

## CONTRACTOR

Institutul National de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Laserilor, Plasmei si Radiatiei

Se aprobă,

DIRECTOR GENERAL

Dr. Ing. Ion Morjan

<b>Programul:</b>	Resurse Umane
<b>Tipul proiectului:</b>	Proiecte de cercetare pentru stimularea constituirii de tinere echipe de cercetare independente
<b>Cod proiect:</b>	TE_146
<b>Domeniul:</b>	2

### **Denumirea proiectului: OBTINEREA FILMELOR SUBTIRI COMPOZITE DE HIDROXIZI DUBLU STRATIFICATI CU PROPRIETATI FUNCTIONALE**

#### **Raportul Stiintific etapa 1/10.12.2010**

**I. Obiectiv 1:** *Studiul metodologiei obtinerii straturilor subtiri de tip HT si a straturilor compozite HT-metal/ polimer/ antibiotic.*

##### Activitati:

- 1.1. Adaptarea dispozitivului experimental pentru depunerea laser pulsata asistata sau nu de radiofrecventa pentru obtinerea filmelor de tip HT si HT-compozit.
- 1.2 Adaptarea dispozitivului experimental pentru depuneri MAPLE pentru obtinerea filmelor de tip HT si HT-compozit.
- 1.3. Studiu asupra parametrilor experimentali ce vor fi testati: lungime de unda laser, substrat, fluenta laser, temperatura substrat etc.

**II. Obiectiv 2:** *Depunere Laser Pulsata si Depunere Laser Pulsata Asistata de Descarcare de Radiofrecventa a filmelor de tip hidrotalcit si caracterizarea acestora.*

##### Activitati:

- 2.1. Depunere Laser Pulsata (PLD) a filmelor de tip hidrotalcit cu diverse rapoarte Mg:Al.
- 2.2. Depunere Laser Pulsata Asistata de Descarcare de Radiofrecventa (RF-PLD) a filmelor de tip hidrotalcit cu diverse rapoarte Mg:Al.
- 2.3. Caracterizarea morfologica si structurala a filmelor depuse.

**III. Concluzii**

**IV. Diseminare**

## I. Studiul metodologiei obtinerii straturilor subtiri de tip HT si a straturilor compozite HT-metal/ polimer/ antibiotic.

Proiectul isi propune sa studieze obtinerea de hidroxizi dublu stratificati sub forma de film subtire cristalin folosind metode de depunere cu laser si plasma, pentru aplicatii ca senzori chimici, straturi anticorozive, substrat pentru imobilizarea materialelor biologice etc. Va fi investigata de asemenea obtinerea de straturi subtiri compozite, folosind tinte preparate de LDH cu rol de material „gazda”. Se urmareste obtinerea a trei tipuri de materiale compozite:

1. LDH cu dispersie avansata de particule metalice (ex. Ag sau Ni)
2. LDH inglobind un medicament (ex. ampicilina)
3. LDH cu un polimer (ex. polietilen glicol)

Materialele investigate sunt hidroxizi dublu stratificati pe baza de Mg si Al, cu diferite proportii Mg/Al (3:1 sau 2:1). Sub forma de pulbere, LDH Mg-Al se prepara prin co-precipitare la suprasaturare si pH=10, folosind solutii apoase de nitrati de Mg si Al, hidroxid si carbonat de sodiu. Gelurile obtinute trebuie uscate la 85°C timp de 24 ore. Pudrele ce contin particule metalice de Ag sau Ni se prepara in mod asemanator, doar ca in solutia apoasa se va introduce si Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sau NiCO<sub>3</sub>.

*1.1. Adaptarea dispozitivului experimental pentru depunerea laser pulsata asistata sau nu de radiofrecventa pentru obtinerea filmelor de tip HT si HT-compozit.*

In cadrul primei etape a proiectului, a fost achizitionat un cristal de generare a armonicii a 4 pentru laserul cu Nd: YAG, pentru a inlocui vechiul cristal, deteriorat in timp. Deteriorarea a condus la scaderea energiei de iesire maxima a laserului la lungimea de unda de 266 nm. Sistemul a fost adaptat pentru a putea fi conectat la argon sau oxigen.

