

Raport stiintific

privind implementarea proiectului

Cristale fotonice cvasi unidimensionale bazate pe controlul indexului de refractie in nanofibre polimerice

In perioada octombrie-decembrie 2011

Etapa I:

Proprietatile optice ale polimerilor dopati cu coloranti

Obiectivul etapei:

O.1.1. Obtinerea polimerilor dopati cu coloranti cu proprietati optice controlabile.

Activitatile desfasurate in cadrul acestei etape au fost:

A.1.1. Sinteza de filme subtiri de polimeri dopate cu coloranti prin metoda spin-coating (testarea principiului);

A.1.2. Stabilirea influentei diferitilor coloranti asupra proprietatilor optice ale polimerilor dopati cu colorati.

Introducere

De-a lungul ultimilor ani fabricarea arhitecturilor complexe la nivel micro si nanometric a atras un mare interes. Proiectul de fata isi propune fabricarea unor astfel de structuri nanometrice complexe care prezinta proprietati optice controlabile. In acest sens ne-am propus obtinerea unor nanofibre polimerice dopate cu coloranti si codopate cu nanoparticule dielectrice, semiconductoare sau metalice.

Dispozitivele ce au la baza polimeri se bucura de o atentie crescuta daca se au in vedere posibilele aplicatii in special acelea ce necesita procesarea pe arii mari cu niste costuri cat mai scazute. Din acest punct de vedere, posibilitatile de procesare a polimerilor ofera compatibilitate totala cu alte tehnologii complementare. Obtinerea de straturi subtiri de polimeri prin metoda *spin-coating* este una din aceste metode [1, 2]. Cercetari intense au fost efectuate pentru studierea proprietatilor filmelor de polimeri dopati cu diferiti coloranti [3-5] sau cu nanoparticule metalice [e.g. 6]. Polimerii dopati cu coloranti sunt folositi pentru noi materiale sensibile la lumina [7]. De asemenea, polimerii dopati cu coloranti au fost folositi cu succes pentru diode cu lumina totala [8, 9], amplificatori de lumina [10, 11], ghiduri de unda [12, 13] si de asemenea laseri cu emisie de suprafata [14, 15]

Prima etapa a acestui proiect isi propune testarea principiului si anume obtinerea unor polimeri dopati cu coloranti care permit controlarea proprietatilor optice. Astfel, aceasta etapa are ca obiectiv obtinerea polimerilor dopati cu coloranti sub forma de filme subtiri. Activitatile prevazute pentru aceasta etapa constau in producerea prin metoda *spin-coating* de filme subtiri polimerice dopate cu coloranti si caracterizarea morfologica si optico-spectrala a acestor filme.

Proceduri experimentale

Dintre polimerii ce urmeaza a fi studiat in cadrul acestui proiect am ales pentru acesta etapa polivinilpirolidona (**PVP**), cu formula chimica $(C_6H_9NO)_n$ si 1300000 MW (Aldrich), pentru determinarea proprietatilor optice in cazul doparii cu coloranti. Coloranti cu benzi de emisie in zona spectrala portocaliu-roșu (Sulforodamina 110-1, Sulforodamina B-2, Basic Fuchsin-3 si Rodamina 6G-4) si in zona spectrala albastru-verde (Coumarin 6-5 si Coumarin 7-6) au fost achizitionati de la firma Aldrich. Formulele chimice ale materialelor folosite sunt prezentate in Figura 1.

