



UNIVERSITATEA DIN CRAIOVA
FACULTATEA DE ȘTIINȚE
DEPARTAMENTUL DE FIZICĂ

**Funcționalizarea indusă termic a filmelor subțiri
de materiale moleculare obținute
prin tehnici laser**

Rezumatul tezei de doctorat

Coordonator Științific
Prof. Dr. Maria DINESCU

Doctorand
Andrei ROTARU

Craiova 2016

Mulțumiri

Îi sunt recunoscător doamnei Prof. Dr. Maria Dinescu pentru posibilitatea de a lucra în grupul dumneaei ca cercetător la Institutul Național pentru Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației (INFLPR) și ca doctorand la Universitatea din Craiova (UCV), dar și pentru suportul științific și uman pe care mi l-a oferit în primii mei ani de cercetare științifică!

Doresc să le mulțumesc colegilor de la INFLPR și UCV pentru tot ajutorul lor. Mulțumiri speciale le aduc: domnului Dr Cătălin Constantinescu (pentru ajutorul referitor la depunerile asistate-laser), doamnelor Prof. Dr. Kataryna Gyoryova, Dr Annamaria Krajnikova și Dr Zuzana Bujdosova (pentru oferirea pulberilor de benzoate de zinc), doamnei Dr Anca Moanță (pentru oferirea pulberilor de 4CN și CODA), domnilor Dr Marius Dumitru, Dr Antoniu Moldovan și doamnei Dr Andreea Andrei (pentru ajutorul legat de studierea filmelor subțiri prin tehnicile microscopie de forță atomică AFM și microscopie optică), domnului Dr Valentin Ion (pentru ajutorul legat de măsurătorile de spectro-elipsometrie) și domnului Dr Cătălin Luculescu (pentru imaginile de microscopie electronică de baleaj SEM).

Nu în ultimul rând, sunt recunoscător părinților mei pentru suportul continuu și încurajări, în special pe durata scrierii acestei teze de doctorat.

Autorul.

Cuprins (așa cum apare în teza de doctorat)

Mulțumiri	i
Cuprins	iii
Abstract (în Română)	vii
Rezultate publicate și diseminate.....	ix
Capitolul 1 – Introducere și fundamente	1
1.1 Privire generală referitoare la procesarea filmelor subțiri.....	1
1.2 Procesarea filmelor subțiri prin metode asistate laser; tehnica de depunere laser pulsată (PLD).....	2
1.3 Tehnica MAPLE (evaporarea laser pulsată asistată de matrice) pentru procesarea filmelor subțiri de materiale moleculare ușoare	3
1.4 Stabilitatea termică, proprietăți induse termic, cinetica transformărilor, Și funcționalizarea termică a materialelor	4
1.5 Motivarea alegerii prezentului proiect, obiectivele principale propuse, și studiul curent ...	6
1.6 Structura acestei teze și o scurtă descriere a conținutului fiecărui capitol.....	8
1.7 Bibliografia Capitolului 1	12
Capitolul 2 - Aspecte teoretice și metode experimentale	19
2.1 Filme subțiri, tehnici de depunere și mecanisme de creștere.....	19
2.1.1 Filme subțiri și tehnici de depunere ale filmelor subțiri	19
2.1.2 Mecanisme de creștere ale filmelor subțiri.....	20
2.2 Tehnici bazate pe laser pentru depunerea filmelor subțiri	21
2.2.1 Privire de ansamblu asupra procesării filmelor subțiri în cercetarea științifică și industrie; concentrare pe tehnicile bazate pe laser	22
2.2.2 Depunerea laser pulsată (PLD).....	24
2.2.3 Evaporarea laser pulsată asistată de matrice (MAPLE).....	26
2.2.3.1 Caracteristici ale tehnicii de depunere MAPLE.....	26
2.2.3.2 Laboratorul pentru MAPLE	28
2.2.3.3 Perspectivele tehnicii de depunere MAPLE	29
2.3 Tehnici de analiză termică și calorimetrie de interes, și procedura standard pentru cinetica proceselor eterogene.....	29
2.3.1 Termogravimetria (TG) și termogravimetria derivată (DTG)	30
2.3.2 Analiza termică diferențială (DTA) și calorimetria cu scanare diferențială (DSC).....	31
2.3.3 Procedura standard pentru efectuarea studiilor cinetice eterogene	32
2.4 Tehnici fizico-chimice de investigare a suprafeței filmelor subțiri și a compoziției chimice a acestora.....	33
2.4.1 Microscopia optică (OM).....	33
2.4.2 Microscopia electronică de baleaj (SEM)	34

2.4.3 Microscopia de forță atomică (AFM).....	34
2.4.4 Spectroscopia de infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)	35
2.5 Bibliografia Capitolului 2	36

Capitolul 3 - Complexul anorganic de benzoat de zinc, precursor pentru ZnO:

comportarea termocinetică și filme subțiri obținute prin tehnica MAPLE	43
3.1 Introducerea compușilor complecși de coordinație ai Zn ca precursori pentru pulberile și filme subțiri de ZnO	43
3.2 Prepararea probelor, procesarea experimentală a materialelor, și analizele fizico-chimice	45
3.3 Filme subțiri de benzoat de zinc obținute prin tehnica MAPLE, comportarea termică a acestuia și studiul de cinetică neizotermă	47
3.3.1 Filme subțiri de benzoat de zinc obținute prin tehnica MAPLE.....	47
3.3.2 Analiza termică și studiul cinetic al descompunerii termice a benzoatului de zinc dihidratat $Zn(C_6H_5COO)_2 \cdot 2H_2O$	51
3.3.3 Cinetica neizotermă a proceselor eterogene	52
3.3.3.1 Metodele cinetice fără model cinetic (MFK)	54
3.3.3.2 Metoda parametrilor cinetici invariante (IKP)	55
3.3.3.3 Discriminarea modelului cinetic prin combinarea criteriului Perez-Maqueda <i>et al.</i> cu metoda de suprapunere a curbelor termoanalitice Master plots	56
3.3.4 Deshidratarea $Zn(C_6H_5COO)_2 \cdot 2H_2O$	57
3.3.5 Descompunerea $Zn(C_6H_5COO)_2 \cdot 2H_2O$ și formarea ZnO.....	61
3.3.6 Obținerea ZnO prin tratarea termică a filmelor subțiri de benzoat de zinc	67
3.4 Rezumatul Capitolului 3	72
3.5 Bibliografia Capitolului 3	73

Capitolul 4 - Coloranți organici de tip azoic cu proprietăți de cristal lichid:

comportarea termocinetică și filme subțiri obținute prin tehnica MAPLE	81
4.1 Introducerea coloranților azoici și aplicațiilor lor	81
4.2 Proprietăți termice, cinetica descompunerii, și depunerea filmelor subțiri prin metoda evaporării laser pulsată asistată de matrice a colorantului 4CN cu proprietăți de cristal lichid	83
4.2.1 Prepararea probelor, procesarea experimentală a materialelor, și analizele fizico-chimice.....	83
4.2.2 Analiza termică și cinetica descompunerii compusului 4CN.....	85
4.2.3 Filme subțiri de 4CN obținute prin tehnica MAPLE, și analiza fizico-chimică a morfologiei suprafețelor și profilul lor chimic	90
4.3 Proprietăți termice, cinetica descompunerii, și depunerea filmelor subțiri prin metoda evaporării laser pulsată asistată de matrice a colorantului CODA cu	

proprietăți de cristal lichid	94
4.3.1 Prepararea probelor, procesarea experimentală a materialelor, și analizele fizico-chimice.....	94
4.3.2 Analiza termică și cinetica descompunerii compusului CODA.....	96
4.3.2.1 Studiul de analiză termică a compusului CODA.....	97
4.3.2.2 Studiul cinetic al descompunerii compusului CODA	102
4.3.3 Nanostructuri și filme subțiri ale CODA obținute prin tehnica MAPLE, și analiza fizico-chimică a morfologiei suprafețelor și profilul lor chimic	117
4.4 Rezumatul Capitolului 4	121
4.5 Bibliografia Capitolului 4	123
Capitolul 5 - Materiale polimerice pentru optoelectronică: comportare termică și obținerea de filme subțiri prin tehnica MAPLE	133
5.1 Introducerea materialelor polimerice funcționale cu folosire potențială în optoelectronică sub formă de filme subțiri	133
5.2 Prepararea probelor, procesarea experimentală a materialelor, și analizele fizico-chimice.....	134
5.3 Analiza termică și evaporarea laser pulsată asistată de matrice pentru depunerea materialelor polimerice PVC, PAA și PANi	138
5.3.1 Comportarea termică a polimerilor solizi	138
5.3.2 Procesarea filmelor subțiri de PVC, PAA și PANi prin tehnica MAPLE și caracterizarea fizico-chimică a suprafețelor.....	140
5.4 Rezumatul Capitolului 5	145
5.5 Bibliografia Capitolului 5	146
Capitolul 6 - Concluzii și activități viitoare.....	153

Abstract

Astăzi în competiție cu solidele clasice, filmele subțiri au stârnit un interes ce este în creștere pentru postura lor de formă alternativă ca material solid ce ar putea prezenta proprietăți îmbunătățite, și eventual numeroase posibilități pentru aplicații care ne vor influența viața cotidiană, în: medicină, farmacie, electronică, optică, mecanică (acoperiri abrazive, tari, impermeabile), senzorială (pentru gaze sau biomarkeri), etc. Caracterizarea și proprietățile suprafețelor, împreună cu aplicațiile la scală nano- și micro ale unor asemenea materiale, au deschis o lume cu totul diferită pentru fizica stării solide. Nanotehnologia pentru optoelectronică țintește tot timpul spre progresele recente în producerea și funcționizarea nanomaterialelor și filmelor subțiri cu proprietăți semiconductoare, conductoare sau dielectrice; materialele avansate cu stabilitate superioară și proprietăți funcționale sunt sintetizate în mod curent, posibilitățile de manipulare și rezolvarea problemelor importante devenind astfel ușor de adresat.

