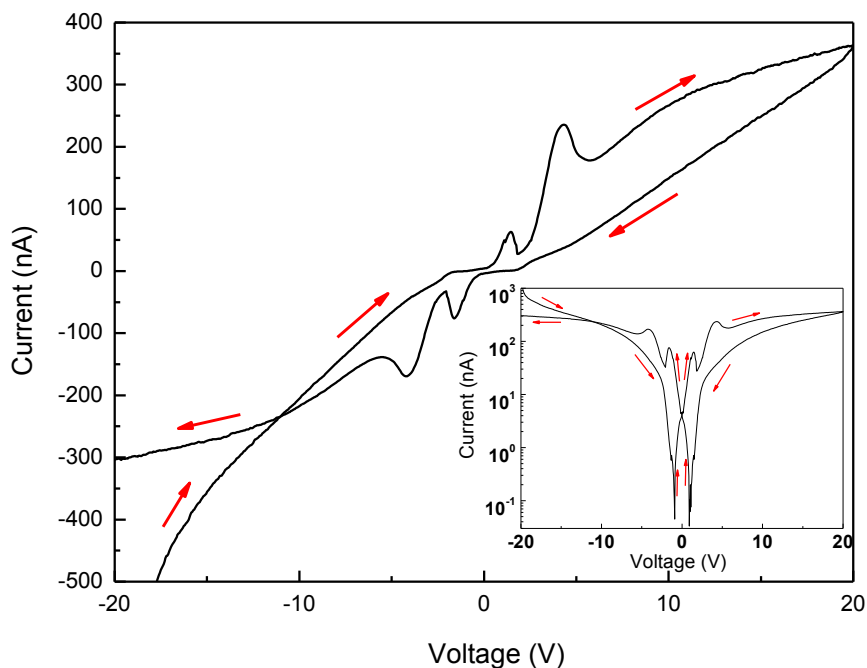


Figura 11: Caracteristica I-V a filmului nanocompozit GQD-PEG₆₀₀ depus pe microelectrozi interdigitați, săgețile indică sensul de baleiere. Inset: curba I-V în scară logaritmică de curent.

Comportamentul electric este semnificativ diferit, datorită apariției zonelor de neliniaritate în curent, comparativ cu cazul anterior, când s-au studiat CQD simple sau funcționalizate CQD-PEG1500N. Diferența poate fi pusă pe seama faptului că legăturile de suprafață și implicite stările de captură corespunzătoare, sunt diferite în cele două cazuri.

Fenomenele de transport observate precum histerezis în rezistență, NDR, bistabilitate sau comportament memristiv au fost raportate în literatură, pentru structuri asemănătoare pe bază de nanoparticule introduse în matrice organice sau anorganice [7], nanocompozite organice sau anorganice [8], sau în materiale carbonice cum ar fi nanotuburile de carbon [9] și puncte cuantice de grafenă [10].

Pentru explicarea caracteristicilor I-V cu rezistența diferențială negativă (NDR) a fost propus modelul Simmons-Verdeber (SV) [7], există însă și o serie de alte mecanisme care determina acest tip de caracteristici precum (i) formarea conducerii filamentare [11,12], (ii) curenți limitați de sarcină spațială (SCLC) [13,14] sau (iii) transfer de sarcină indus de câmpul electric [15]. Aceste mecanisme sunt improbabile, fapt demonstrat pe larg în lucrare.

Pe măsură ce tensiunea aplicată crește, apare fenomenul de curbare a benzilor iar nivelul Fermi „baleiază” pe stările din banda interzisă. Atunci când electrozii de aur injectează sarcină electrică iar aceasta ajunge în centri de captură, apare un câmp electric produs de sarcină spațială, care se opune curentului de injecție și provoacă reducerea acestuia. În consecință, apare o zonă de rezistență diferențială negativă. Dacă tensiunea aplicată continua să crească,

câmpul electric aplicat depășește câmpul local creat de sarcina spațială și curentul crește din nou. La polarizare inversă, datorită sarcinilor capturate pe nivelele de energie de la suprafața nanoparticulelor, există un câmp electric intern ce se opune câmpului aplicat, astfel curentul scade sistemul fiind în starea de rezistență ridicată (HRS- high resistance state).

Prin integrarea valorilor experimentale ale curentului în timp poate fi calculată sarcina stocată în structură. A fost determinată o sarcină stocată totală de 10 nC respectiv 122 nC pentru tensiunea de 1 V, și respectiv, 10 V. Capacitatea de stocare de sarcină a unei structuri interdigitate cu suprafața de 0.04 mm² este de 12.2 nF la tensiunea de 10 V, valoare ce corespunde unei capacități de 25 μF/cm² a structurii de microelectrozi interdigați acoperiți cu filmul de GQD-PEG600. În lipsa filmului, structura de măsură înmagazinează o sarcină de 0.1 pF/cm² ceea ce indică faptul că sarcina efectivă colectată de film este considerabilă.

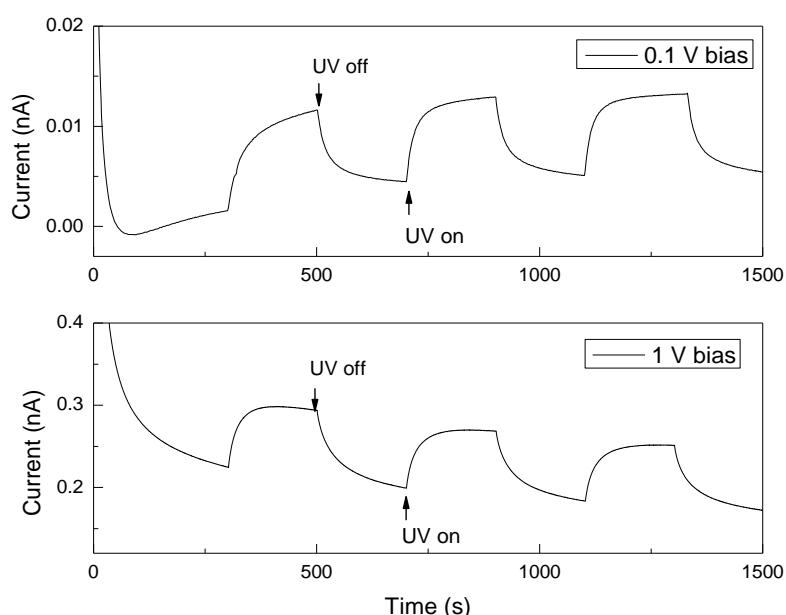


Figura 12: Răspunsul curentului de fotoconducție la polarizarea de 0.1 V (sus) și respectiv 1 V (jos), declanșat de aplicarea și retragerea iluminării UV.

Așa cum este relevat în figura 12, filmul prezintă un răspuns semnificativ în fotoconducție, normalizat la curentul de întuneric. Valoarea curentului de întuneric este 0.2 nA iar la iluminare crește cu un factor de 1.5, ajungând la 0.3 nA. La o tensiune aplicată de 0.1 V, fotorăspunsul este mai mare cu un factor de 2.75 față de valoarea curentului de întuneric. S-a observat că structura nu prezintă răspuns la potențialul de 3 V și mai mare. Fotorăspunsul necesită un timp de 250 s pentru a atinge valoarea maximă iar după îndepărtarea sursei de lumină ajunge în 250 s la curentul de întuneric. Raportul $I_{ON/OFF} = 50$ permite celor două stări de conducție să rămână bine diferențiate pentru evitarea erorilor de citire. Testele de duranță aplicate, ce constau în 100 de cicluri de operare având secvența WRER (write-read-erase-read), au demonstrat o bună reproductibilitate [16].

2.2.4. Studiul filmelor GQDs dispersate în matrice organică semiconductoare

În acest subcapitol sunt explorate proprietățile de transport ale nanocompozitului GQD-P3HT, constând în nanoparticule de GQDs auto-pasivate la suprafață și dispersate în polimer semiconductor de tip p - poly 3-hexiltiofen (P3HT) [17].

După cum se observă în figura 13 (a), în condiții de polarizare directă, prin aplicarea unui potențial crescător de la 0 V la 20 V, sistemul se găsește în starea de rezistență înaltă (HRS), iar la întoarcere (20 V \rightarrow 0 V) conducția are loc în starea de rezistență joasă (LRS). În regiunea tensiunilor mici, conducția electrică a filmului GQD-P3HT de concentrație 1:1 are un comportament ohmic, așa cum se poate observa în insertul din figura 13 (a), după un anumit prag de tensiune creșterea curentului devine neliniară. Curba I-V de la polarizare directă și cea de întoarcere se intersectează în apropierea originii obținându-se o buclă de histerezis închisă în zero (“pinched hysteresis”), aceasta fiind considerată definitivă pentru memristori [18].