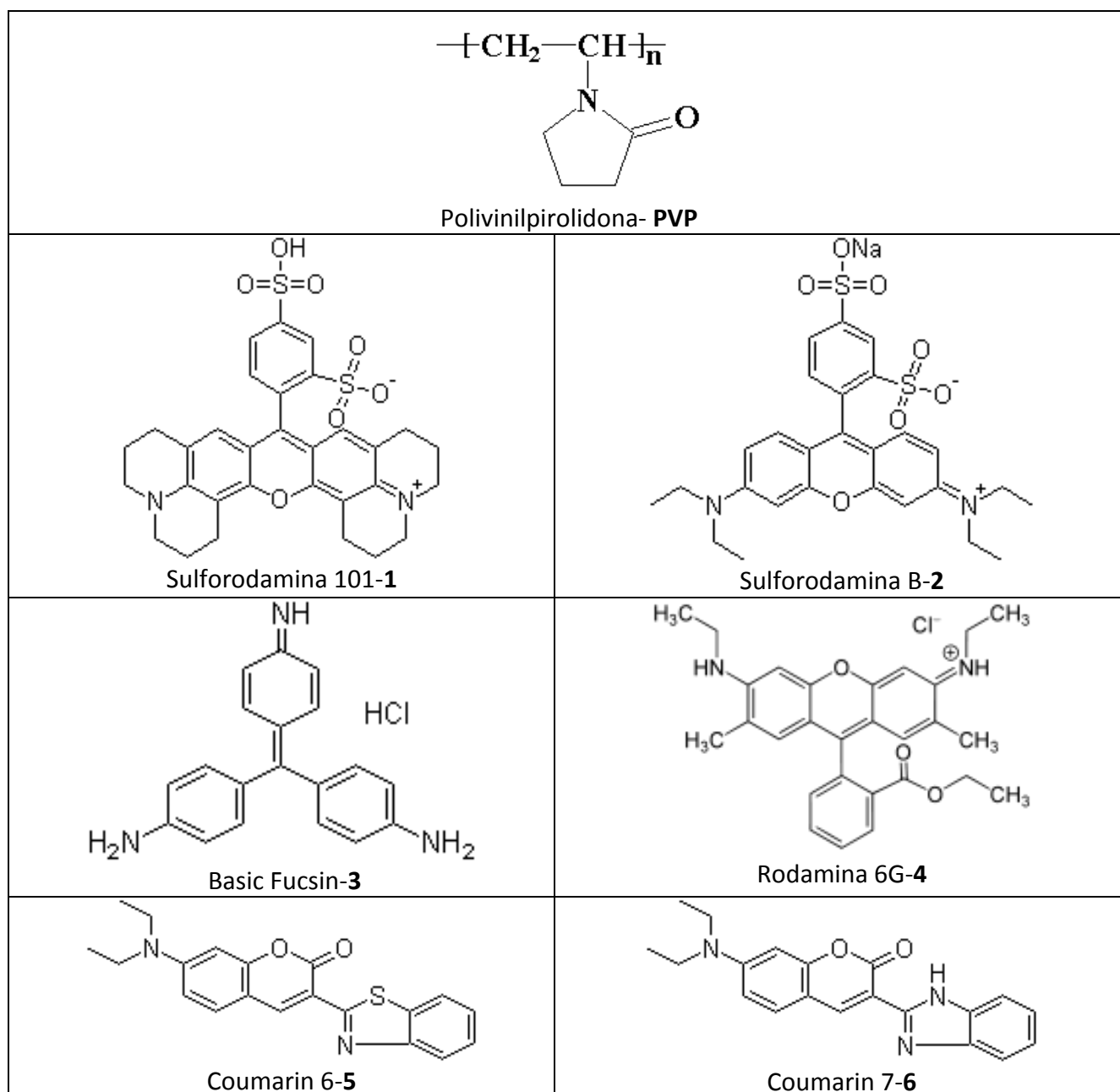


Fig. 1. Formulele chimice ale substantelor folosite pentru obtinerea filmelor polimerice dopate cu coloranti.

Straturi subtiri au fost depuse din solutii de 6% PVP in etanol. Concentratiile de coloranti au fost de 10^{-3} M in solutiile de depunere pentru a asigura o incorporare cat mai uniforma a colorantului in materialul gazda. Dupa omogenizarea solutiilor s-a observat o culoare uniforma, fara depuneri.

Pentru obtinerea filmelor subtiri am folosit metoda *spin-coating* (Spin Coater KW-4A CHEMAT). *Spin coating* este metoda cea mai des folosita de obtinere a straturilor subtiri de polimeri pe suprafete plane.

Un exces de substanta se plaseaza pe substrat care este apoi rotit cu viteza mare in vederea imprastierii solutiei polimerice datorita fortei centrifuge. Timpul de rotire determina grosimea stratului. Solventii folositi sunt de obicei volatili astfel incat evaporarea are loc simultan centrifugarii. Astfel, au fost depuse straturi uniforme de PVP dopat cu diferiti coloranti (folosind timpi si viteze de rotatie optime).

Au fost studiate proprietatile morfologice si optico-spectrale ale filmelor de polivinilpirolidona dopate cu coloranti care au fost obtinute folosind metoda *spin coating* pentru a selecta materialele cele mai potrivite pentru a fi folosite in urmatoarele etape ale proiectului. Morfologia filmelor rezultate a fost studiata folosind un microscop electronic de baleiaj Carl Zeiss EVO 50 XVP. Proprietatile optico-spectrale ale membranelor au fost analizate folosind un spectrofotometru Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR (200-3300 nm) si un spectrofotometru de fluorescenta Edinburgh Instruments FL920 (200-900 nm) cu lampa de Xe de putere 450 W.