Atât timp cât cererea pentru reducerea dimensiunilor și pentru diverse proprietăți avansate ale materialelor este în continuă creștere, metodele de depunere a filmelor subțiri sunt încă în prim plan și primesc îmbunătățire permanentă. Dintre acestea, tehnicile fizice sunt cele mai indicate pentru îndeplinirea unor asemenea deziderate; asadar, ele sunt folosite frecvent, în special ca metode bazate pe lasere.

În teza intitulată: „Thermally induced functionalization of thin films of molecular materials obtained by laser techniques / Funcționalizarea indusă termic a filmelor subțiri de materiale moleculare obținute prin tehnici laser”, studiul privitor la depunerea de filme subțiri prin tehnica de depunere prin evaporare laser pulsată asistată de matrice (MAPLE) a fost efectuat pentru trei categorii distincte de materiale moleculare ușoare: complecși anorganici (benzoat de zinc, precursor al ZnO), compuși organici (doi derivați azoici cu proprietăți de cristal lichid), și polimeri (folosiți pentru optoelectronică: PVC, PAA și PANi). De regulă, prin tehnica MAPLE este posibil de a fi observat gradul ridicat de „pătrundere” pe care această tehnică îl conține: este una dintre cele mai directe și flexibile căi de a obține filme subțiri reproductibile și de înaltă calitate pentru materialele moleculare cu interes sporit și aplicații diverse. Pentru a determina domeniile de stabilitate ale materiei și limitele folosirii lor pentru procesarea tehnologică a materialelor pe care le conțin – pot avea loc la temperaturi ridicate, studii termoanalitice sunt necesare în primul rând; cunoașterea parametrilor cinetici care guvernează transformările ce au loc reprezintă o unealtă importantă pentru înțelegerea dinamicii relației structură-comportament, a interacțiilor dintre componente, și a domeniilor de aplicabilitate pentru prezicerea regimului de temperatură necesar în procesele tehnologice, putând fi un indicator serios pentru deciderea folosirii unui anumit material în diverse aplicații.

Interconexiunea dintre rezultatele studiilor termice și cinetice, cu cele obținute pentru fabricarea filmelor subțiri prin tehnica MAPLE, este evidentă; prezentul studiu îndeplinește obiectivele propuse și aduce contribuții semnificative la utilitatea filmelor subțiri obținute prin tehnica MAPLE.

Rezultate publicate și diseminate

Articole publicate de către autor în reviste cotate ISI:

1. Matrix assisted pulsed laser evaporation of zinc benzoate for ZnO thin films and non-isothermal decomposition kinetics; **Andrei Rotaru**, Catalin Constantinescu, Anca Mândrăleanu, Petre Rotaru, Antoniu Moldovan, Katarina Györyová, Maria Dinescu, Vladimir Balek; *Thermochimica Acta*, 498, 1-2, 81-91, 2010, IF=1.938. Citări ISI: 18.

2. Thermal decomposition kinetics of some aromatic azomonoethers. Part II. Non-isothermal study of three liquid crystals in dynamic air atmosphere; **Andrei Rotaru**, Anna Kropidłowska, Anca Moanță, Petre Rotaru, Eugen Segal; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 92, 1, 233-238, 2008, IF=1.630. Citări ISI: 27.

3. Thermal analysis and thin films deposition by matrix assisted pulsed laser evaporation of a 4CN type azomonoether; **Andrei Rotaru**, Catalin Constantinescu, Petre Rotaru, Anca Moanță, Marius Dumitru, Margareta Socaciu, Maria Dinescu, Eugen Segal; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 92, 1, 279-284, 2008, IF=1.630. Citări ISI: 12.

4. Thermal behaviour of CODA azoic dye liquid crystal and nanostructuring by drop cast and spin coating techniques; **Andrei Rotaru**, Marius Dumitru; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, DOI:10.1007/s10973-016-5599-z, 2016, IF=1.781

5. Thermokinetic study of CODA azoic liquid crystal and thin films deposition by matrix-assisted pulsed laser evaporation; **Andrei Rotaru**, Anca Moanță, Cătălin Constantinescu, Marius Dumitru, Horia Octavian Manolea, Andreea Andrei, Maria Dinescu; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, DOI:10.1007/s10973-016-5599-z, 2016, IF=1.781

6. Thermal behaviour and thin film deposition by MAPLE technique of functional polymeric materials with potential use in optoelectronics; Catalin Constantinescu, **Andrei Rotaru**, Anca Nedelcea, Maria Dinescu; *Materials Science in Semiconductor Processing*, 30, 242-249, 2015, IF=2.264. Citări ISI: 10.

Lucrări prezentate de către autor la conferințe internaționale ca lecții plenare sau la universități din străinătate ca lecții invitate:

1. Advanced incremental linear kinetic methods to the study of thermally-induced processes in complex materials. **Andrei Rotaru**. Lecție plenară la "14th Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia", 27 Septembrie 2013, Sankt Petersburg, Federația Rusă.

2. Utility of kinetic study for different thermal decompositions of azoic dyes. **Andrei Rotaru**. Lecție invitată la Universitatea de Tehnologie din Gdansk. Facultatea de Chimie, 17 Mai 2007, Gdansk, Polonia.

3. Matrix assisted pulsed laser evaporation of soft functional metal-organic materials, precursors and liquid crystals. Thermal and kinetic studies for enhancing processing conditions and properties of thin films. **Andrei Rotaru**. Lecție invitată la Universitatea din Vilnius, Institutul de Biotehnologie, 9 Martie 2011, Vilnius, Lituania.

Lucrări obișnuite prezentate de către autor la conferințe internaționale:

1. Thermal stability and thin films deposition of some polymeric materials with use in optoelectronic and sensor devices. Cătălin Constantinescu, **Andrei Rotaru**, Anca Nedelcea, Petre Rotaru, Maria Dinescu. E-MRS 2012 SPRING MEETING, 14-18 Mai 2012, Strasbourg, Franța.

2. Thermal analysis of some aromatic azomonoethers. Non-isothermal decomposition kinetic study of 1-(3-chloro-4-(4-chlorobenzyloxy)phenyl)-2-(4-chlorophenyl)diazene in air flow. **Andrei Rotaru**, Catalin Constantinescu, Anca Moanță, Petre Rotaru, Maria Dinescu, Eugen Segal. 9th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis, pag. 8815-18 Iunie 2009, Marsilia, Franța.

3. Thermal and kinetic analysis of some azononoetheric liquid crystals and thin films by MAPLE technique. **Andrei Rotaru**, Anca Moanță, Marius Dumitru, Cătălin Constantinescu, Horia Octavian Manolea, Andreea Andrei, Maria Dinescu. 3rd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry CEEC-TAC3, pag. 426, 25-28 August 2015, Ljubljana, Slovenia.

Alte articole pe aceeași tematică, publicate de către autor în reviste cotate ISI, care nu fac parte din prezenta teză de doctorat:

1. CdS thin films obtained by thermal treatment of cadmium (II) complex precursor deposited by MAPLE technique; **Andrei Rotaru**, Anna Mietlarek-Kropidłowska, Catalin Constantinescu, Nicu Scărișoreanu, Marius Dumitru, Michal Strankowski, Petre Rotaru, Valentin Ion, Cristina Vasiliu, Barbara Becker, Maria Dinescu; *Applied Surface Science*, 255, 6786-6789, 2009, IF=1.616. Citations ISI: 21.

2. Multifunctional thin films of lactoferrin for biochemical use deposited by MAPLE technique; Catalin Constantinescu, Alexandra Palla-Papavlu, **Andrei Rotaru**, Paula Florian, Florica Chelu, Madalina Icriverzi, Anca Nedelcea, Valentina Dincă, Anca Roșeanu, Maria Dinescu; *Applied Surface Science*, 255, 5491-5495, 2009, IF=1.616. Citations ISI: 15.

Capitolul 1

Introducere și fundamente

Teza intitulată: „ *Funcționalizarea indusă termic a filmelor subțiri de materiale moleculare obținute prin tehnici laser / Thermally induced functionalization of thin films of molecular materials obtained by laser techniques*”, a fost elaborată în cadrul Departamentului de Fizică de la Universitatea din Craiova, în vederea obținerii titlului de Doctor (PhD) în domeniul „Fizică”. O parte semnificativă a cercetărilor conținute în această teză a fost efectuată la INFLPR- Institutul Național pentru Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației.

1.1 Privire generală referitoare la procesarea filmelor subțiri

Astăzi în competiție cu solidele clasice, filmele subțiri au stârnit un interes ce este în creștere pentru postura lor de formă alternativă ca material solid ce ar putea prezenta proprietăți îmbunătățite, și eventual numeroase posibilități pentru aplicații care ne vor influența viața cotidiană [1,2], în: medicină, farmacie, electronică, optică, mecanică (acoperiri abrazive, tari, impermeabile), senzorică (pentru gaze sau bio-markeri), etc. Caracterizarea și proprietățile suprafețelor, împreună cu aplicațiile la scală nano- și micro ale unor asemenea materiale, au deschis o lume cu totul diferită pentru fizica stării solide. Nanotehnologia pentru optoelectronică țintește tot timpul spre progresele recente în producerea și funcționizarea nanomaterialelor și filmelor subțiri cu proprietăți semiconductoare, conductoare sau dielectrice [3,4]; materialele avansate cu stabilitate superioară și proprietăți funcționale sunt sintetizate în mod curent, posibilitățile de manipulare și rezolvarea problemelor importante devenind astfel ușor de adresat.