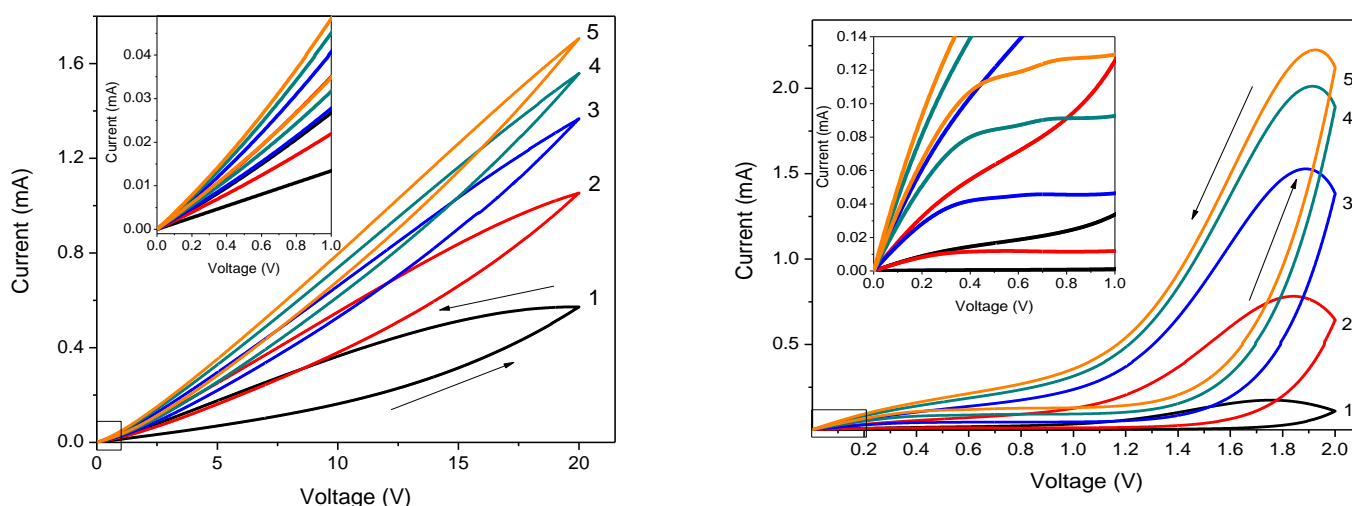


Figura 13: (a) Caracteristica I-V în polarizare directă la baleierea tensiunii în intervalul 0 V $>$ 20 V și înapoi 20 V \rightarrow 0 V pentru nanocompozitul GQD:P3HT de concentrație 1:1. Inset: pantele curbelor I-V în vecinătatea originii. (b) Caracteristicile I-V la baleierea tensiunii în intervalul 0 V \rightarrow 2 V \rightarrow 0 V pentru structura cu nanocompozit GQD:P3HT de concentrație 3:1. Inset: pantele curbelor I-V din vecinătatea originii.

Caracteristicile I-V măsurate în cazul GQD:P3HT de concentrație 3:1 au un comportament similar cu cele ale filmului cu o concentrație mai mică de nanoparticule (vezi figura 13 (b)). Buclele de histerezis se formează în sens opus acelor de ceasornic și se închid în zero (caracteristica “pinched hysteresis”) dar, în cazul de față, devine mai pronunțat efectul de histerezis și comportamentul neliniar al conducției. De asemenea, în comparație cu filmul în care au fost dispersate mai puține GQDs, curbele curent-tensiune nu mai au caracter monoton, ci încep să se contureze regiuni de rezistență diferențială negativă (NDR). Filmul GQD:P3HT (3:1) produce curenți cu un ordin de mărime mai mari la un potențial aplicat de 2 V, comparativ

cu filmul GQD:P3HT (1:1). Acest rezultat sugerează faptul că GQD participă direct la creșterea conductivității filmului de nanocompozit.

Atunci când concentrația de nanoparticule în filmul nanocompozit este mică pot fi identificate mai multe mecanisme de conducție. Astfel, caracteristica obținută la prima baleiere de tensiune - curba neagră în figura 13 (a) - prezintă două regiuni distincte cu creștere exponențială a curentului, după legea:

$$I=V^\alpha \quad (\text{ec. 2})$$

unde:

(i) α ia valoarea 1 în regiunea de tensiuni mici, indicând prezența unui mecanism de conducție ohmic, după care

(ii) α ia valoarea 2 la tensiuni mai mari, indicând trecerea la un mecanism de conducție de tip curenți limitați de sarcină spațială (SCLC) cu centri de captură.

În cazul filmului nanocompozit cu un raport mai mare de nanoparticule GQD:P3HT (3:1), atât pentru curba de tensiune directă cât și pentru cea de întoarcere se pot identifica trei regiuni distincte:

(i) o regiune liniară, unde $\alpha = 1$;

(ii) o regiune de saturație în care se conturează NDR, unde $\alpha = 0$;

(iii) o regiune de creștere exponențială, unde $\alpha \in \{4-11\}$.

Valorile ridicate ale exponentului din regiunea a treia indică faptul că mecanismul de conducție este indus de prezența stărilor de captură adânci localizate în banda interzisă a nanoparticulelor.

3. Aplicații ale nanoparticulelor de carbon în optoelectronică

3.1. Introducere în celule solare cu colorant organic sensibilizator (DSSC)

Celula solară de tip Graetzel este formată din: fotoelectrod - impregnat cu material fotosensibilizator, electrolit - conține moleculele redox și contraelectrod - colectează sarcina. Fotoelectrodul constă de obicei dintr-un film subțire nanoporos de TiO_2 , pe care se absorb cantități mari de fotosensibilizatori de tip complex chelat bis(2,2 dipiridil) ruteniu (II), al caror spectru de absorbție se extinde atât în vizibil cât și în zona de IR (400-900 nm). Electrolitul cel mai des folosit conține un cuplu de reducere-oxidare iodură/triodură (I^-/I_3^-). Celulele DSSC obținute în laborator prezintă un randament de conversie η cuprins în general între (7-11)% la iradiere cu sursă AM1.5 [19].

3.2. Celulă solară cu sensibilizator și co-sensibilizator GQDs

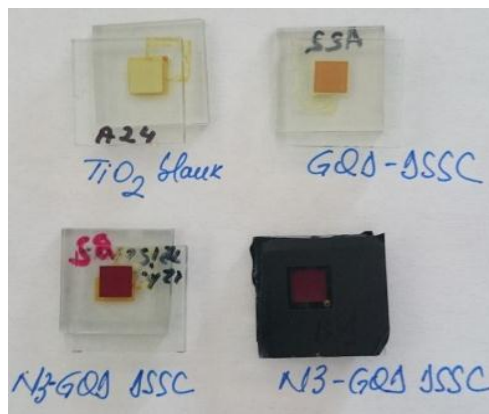
Celulele solare cu colorant sensibilizator (DSSC) în care GQDs au fost încărcate pe fotoanod îndeplinind rolul de sensibilizator (GQDSSC) respectiv co-sensibilizator (GQD:N3)DSSC au

fost realizate din componente comerciale nemodificate ulterior și asamblate conform procedurilor standard furnizate de producător [20].

Electrolitul introdus în celula este de tip volatil, pe bază de acetonitril având cuplu redox iodură/triiodură. Electrolitul a fost, de asemenea, fabricat comercial sub numele de Iodolyte AN-50.

Coloranții utilizați în aceste experimente sunt GQD (sinteza GQD-T, Cap 1) și colorantul standard Ruthenizer 535 (notat N3).

Figura 14. Tipuri de celule realizate experimental.



S-au analizat trei tipuri de celule, în care funcționalizarea fotoanodului (TiO_2) a fost realizată prin imersie în:

- (i) soluția coloidală de GQD timp de 2 ore – notate GQDSSC;
- (ii) soluția Ruthenizer 535 (N3) de concentrație 5×10^{-4} M timp de 2 ore – notate N3-DSSC;
- (iii) soluția de GQD timp de 2 ore urmată de imersie timp de 2 ore în soluția Ruthenizer 535 (N3) de concentrație 5×10^{-4} M (în cazul co-senzitizării) – notate (GQD-N3)DSSC;
- (iv) soluția Ruthenizer 535 (N3) de concentrație 5×10^{-4} M timp de 2 ore urmată de imersie timp de 2h în soluția de GQD (în cazul co-senzitizării) – notate (N3- GQD)DSSC;

Caracteristicile densitate de curent-tensiune (J-V) măsurate la iluminare standard de 1 sun, pentru toate configurațiile DSSC sunt redată în figura 15.

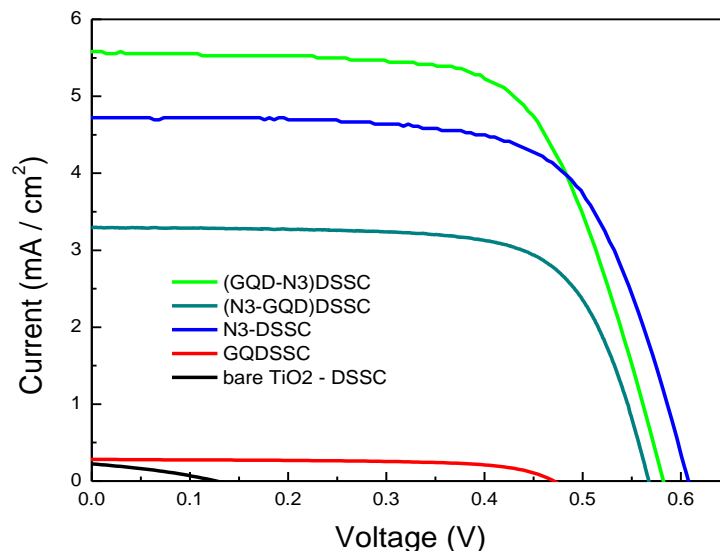


Figura 15. Curbele J-V caracteristice DSSC măsurate la 1 sun.

Tabel 3. Parametrii fotovoltaici determinați pentru celulele experimentale.

Celula	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	P_{MAX} (mW/cm ²)	FF	η (%)
bare TiO ₂ - DSSC	0.22	0.127	0.0091	0.33	0.009
N3-DSSC	4.73	0.608	1.92	0.67	1.92
GQDSSC	0.28	0.48	0.096	0.65	0.1
(N3-GQD)DSSC	3.31	0.567	1.32	0.70	1.32
(GQD-N3)DSSC	5.58	0.583	2.15	0.66	2.15

Valorile îmbunătățite ale eficienței de conversie obținute pentru dispozitivul hibrid (GQD-N3)DSSC sunt susținute și de rezultatele privind eficiența de conversie a fotonilor incidenti în curent (IPCE) prezentate în figura 16 (b), în corelație cu spectrele de absorbție UV-Vis ale fiecărui colorant în soluție, figura 16 (a).