*1.2. Adaptarea dispozitivului experimental pentru depuneri MAPLE pentru obtinerea filmelor de tip HT si HT-compozit.*

Pina in prezent, materialele depuse cu MAPLE au fost polimeri, proteine, ADN si materiale anorganice (de exemplu oxizi). Grupul de cercetare din INFLPR, implicat in proiect are experienta in depunerea de polimeri (ex: polisiloxan, polianilina, polietilen glicol), proteine (ex: lizozima, mioglobina, albumina) si oxizi (ex: TiO<sub>2</sub>).

In cadrul primei faze a proiectului, setup-ul MAPLE testat a fost unul “home-made”. In laboratorul in care isi desfasoara activitatea grupul de cercetare implicat in proiect a fost instalat si un sistem comercial MAPLE complet automatizat produs de Neocera INC. Pentru instalarea acestui nou sistem a fost necesara achizitionarea unui sistem de pompe (pompa primara, pompa turbo) si a accesoriilor necesare (joja de presiune).

*1.3. Studiu asupra parametrilor experimentali ce vor fi testati: lungime de unda laser, substrat, fluenta laser, temperatura substrat etc.*

In urma studiului literaturii de specialitate si a experimentelor preliminare s-au stabilit urmatorii parametri, pentru a fi mai detaliat investigati:

PLD:

- 1) Lungimi de unda: 193 nm, 266 nm, 532 nm, 1064 nm
- 2) Rata de repetitie: 10 Hz
- 3) Fluenta: 1-5 J/cm<sup>2</sup>
- 4) Presiune initiala: 10<sup>-5</sup> mbar
- 5) Distanta tinta-substrat: 4 cm

- 6) Numar de pulsuri: 12000-24000
- 7) Temperatura substratului: temperatura camerei (24°C) - 300°C
- 8) Atmosfera de lucru: vid, atmosfera reactiva de oxigen (0.1-0.05 mbar), atmosfera inerta de argon (0.1-0.05 mbar)

MAPLE:

- 1) Lungimi de unda: 266 nm
- 2) Rata de repetitie: 10 Hz
- 3) ) Fluenta: 1-2 J/cm<sup>2</sup>
- 4) Presiune initiala: 10<sup>-5</sup> mbar
- 6) Numar de pulsuri: 12000-24000
- 7) Temperatura substratului: temperatura camerei
- 8) Concentratia de hidrotalcit: 10%
- 9) Matrice: apa deionizata

## II. Depunere Laser Pulsata si Depunere Laser Pulsata Asistata de Descarcare de Radiofrecventa a filmelor de tip hidrotalcit si caracterizarea acestora.

### 2.1. Depunere Laser Pulsata (PLD) a filmelor de tip hidrotalcit cu diverse rapoarte Mg:Al

Pentru experimentele de ablatie s-au utilizat un laser cu Nd:YAG functionind la o frecventa de repetitie de 10 Hz, durata pulsului de 5 ns, si avind posibilitatea de a modifica lungimea de unda prin dublarea frecventei pana la a patra armonica ( $\lambda = 1064, 532, 355, 266$  nm) sau un laser cu Ar:F functionind la 193 nm lungime de unda si frecventa de repetitie de pina la 50 Hz.

Tintele sub forma de discuri presate au fost obtinute din pulberi de hidrotalciti cu rapoarte diferite Mg:Al (2:1 si 3:1). Acestea au fost montate pe un suport care a fost translata si rotit simultan pentru evitarea formarii craterelor in tinte si pentru a avea in fiecare moment o zona proaspata, unde are loc ablatia. S-au folosit diferite substraturi pentru depunere, cum ar fi Si, sticla neteda sau poroasa, iar temperatura substratului a fost controlata in intervalul 24-300°C, printr-un sistem cu rampa variabila. Depunerile au avut loc in vid, sau in atmosfera reactiva de oxigen sau atmosfera inerta de argon. Distanta dintre tinta si substrat a fost fixata la 5 cm.

Dimensiunea spotului fascicului laser pe tinta a fost 1 mm<sup>2</sup>, iar fluenta laser (raportul dintre energia laser si aria spotului laser) a fost variata in intervalul 1-5 mJ/cm<sup>2</sup>.