1.5 Motivarea alegerii prezentului proiect, obiectivele principale propuse, și studiul curent

În contextul în care tehnica de depunere laser pulsată nu este adecvată pentru obținerea filmelor subțiri de materiale moleculare ușoare (după cum a fost menționat în subcapitolul 1.2), este totuși înțelept să beneficiem de avantajele care rămân (care sunt prezentate în Capitolul 2), și în consecință folosirea versiunii modificată MAPLE (evaporarea laser pulsată asistată de matrice) aduce un grad ridicat de noutate și îmbunătățire a metodologiei și calității cu care sunt obținute filmele subțiri de asemenea materiale. Înaintea

funcționalizării materialelor ușoare sub formă de filme subțiri, este necesară caracterizarea acestora prin metodele analizei termice și cineticii, pentru fi posibilă cunoașterea stabilității lor, pentru a stabili eventuale condițiile de procesare termică, pentru a înțelege complexitatea transformărilor acestora cu temperatura, și pentru a determina intervalele de temperatură unde pot fi folosite.

Obiectivele principale propuse: *i) găsirea parametrilor experimentali potriviți pentru depunerile bazate pe laser; ii) folosirea cu succes a evaporării laser pulsată asistată de laser (MAPLE) pentru fabricarea filmelor subțiri de materiale moleculare; iii) obținerea unor filme subțiri reproductibile și de calitate înaltă de materiale ușoare anorganice, organice și polimerice de larg interes pentru diverse aplicații; iv) caracterizarea stabilității termice și înțelegerea proprietăților termice ale materialelor ușoare folosite; v) studiul cinetic riguros și înțelegerea complexității transformărilor care au loc în întregul interval de temperatură; vi) determinarea condițiilor de procesare termică ale unor materiale și intervalele de temperatură pe care vor fi folosite pe viitor.*

Interconectarea dintre rezultatele studiilor termice și cinetice cu cele obținute pentru filmele subțiri fabricate prin MAPLE sunt evidente; prezentul studiu îndeplinește obiectivele propuse și aduce o contribuție semnificativă utilității filmelor subțiri obținute prin tehnica MAPLE.

1.6 Structura acestei teze și o scurtă descriere a conținutului fiecărui capitol

Teza este structurată în *șase capitole*: cinci capitole descriu tematica în contextul actual, premisele, experimentele efectuate, metodologia aleasă și tehnologia, implementarea unor proceduri de calcul, caracterizarea fizico-chimică a materialelor sub formă de film subțire, rezultatele și discuția, plus un al șaselea capitol conținând concluziile și activitatea viitoare propusă.

De fapt, manuscrisul este împărțit în *trei părți principale*. Prima parte, formată din două capitole, reprezintă studiul de literatură și o viziune personală despre: obținerea filmelor subțiri, procesele termice și modelarea cinetică, și nu în ultimul rând procesarea termică a materialelor. A doua parte a materialului, compus din următoarele trei capitole, este esențial și original în totalitate, conținând studiul pentru atingerea și rezolvarea obiectivelor propuse. A treia parte conține concluziile și activitatea viitoare propusă de autor.

Teza de doctorat prezintă, elaborată în scopul obținerii titlului de Doctor (PhD) în domeniul "Fizică", este o lucrare originală și conține date publicate de către autor în 6 (șase) articole din reviste cotate ISI, din care 5 (cinci) ca prim autor. De asemenea, 3 (trei) lucrări au fost prezentate ca lecții plenare (1) și invitate (2) la conferințe internaționale și la universități din străinătate, în timp ce alte 3 (trei) lucrări obișnuite au fost prezentate la conferințe internaționale.

1.7 Bibliografia Capitolului 1

1. Madou MJ. Fundamentals of microfabrication. The Science of miniaturization. CRC Publisher Second edition. 2002.
2. Andreson JC Applications of thin films in microelectronics. Thin Solid Films. 1972;12:1-15.
3. Ohring M. Materials science of thin films. Academic press. 2001.
4. Lakhtakia A, Messier R. Sculptured thin films: nanoengineered morphology and optics. Vol. 122. Bellingham, WA: SPIE press, 2005.

Capitolul 2

Aspecte teoretice și metode experimentale

2.2.3.1 Caracteristici ale tehnicii de depunere MAPLE

Tehnica de evaporare laser pulsată asistată de matrice (MAPLE) [21-23], bazată pe lucrarea anterioară a lui Nelson *et al.* [36] când molecule intacte de ADN au fost transferate dintr-o țintă apoasă înghețată folosind energia laser pulsată, de fapt a început ca o alternativă la acoperirea prin pulverizare de filme subțiri pentru senzori de vapori chimici [37].

Tehnica MAPLE [21-23] este similară celei PLD; singura diferență este reprezentată de diluarea materialului într-un solvent volatil care urmează a fi înghețat, sau amestecarea acestuia cu un alt solid care reprezintă în același timp matricea. Prin iradierea țintei astfel preparată cu un fascicul laser pulsă, doar solventul/matricea absoarbe lungimea de undă laser, încât sistemul este evaporat. Materialul dizolvat este colectat pe un substrat plasat în fața țintei, în timp ce solventul este scos afară sau matricea solidă este pirolizată. Când tehnica MAPLE este folosită, trebuie avut în vedere ca acel compus să nu absoarbă lungimea de undă a radiației laser selectată; așadar, în cazul compușilor moleculari depozitați prin MAPLE, lungimea de undă a laserului trebuie să fie în domeniul unde compusul funcțional nu are maxime de absorbție, respectiv în domeniul UV sau UV-Vis, și de preferat nu în domeniul vizibil sau IR. Din contră, matricea aleasă trebuie să absoarbă lungimea de undă a laserului; de aceea, acest aspect trebuie să fie făcut prin verificarea spectrelor matricei înaintea experimentului de depunere. Mai mult, în timpul interacției laserului cu ținta, matricea și compusul chimic care va fi depus nu trebuie să interacționeze fotochimic sau fototermic. Rezultă că doar moleculele materialului adecvat sunt colectate pe substrat (Figura 2.1).

O asemenea tehnică nedistructivă rezolvă în mod precis problema depunerii unor structuri chimice complexe (molecule organice și bio-organice, complecși de coordinație anorganici, bio/polimeri, celule, etc.) [21-23,38-60]. Tehnica MAPLE oferă un mecanism blând de transfer al moleculelor ușoare și

al speciilor de dimensiuni moleculare mari sau a compușilor ce posedă legături slabe (complecși de coordinație) din fază condensată într-o fază de vapori.

Zhigilei și colaboratorii au efectuat studii parametrice, de ambele tipuri: experimentale și simulate ale depunerii MAPLE [61-68]. Ei au simulat mecanismul ablației laser și dinamică moleculară [61-64] în cadrul depunerilor MAPLE și de asemenea au investigat experimental aceste depuneri într-un grup de lucrări [65-68]. Un mecanism de grupare pe suprafață a unui sistem polimer-matrice a fost propus, solventul părăsind filmul în timp ce polimerul se umflă [65] – rearanjarea filmului subțire după depunere.

2.2.3.3 Perspectivele tehnicii de depunere MAPLE

În articolul intitulat “The Matrix-Assisted Pulsed Laser Evaporation (MAPLE) process: origins and future directions”, A. Pique descrie numeroasele avantaje pe care tehnica MAPLE le produce când este folosită pentru depunerea filmelor subțiri polimerice, organice și a biomaterialelor în vederea folosirii acestora în diverse aplicații [37]. În plus, un alt avantaj major al tehnicii MAPLE față de PLD este fabricarea versatilă a nanostructurilor. De exemplu, în locul folosirii procedurilor complicate de producere a pixelilor de ZnO folosind tehnica PLD și nano-modelarea, prin tehnica MAPLE este posibilă depunerea complecșilor de Zn(II) și ulterior fotodescompunerea locală a acestuia cu ajutorul laserului pentru a obține ZnO direct pe filmul subțire, în timp ce complexul de Zn(II) care rămâne poate fi spălat cu un solvent.

Diverse variațiuni ale tehnicii MAPLE au fost propuse în ultimii ani, în special pentru nano-funcționalizarea și nano-modelarea materialelor avansate, această tehnică de depunere pe bază de vapori fiind versatilă și de succes, de aceea primește atenție crescută; viitorul acesteia ca arie de cercetare de nivel înalt fiind sub lumina reflectoarelor [37].

2.3 Tehnici de analiză termică și calorimetrie de interes, și procedura standard pentru cinetica proceselor eterogene

Tehnicile de analiză termică aparțin grupului de tehnici experimentale care permit studierea și caracterizarea probelor (un singur compus sau compuse dintr-un amestec de compuși), prin măsurarea unei mărimi fizico-chimice ca o funcție de temperatură [69]. Unele dintre mărimile fizico-chimice măsurate pot fi: diferența dintre temperatura probei și cea a materialului de referință (analiza termică diferențială - DTA), intensitatea radiației de luminiscentă (analiza termoluminiscentă - TLA), volumul sau conductivitatea termică a gazelor (analiza gazelor eliminate – EGA), intensitatea curentului electric sau rezistența electrică (analiza conductometrică – AC), etc.

În general, oricare dintre metodele fizico-chimice de analiză poate fi asimilată în clasa metodelor termice de analiză, dacă parametrul care este de regulă înregistrat în condiții izoterme va fi măsurat când temperatura se

schimbă în timp. În această teză vor fi prezentate pe scurt tehnicile de analiză termică și calorimetrie folosite în lucrare.