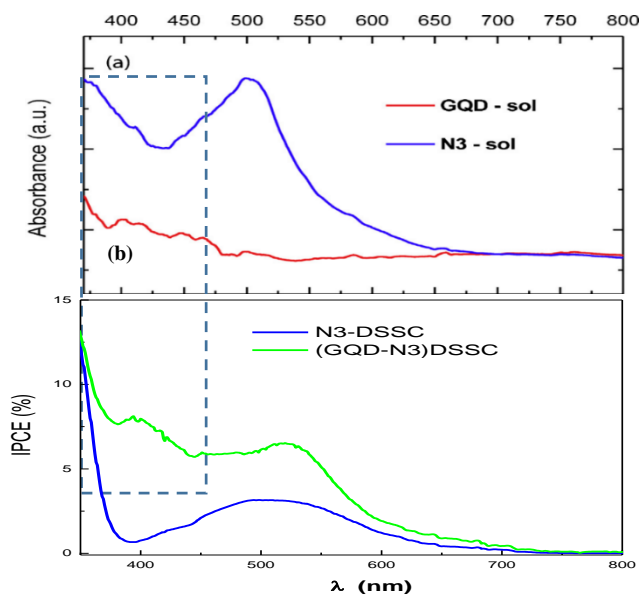


Figura 16. (a) Absorbția UV-Vis corespunzătoare soluțiilor GQD și N3; (b) Spectre IPCE măsurate la iluminare de joasă intensitate.

Măsurătorile IPCE demonstrează că are loc o creștere semnificativă a absorbției fotonilor pe întreg domeniul vizibil, urmată de mecanismul de transfer de sarcină. În zona UV s-a obținut o creștere de opt ori a curentului acoperind maximizând transferul de sarcină în intervalul 380-420 nm în care colorantul N3 singur nu este activ. Acest comportament poate fi asociat prezenței nanoparticulelor de carbon, așa cum se observă în figura 16 (a).

Pe de altă parte, comparând spectrul larg de fotoluminescență al GQD (observat în soluții și filme) cu cel de absorbție al colorantului N3 (vezi figura 16 (a)), se observă o suprapunere a lor în domeniul 400 nm - 700 nm. Ca atare, pentru acest domeniu spectral, mecanismul dominant este transferul de energie, care devine posibil cu toate că sistemul hibrid are aliniere de tip II a nivelelor de energie [21,22]. O confirmare a acestui fenomen este obținută și prin rezultatele timpilor de stingere ai luminiscentei, măsurați la excitarea de 340 nm. Astfel, timpul de viață mediu al colorantului N3 încărcat pe TiO_2 -2.74 ns este mai scurt decât cel al (GQD-N3) încărcat pe TiO_2 de 2.84 ns, ceea ce indică prezența procesului de transfer de energie rezonantă Forster (FRET) între GQD (donor) și N3 (acceptor) în regiunea UV a spectrului.

În concluzie, s-a demonstrat că la energii mari un exciton aparținând GQD poate să ajungă pe nivele superioare de unde energia să poată fi transferată colorantului N3 prin procesul FRET standard caracteristic alinierii de tip I. La lungimi de undă mai mari, excitonul se formează pe nivele de energie mai joase corespunzătoare stărilor de suprafață ale GQD responsabile pentru PL dependentă de lungimea de undă, caz în care este mai favorabil energetic mecanismul de transfer de sarcină, în care GQDs au rol de mediator.

Pe lângă înregistrarea spectrelor de absorbție ale soluțiilor N3 și GQDs s-a determinat și absorbția filmelor de TiO_2 (fotoanod) după impregnarea cu sensibilizatori. Aceste date au fost obținute prin măsurători de reflexie difuză UV-Vis, iar spectrele înregistrate sunt prezentate în figura 17.

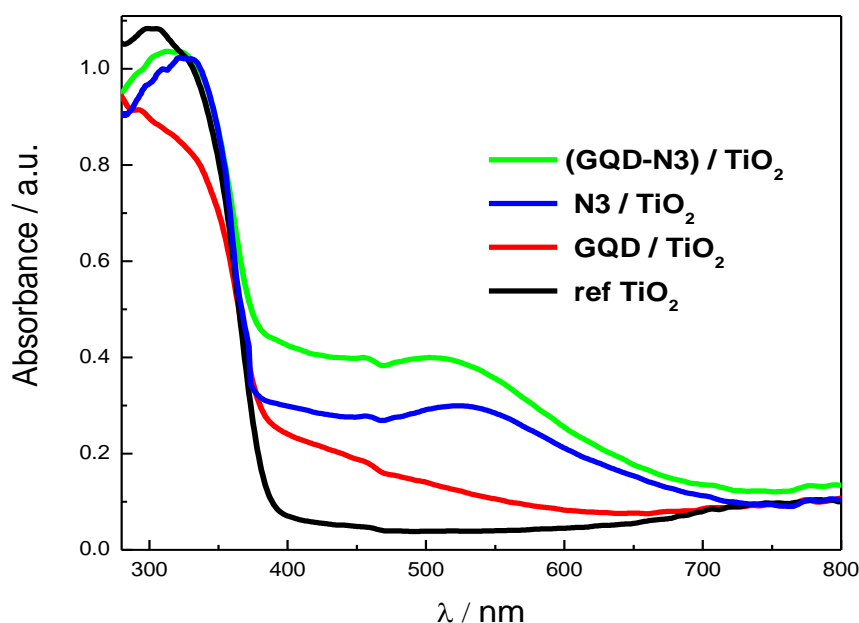


Figura 17. Spectre de absorbție UV-Vis măsurate pe filmul TiO_2 înainte (ref TiO_2) și după funcționalizarea cu GQD (GQD-TiO_2), N3 (N3/TiO_2) și combinația GQD-N3 ($(\text{GQD-N3})/\text{TiO}_2$).

Măsurătorile de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS) au fost realizate în condiții de iluminare de 1 sun, la potențialul de circuit deschis (V_{oc}), în absența unui curent net în celulele DSSC. Diagramele Nyquist obținute sunt prezentate în figura 18.

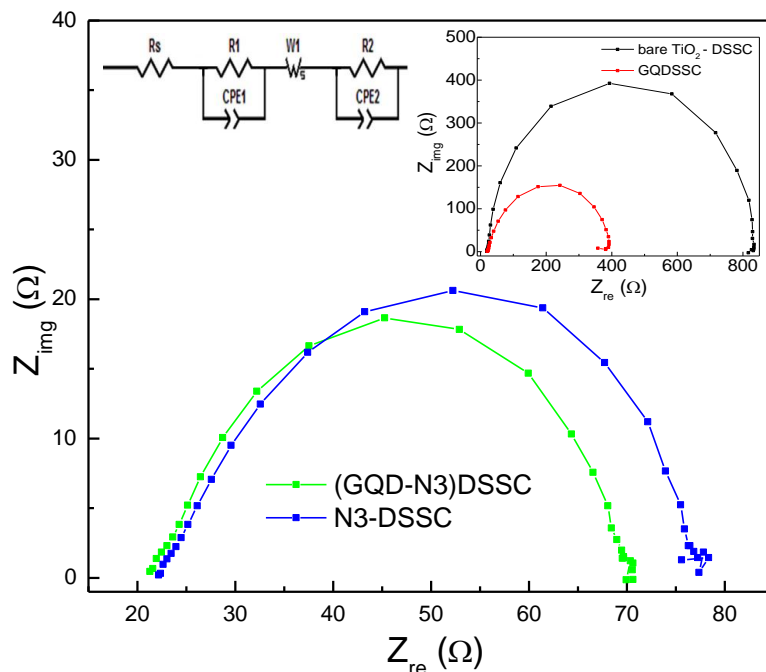


Figura 18. Reprezentarea Nyquist a măsurătorilor de impedanță pentru celule (GQD-N3)DSSC și N3-DSSC; Inset dreapta: celule ref. (TiO_2 -DSSC) și GQDSSC; Inset stânga : circuitul echivalent EIS.

Reprezentarea grafică Nyquist a răspunsului celulei GQDSSC și a referinței sale (TiO_2 -DSSC) indică o scădere generală și semnificativă a impedanței datorată creșterii eficienței de colectare de sarcină. Acest fapt poate fi asociat cu dublarea factorului de umplere, așa cum s-a determinat din măsurătorile J-V.

Fiecărei interfețe active a celulei i-a fost asociat un grup de elemente de circuit rezistor-capacitor legate în paralel, rezultând circuitul de fitare $R_s(R_1CPE_1)(R_2CPE_2)$. Utilizând acest model electrochimic au fost determinați parametrii celulelor DSSC, normalizând valorile inițiale la aria activă a filmului TiO_2 (0.36 cm^2). Rezultatele sunt prezentate în tabelul 4 și vizează valorile rezistenței serie (R_s) a întregii celule inclusiv contactele ohmice, rezistenței R_1 de la CE ($R_1 \sim R_{ce}$) și rezistenței R_2 a transferului de sarcină ($R_2 \sim R_{ct}$), precum și capacitatea interfețelor de la cei doi electrozi (CPE_1 și CPE_2).

Tabel 4. Parametri fotovoltaici obținuți prin fitarea datelor EIS cu circuitul echivalent.