### 2.2. Depunere Laser Pulsata Asistata de Descarcare de Radiofrecventa (RF-PLD) a filmelor de tip hidrotalcit cu diverse rapoarte Mg:Al.

O parte a experimentelor de ablatie a fost insotita de prezenta unui sistem aditional de descarcare de radiofrecventa. Descarcarea a avut loc in oxigen sau argon, la presiuni intre 0.05 mbar si 0.1 mbar. Puterea fascicului RF a fost de fixata la 100 W.

### 2.3. Caracterizarea morfologica si structurala a filmelor depuse.

Pentru caracterizarea filmelor subtiri obtinute prin PLD si RF-PLD s-au facut masuratori ale proprietatilor structurale si morfologice. Topografia probelor a fost investigata cu un microscop de forta atomica (AFM), functionind in aer, cu posibilitatea scanarii in modurile contact si non-contact, depinzind de rugozitatea suprafetei. Microscopul de forta atomica din dotare poate analiza suprafete de maxim 50x50  $\mu\text{m}^2$ . De asemenea s-a folosit si microscopia electronica cu baleiaj (SEM) pentru investigarea de

suprafete mai mari (sute de micrometri). Absorbivitatea suprafetelor filmelor depuse a fost investigata prin masuratori de unghi de contact.

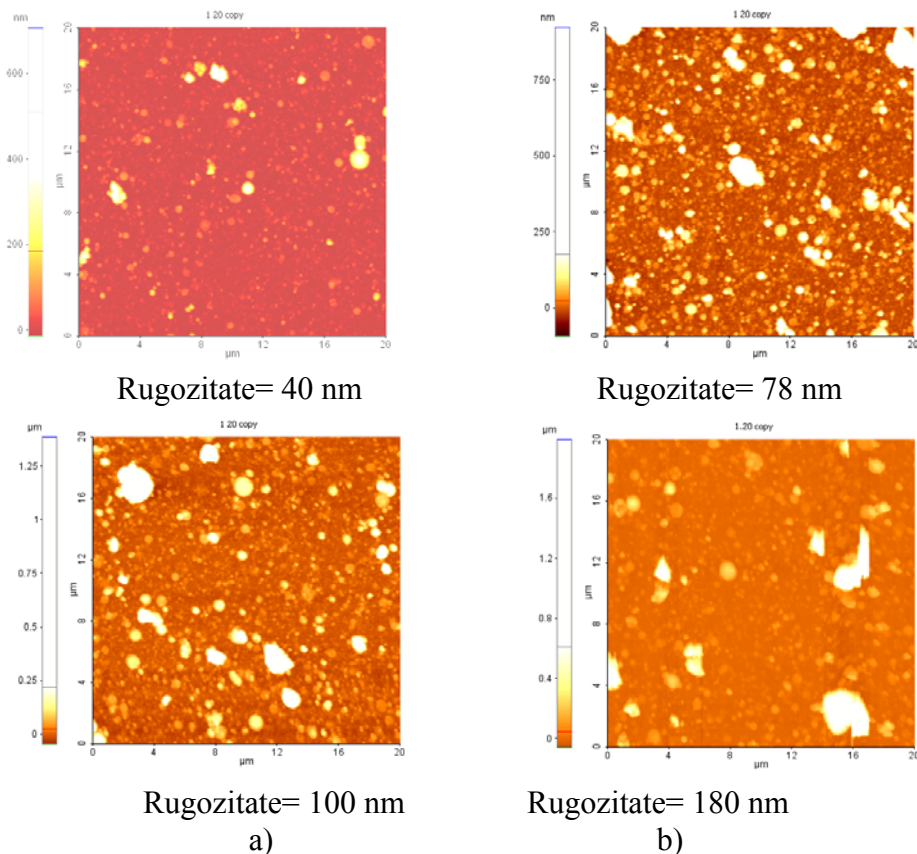
Analizele structurale s-au facut prin difractie de raze X (XRD), tehnica prin care se determina formarea fazelor cristaline si dimensiunea grauntelor componente ale filmelor si prin spectroscopia de masa a ionilor secundari (SIMS), metoda de investigare a structurii chimice elementare atat la suprafata cit si in profilul filmelor.