2.5 Bibliografia Capitolului 2

21. McGill RA, Chung R, Chriesy DB, Dorsey PC, Matthews P, Pique A, Mlsna TE, Stepnowski JL. Performance optimization of surface acoustic wave chemical sensors. *IEEE T Ultrason Ferr Freq Control*, 1998;45:1370-80.
22. Pique A, McGill RA, Chriesy DB, Leonhardt D, Mslna TE, Spargo BJ, Callahan JH, Vachet RW, Chung R, Bucaro MA. Growth of organic thin films by the matrix assisted pulsed laser evaporation (MAPLE) technique. *Thin Solid Films*. 1999;355:536-41.
23. Chriesy DB, Pique A, McGill RA, Horwitz JS, Ringeisen BR, Bubbs DM, Wu PK. Laser deposition of polymer and biomaterial films. *Chem Rev*. 2003;103:553-76.
33. Pique A, Chriesy DB. Direct-write technologies for rapid prototyping applications: sensors, electronics, and integrated power sources. Academic Press. 2002.
34. Pique A. Deposition of polymers and biomaterials using the Matrix-Assisted Pulsed Laser Evaporation (MAPLE) process. Chapter 3 in *Pulsed Laser Deposition of Thin Films. Applications-Led Growth of Functional Materials*. (R Eason Editor). 2007;3:63-84.
35. Schneider CW, Lippert T. Laser ablation and thin film deposition. Chapter in *Laser Processing of Materials*. Springer. 2010;5:89-112.
36. Nelson RW, Thomas RM, Williams P. Time-of-flight mass spectrometry of nucleic acids by laser ablation and ionization from a frozen aqueous matrix. *Rapid Comm Mass Spectrom*. 1990;4:348-51.
37. Pique A. The Matrix-Assisted Pulsed Laser Evaporation (MAPLE) process: origins and future directions. *Appl Phys A*. 2011;105:517-28.
38. Toftman B, Rodrigo K, Schou J, Pedrys R. High laser-fluence deposition of organic materials in water ice matrices by "MAPLE". *Appl Surf Sci*. 2005;247:211-6.
39. Jelinek M, Kocourek T, Remsa J, Cristescu R, Mihailescu IN, Chriesy DB. MAPLE applications in studying organic thin films. *Laser Phys*. 2007;17:66-70.
40. Frycek R, Jelinek M, Kocourek T, Fitl P, Vrnata M, Myslik V, Vrbova M. Thin organic layers prepared by MAPLE for gas sensor application. *Thin Solid Films*. 2006;495:308-11.
41. Constantinescu C, Matei A, Ion V, Mitu B, Ionita I, Dinescu M, Luculescu CR, Vasiliu C, Emandi A. Ferrocene carboxaldehyde thin films grown by matrix-assisted pulsed laser evaporation for non linear optical applications. *Appl Surf Sci*. 2014;302:83-6.
42. Matei A, Constantinescu C, Ion V, Mitu B, Ionita I, Dinescu M, Vasiliu C, Emandi A. Ferrocene, an old molecule with a bright future: Thin films grown by matrix-assisted pulsed laser evaporation for nonlinear optical applications. *J Organometallic Chem*. 2014;751:638-43.
43. Matei A, Marinescu M, Constantinescu C, Ion V, Mitu B, Ionita I, Dinescu M, Emandi A. Nonlinear optical studies on 4-(ferrocenylmethylimino)-2-hydroxy-benzoic acid thin films deposited by matrix-assisted pulsed laser evaporation (MAPLE). *Appl Surf Sci*. 2016;374:206-12.
44. Matei A, Constantinescu C, Mitu B, Filipescu M, Ion V, Ionita I, Brajnicov S, Alloncle AP, Delaporte P, Emandi A, Dinescu M. Laser printing of azo-derivative thin films for non-linear optical applications. *Appl Surf Sci*. 2015;336:200-5.
45. Constantinescu C, Matei A, Ionita I, Ion V, Marascu V, Dinescu M, Vasiliu C, Emandi A. Azo-derivatives thin films grown by matrix-assisted pulsed laser evaporation for non-linear optical applications. *Appl Surf Sci*. 2013;302:69-73.
46. Caricato AP, Lomascolo M, Luches A, Mandoj F, Manera MG, Mastroianni M, Martino M, Paolesse R, Rella R, Romano F, Tunno T, Valerini D. MAPLE deposition of methoxy Ge triphenylcorrole thin films. *Appl Phys A*. 2008;93:651-4.

47. Frycek R, Vyslouzil F, Myslik V, Vrnata M, Kopecky D, Ekrt O, Fitl P, Jelinek M, Kocourek T, Sipula R. Deposition of organic metalocomplexes for sensor applications by MAPLE. *Sensors Actuators B: Chem.* 2007;125:189-94.
48. Pique A, Wu P, Ringeisen BR, Bubb DM, Melinger JS, McGill RA, Chrisey DB. Processing of functional polymers and organic thin films by the matrix-assisted pulsed laser evaporation (MAPLE) technique. *Appl Surf Sci.* 2002;186:408-15.
49. Socol G, Mihailescu IN, Albu AM, Antohe S, Stanculescu F, Stanculescu A, Mihut L, Preda N, Socol M, Rasoga O. MAPLE prepared polymeric thin films for non-linear optic applications. *Appl Surf Sci.* 2009;255:5611-4.
50. Mercado AL, Allmond CE, Hoekstra JG, Fitz-Gerald JM. Pulsed laser deposition vs. matrix assisted pulsed laser evaporation for growth of biodegradable polymer thin films. *Appl Phys A.* 2005;81:591-9.
51. Cristescu R, Mihaiescu D, Socol G, Stamatin I, Mihailescu IN, Chrisey DB. Deposition of biopolymer thin films by matrix assisted pulsed laser evaporation. *Appl Phys A.* 2004;79:1023-6.
52. Cristescu R, Doraiswamy A, Socol G, Grigorescu S, Axente E, Mihaiescu D, Moldovan A, Narayan RJ, Stamatin I, Mihailescu IN, Chisholm BJ, Chrisey DB. Polycaprolactone biopolymer thin films obtained by matrix assisted pulsed laser evaporation. *Appl Surf Sci.* 2007;253:6476-9.
53. Ringeisen BR, Callahan J, Wu PK, Pique A, Spargo B, McGill RA, Bucaro M, Kim H, Bubb DM, Chrisey DB. Novel Laser-Based Deposition of Active Protein Thin Films. *Langmuir.* 2001;17:3472-9.
54. Purice A, Schou J, Dinescu M. Production of active lysozyme films by matrix assisted pulsed laser evaporation at 355nm. *Chem Phys Lett.* 2007;435:350-3.
55. Wu PK, Ringeisen BR, Callahan J, Brooks M, Bubb DM, Kim H, Pique A, Spargo B, McGill RA, Chrisey DB. The deposition, structure, pattern deposition, and activity of biomaterial thin-films by matrix-assisted pulsed-laser evaporation (MAPLE) and MAPLE direct write. *Thin Solid Films.* 2001;398-399:607-14.
56. Wu PK, Ringeisen BR, Krizman DB, Frondoza CG, Brooks M, Bubb DM, Auyeung RCY, Pique A, Spargo B, McGill RA, Chrisey DB. Laser transfer of biomaterials: Matrix-assisted pulsed laser evaporation (MAPLE) and MAPLE Direct Write. *Rev Sci Instruments.* 2003;74:2546.
57. Doraiswamy A, Narayan RJ, Lippert T, Urech L, Wokaun A, Nagel M, Hopp B, Dinescu M, Modi R, Auyeung RCY, Chrisey DB. Excimer laser forward transfer of mammalian cells using a novel triazene absorbing layer. *Appl Surf Sci.* 2005;252:4743-7.
58. Mihaiescu D, Cristescu R, Dorcioman G, Popescu CE, Nita C, Socol G, Mihailescu IN, Grumezescu AM, Tamas D, Enculescu M, Negrea RF, Ghica C, Chifiriuc C, Bleotu C, Chrisey DB. Functionalized magnetite silica thin films fabricated by MAPLE with antibiofilm properties. *Biofabrication.* 2013;5:015007.
59. Sima F, Axente E, Sima LE, Tuyel U, Eroglu MS, Serban N, Ristoscu C, Petrescu SM, Toksoy Oner E, Mihailescu IN. Combinatorial matrix-assisted pulsed laser evaporation: Single-step synthesis of biopolymer compositional gradient thin film assemblies. *Appl Phys Lett.* 2012;101:233705.
60. Birjega R, Vlad A, Matei A, Dumitru M, Stokker-Cheregi F, Dinescu M, Zavoianu R, Raditoiu V, Corobea MC. Organo-layered double hydroxides composite thin films deposited by laser techniques. *Appl Surf Sci.* 2016;374:326-30.
61. Leveugle E, Zhigilei LV, Sellinger A, Fitz-Gerald JM. Ejection of matrix-polymer clusters in matrix-assisted laser evaporation: Coarse-grained molecular dynamics simulations. *J Phys Conf. Ser.* 2007;59:126.
62. Zhigilei LV, Garrison BJ. Mechanisms of laser ablation from molecular dynamics simulations: dependence on the initial temperature and pulse duration. *Appl Phys A Mat Sci Process.* 1999;69:S75-80.
63. Zhigilei LV, Garrison BJ. Molecular dynamics simulation study of the fluence dependence of particle yield and plume composition in laser desorption and ablation of organic solids. *Appl Phys Lett.* 1999;74:1341-3.

64. Leveugle E, Zhigilei LV. Molecular dynamics simulation study of the ejection and transport of polymer molecules in matrix-assisted pulsed laser evaporation. *J Appl Phys.* 2007;102:074914.
65. Sellinger AT, Leveugle E, Gogick K, Peman G, Zhigilei LV, Fitz-Gerald JM. Ejection of matrix-polymer clusters in matrix-assisted laser evaporation: experimental observations. *J Phys Conf Ser.* 2007;59:314.
66. Yingling YG, Zhigilei LV, Garrison B, Koubenakis A, Labrakis J, Georgiou S. Laser ablation of bicomponent systems: A probe of molecular ejection mechanisms. *Appl Phys Lett.* 2001;78:1631-3.
67. Zhigilei LV. Dynamics of the plume formation and parameters of the ejected clusters in short-pulse laser ablation. *Appl Phys A Mat Sci Process.* 2003;76:339-50.
68. Zhigilei LV, Volkov AN, Leveugle E, Tabetah M. The effect of the target structure and composition on the ejection and transport of polymer molecules and carbon nanotubes in matrix-assisted pulsed laser evaporation. *Appl Phys A.* 2011;105:529-46.
69. Segal E, Fatu D. "Introducere în cinetica neizotermă". Editura RSR. 1983.