Celula	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_1 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$)	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_2 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$)	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
(GQD – N3)DSSC	7.43	57.5	5.07	58.9	12.9
N3-DSSC	7.93	119	6.59	70.5	13.5
GQDSSC	7.37	37	2.78	27.5	129.6

Rezistența ohmică normalizată a celulelor DSSC – R_s – se menține constantă (apx. $7 \Omega \text{ cm}^2$) și reprezintă rezistența serie totală a celulei incluzând contribuțiile date de contactele ohmice, sticla conductivă FTO și rezistența indusă de puterea ionică a electrolitului [23]. Rezistența normalizată R_1 prezintă o îmbunătățire de 30%, de la $6.6 \Omega \text{ cm}^2$ pentru N3-DSSC la $5.1 \Omega \text{ cm}^2$ pentru (GQD-N3)DSSC, deci o creștere considerabilă a transferului de sarcină de la Pt la electrolitul în stare oxidată.

Pentru a avea mai multe informații despre cinetica proceselor la fotoanod, două tipuri de măsurători au fost realizate:

- (i) măsurători de timp de viață al electronului, efectuate în condiții de tensiune de circuit deschis și iluminare slabă urmată de întreruperea iluminării (OCVD – curba de scădere a tensiunii V_{oc} în timp);
- (ii) măsurători de caracteristică curent-tensiune la întuneric.

3.3. Introducere în dioda luminiscentă organică (OLED)

LED-uri cu puncte cuantice QD-LED. Dispozitivele de tip QD-LED sunt echivalente cu cele OLED de tip hetero-structură dublă, ceea ce înseamnă că stratul emisiv (EML) este localizat între stratul transportor de electroni (ETL) și stratul cu rol de transport de goluri (HTL). Diferența contă, practic, în înlocuirea nanocompozitului organic emisiv cu nanoparticule de tip puncte cuantice luminiscente.

Până în prezent, QD-LED a utilizat puncte cuantice anorganice, nanocristale semiconductoare intens studiate datorită proprietăților lor optice. Spectrul de emisie este îngust și poate fi variat pe tot domeniul vizibil până în infraroșu, ceea ce oferă posibilitatea obținerii unei plaje largi de culori a emisiei LED.

CQD-LED obținute și caracterizate în această lucrare sunt dispozitive OLED care folosesc ca dopanți luminiscenti localizați între straturile organice gazdă punctele cuantice luminiscente de carbon (CQD), cu proprietăți ca randament cuantic de PL mare și spectre de emisie acordabilă.

3.4. Dioda luminiscentă organică cu strat activ CQD-PEG1500N

Proprietățile electro-luminiscente ale nanoparticulelor de carbon pasivate cu PEG1500N (CQD-PEG1500N) cu randament cuantic de fluorescență de 10%, au fost evaluate folosind o configurație de tip diodă emițătoare de lumină conform schemei din figura 19.

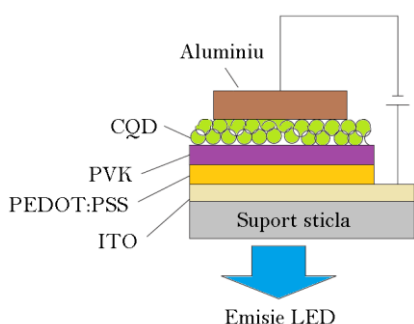


Figura 19. Structura diodelor emițătoare de lumină CQD-LED sticlă/anod/strat de blocare a electronilor/strat transport goluri/CQD-PEG/catod.

Din punct de vedere tehnologic, structura s-a realizat prin etalarea succesivă a fiecărui strat polimeric peste anodul de oxid de indiu dopat cu staniu (ITO) și la final depunerea catodului de aluminiu (100 nm) prin evaporare termică folosind o mască mecanică pentru a delimita o arie activă de 4.5 mm². În timp ce filmul conductiv de PEDOT:PSS are rolul de a reduce rugozitatea și a crește lucrul mecanic de extracție al electrodului de ITO, filmul de poli(vinilcarbazol) (PVK) facilitează transportul de goluri, ducând astfel la recombinarea purtătorilor de sarcină preponderent în stratul luminescent de CQD.

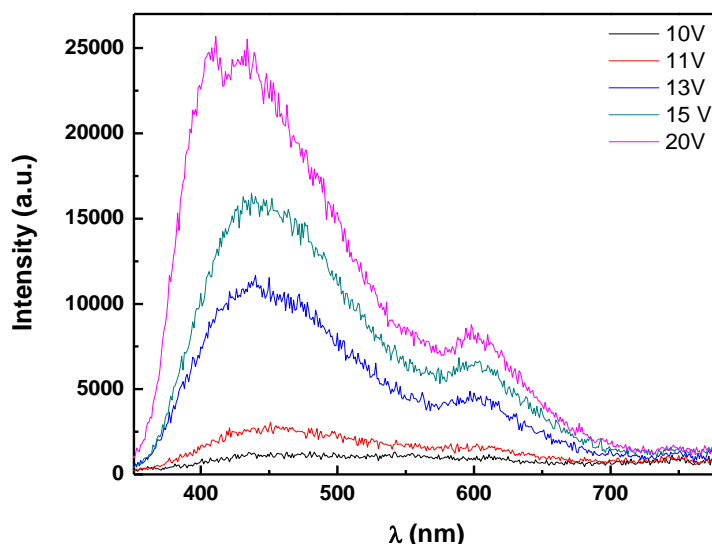


Figura 20. Spectrele de electroluminescență ale dispozitivului CQD-LED, la diferite tensiuni aplicate.

Se observă că emisia electroluminiscentă prezintă, pentru toate tensiunile aplicate, o bandă largă cu două maxime, centrate la 450 și 600 nm. Deși intensitatea celor două maxime crește cu creșterea tensiunii aplicate, poziția lor este independentă de tensiune, menținând la emisie culoarea alb-albastru.

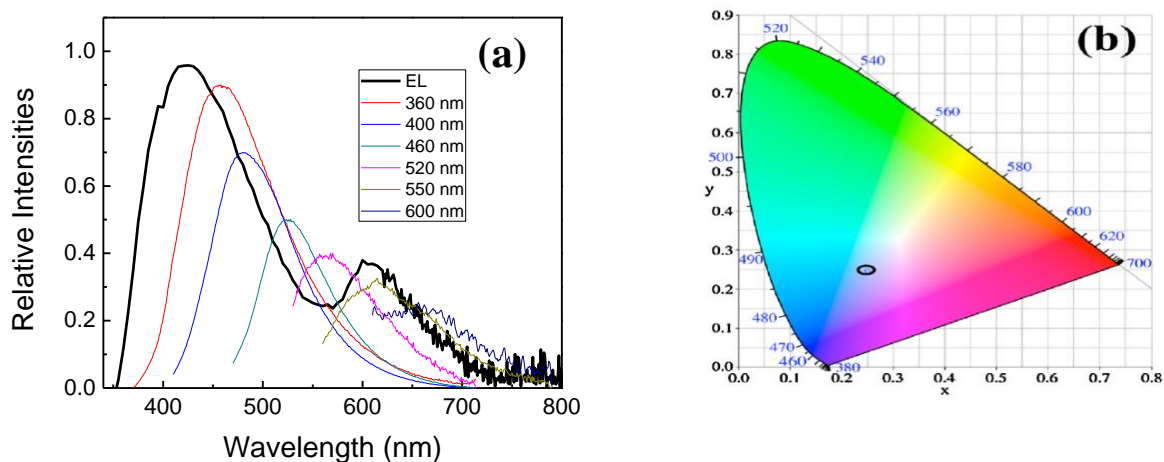


Figura 21. Caracteristici optice ale diodei ITO/PEDOT:PSS/PVK/CQD-PEG/Al: (a) spectrul de electroluminescență al diodei și spectrele de fotoluminescență ale soluțiilor de CQD-PEG la diferite lungimi de undă de excitare (b) diagrama CIE

În figura 21 (a) sunt prezentate comparativ spectrele de fotoluminescență ale soluțiilor de CQD-PEG la diferite lungimi de undă de excitare și spectrul de electroluminiscentă al diodei fabricate. În plus, în figura 21 (b) este prezentată diagrama CIE rezultată în cazul diodei

ITO/PEDOT:PSS/PVK/CQD-PEG/Al.

Eficiență cuantică externă (EQE) a CQD-LED-ului a fost măsurată la o tensiune de operare de 15 V, puterea înregistrată la 440 nm fiind de 130 nW. Eficiența denumită "wall-plug" a dispozitivului LED a fost estimată ca raportul dintre puterea măsurată și puterea consumată și are valoarea 1.73×10^{-6} .

Luminiscenta dispozitivului la tensiunea aplicată de 15 V este de 2×10^{-6} lm și a fost calculată din puterea totală de ieșire, măsurată la temperatura camerei în atmosferă ambiantă cu următoarea ecuație:

$$\Phi = 683 \text{ lm/W} \int V(\lambda)P(\lambda) d\lambda \quad (\text{ec. 3})$$

unde: $P(\lambda)$ - cantitatea radiometrică corespunzătoare în W

$V(\lambda)$ - răspunsul ochiului adaptat la lumină „standard” – vedere fototropică

Luminanța determinată este de 0.14 cd/m^2 .

O observație importantă constă în faptul că electroluminiscenta (EL) nu este specifică doar nanoparticulelor funcționalizate cu PEG_{1500N}, obținându-se același efect în dispozitive ce integrează alte tipuri de nanoparticule, cu diferiți liganzi pe suprafață. În aceste cazuri spectrele de EL sunt similare cu cele de PL (fotoluminescență) ale compușilor însă eficiența dispozitivului este diferită, putându-se astfel concluziona că lungimea lanțului polimeric este invers proporțională cu mobilitatea purtătorilor și astfel cu eficiența externă a dispozitivului [24].