### 2.3.1 Profilometrie

In urma masuratorilor profilometrice s-a observat ca filme subtiri depuse ca urmare a iradierii tinteii cu 12000 pulsuri prin PLD sau RF-PLD au grosimi intre 600 si 1000 nm.

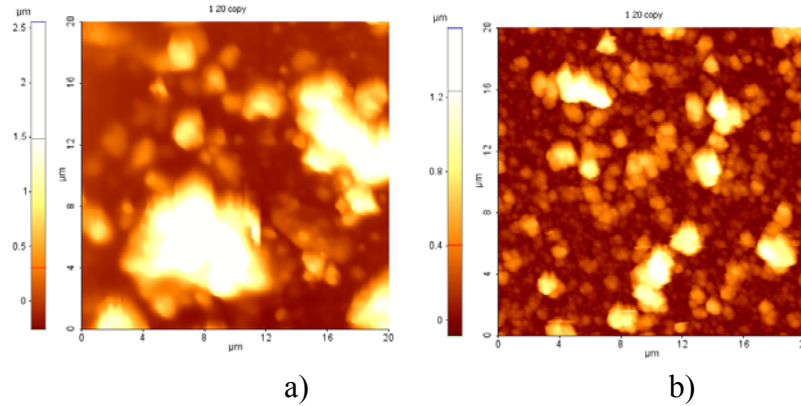
### 2.3.2. Studii AFM

Studiile AFM au relevat faptul ca suprafețele sunt destul de rugoase pentru ambele tehnici de depunere (PLD, RF-PLD), prin urmare filmele ar putea fi folosite in aplicatii unde este necesară o zona activă mare (senzori agenți chimici, materiale antibactericane etc.). Filmele acopera complet substratul și pe suprafata filmelor se gasesc agregate cu dimensiuni de până la câțiva micrometri. In urma analizelor se pare ca prezenta descarcarii de radiofrecventa duce la cresterea substantiala a rugozitatii filmelor.



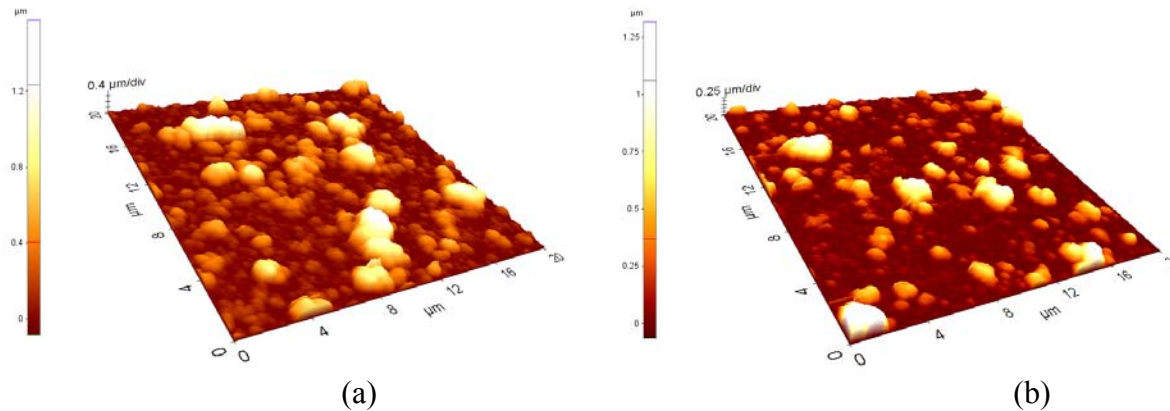
**Figura 2.1 Imagini AFM pe filme de HT2 depuse pe Si, la temperatura camerei, 266 nm, 2 J/cm<sup>2</sup>, 0.05 mbar oxigen (sus) si 0.05 mbar argon (jos) depuse prin PLD (a) si RF-PLD 100 W (b)**

Studiile AFM pe probe crescute prin PLD din HT2 și din HT3 prezinta morfologii similare, independent de raportul Mg/Al. Filmele au un aspect granular si rugozitate de sute de nanometri.