Capitolul 3

Complexul anorganic de benzoat de zinc, precursor pentru ZnO: comportarea termocinetică și filme subțiri obținute prin tehnica MAPLE

3.3 Filme subțiri de benzoat de zinc obținute prin tehnica MAPLE, comportarea termică a acestuia și studiul de cinetică neizotermă

3.3.1 Filme subțiri de benzoat de zinc obținute prin tehnica MAPLE

Filme subțiri de benzoat de zinc au fost obținute pe substraturi de Si prin tehnica MAPLE, urmând procedura descrisă în secția precedentă 3.2. Prima dată, experimentele au fost efectuate pentru o durată de 33 minute (20000 pulsuri laser). Pentru fluente laser mai mici (*e.g.* $0,1 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$) nu se găsește nicio depunere pe substrat, dar crescând fluența laserului (Tabelul 3.1, până se atinge $0,5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$), substraturile de Si nu sunt complet acoperite, dar valorile rugozității „peak to valley” (R_{P-V}) și ale rugozității rădăcină medie pătrată (R_Q) descresc continuu. Cantitatea de material ablat și deci depus crește cu creșterea fluenței (de la $0,7$ la $1,3 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$), așadar finețea filmelor subțiri descresce continuu (Tabelul 3.1).

Fluența laserului de $1,0 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ a dovedit un transfer mai mare de material, dar când s-au analizat filmele obținute, a fost dovedită o morfologie mai proastă comparativ cu cea a probei obținută la $0,7 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Când este selectată fluența laser de $1,3 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$, filmele obținute arată ca fiind deja arse și cu rugozitate crescută pentru rugozitatea „peak to valley” (Tabelul 3.1), așadar această fluență pare a fi prea mare.

Pentru dublarea duratei de depunere (40000 pulsuri), la fluențele de $0,5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ și $0,7 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$, s-a observat o cantitate crescută de material depus. Timpul de depunere dublat pentru proba de $0,5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ a condus la acoperirea completă a substratului de Si și formarea unui strat subțire fin. Pentru 40000 pulsuri laser rezultă suprafețe mai netede și mai continue, care se formează în cazul fluenței $0,7 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ când materialul transferat începe să umple spațiile și ca morfologia să se omogenizeze (Figura 3.1a și 3.1b); rugozitatea „peak to valley” scade de la 927 nm la 660 nm și rugozitatea RMS se îmbunătățește de la 132 nm la 97 nm.

Tabelul 3.1 Parametrii experimentali ai depunerii MAPLE și morfologia filmelor subțiri ($40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$) rezultată din imagistica AFM

Fluența laser / $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$	Nr. de pulsuri laser	R_{p-v} / nm	R_q / nm	Observații
0,1	20000	-	-	nu există depunere
0,3	20000	772	101	depunere de picături dispartate
0,4	20000	283	44	depunere de picături dispartate
0,5	20000	268	13	câteva arii circulare de depunere
0,5	40000	471	44	arie circulară de depunere uniformă
0,7	20000	927	132	arie circulară de depunere uniformă
0,7	40000	660	97	arie circulară de depunere uniformă
1,0	20000	807	129	cantitate mare de material și depunere neregulată
1.3	20000	1187	202	cantitate mare de material și depunere neregulată; aspect ars al filmului subțire

Deoarece depunerea MAPLE la $0,7 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ cu 20000 pulsuri laser se demonstrează a fi cea mai eficientă, dublare timpului de depunere pare să confirme și de aceea chiar să îmbunătățească morfologia filmelor subțiri de benzoat de zinc.

Imaginile bi-dimensionale ale morfologiei filmelor de benzoat de zinc obținute prin tehnica MAPLE la $0,7 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ fluența laser pentru 33 minute (20000 pulsuri laser) prezintă picături circulare de aproximativ $20\text{-}25 \mu\text{m}$ în diametru, cu cantitate crescută de material depus spre marginea picăturilor circulare (Figura 3.1c). Când timpul de depunere este crescut, cercurile obținute anterior au tendința de a se suprapune, și în final (pentru 40000 pulsuri laser) să omogenizeze aria de depunere (Figura 3.1d).

Analiza FTIR a filmelor subțiri de benzoat de zinc a fost efectuată. Pentru acele fluente laser care au fost în măsură să transfere o cantitate semnificativă de material (potrivit imaginilor AFM), graficul absorbție *vs.* lungime de undă este prezentat în Figura 3.3. În această lucrare, spectrele FTIR au fost înregistrate doar pentru a verifica păstrarea compoziției chimice după transferul indus pe baza laserului. Poate fi observat că pentru fluența laser de $0,5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$, cantitatea de material depus este prea mică, așadar semnalele de absorbție sunt prea slabe pentru a fi înregistrate; în timp ce pentru fluențe laser

crescute $0,7-1,3 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$, amplitudinea maximelor crește (regiunea 1 și 2 din Figura 3.3). Spectrul de absorbție FTIR respectă poziția obținută în spectru pentru benzoatul de zinc inițial, și de asemenea pentru acelea care au fost anterior raportate [10,11].

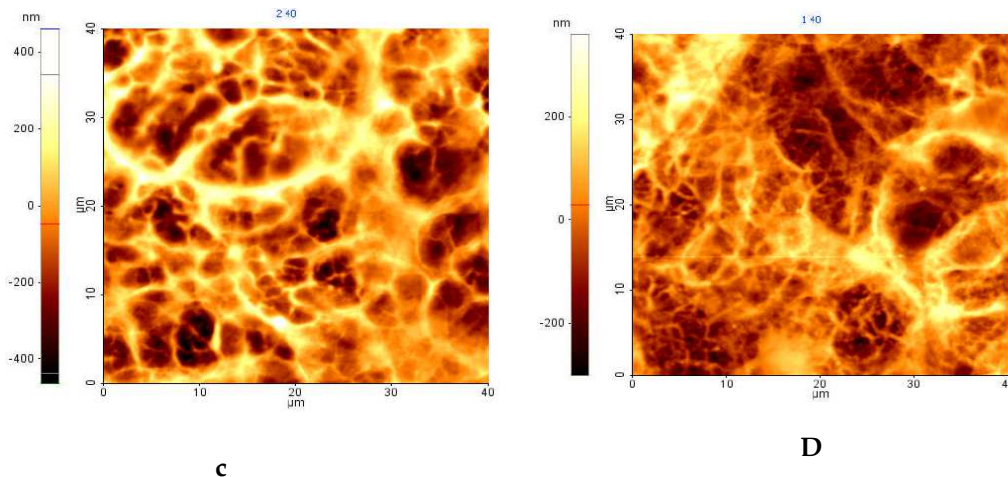


Figura 3.1 Imaginile AFM 3D ale filmelor subțiri de benzoat de zinc obținute prin MAPLE ($40 \times 40 \mu\text{m}^2$), la fluența de $0,7 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ pentru a) 20000 pulsuri; b) 40000 pulsuri și imaginile AFM 2D ale filmelor subțiri de benzoat de zinc obținute la fluența $0,7 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ pentru c) 20000 pulsuri; d) 40000 pulsuri

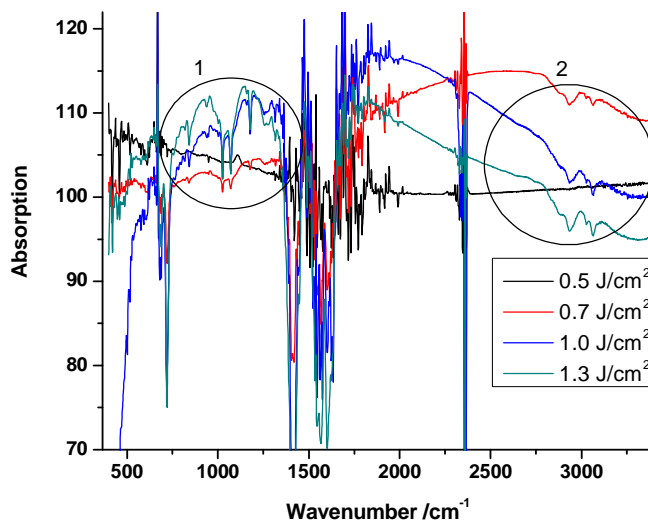


Figura 3.3 Spectrele FTIR ale filmelor subțiri de benzoat de zinc pentru fluențele ($0,5-1,3 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$) la care s-a reușit să se transfere o cantitate semnificativă de material

3.3.2 Analiza termică și studiul cinetic al descompunerii termice a benzoatului de zinc dihidratat $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Analiza termică a pulberii cristaline de $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a fost efectuată în atmosferă de aer și argon dinamică. Studiile de descompunere termică ale complexilor cu zinc sunt importante din punct de veder științific

pentru determinările de stabilitate termică (cazul posibilelor aplicații în biologie) și când sunt folosiți ca precursori, pentru stabilirea parametrilor termici și cinetici ai proceselor de descompunere și creștere a oxidului de zinc. După cum se cunoaște din literatură, descompunerea termică și cinetica unor cristale complexe de Zn este determinată de condițiile de reacție (diferite atmosfere gazoase) și în plus, foarte sensibile la viteza de încălzire folosită, durata de reacție și presiune [58-62].

Curbele termoanalitice ale descompunerii neizoterme a $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, înregistrate la viteza de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ sunt prezentate în Figura 3.4a (aer) și în Figura 3.4b (argon).

Două etape pot fi observate în ambele cazuri de experimente termice: aer și argon, fiind similare; prima etapă reprezintă eliminarea a două molecule de apă de coordinație (procesul de deshidratare), în timp ce mult mai complexa a doua etapă reprezintă pierderea părților organice și formarea ZnO.