4. Evaluarea proprietăților de transport electronic balistic în structuri periodice de grafenă multistrat

În acest capitol sunt prezentate rezultate originale privind simularea transportului balistic al electronilor de energie joasă în structuri periodice ce conțin regiuni cu un strat, două straturi sau trei straturi de grafenă. Au fost luate în considerare trei configurații întâlnite în dispozitivele de tip „all-graphene”, rezultatele obținute constituind o cercetare fundamentală de interes practic. Aceste configurații sunt:

1. Structuri de grafenă mono, bi și tristrat cu potențial periodic aplicat prin electrozi de poartă
2. Structuri periodice cu regiuni de grafenă mono, bi și tristrat intercalate
3. Structuri periodice cu regiuni de grafenă mono, bi și tristrat separate de materiale de tip Schrödinger

4.1. Structura electronică și proprietățile grafenei mono și multistrat. Formalismul matricei de transfer.

Formalismul matricei de transfer cu aplicație în investigarea propagării electronilor balistici în grafenă

Metoda matricei de transfer este o metodă matematică folosită inițial în optica geometrică și acustică pentru a analiza propagarea undelor electromagnetice sau acustice în sisteme unidimensionale [25, 26]. Metoda matricei de transfer a fost extinsă ulterior către analiza propagării undelor ce descriu particule cuantice cum ar fi electronul, practic această tehnică matematică dezvoltată pentru un tip de undă poate fi utilizată pentru orice tip de unde. Metoda cunoscută ca formalismul matricial Abeles, se bazează pe faptul că, în conformitate cu ecuațiile Maxwell, se pot pune condiții de continuitate pentru câmpul electric la limita dintre două medii, la interfața dintre primul și al doilea mediu, în timpul propagării undelor electromagnetice.

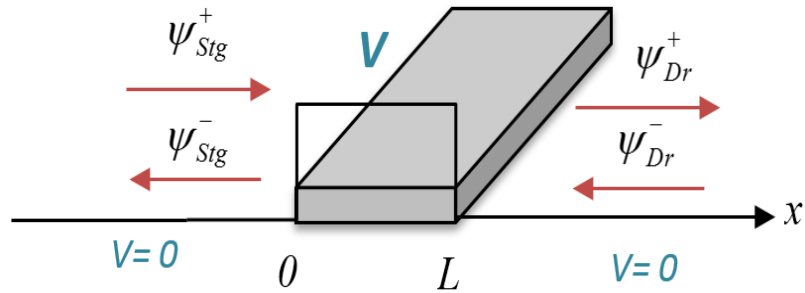


Figura 22. Model tipic de propagare a unei printr-un mediu caracterizat de potențialul $V(x) \neq 0$. Unda incidentă are componentele $\psi_{Stg}^+, \psi_{Stg}^-$ în partea stânga a regiunii de împrăștiere iar unda transmisă are componentele ψ_{Dr}^+, ψ_{Dr}^- în partea dreaptă a acestei regiuni.

În figura de mai sus se poate observa cum electronul este incident pe mediul de împrăștiere reprezentat de potențialul $V(x)$, din partea stânga, amplitudinile de transmisie (t) sau reflexie (r) putându-se determina impunând condiții de continuitate la interfața. Funcția de undă a electronului, la intrarea și la ieșirea din regiunea de potențial, este dată de superpoziția celor două unde plane :

$$\begin{aligned} \psi_{Stg}(x) &= \psi_{Stg}^+(x) + \psi_{Stg}^-(x), \quad x \leq 0 \\ \psi_{Dr}(x) &= \psi_{Dr}^+(x) + \psi_{Dr}^-(x), \quad x \geq L \end{aligned} \quad (\text{ec. 4})$$

Componentele funcției de undă pot fi exprimate astfel:

$$\begin{aligned} \psi_{Stg}^+(x) &= A \exp(ikx), \quad \psi_{Stg}^-(x) = B \exp(-ikx) \\ \psi_{Dr}^+(x) &= C \exp(ikx), \quad \psi_{Dr}^-(x) = D \exp(-ikx) \end{aligned} \quad (\text{ec. 5})$$

unde indicii stânga (Stg) și dreapta (Dr) arată poziția particulei relativ la regiunea caracterizată de potențialul V iar semnele $+(-)$ denotă direcția de propagare a undei : + când electronul se propagă în sens pozitiv (de la stânga la dreapta), $(-)$ când electronul se propagă în sens negativ (de la dreapta la stânga).

Dacă unda se propagă într-un mediu de lungime L și energie potențială V cunoscută, matricea de transfer M reprezintă relația dintre amplitudinea undei din partea stângă a regiunii de împrăștiere (punctul inițial $x = 0$ sau punctul de intrare în mediu) în funcție de amplitudinea undei din partea dreaptă (punctul final $x = L$ sau punctul de ieșire din mediu). În sistemele unidimensionale, matricea de transfer este bidimensională (2×2).

În cazul unui sistem de N de medii identice periodice având fiecare o energie potențială dată, matricea de transfer a sistemului va fi dată de produsul matricelor de transfer ale fiecărui mediu parcurs. Creșterea numărului de perioade conduce la formarea în spectrul de energie al sistemului fie a benzilor de transmisie (pass bands), fie a zonelor de excluziune (gaps), în care transmisia undelor este interzisă. Formarea benzilor de transmisie și zonelor de excluziune este specifică propagării undelor în medii periodice și a fost obținută pentru cazul sistemelor electronice [27,28], cristale fotonice (unda electromagnetică și acustică) [29,30] sau materiale cu indice negativ.

De asemenea, prin utilizarea formalismului matricei de transfer pot fi evaluate amplitudinea de transmisie și reflexie a undei printr-un mediu periodic cât și în sisteme cu grad de dezordine aleatoare [31].

Formalismul matricei de transfer pentru electroni în analogie cu unda electromagnetică

În continuare este descris modul în care se aplică formalismul matricei de transfer electronilor, la propagarea la incidență normală. Formalismul poate fi generalizat și pentru cazul unui anumit unghi de incidență sau în cazul mediilor puternic absorbante sau cu proprietăți magnetice.

Se pleacă de la ipoteza ca mediile traversate sunt normale față de axa x iar funcția de undă, în interiorul unui mediu, este dată de superpoziția undei ce se deplasează spre dreapta, respectiv stânga.

a) Purtători de sarcină în grafenă (electroni și goluri)

Pentru cazul propagării electronilor în grafenă, unda electronică satisface ecuația Dirac, având funcția de undă spinorială.

În acest caz matricea de transfer M reprezentând propagarea undei pe o distanță x cunoscută, în direcția pozitivă a axei x , considerând soluțiile liniare independente ale spinorului ψ_1 la intrarea în mediu ($x = 0$) ψ_1^{in} și la ieșirea din mediu ($x = L$) ψ_1^{fin} , respectiv soluțiile

corespunzătoare pentru ψ_2 , în aceleași condiții ψ_2^{in} și, respectiv, ψ_2^{fin} va avea forma:

$$\begin{bmatrix} \psi_1^{\text{in}}(x=0) \\ \psi_2^{\text{in}}(x=0) \end{bmatrix} = \mathbf{M} \cdot \begin{bmatrix} \psi_1^{\text{fin}}(x=L) \\ \psi_2^{\text{fin}}(x=L) \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \psi_1^{\text{fin}}(x=L) \\ \psi_2^{\text{fin}}(x=L) \end{bmatrix} \quad (\text{ec. 6})$$

Pentru un sistem cu N medii, fiecărui mediu îi corespunde o matrice de transfer M_i , matricea de transfer a sistemului fiind:

$$M^{\text{TOT}} = M_N \cdot \dots \cdot M_2 \cdot M_1 \quad (\text{ec. 7})$$

În continuare, se dorește calcularea coeficienților de transmisie și reflexie după propagarea purtătorilor de sarcină prin întreaga structură. Dacă vom considera punctul de pornire $x=0$, funcția de unda spinorială va fi descrisă de:

$$\begin{pmatrix} \psi_1(x) \\ \psi_2(x) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_0 \exp(ik_{\text{Stg}}x) + r \exp(-ik_{\text{Stg}}x) \\ A_0 \exp(ik_{\text{Stg}}x + i\varphi) - r \exp(-ik_{\text{Stg}}x - i\varphi) \end{pmatrix} \quad (\text{ec. 8})$$

unde $A_0=1$ este amplitudinea unei incidente, k_{Stg} este numărul de undă al particulei, r desemnează amplitudinea de reflexie. În partea dreaptă a regiunii de împrăștiere, în punctul de ieșire $x=L$, funcția de undă este de forma:

$$\begin{pmatrix} \psi_1(x) \\ \psi_2(x) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t \\ t \exp(ik_{\text{Dr}}x + i\varphi) \end{pmatrix} \quad (\text{ec. 9})$$

unde t este amplitudinea transmisiei iar k_{Dr} este numărul de undă asociat particulei în partea dreaptă regiunii de împrăștiere.

Punând condițiile la limită și rezolvând următoarea ecuație:

$$\begin{pmatrix} \psi_1(x) \\ \psi_2(x) \end{pmatrix}_{\text{Stg}}^{\text{in}} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \psi_1(x) \\ \psi_2(x) \end{pmatrix}_{\text{Dr}}^{\text{fin}} \quad (\text{ec. 10})$$

unde coeficienții M_{mn} corespund matricei totale a sistemului M^{TOT} , se determină amplitudinea de transmisie t și de reflexie r . Coeficientul de transmisie (T) și de reflexie (R) se determină din formulele $T = |t|^2$ și $R = |r|^2$ dacă mediul de incidență este identic cu cel de transmisie, neglijând absorbția: $T=1-R$.

4.2. Transport balistic în structuri de grafenă multistrat cu potențial periodic aplicat

Se consideră cazul unei structuri periodice prin care electronii balistici întâlnesc la intrare și la ieșire regiuni de grafenă fără potențial de poartă aplicat (în care $V=0$) iar o perioadă este formată dintr-o regiune de lungime d în care energia potențială datorită potențialului aplicat pe poartă are valoarea V și o regiune de lungime L în care $V=0$. Materialul pe care sunt aplicați electrozii de poartă este o fâșie de grafenă de tip mono, bi sau tristrat astfel încât electronii balistici se propagă în mediul continuu al aceluiași material.