Rezultate si discutii

Imaginile probelor de polivinilpirolidona dopata cu Sulforodamina 110 (**PVP-1**), Sulforodamina B (**PVP-2**), Basic Fuchsin (**PVP-3**), Rodamina 6G (**PVP-4**), Coumarin 6 (**PVP-5**) si Coumarin 7 (**PVP-6**) sunt prezentate in Figura 2. Dupa cum se poate observa filmele sunt foarte uniforme.

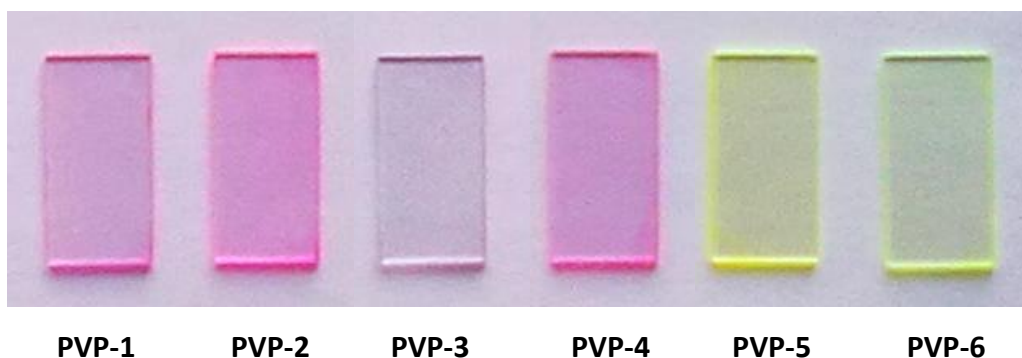


Fig. 2. Imaginile probelor folosite pentru determinarea proprietatilor morfologice si optice.

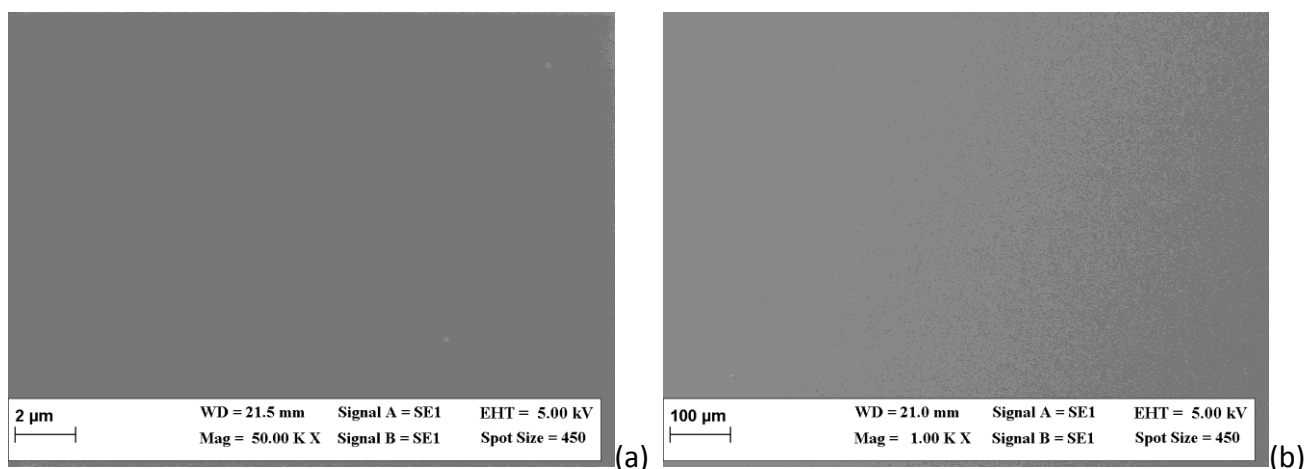


Fig. 3. Imagini SEM ale filmelor de PVP-1 (a) si PVP-4 (b).

Uniformitatea acestor filme este confirmata si de imaginile SEM (cateva exemple sunt prezentate in Figura 3). Astfel, nu s-au observat neuniformitati ale filmelor polimerice la mariri intre 500x si 50000x.