**Figura 2.2 Imagini AFM pe filme de HT2 (a) și HT3 (b) depuse pe Si, la temperatura camerei,  $2 \text{ J/cm}^2$ , vid**

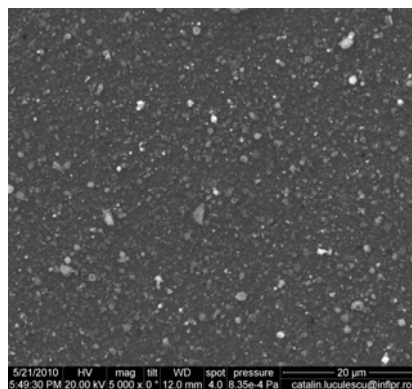
Scaderea fluentei laser conduce la o scadere a rugozitatii filmelor, dar forma și mărimea granulelor rămân relativ aceleași. Un exemplu este prezentat în figura 2.3, pentru filme crescute cu PLD de la o tinta HT3, la fluentele de  $2 \text{ J/cm}^2$  și respectiv  $1 \text{ J/cm}^2$ .



**Figura 2.3 Imagini AFM pe filme de HT3 depuse prin PLD pe Si (a) la  $2 \text{ J/cm}^2$ , Rugozitate = 268 nm, (b) la  $1 \text{ J/cm}^2$ , Rugozitate = 210 nm**

### 2.3.3. Studii SEM

Continuarea analizei filmelor de HT s-a făcut prin microscopia electronica cu baleiaj. Un exemplu tipic este prezentat în figura 2.4. Filmul a fost depus la 266 nm, dintr-o tinta presata de HT3.



**Figura 2.4 Imagine SEM pe un film depus prin PLD pe Si dintr-o tinta cu raport Mg:Al de 3:1 la  $1 \text{ J/cm}^2$**

In urma analizelor SEM si AFM se poate trage concluzia ca asistam la un mecanism de crestere tridimensional cu graunte de sute de nanometri si doar cateva agregate cu dimensiuni mai mari de 1  $\mu\text{m}$ .

### 2.3.3. Analize unghi de contact

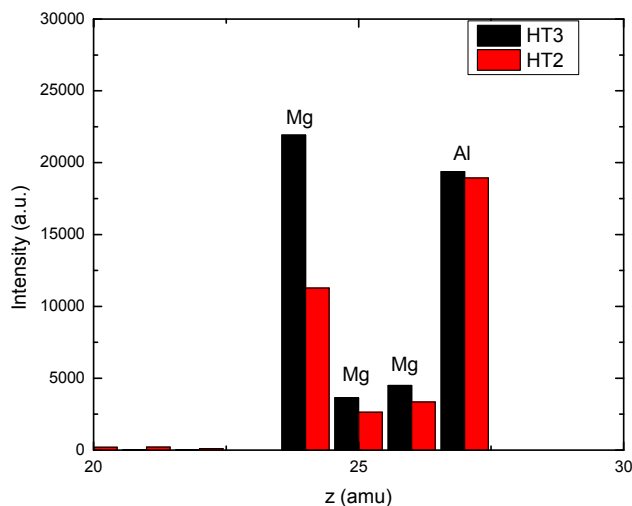
Analiza unghiului de contact a fost facuta cu un microscop KSV CAM 101 controlat de computer ce permite masurarea tensiunii superficiale si a energiei libere de suprafata a solidelor. In continuare prezentam influenta substratului si a rugozitatii acestuia asupra unghiului de contact al filmului crescut.

Dupa cum se observa din tabelul urmator, unghiul de contact variaza in domeniul  $40-60^\circ$ , demonstrind o suprafata hidrofila, unghiul depinzind de tipul substratului folosit. Se pare ca unghiul de contact creste odata cu cresterea unghiului de contact al substratului si cu scaderea rugozitati substratului.