Pentru evaluarea coeficientului de transmisie al electronilor în structura cu perioada $\Lambda = L + d$, s-a plecat de la ecuația Dirac independentă de timp ce descrie propagarea purtătorilor de sarcină în regimul de energie joasă, pentru cele trei tipuri de grafenă.

Coeficienții de transmisie prin întreaga structură (N perioade) au fost determinați prin metoda matricei de transfer.

Pasul următor este stabilirea configurației structurii cu un număr N de perioade și calculul matricei de transfer totale prin multiplicarea matricelor tuturor regiunilor traversate. În toate cazurile, pentru grafena mono, bi și tristrat componentele funcției de undă spinoriale sunt continue la interfața dintre regiuni cu energie potențială diferită. Matricea de transfer totală are forma :

$$M_{tot}^k = (M_d^k M_L^k)^{N-1} M_d^k \quad (\text{ec. 11})$$

unde k reprezintă tipul de grafenă luat în considerare, N numărul de perioade. presupune ca intrarea și colectarea electronilor din structură se face prin regiuni cu $V = 0$, prin care electronii se propagă sub un unghi θ de incidență.

unde M_{ij}^k , $i, j = 1, 2$ sunt elementele matricei de transfer totale M_{tot}^k .

Dacă coeficienții de transmisie în cazul grafenei monostrat și bistrat au mai fost raportați în literatură [32,33], pentru cazul structurii periodice tristrat cu electrozi de poartă, coeficienții de transmisie ai electronului prin structură, în condiții de energie joasă și transport balistic au fost calculați pentru prima dată în acest formalism.

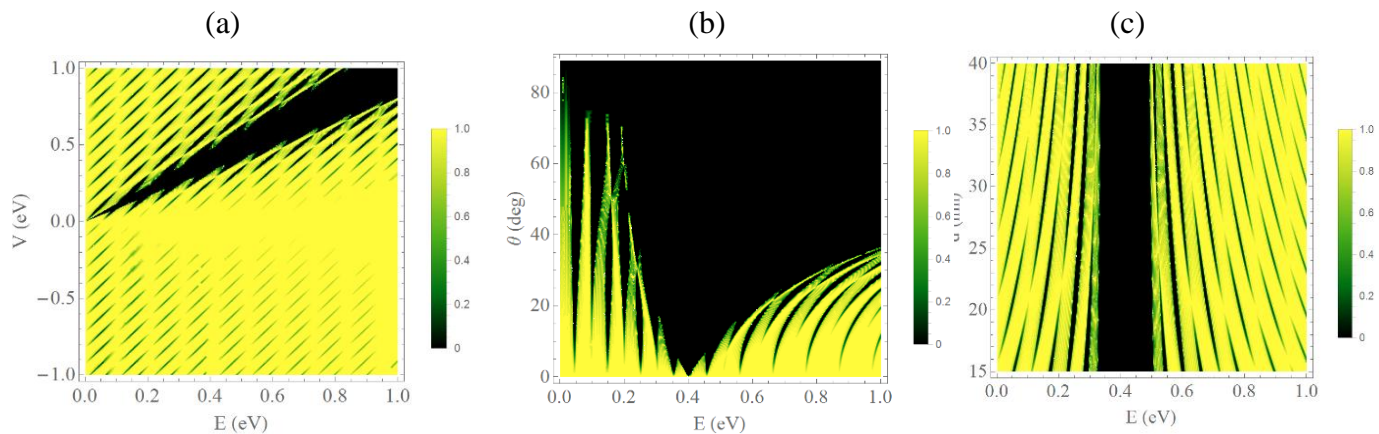


Figura 23. Dependența coeficientului de transmisie în grafena monostrat de energie și (a) potențialul aplicat (b) unghiul de incidență și (c) lățimea electrodului de poartă

În figura 23 (a) este prezentat rezultatul simulării dependenței coeficientului de transmisie de energie și de energia potențială aplicată, pentru un unghi de incidență de $\theta = 10^\circ$ și $d = 20$ nm. În figura 23 (b) este reprezentată dependența aceluiași parametru de energie și de unghiul de incidență al electronului pentru $V = 0.4$ eV și $d = 20$ nm și, respectiv, în figura 23 (c) simulările au fost realizate în condițiile unui unghi de incidență $\theta = 10^\circ$ și $V = 0.4$ eV și reprezintă dependența coeficientului de transmisie de energie și lățimea porții. Toate simulările au fost realizate pentru o structură cu $N = 10$ perioade formată dintr-o regiune de lungime $L = 20$ nm fără potențial aplicat și o regiune de lungime d variabilă pe care se aplică electrodul de poartă.

Așa cum este de așteptat, pentru $V = 0$ coeficientul de transmisie în Fig. 23 (a) este egal cu unitatea, în plus se formează mini benzi de transmisie datorită efectului de super-rețea. Lărgimea mini benzilor de transmisie nu este influențată în mod semnificativ de parametrii E, V, θ și d .

4.3. Transport balistic în structuri periodice de grafenă multistrat intercalate

Cazul structurilor periodice cu regiuni de grafenă multistrat intercalate a fost inspirată de posibilitățile experimentale recente de a fabrica straturi succesive de fâșii de grafenă mono sau multistrat[34]. Astfel au fost analizate propagarea balistică a purtătorilor de sarcină în structuri periodice de grafenă monostrat/bistrat, bistrat/tristrat și monostrat/tristrat, cu același tip de material la intrarea și ieșirea din structură și electrozi de poartă de lățime L .

În concluzie, cazurile ce implică grafena bistrat sunt caracterizate de apariția unui coeficient de transmisie evanescent, ca rezultat al simetriei diferite a legilor ce descriu evoluția electronului în grafenă bistrat și mono/tristrat. Această diferență de simetrie conduce la apariția unui coeficient de transmisie egal cu unitatea într-o structură periodică de grafenă monostrat cu electrozi de poartă, indiferent de înălțimea barierei, și evanescent la propagarea printr-o structură identică a grafenei bistrat atunci când înălțimea barierei este mai mare decât energia purtătorilor de sarcină. [35].

Structurile constând în regiuni intercalate de grafenă monostrat și tristrat și vice-versa permit propagarea balistică în regim de energie joasă a electronului și determinarea coeficientului de transmisie.

4.4. Transport balistic în structuri periodice de grafenă multistrat separate de materiale de tip Schrödinger

În dispozitivele “all-graphene” o alta situație des întâlnită este intercalarea straturilor de grafenă mono sau multistrat, în care funcția de undă este spinorială, cu regiuni de materiale dielectrice[36], în care funcția de undă este scalară.

S-au obținut formele matricelor de interfață pentru toate cele trei tipuri de grafenă:

$$M_{i,i+1}^{m,S} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \hbar/(iv_F) \end{pmatrix} \quad (\text{ec. 13})$$

$$M_{i,i+1}^{b,S} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & M_b/(ik_i^b) \end{pmatrix} \quad (\text{ec. 14})$$

$$M_{i,i+1}^{t,S} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \gamma^2(k_i^t)^2/(i\hbar v_F^3) \end{pmatrix} \quad (\text{ec. 15})$$

Matricele de interfața pentru grafenă bistrat/dielectric și, respectiv, grafenă tristrat/ dielectric au fost determinate pentru prima dată cu ajutorul acestei metode.

Ca și în cazul precedent, urma matricei de transfer a perioadei cu grafenă bistrat este complexă, astfel încât formarea mini benzilor de transmisie nu mai poate avea loc, coeficientul de transmisie devine evanescent. Explicația apariției acestui comportament se datorează și în acest caz, diferenței dintre simetria legilor de evoluție în regimul de energie joasă, în grafenă bistrat și în semiconductor.

Rezultatele simulărilor vizează cazul structurilor ce conțin fâșii de grafenă monostrat și tristrat separate prin regiuni dielectrice.

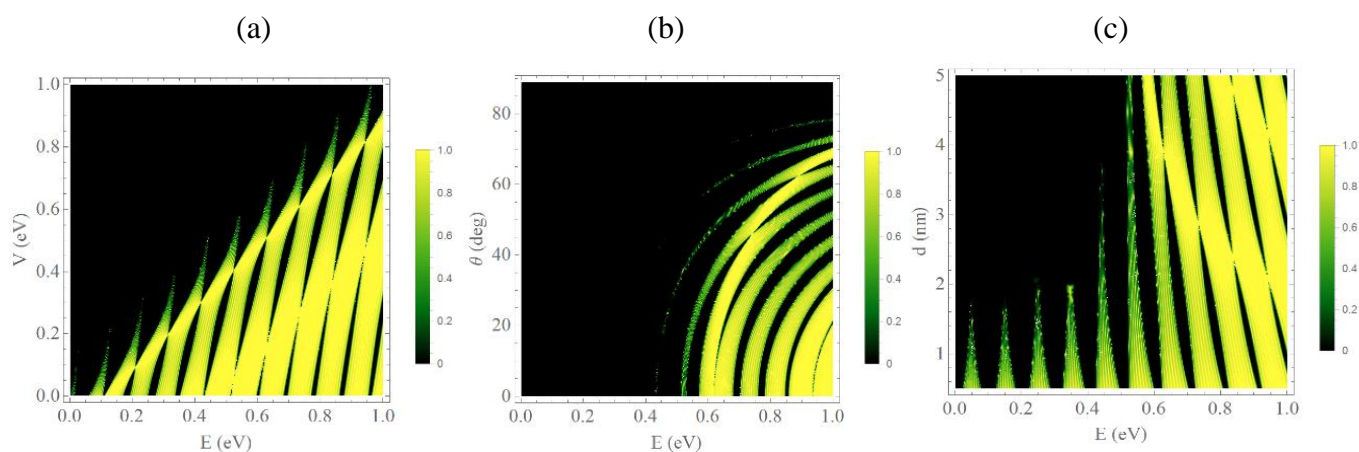


Figura 24. *Dependența coeficientului de transmisie în structuri de grafenă monostrat (sus) intercalată cu regiuni dielectrice, de energia electronului și energia potențială (a), de unghiul de incidență (b) și de lățimea regiunii dielectrice (c).*