În secțiunea următoare, 3.3.3, o scurtă descriere a unor metode neizoterme, folosite pentru acest studiu, sunt prezentate, deoarece analiza cinetică curentă necesită o procedură complexă în trepte pentru alegerea și folosirea lor ulterioară.

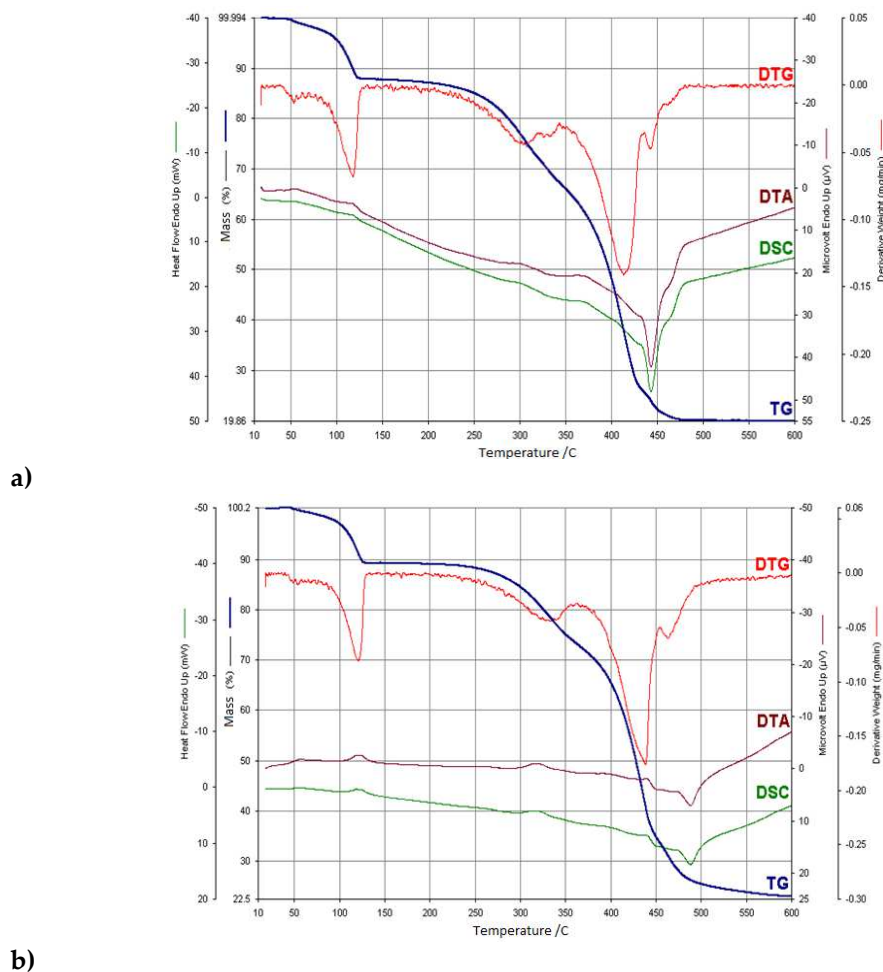


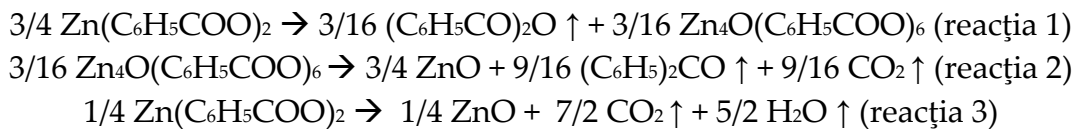
Figura 3.4 Curbele termoanalitice pentru descompunerea termică a $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ la $\beta=10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ în atmosferă dinamică de a) și b) argon

3.3.3 Cinetica neizotermă a proceselor eterogene

3.3.5 Descompunerea $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ și formarea ZnO

Descompunerea termică a benzoatului de zinc este un proces complex ce are loc în atmosferă dinamică de argon, și chiar mult mai complex în aer (Figura 3.4). În timp ce în argon descompunerea are loc în trei pași (Figura 3.4b) – primii doi endotermi și al treilea fiind exoterm, în aer primul și al treilea pas sunt inițiați de oxigenul gazos și continuați de oxigenul din interiorul moleculelor orgaice (Figura 3.4a) când sistemul devine activat și eliberează oxigen intramolecular. Curbele DSC și DTA în aer dinamic identifică aceleași prime două reacții endoterme și împart cea de-a treia reacție în doi pași exotermi.

Cele trei reacții de descompunere propuse sunt similare cu cele propuse de către alți autori [59-62] pentru descompunerea termică în atmosferă dinamică inertă a acetatului de zinc:



Prima reacție reprezintă pierderea $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$ (15% pierdere de masă) și formarea $\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_6$, stabil la acele temperaturi. Această reacție reprezintă doar $3/4$ din descompunerea benzoatului de zinc, în timp ce a doua reacție (42% pierdere de masă) reprezintă descompunerea solidului $\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_6$ la ZnO care este mai stabil și care se întâmplă într-un interval de temperatură îngust. Restul de $1/4 \text{ZnO}$ se formează la sfârșitul celei de-a treia reacții, când temperatura mare de combustie a gazelor orgaice formează direct CO_2 și H_2O . Un reziduu de 22% reprezentând ZnO este găsit pentru cazul descompunerii în argon, în timp ce pentru cazul fuxului de aer rămâne 20%.

Figurile 3.7 și 3.8 prezintă variația energiei de activare cu gradul de conversie spre formarea ZnO din descompunerea termică a benzoatului de zinc, în atmosferă dinamică de aer și respectiv de argon. Evaluarea a fost făcută folosind programul TKS-SP [100,104], cu un pas al lui α de 0,01, în timp ce obținerea energiei de activare cu un coeficient de corelație mai mare de 0,98800 pentru ambele studii în aer și în argon.

Pentru experimentele efectuate în argon, prima reacție are o energie de activare descrescătoare de la $320 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ la $180 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (pt. $\alpha=0,28$), urmată de o mică creștere a energiei de activare până la $210 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (pt. $\alpha=0,35$) – Figura 3.8. În aer, reacția este inițiată de oxigenul din aer, rezultând într-o energie de activare mai mică, de această dată descrescând de la $270 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ la $135 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (la $\alpha=0,28$), și este urmată de o creștere severă până la $170 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (încă o dată la $\alpha=0,35$) reprezentând reacția cu oxigenul intramolecular – Figura 3.7.

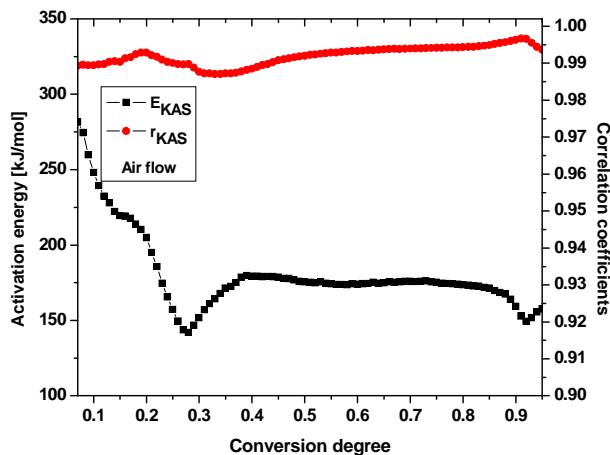


Figura 3.7 Energia de activare izoconversională pentru descompunerea neizotermă a $Zn(C_6H_5COO)_2$ în atmosferă dinamică de aer

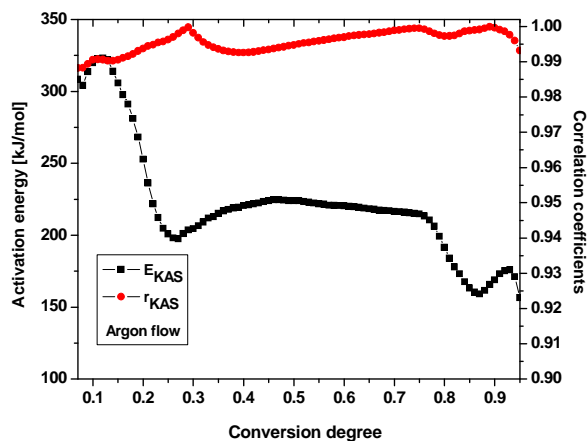


Figura 3.8 Energia de activare izoconversională pentru descompunerea neizotermă a $Zn(C_6H_5COO)_2$ în atmosferă dinamică de argon

Începutul celei de-a doua reacție la $\alpha=0,35$ (începutul energiei de activare constantă) indică în ambele cazuri că prima reacție a oferit același produs de fapt, independent de sursa oxigenului consumat. De asemenea, fiind constantă în intervalul $\alpha=0,35-0,85$ (aer) și între $\alpha=0,35-0,75$ (argon), energia de activare indică împreună cu curba DTG un proces simplu pentru a doua reacție: $\bar{E}_{KAS}=175 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (air) și $\bar{E}_{KAS}=215 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (argon). Diferența în energia de activare a celei de-a doua reacții poate fi explicată ca un efort suplimentar pe care sistemul trebuie să îl depășească în absența oxigenului extern (argon) pentru a termina reacția. Deoarece energia de activare a celei de-a treia reacții în flux de argon este mai mică și chiar scade, începe mai devreme, la $\alpha=0,75$. Forma variației energiei de activare a celei de-a treia reacții este similară pentru cazurile aer și argon, indicând aceeași reacție, independent de atmosfera de lucru; așadar, independent de proveniența oxigenului implicat. De asemenea, profilul său este aproape identic cu cel al primei reacții, forma de vârf fiind încă un indicator al descompunerii benzoatului de zinc.

Rezultatele metodei IKP (Tabelul 3.5) sunt identice cu valorile medii ale energiilor de activare izoconversionale obținute prin metoda KAS, totuși obținute cu un grad de încredere mai scăzut.