Substrat, fluenta	Unghi de contact
Si, 2 J/cm <sup>2</sup>	61.25
Sticla neteda, 2 J/cm <sup>2</sup>	60.22
Sticla mata, 2 J/cm <sup>2</sup>	55.60
Si, 1 J/cm <sup>2</sup>	66.10
Sticla neteda, 1 J/cm <sup>2</sup>	47.99
Sticla mata, 1 J/cm <sup>2</sup>	38.53
Si, 2 J/cm <sup>2</sup> , 193 nm	46.09
Substrat Si	53.85
Substrat Sticla neteda	39.44
Substrat Sticla mata	16.65

### 2.3.4. Analize SIMS

In continuare, in figura 2.5 sunt prezentate spectrele SIMS (spectrometria de masa cu ioni secundari). Sunt analizate doua filme depuse pe Si, in vid, la temperatura camerei, ca urmare a 12.000 pulsuri. Se observa ca se pastreaza si sub forma de film subtire raportul de Mg:Al caracteristic fiecarei tinte.



**Figura 2.5** Spectre SIMS pentru doua filme depuse pe Si, in vid, la temperatura camerei, ca urmare a 12.000 pulsuri

### 2.3.5. Analize XRD

Analiza structurala s-a realizat atat pe materialele folosite pentru depunere cat si pe filmele depuse.

Difractia de raze X pe pulberile de hidrotalciti cu rapoarte atomice Mg/Al diferite (HT2: Mg/Al=2) respectiv HT3 (Mg/Al=3) cat si pe tintele preparate din ele s-a realizat intr-o geometrie conventionala Bragg-Brentano. Pentru filmele subtiri a fost necesara inregistrarea la unghi de incidenta razanta (GI=0,1°; 0.25°; 0.5°). Difractogramele pulberilor de hidrotalciti si a tintelor preparate prin presare, fara calcinare, sunt prezentate in figurile 2.6 si 2.7.

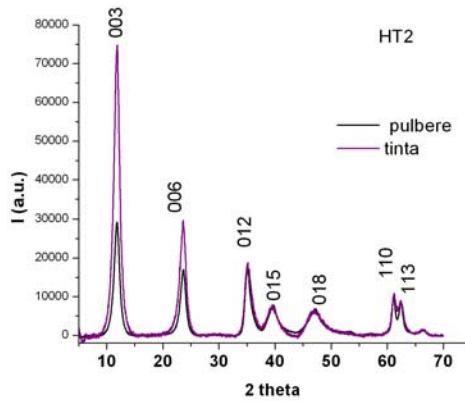


Fig.2.6 Spectrele de raze X suprapuse ale pulberii de hidrotalcit cu raportul Mg/Al=2 si tinteii corespunzatoare.

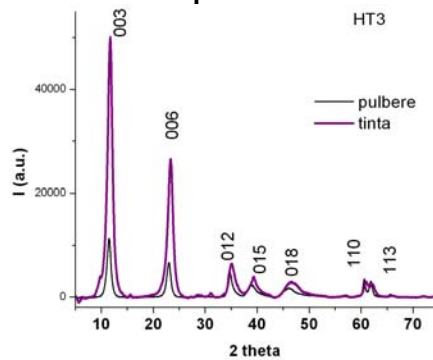


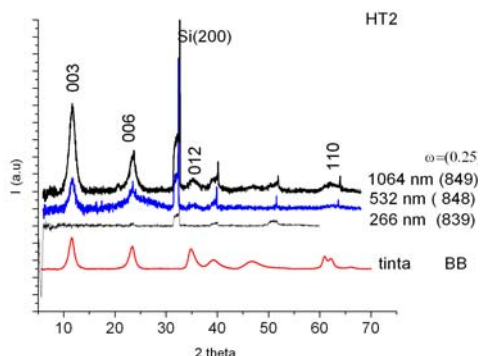
Fig.2.7 Spectrele de raze X suprapuse ale pulberii de hidrotalcit cu raportul Mg/Al=3 si tinteii corespunzatoare.

Dupa cum se observa atat pulberile cat si tintele au structura tipica de hidrotalcit (PDF file 89-0460). Structura tinteii nu este alterata semnificativ prin presare cu exceptia tendintei pronuntata de texturare (orientare preferentiala) in directia axei c prin cresterea intensitatii maximelor bazale (vezi raportul  $I_{003}/I_{110}$  tabel). Parametrii de retea variaza cu continutul Mg si Al din hidrotalcit si nu se modifica esential la preparare tinteii.