În figura 24 (a) este prezentat rezultatul simulării dependenței coeficientului de transmisie de energia electronului și de energia potențială, pentru un unghi de incidență de $\theta = 10^\circ$ și $d = 4$ nm. În figura 24 (b) este reprezentată dependența aceluiași parametru de energie și de unghiul de incidență al electronului în condițiile unei energii potențiale $V = 0.5$ eV și $d = 4$ nm și, respectiv, în figura 24 (c) simulările au fost realizate în condițiile unui unghi de incidență $\theta = 10^\circ$ și $V = 0.5$ eV și reprezintă dependența coeficientului de transmisie de energia electronului și de lățimea regiunii dielectrice. Toate simulările au fost realizate pentru o structură de $N = 10$ perioade, cu regiunea de separare de lungime $L = 20$ nm, și masa efectivă a purtătorilor în semiconductor $0.2m_0$, unde m_0 este masa electronului liber.

În toate cazurile se formează mini benzi de transmisie datorită periodicității structurii. Numărul de straturi de grafenă, ca singura variabilă a sistemelor, este responsabil de modificarea coeficienților de transmisie în funcție de valoarea parametrilor E, V, θ și d . În structura periodică grafenă monostrat/dielectric lățimea mini benzilor scade odată cu creșterea energiei potențiale și a lățimii regiunii de tip Schrödinger doar în primele mini benzi, în timp ce fenomenele de interferență mențin o lățime aproape constantă a celorlalte mini benzi de transmisie [37].

Concluzii

În **Capitolul 1** s-au prezentat metodele de sinteză ale materialelor analizate pe parcursul acestei teze. Astfel, au fost sintetizate nanoparticule de carbon (CDs) atât prin metoda "top-down", cât și prin două metode "bottom-up": metoda hidrotermală și metoda hidrotermală asistată de microunde.

S-a pus în evidență faptul că, deși în cazul tuturor metodelor de sinteză, s-au obținut nanoparticule de carbon cu dimensiuni de câțiva nm, structura și compoziția chimică a suprafeței lor diferă semnificativ, ceea ce conduce implicit la înregistrarea unor proprietăți optice și electrice diferite.

În **Capitolul 2** au fost investigate nanoparticulele de carbon (CDs) din punct de vedere al proprietăților de transport. În acest scop au fost fabricate dispozitive planare simetrice, de tip electrozi interdigitați (IDTs) cu două terminale de măsură iar materialul organic de conducție a fost configurat în trei sisteme:

- (i) Nanoparticule de carbon simple (CQDs) și cu înveliș polimeric izolator (CQD-PEG1500N);
- (ii) Nanoparticule de carbon în matrice polimerică izolatoare (GQD-PEG600);
- (iii) Nanoparticule de carbon în matrice polimerică semiconductoare (GQD-P3HT).

În primul rând, trebuie menționat că toate sistemele au demonstrat comutare rezistivă reproductibilă. Au fost efectuate mai multe seturi de măsurători pentru:

- validarea proprietăților de transport asociate comutării rezistive a moleculelor;
- determinarea curenților tranzitorii;
- determinarea caracteristicilor de duranță, respectiv de retenție asociate efectelor de memorie.

(i) În primul caz, structurile pe bază de CQDs, respectiv CQD-PEG1500N au demonstrat un fenomen de histerezis în rezistență cu caracter reproductibil după zeci de cicluri, în urma aplicării unui tratament termic, acesta având rolul de a îndepărta absorbantii reziduali de la suprafața nanoparticulelor. Efectul de memorie, destul de semnificativ ținând cont de dimensiunile configurației de măsură, este cauzat de prezența unor centri de captură a sarcinii localizați pe suprafața nanoparticulelor atât înainte cât și după pasivare cu polimer.

Astfel, în cazul structurilor pe bază de CQD s-a pus în evidență prin măsurători I-V-T existența unui mecanism de hopping prin activare termică, unde energiile de activare iau două valori distincte: 0.26 eV la temperaturi joase, respectiv 0.43 eV la temperaturi înalte.

În cazul structurilor pe bază de CQD-PEG1500N, mecanismul dominant este cel de emisie termionică Richardson-Schottky.

(ii) În cazul structurilor pe bază de GQDs-PEG600, măsurătorile electrice au evidențiat faptul că fenomenele de transport sunt dominate de stocarea de sarcină pe nivele de

captură, producându-se astfel fenomenul de histerezis în rezistență. În plus, s-a observat apariția a două regiuni cu rezistență diferențială negativă (NDR), care au fost explicate prin modelul Simmons-Verdeber (SV).

(iii) A fost demonstrat și un răspuns electric semnificativ la iluminare în UV atunci când se aplică un interval de tensiunii mici, ceea ce demonstrează ca filmele GQDs-PEG600 prezintă și proprietatea de fotoconducție. Măsurătorile curenților tranzitorii de încărcare și descărcare și dependența de timp a creșterii și scăderii curentului de fotoconducție au indicat, de asemenea, existența a cel puțin două nivele de trapare, unul cu un timp de viață relativ scurt și celălalt cu un timp mai lung, în concluzie mecanismul principal ce influențează transportul este captura purtătorilor de sarcină.

(iv) În cazul al treilea, al structurilor pe bază de GQD-P3HT s-a demonstrat că mecanismele de transport sunt diferite în funcție de concentrația de CDs în nanocompozit, astfel:

- la o concentrație mai mică de nanoparticule (GQDs:P3HT - 1:1), au fost identificate două regiuni distincte: (1) un mecanism de conducție ohmică, cu transport prin hopping de-a lungul lanțurilor polimerice la valori mici ale tensiunii; respectiv (2) un mecanism de conducție de tip curenți limitați de sarcină spațială (SCLC) la valori mai mari ale tensiunii.
- la o concentrație mai mare de nanoparticule (GQDs:P3HT 3:1), au fost identificate trei regiuni de transport: (1) mecanism de conducție ohmică la valori mici ale tensiunii; (2) mecanism de conducție de tip SV în zona regiunii de rezistență diferențială negativă; (3) un mecanism de conducție de tip curenți limitați de sarcină spațială (SCLC) la valori mai mari ale tensiunii.

În **Capitolul 3** au fost prezentate cele două dispozitive realizate pe bază de CDs și contribuția nanoparticulelor de carbon în ceea ce privește performanțele înregistrate, și anume:

- I. Celule solare cu sensibilizatori, în care nanoparticule de carbon de tip GQDs au demonstrat că stimulează proprietățile unui colorant standard pe bază de ruteniu (II) ($C_{26}H_{16}O_8N_6S_2Ru(II)$ sau N3).

Patru tipuri de celule DSSC au fost investigate folosind tehnicile specifice de caracterizare a dispozitivelor PV funcționale cat și a componentelor separate. Celula co-sensibilizată (GQD-N3)DSSC cu aliniere de tip II (în cascadă) a nivelelor de energie a înregistrat o îmbunătățire de 12% a eficienței de conversie relativ la celula N3-DSSC.

Rezultatele caracterizărilor optice și electrice au condus la concluzia că are loc o co-existență a două mecanisme mediate de prezența nanoparticulelor în structură: procesul de transfer de energie, dominant în regiunea UV a spectrului și procesul de transfer de sarcină în regiunea vizibilă a spectrului de lumină incidentă. În plus, măsurătorile de stingere a tensiunii de circuit deschis și curbele I-V de întuneric au demonstrat că GQDs facilitează și îmbunătățește colectarea de sarcină.

- II. Diode electroluminiscente în care nanoparticulele de carbon de tip CQDs pasivate la suprafața cu polimer (CQDs-PEG1500N) sunt integrate ca strat activ în structura de tip QD-LED.

Au fost fabricate QD-LED încorporând CQD-PEG1500N ca strat activ în LED. Dispozitivul obținut emite lumină albastră, observabilă cu ochiul liber începând de la o tensiune de deschidere de 10-15V (curentul 5 mA) sugerând că materialul studiat poate reprezenta o nouă platformă pentru nanomateriale electroluminescente.

În **Capitolul 4** a fost evaluată teoretic propagarea electronică balistică a purtătorilor de sarcină în structuri pe bază de grafenă mono și multistrat cu trei configurații de regiuni periodice, utilizând formalismul matricei de transfer pentru fiecare tip de regiune implicată și ținând cont de tipul de material sau de potențialul aplicat. În plus, au fost introduse matricele de interfață pentru conservarea probabilității de distribuției a densității de curent la trecerea într-un regim diferit de propagare a purtătorilor de sarcină, specific fiecărui material. Rezultatele obținute referitor la matricele de transfer și de interfață ce implică grafenă tristrat și matricea de interfață a grafenei bistrat cu materialul dielectric de tip Schrödinger au fost calculate pentru prima dată în cadrul formalismului matricei de transfer.

În structurile periodice (ii) și (iii) ce implică grafena bistrat intercalată cu o regiune de material cu simetrie diferită a legii de evoluție nu este permisă formarea mini benzilor de transmisie, urma matricei unei perioade fiind de natură complexă. În toate celelalte cazuri dependența coeficientului de transmisie de parametrii structurii periodice este influențată atât de structura electronică a materialelor implicate cât și de tipul regiunii prin care se face intrarea și ieșirea din structură.