Tabelul 3.5 Parametrii cinetici invariantei IKP pentru ASKM (prin metoda CR)

<i>Atmosfera</i>	E_{inv} <i>kJ·mol⁻¹</i>	$\ln A_{inv}$ <i>A/s⁻¹</i>	r_{inv}
Flux de aer	174,1	26,414	0,97583
Flux de argon	212,2	31,412	0,97612

Din cauza procesului complex (3 reacții chimice), metoda suprapunerii curbelor termoanalitice necesită cunoaștere exactă a gradelor de conversie inițial și final, și de aceea nu poate fi folosită în acest caz. Criteriul Perez-Maqueda *et al.* poate discrimina între funcțiile de conversie, chiar și folosind doar părți ale procesului. Deoarece complexitatea procesului nu permite predicții cinetice, acest criteriu este semnificativ pentru a indica parametrii de activare (E, A) și poate demonstra păstrarea lor în raport cu viteza de încălzire.

Tabelul 3.6 Parametrii cinetici Perez-Maqueda *et al.* (prin metoda CR)

<i>Atmosfera</i>	<i>Model</i> <i>Cinetic</i>	E <i>kJ·mol⁻¹</i>	$\ln A$ <i>A/s⁻¹</i>	r
Flux de aer	P1/3	175,3	24,955	0,99366
Flux de argon	P1/3	218,8	31,185	0,99629

Tabelul 3.6 prezintă parametrii cinetici ai reacției nr. doi a procesului, obținuți cu acuratețe crescută. Energiile de activare sunt cele așteptate și funcția de conversie rămâne aceeași pentru ambele tipuri de experimente. Obținerea funcției de conversie neschimbată în raport cu atmosfera folosită este un rezultat important, care va fi discutat în cele ce urmează.

Pentru reacția nr. 3, evaluarea tuturor parametrilor cinetici este imposibilă deoarece cantitatea mică de benzoat de zinc care a rămas pentru descompunere ($1/4 \text{ Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$), și care oricum are o energie izoconversională variabilă.

3.3.6 Obținerea ZnO prin tratarea termică a filmelor subțiri de benzoat de zinc

Filmele subțiri de $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ obținute prin tehnica MAPLE au fost tratate termic în aer static într-un cuptor, de la temperatura camerei (r.t.) la 650 °C, în timp ce a fost încălzit cu o viteză de $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$. După atingerea temperaturii de 650 °C, probele au fost lăsate în cuptor să se răcească până la r.t.

După tratamentul termic, filmele subțiri se contractă, devenind mult mai netede – rugozitatea diferenței de înălțime „peak to valley” (R_{P-V}) reducându-se de 3 ori, de la 927 la 312 nm, și rugozitatea RMS (R_Q) scăzând de 5.5 ori, de la 132 la 23 nm (după cum este marcat în Figura 3.11 cu semne

pentagonale negre și albe). Acest rezultat este cumva în acord cu cele ~20% ZnO care rămân ca produs final al descompunerii termice.

În Figura 3.12 sunt prezentate imaginile SEM pentru filmele subțiri obținute după tratamentul termic (procesate la $0,5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ – Figura 3.12a, și la $0,7 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ – Figura 3.12b, pentru 40000 pulsuri laser fiecare). Ambele filme sunt bine acoperite, au un aspect neted, dar cel de la $0,7 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ este mai compact [106,107]; acest fapt este confirmat de imaginile SEM ale secțiunii transversale (Figura 3.12c) [107].

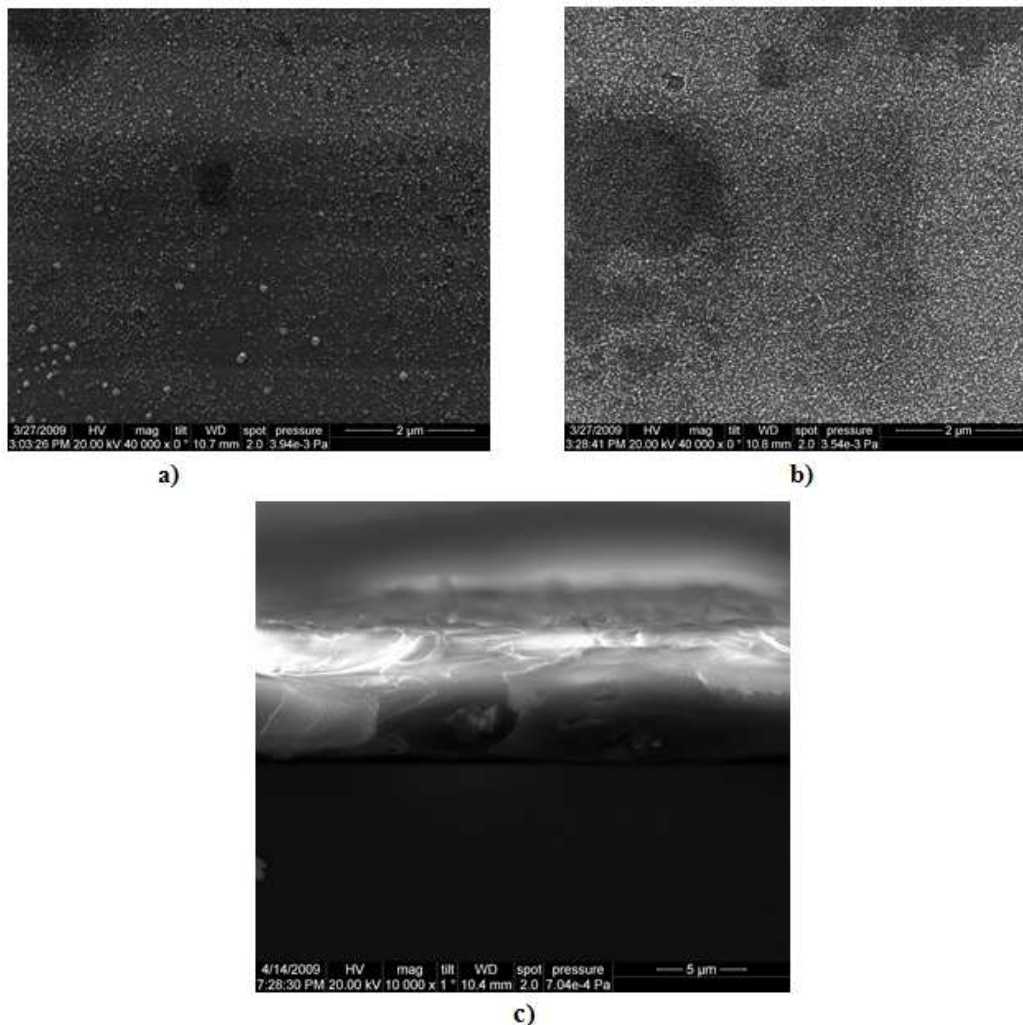


Figure 3.12 Imaginile SEM ale probelor calcinate de benzoat de zinc, depuse prin tehnica MAPLE la fluența de $0,5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a), și la $0,7 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b). Ambele probe au fost depuse la 40 000 pulsuri laser. Imaginea secțiunii transversale (c) este pentru proba depusă la $0,7 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Pentru depunerile MAPLE efectuate la fluența de $0,7 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ și 40000 pulsuri laser, cinetica grosimii straturilor de ZnO obținute după calcinare sunt de aproximativ $5,5 \mu\text{m}$ (Figura 3.12c). Deoarece filmele subțiri de ZnO din Figura 3.12c sunt compacte și continue (exemplu similar în Ref. 106), nu este posibil a fi făcute presupuneri referitoare la mecanismul de creștere – în timpul depunerii MAPLE a benzoatului de zinc, sau în timpul tratamentului termic.

3.5 Bibliografia Capitolului 3

10. Skorsepa J, Godocikova E, Cernak J. Comparison on thermal decomposition of propionate, benzoate and their chloroderivative salts of Zn (II). *J Therm Anal Calorim.* 2004;75:773-80.
11. Findorakova L, Gyoryova K, Kovarova J, Balek V, Nour El-Dien FA, Halas L. Novel zinc (II) benzoate complex compounds with caffeine and urea: Synthesis and characterization. *J Therm Anal Calorim.* 2009;95:923-8.
58. Koga N, Tanaka H. Kinetics and mechanism of the isothermal dehydration of zinc acetate hydrate. *Thermochim Acta.* 1997;303:69-76.
59. Duan Y, Li J, Yang X, Hu L, Wang Z, Liu Y, Wang C. Kinetic analysis on the non-isothermal dehydration by integral master-plots method and TG-FTIR study of zinc acetate dihydrate. *J Anal Appl Pyrol.* 2008;83:1-6.
60. Arri T, Kishi A. The effect of humidity on thermal process of zinc acetate. *Thermochim Acta.* 2003;400:175-85.
61. HG McAdie. The pyrosynthesis of strontium zincate. *J Inorg Nucl Chem.* 1966;28:2801-9.
62. Tang DX, Zhao Y. Kinetics of the dehydration of $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$. *Chin. J Chem Phys.* 2003;16:237.
106. Ianno NJ, McConville L, Shaikh N, Pittal S, Snyder PG. Characterization of pulsed laser deposited zinc oxide. *Thin Solid Films.* 1992;220:92-9.
107. Craciun V, Amirhaghi S, Craciun D, Elders J, Gardeniers JGE, Boyd IW. Effects of laser wavelength and fluence on the growth of ZnO thin films by pulsed laser deposition. *Appl Surf Sci.* 1995;86:99-106.