In continuare au fost evaluate caracteristicile optico-spectrale ale filmelor polimerice dopate cu coloranti. Astfel, spectrele de transmisie au aratat ca straturile polimerice au o buna transmisie in domeniul spectral 300-1500 nm (Figura 4a). Benzile de absorbtie caracteristice dopantilor folositi cu maxime la 585 nm (**PVP-1**), 563 nm (**PVP-2**), 560 nm (**PVP-3**), 540 nm (**PVP-4**), 480 nm (**PVP-5**), 450 nm (**PVP-6**) confirma prezenta colorantilor in filmele subtiri de polimer (Figura 4b).

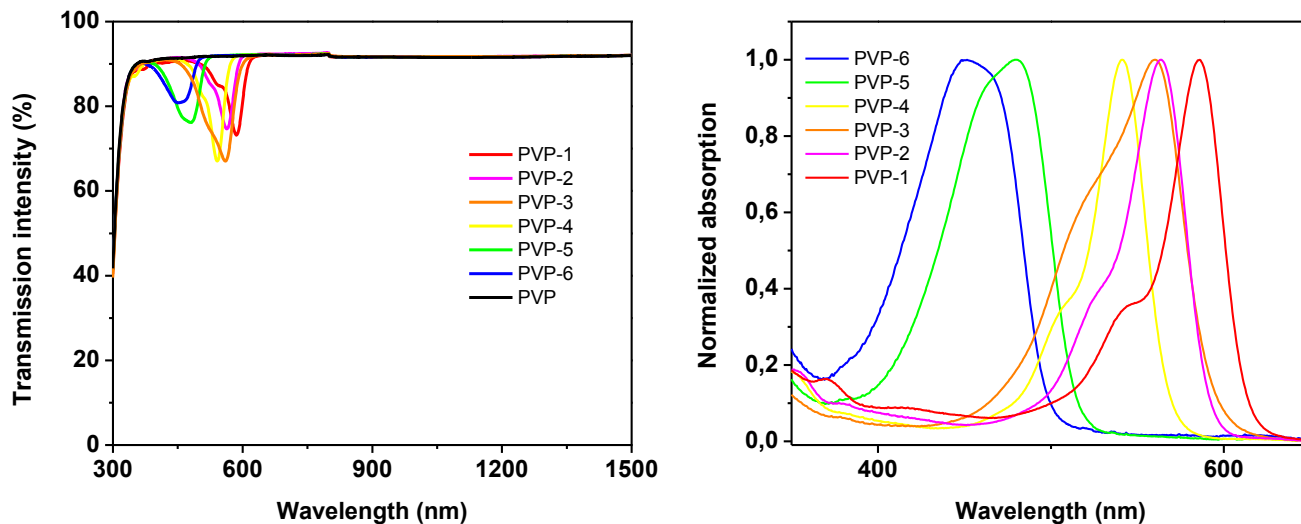


Fig. 4. Spectrele de transmisie ale filmelor de PVP si PVP dopat cu diferiti coloranti.

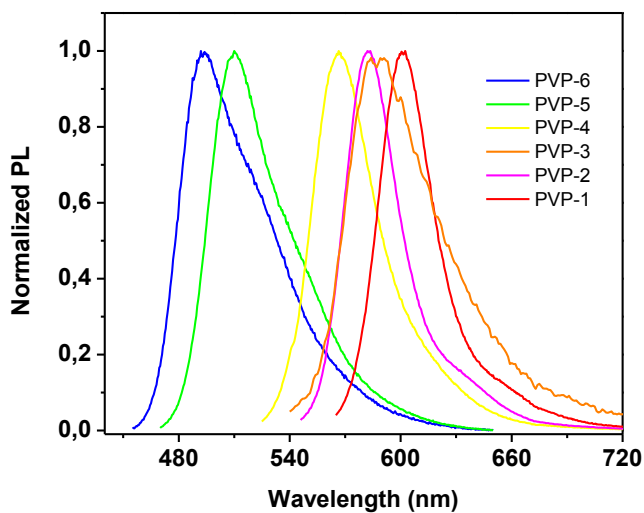


Fig. 5. Spectrele de transmisie ale filmelor de PVP si PVP dopat cu diferiti coloranti.

Probabil cele mai interesante proprietati ale polimerilor dopati cu coloranti sunt cele emise. In Figura 5 sunt prezentate benzile de emisie ale filmelor subtiri de polimeri. Astfel, pentru **PVP-1** la o excitare cu 555 nm obtinem o banda de emisie la 601 nm, pentru **PVP-2** la o excitare cu 550 nm obtinem o banda de emisie la 583 nm, in **PVP-3** excitarea cu 520 nm produce o banda de emisie la 590 nm, in **PVP-4** excitarea cu 540 nm produce o banda de emisie la 565 nm, pentru **PVP-5** excitarea cu 460 nm produce o banda de emisie la 565 nm pentru **PVP-6** excitarea cu 450 nm produce o banda de emisie la 565 nm. Dintre colorantii studiati Basic Fucsin (**PVP-3**) a fost singurul dopant ale carui proprietati au variat in timp (cu toate ca morfologia a ramas neschimbata filmul subtire s-a decolorat iar intensitatea absorbtie si a emisiei au scazut). Toate celelalte straturi studiate si-au pastrat nealterate proprietatile emise foarte intense.