Rezultatele simulărilor demonstrează importanța utilizării unor matrice de interfață adecvate în studiul transportului purtătorilor de sarcină prin structuri periodice de grafena multistrat. Matricele calculate și prezentate în această lucrare pot fi folosite cu succes în modelarea dispozitivelor “all-graphene” construite pe bază de grafenă multistrat și/sau regiuni semiconductoare.

Sub aspect general, lucrarea reprezintă un studiu complex asupra proprietăților optice și electrice ale unei noi clase de nanomateriale carbonice fluorescente realizând totodată integrarea lor în dispozitive optoelectronice demonstrative „Prof of Concept”.

Ambele tipuri de dispozitive pe bază de CDs au demonstrat o bună funcționalitate și stabilitate pe durata a câteva luni de testare. Aceste rezultate pot avea implicații importante în viitor, putând conduce la înlocuirea alternativei semiconductoare anorganice toxice pentru mediu cu nanoparticule de carbon având costuri de fabricație reduse, procesabile în cantități mari și multifuncționale.

Rezultatele obținute încurajează în mod cert îndreptarea cercetării către noi tipuri de dispozitive din domeniu energiei sau optoelectronicii precum fotodetectori, fotocatalizatori, baterii sau supercapacitori.

Bibliografie

- [1] D. B. Shinde, V. K. Pillai, *Electrochemical Resolution of Multiple Redox Events for Graphene Quantum Dots*. *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 2482-2485, 2013.
- [2] Y.-P. Sun, B. Zhou, Y. Lin, W. Wang, K. A. S. Fernando, P. Pathak, M. J. Mezziani, B. A. Harruff, X. Wang, H. Wang, P. G. Luo, H. Yang, M. E. Kose, B. Chen, L. M. Veca, S.-Y. Xie, *Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence*. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 7756-7757, 2006.
- [3] L. Tang, R. Ji, X. Cao, J. Lin, H. Jiang, X. Li, K.S. Teng, C.M. Luk, S. Zeng, J. Hao, S.P. Lau, *Deep ultraviolet photoluminescence of water-soluble self-passivated graphene quantum dots*. *ACS Nano* 6 (6), 5102–5110, 2012.
- [4] L. Faucher, M. Tremblay, J. Lagueux, Y. Gossuin, M.A. Fortin, *Rapid synthesis of PEGylated ultrasmall gadolinium oxide nanoparticles for cell labeling and tracking with MRI*. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4, 4506-4515, 2012.
- [5] L.B. Tang, R.B. Ji, X.K. Cao, J.Y. Lin, H.X. Jiang, X.M. Li, K.S. Teng, C.M. Luk, S.J. Zeng, J.H. Hao, S.P. Lau, *Deep Ultraviolet Photoluminescence of Water-Soluble Self-Passivated Graphene Quantum Dots*. *ACS Nano* 6, 5102-5110, 2012.
- [6] **I. Mihalache**, L. Monica Veca, Mihaela Kusko, Daniela Dragoman, *Memory effect in carbon quantum dot – PEG1500N composites*, *Current Applied Physics* 14, 1625-1632, 2014
- [7] J. Ouyang, C.W. Chu, C.R. Szmada, L. Ma, Y. Yang, *Programmable polymer thin film and non-volatile memory device*. *Nat. Mater.* 3, 918-922, 2004.
- [8] T.W. Kim, Y. Yang, F. Li, W.L. Kwan, *Electrical memory devices based on inorganic/organic nanocomposites*. *NPG Asia Materials* 4, e18, 2012.
- [9] B. Biswas, A. Chowdhury, B. Mallik, *Tuning of electrical conductivity and hysteresis effect in poly(methyl methacrylate)–carbon nanotube composite films*. *RSC Adv.* 3, 3325-3332, 2013.
- [10] L. Kou, F. Li, W. Chen, T. Guo, *Synthesis of blue light-emitting graphene quantum dots and their application in flexible nonvolatile memory*. *Organic Electronics* 14, 1447-1451, 2013.
- [11] G. Dearnaley, A.M. Stoneham, D.V. Morgan, *Electrical phenomena in amorphous oxide films*. *Rep. Prog. Phys.* 33, 1129, 1970.
- [12] B. Cho, J.M. Yun, S. Song, Y. Ji, D.Y. Kim, T. Lee, *Direct Observation of Ag Filamentary Paths in Organic Resistive Memory Devices*. *Adv. Funct. Mater.* 21, 3976-3981, 2011.
- [13] M.A. Lampert, P. Mark, *Current Injection in Solids*, Academic Press, New York, 1970.
- [14] D.I. Son, J.H. Shim, D.H. Park, J.H. Jung, J.M. Lee, W.I. Park, T.W. Kim, W.K. Choi, *Polymer–ultrathin graphite sheet–polymer composite structured flexible nonvolatile bistable organic memory devices*. *Nanotechnology* 22, 295203, 2011.
- [15] X. Zhuang, Y. Chen, G. Liu, P. Li, C. Zhu, E. Kang, K. Noeh, B. Zhang, J. Zhu, Y. Li, *Conjugated-Polymer-Functionalized Graphene Oxide: Synthesis and Nonvolatile Rewritable Memory Effect*. *Adv. Mater.* 22, 1731-1735, 2010.
- [16] **I. Mihalache**, A. Radoi, C. Munteanu, M. Kusko, C. Kusko, *Charge storage and memory effect in graphene quantum dots – PEG600 hybrid nanocomposite*, *Organic Electronics* 15, 216–225, 2014
- [17] A. Obreja, D. Cristea, **I. Mihalache**, A. Radoi, R. Gavrilă, F. Comanescu, C. Kusko *Charge transport and memristive properties of graphene quantum dots embedded in poly(3-hexylthiophene) matrix*, *Applied Physics Letters* 105, 083303, 2014

-
- [18] H. Kim, M. Pd. Sah, S. P. Adhikari, *Pinched Hysteresis Loops is the Fingerprint of Memristive Devices*, arXiv:1202.2437, 2012.
- [19] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, L. Han. *Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%*. Japanese Journal of Applied Physics 45, L638-L640, 2006.
- [20] **I. Mihalache**, A. Radoi, M. Mihaila, C. Munteanu, A. Marin, M. Danila, M. Kusko, C. Kusko, *Charge and energy transfer interplay in hybrid sensitized solar cells mediated by graphene quantum dots*, Electrochimica Acta 153, 306–315, 2015
- [21] S. Giménez, A. L. Rogach, A. A. Lutich, D. Gross, A. Poeschl, A. S. Susa, I. Mora-Seró, T. Lana-Villarreal, J. Bisquert, *Energy transfer versus charge separation in hybrid systems of semiconductor quantum dots and Ru-dyes as potential co-sensitizers of TiO₂-based solar cells*, J. Appl. Phys. 110 014314, 2011.
- [22] S. Buhbut, S. Itzhakov, E. Tauber, M. Shalom, I. Hod, T. Geiger, Y. Garini, D. Oron, A. Zaban, *Built-in Quantum Dot Antennas in Dye-Sensitized Solar Cells*, ACS Nano 4, 1293, 2010.
- [23] F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, E. Palomares, L. Otero, D. Kuang, S. M. Zakeeruddin, M. Gratzel, *Correlation between Photovoltaic Performance and Impedance Spectroscopy of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Ionic Liquids*, J. Phys. Chem. C 111 6550, 2007.
- [24] L. Veca, A. Diaconu, **I. Mihalache**, P. Wang, G. E. LeCroy, E. Pavelescu, R. Gavrilă, E. Vasile, A. Terec, Ya-Ping Sun, *Electroluminescence of carbon ‘quantum’ dots – From materials to devices*, Chem. Phys. Letter 613, 40-44, 2014
- [25] M. Born, E. Wolf, *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. Oxford, Pergamon Press, 1964.
- [26] Cohen-Tannoudji, C., B. Diu, and F. Lalce, *Quantum Mechanics*. John Wiley & Sons, New York (1977).
- [27] Ashcroft, N. W., and N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Thomson Learning, 1976
- [28] Brillouin, L., *Wave Propagation in Periodic Structures*. Dover, New York 1953
- [29] Sakoda, K., *Optical Properties of Photonic Crystals*. Springer, Berlin 2005
- [30] Sheng, P., *Introduction to Wave Scattering, Localization, and Mesoscopic Phenomena*, 2nd ed., Academic, San Diego (2000)
- [31] Beenakker, C. W. J., *Random-matrix theory of quantum transport*. *Rev. Mod. Phys.* 69, 731(1997)
- [32] D. Dragoman, M. Dragoman, *Giant thermoelectric effect in graphene*, *Appl. Phys. Lett.* 91, 203116, 2007
- [33] A. Zubarev, D. Dragoman, *Low-energy equivalence between periodically gated graphene structures and bilayer-like gated graphene*, *Appl. Phys. Lett.* 104, 183110, 2011
- [34] R. Yang, S. Wu, D. Wang, G. Xie, M. Cheng, G. Wang, W. Yang, P. Chen, D. Shi, G. Zhang, “*Fabrication of high-quality all-graphene devices with low contact resistances*,” *Nano Research* 7, 1449-1456, 2014
- [35] M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, A.K. Geim, “*Chiral tunneling and the Klein paradox in graphene*,” *Nature Phys.* 2, 620-625, 2006
- [36] S. Chugh, M. Man, Z. Chen, K.J. Webb, *Ultra-dark graphene stack metamaterials*, *Appl. Phys. Lett.* 106, 061102, 2015
- [37] D. Dragoman, **I. Mihalache**, *Ballistic propagation through periodic few-layer graphene nanostructures*”, under review