Capitolul 4

Coloranți organici de tip azoic cu proprietăți de cristal lichid: comportarea termocinetică și filme subțiri obținute prin tehnica MAPLE

4.4 Rezumatul Capitolului 4

După partea introductivă pentru coloranții azoici cu proprietăți de cristal lichid și posibilele aplicații, în acest capitol, două părți principale sunt discutate: *i*) prima parte este dedicată compusului 4CN (4-[(4-clorobenzil)oxi]-4'-cianoazobenzen), și *ii*) a doua parte este dedicată compusului CODA (4-[(4-clorobenzil)oxi]-3,4'-dicloroazobenzen). În prima parte, pentru colorantul azoic 4CN, analiza termică a tranzițiilor de fază și a descompunerilor (TG-FTIR, DTG, DTA, DSC, HS-OMPL), cinetica descompunerii termice, și depunerea de filme subțiri prin tehnica MAPLE și analiza fizico-chimică a suprafețelor (AFM, SEM, FTIR) au fost investigate și discutate. Descompunerea termică și respectiv studiul cinetic au confirmat două reacții chimice – prima având loc printr-un mecanism complex, pe când a doua reprezentând arderea resturilor carbonacee formate după prima reacție. Compusul 4CN prezintă câteva tranziții de fază, atât la încălzire cât și la răcire, care au fost evidențiate în cadrul acestui studiu,

prin combinația DTA, DSC și microscopie optică. Filmele subțiri obținute prin tehnica MAPLE pe Si și SiO₂ sunt structurate și au diferențe evidente determinate de substrat și de fluența laserului; a fost arătat că ele posedă structura chimică a compusului inițial 4CN.

În cea de-a doua parte, pentru colorantul azoic CODA, analiza termică a tranzițiilor de fază și descompunerilor, cinetica proceselor de descompunere termică, și depunerea de nanostructuri/filme subțiri prin tehnica MAPLE (incluzând analiza fizico-chimică a suprafețelor: MO, AFM și FTIR) au fost investigate și discutate. Studiul termoanalitic a fost efectuat în atmosferă dinamică de aer și respectiv de argon, dezvăluind diferențe semnificative. De asemenea, efectele termice ale tranzițiilor de fază au fost evidențiate prin DTA și DSC; ele sunt în acord cu investigațiile precedente referitoare la proprietățile de cristal lichid. Studiul cinetic al celor două descompuneri termice care au loc în aer – formarea heptafulvalenei și arderea acesteia – sunt procese complexe care pot să nu fie descrise de un model cinetic unic. Pentru primul pas, energia de activare crește în general cu gradul de conversie, indicând reacții paralele; trandul energiei de activare poate fi separat în două regiuni în concordanță cu panta creșterii: până la $\alpha=0,3$ ($E_{Ortega}=97\rightarrow 135$ kJ·mol⁻¹) care poate fi legată de o contribuție mai mare a decompunerii termo-oxidative a CODA în compuși intermediari, și după $\alpha=0,3$ ($E_{Ortega}=135\rightarrow 160$ kJ·mol⁻¹) care poate fi legată de o contribuție mai mare a formării heptafulvalenei. Pentru cel de-al doilea pas, energia de activare este qvasi-constantă; regiunea de stabilitate a energiei de activare ($a=0,2-0,93$) poate fi privită ca un indicator al unei singure reacții pentru procesul global de combustie al heptafulvalenei, totuși combustia produsului de reacție al descompunerii termo-oxidative a CODA, și anume heptafulvalena, pare a avea loc într-un mod mai complicat decât era așteptat: pentru evaluarea Ortega aceste valori sunt afectate foarte probabil de neomogenitatea materialului aflat în continuă schimbare a compoziției de-a lungul procesului de combustie. Rezultatele aplicării criteriului Perez-Maqueda *et al.* se potrivesc valorilor energiei de activare și ale factorului pre-exponențial determinate prin metoda IKP, dar sunt inconsistente pentru unicitatea funcției de conversie corectă; când este aplicată metoda suprapunerii curbilor termoanalitice Gotor *et al.*, funcția de conversie care oferă o potrivire rezonabilă pentru curbele experimentale ale combustiei globale a heptafulvalenei prin reprezentarea teoretică în acest caz F0,74, rezultat ce contrazice ambele modele cinetice P1,05 și A3,00 obținute anterior prin proceduri integrale și diferențiale în cadrul criteriului Perez-Maqueda *et al.* În cadrul metodei Gotor *et al.* a fost evidențiat că al doilea proces investigat nu este descris doar de un model cinetic unic, dar este de fapt compus din cel puțin două reacții principale care cel mai probabil sunt aproape succesive și se suprapun într-o oarecare măsură având mecanism propriu. Deoarece energia de activare izoconversională este qvasi-constantă în intervalul de stabilitate ($a=0,2-0,93$), este foarte probabil ca reacțiile ce compun al doilea pas să aibă loc cu parametri de activare aproape similari (E și A) – idee susținută de buna linearitate din curbele Perez-Maqueda *et al.*

Prin folosirea tehnicii MAPLE, nanostructuri și filme subțiri au fost crescute pe substrat de Si, și acestea pot fi controlate prin ajustarea

parametrilor experimentali: energia laserului, aria spotului laser și timpul de depunere; tipul creșterii este determinat de valorile precise ale energiei și ariei spotului laserului, în timp ce dimensiunile sunt determinate de timpul de depunere. Compoziția chimică a CODA a fost păstrată după transferul MAPLE, spectrele FTIR ale materialelor depuse posedând benzile caracteristice de transmisie ale materialului inițial.

Capitolul 5

Materiale polimerice pentru optoelectronică: comportare termică și obținerea de filme subțiri prin tehnica MAPLE

5.4 Rezumatul Capitolului 5

În acest capitol, comportarea termică și evaporarea laser pulsată asistată laser pentru depunerea filmelor subțiri a materialelor polimerice PVC (policlorură de vinil), PAA (acid poliacrilic), PAni (polianilină) sunt prezentate. Investigațiile de analiză termică au condus la concluzia că pentru cele două materiale dielectrice, PAA și PVC, temperatura maximă la care acestea pot fi considerate stabile este aproximativ 200 °C, în timp ce pentru PAni aceasta este mai mică, în jur de 150 °C. Comportarea lor termică oferă o imagine posibilă despre felul în care iradierea cu laserul poate influența morfologia filmelor subțiri în timpul depunerii MAPLE: rugozitate scăzută a filmelor subțiri este observată când procesele de degradare endotermă ale compusului predomină. Cele mai bune filme de PVC, PAA și PAni obținute prin procesare MAPLE au fost raportate aici pentru parametrii de depunere experimentali optimi. Imaginile de microscopie optică, AFM și SEM dezvăluie suprafețe continue și netede ale filmelor subțiri, cu rugozitate în intervalul 10-15 nm pentru PVC și PAA, iar de ~50 nm pentru PAni. Analizele de spectroscopie de impedanță indică grosimi ale filmelor subțiri în intervalul 95-125 nm, în acord cu experimentele de AFM. Spectroscopia FTIR dovedește că acești compuși pot fi transferați complet și se conservă atunci când anumiți solvenți sunt folosiți, demonstrând faptul că MAPLE este o tehnică potrivită pentru creșterea filmelor subțiri polimerice omogene, de grosime controlată.

Capitolul 6

Concluzii și activități viitoare

În ultimul capitol al tezei de doctorat, sunt revăzute și discutate cele mai importante rezultate obținute și prezentate în acest manuscris, în raport cu îndeplinirea obiectivelor propuse inițial. Activitățile viitoare ce vor fi efectuate de către autor în cercetări ulterioare legate de acest subiect extins sunt de asemenea propuse aici.

Teza de doctorat conține introducerea și descrierea fundamentală a temelor de cercetare abordate în acest studiu. Aspectele teoretice au fost prezentate în mod clar pentru înțelegerea necesară aici, în timp ce metodele experimentale au fost specificate.

O largă categorie de materiale, și anume: materiale ușoare ce conțin părți organice (inorganic coordination complexes, linear organic molecules and polymers) a fost investigată aici în încercarea de a interconecta rezultatele studiilor termice și cinetice, cu cele obținute pentru procesarea filmelor subțiri prin tehnica MAPLE (evaporare laser pulsată asistată de matrice).

După discutarea rezultatelor obținute în cursul acestui manuscris, iar a celor principale prezentate mai sus, poate fi concluzionat că obiectivele principale propuse:

i) găsirea parametrilor experimentali potriviți pentru depunerile asistate de laser;

ii) folosirea cu succes a tehnicii de evaporare laser pulsată asistată de matrice (MAPLE) pentru fabricarea de filme subțiri de materiale moleculare ușoare;

iii) obținerea reproductibilă și de calitate superioară a filmelor subțiri de materiale ușoare anorganice, organice și polimerice de larg interes pentru diverse aplicații;

iv) caracterizarea stabilității termice și înțelegerea a proprietăților termice ale materialelor moleculare ușoare studiate aici;

v) studiul cinetic riguros și înțelegerea complexității transformărilor care au loc în întregul interval de temperatură;

vi) determinarea condițiilor de procesare termică ale unor materiale și intervalele de temperatură pe care vor fi folosite pe viitor;

au fost abordate și îndeplinite eficient.

Rezultatele acestui studiu, împreună cu câteva problematici care nu au fost abordate în această lucrare, au deschis un număr de posibile subiecte pentru cercetări viitoare; rezultând din studiul curent, unele dintre acestea sunt prezentate în cele ce urmează:

- Investigarea altor complecși de coordinație ai zincului, din punct de vedere termic, cinetic, și al depunerii, în vederea obținerii de filme subțiri de ZnO după tratare termică;
- Folosirea tehnicii de depunere laser pulsată (PLD) pentru depunerea directă a ZnO (eventual) din ținte ale complecșilor de coordinație ai zincului;
- Nano-structurarea avansată a compușilor CODA și 4CN prin intermediul câtorva tehnici de depunere diferite și dezvoltarea unor aplicații directe.
- Intercalarea câtorva polimeri sub formă de filme subțiri obținute prin tehnica MAPLE, când o singură țintă este folosită.
- Un studiu parametric general al tehnicii MAPLE pentru materiale ușoare ce conțin părți organice, unde diferiți solvenți și concentrații vor fi folosite în timpul depunerilor MAPLE de filme subțiri.