Probe	a (nm)	c (nm)	$I_{003}/I_{110}$
HT2-pulbere	0.3032	2.2543	3.06
HT2-tinta	0.3030	2.2564	8.18
HT3-pulbere	0.3049	2.3049	2.87
HT3-tinta	0.3040	2.2830	19.59

In conditiile folosirii unei lungimi de unda de 266 nm si unei fluente mai reduse filmele formate sunt foarte subtiri si nu s-a putut evidentia prin difractie de raze X

formarea unei structuri cristaline. In schimb, pentru probele obtinute la lungimi de unda mai mari si la fluente de asemenea mai mari se formeaza o structura hidrotalcitica (fig. 2.8) . Structura este mai bine cristalizata pentru cea mai mare lungime de unda. Constanta  $c$  de 2.26 nm indica pastrarea raportului Mg/Al al tinte. Filmele sunt puternic orientate pe directia axei  $c$ .



**Fig.2.8 Spectrele de raze X ale unor filme depuse folosind 3 lungimi de unda comparativ cu spectrul tinte de raport Mg/Al=2 din care au fost depuse.**

In cazul filmului depus la 266 nm apare un maxim de mica intensitate corespunzator unui faze de oxid mixt Mg(Al)O derivat al hidrotalcitului care are structura MgO-periclasa (PDF file 045-0946 ) si raportul Mg/Al al tinte.

### III. Concluzii

In cadrul primei etape a proiectului OBTINEREA FILMELOR SUBTIRI COMPOZITE DE HIDROXIZI DUBLU STRATIFICATI CU PROPRIETATI FUNCTIONALE a avut loc pregatirea sistemelor pentru experimentele de depunere laser pulsata asistata sau nu de radiofrecventa si evaporare laser asistata de o matrice pentru obtinerea filmelor de tip HT si HT-compozit. In urma studiului literaturii de specialitate si a experimentelor preliminare s-au stabilit protocolul experimental si parametrii ce vor fi investigati in continuare pentru obtinerea filmelor cu proprietatile dorite.

In aceasta perioada au avut loc experimente de Depunere Laser Pulsata si Depunere Laser Pulsata Asistata de Descarcare de Radiofrecventa a filmelor de tip hidrotalcit, filme ce au fost ulterior caracterizate. Grosimea filmelor a fost masurata cu un profilometru. Topografia probelor a fost investigata AFM si SEM, absorbtivitatea suprafetelor a fost obtinuta in urma masuratorilor de unghi de contact. Analizele structurale s-au facut prin XRD si SIMS. Parametrii care au influentat rugozitatea suprafetei si unghiul de contact au fost tipul substratului, fluanta laser, prezenta descarcarii de radiofrecventa, temperatura substratului. Analizele XRD au condus la concluzia ca lungimea de unda influenteaza structura cristalografica a filmelor si formarea fazelor de hidrotalcit sau oxid mixt.

In concluzie, toate obiectivele si activitatile asociate acestei prime etape au fost complet indeplinite.

### IV. Diseminare

Rezultatele parțiale ale proiectului au fost diseminate după cum urmează:

Articol: *Mg–Al layered double hydroxides (LDHs) and their derived mixed oxides grown by laser techniques*, A. Matei, R. Birjega, A. Nedelcea, A. Vlad, D. Colceag, M.D. Ionita, C. Luculescu, M. Dinescu, R. Zavoianu, O.D. Pavel - Applied Surface Science xx



(2010) xxx-xxx, doi:10.1016/j.apsusc.2010.11.051 (proof anexat documentelor de raportare)

Prezentari: - Poster: *Mg-Al Layered Double Hydroxides (LDHs) and their derived mixed oxides grown by laser techniques*, A. Matei, R. Birjega, A. Nedelcea, M. Filipescu, D. Colceag, D. Ionita, A. Moldovan, C. Luculescu, M. Dinescu, EMRS Conference, Iunie 2010, Strasbourg, Franta

- Poster: *Mg-Al Layered Double Hydroxides (LDHs) and their derived mixed oxides grown by laser techniques*, R. Birjega, A. Matei, A. Vlad, M. Filipescu, D. Colceag, A. Nedelcea, M. D. Ionita, C. Luculescu, M. Dinescu, R. Zavoianu, O.D. Pavel, NANOSEA III, 28 Iunie-2 Iulie 2010, Marsilia, Franta