Concluzii

In cadrul acestei etape au fost realizate toate obiectivele propuse si activitatile specificate in propunerea de proiect. Au fost sintetizate filme subtiri uniforme de polivinilpirolidona (PVP) dopata cu diferiti coloranti, 4 coloranti din domeniul spectral rosu-portocaliu si 2 coloranti din domeniul spectral verde-albastru. Imaginile optice confirma prezenta dopantilor in filmele subtiri polimerice. Imaginile de microscopie electronica de baleiaj confirma uniformitatea straturilor. Masuratorile de spectroscopie optica de transmisie au aratat ca filmele subtiri au o transmisie buna in zona 300-1500 nm (aproximativ 90% cu exceptia benzilor de absorbtie ale colorantilor). De asemenea, straturile de PVP prezinta emisii intense corespunzatoare fiecarui colorant cu care a fost dopat polimerul.

Au fost trimise spre publicare doua lucrari:

1. Self-assembled electrodeposited samarium oxide/zinc oxide nanostructured films with intense, broad luminescence, Elena Matei, Monica Enculescu, Ionut Enculescu, *Journal of Materials Chemistry*
2. Up-converting luminescent micro- and nanofibers based on novel europium phthalate complex, M. Enculescu, N. Preda, E. Matei, I. Enculescu, *Journal of Luminescence*, Manuscript No. LUMIN-D-11-00331

Bibliografie

- [1] C.J. Lawrence, *Phys. Fluids* **31** (10) 2786-2795 (1988)
- [2] D.B. Hall, P. Underhill, J.M. Torkelson, *Polym. Eng. Sci.* **38** (12) 2039-2045 (1998)
- [3] E. Gautier-Thianche, C. Sentein, A. Lorin, C. Denis, P. Raimond, J.M. Nunzi, *J. Appl. Phys.* **83** (8) 4236-4241 (1998)
- [4] S. Abd al Mongy, *Austr. J. Basic Appl. Sci.* **3**(3) 1954-1963 (2009)
- [5] T. Xu, G. Chen, C. Zhang, Z. Hao, X. Xu, J. Tian, *Opt. Mater.* **39** 1349-1354 (2008)
- [6] R. Abargues, K. Abderrafi, E. Pedrueza, R. Gradess, J. Marques-Hueso, J.L. Valdesa, J. Martinez-Pastora, *New J. Chem.* **33** 1720-1725 (2009)
- [7] Alexander A. Ishchenko, *Pure Appl. Chem.* **80** (7) 1525–1538 (2008)
- [8] H.K. Lee, T-H. Kim, J.H. Park, J-K. Kim, O.O. Park, *Org. Electron.* **12** 891–896(2011)
- [9] T.H. Kim, H.K. Lee, O Ok Park, B.D. Chin, S-H. Lee, J-K. Kim, *Adv. Funct. Mater.* **16** 611-617 (2006)
- [10] RJ Nedumpara, K Geetha, VJ Dann, CPG Vallabhan, VPN Nampoore, P Radhakrishnan, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **9** 174–179 (2007)
- [11] J.Thompson, M.Anni, S.Lattante, D.Pisignano, R.Blyth, G.Gigli, R.Cingolani, *Synt. Met.* **143** 305–307 (2004)
- [12] K. Yamashita, T. Kuro, K. Oe, H. Yanagi, *Appl. Phys. Lett.* **88** 241110 (2006)
- [13] I. Sakata, S. Fujimoto, H. Yanagi, *Appl. Phys. Lett.* **88** 191104 (2006)
- [14] H. Yanagi, R. Takeaki, S. Tomita, A. Ishizumi, F. Sasaki, K. Yamashita, K. Oe, *Appl. Phys. Lett.* **95** 033306 (2009)
- [15] H. Yanagi, H. Miyamoto, A. Ishizumi, S. Tomita, K. Yamashita, K. Oe, *Appl. Phys. Lett.* **96** 263304 (2010)

Director proiect,
Dr. Monica Enculescu

