

**UNIVERSITY OF CRAIOVA
FACULTY OF PHYSICS**

ABSTRACT

Ph. D. THESIS

LASER PROCESSING OF SOFT MATERIALS

**Ph. D. Student
ALEXANDRA PALLA-PAPAVLU**

**Ph. D. Supervisor
Prof. Dr. MARIA DINESCU**

**CRAIOVA
2010**

Preface

This dissertation was conducted within the framework of the projects “Polymers based piezoelectric sensor arrays for chemical warfare agents detection” NATO SfP 982671, the EU project eLIFT funded by the European Union, and the National Program PN 09 39. The financial support is gratefully acknowledged.

Prefața

Lucrarea a fost realizată cu suportul financiar și în cadrul proiectelor: NATO SfP 982671 “Polymers based piezoelectric sensor arrays for chemical warfare agents detection”, proiectului European e-LIFT precum și în cadrul programului nucleu PN 09 39.

Acknowledgements

I would like to express my gratitude to all the persons who made this work possible:

Prof. Dr. Maria Dinescu “Sefa” for supervising my thesis, for all her support, encouragement and enthusiasm during the three years I have been working in her group. She was a perfect and tireless guide of Rome.

My deepest thanks go to PD Dr. Thomas Lippert for his help, advice, and most important, for his patience during my stages in the Materials Group at Paul Scherrer Institute, Villigen, Switzerland. In addition to helping me with the experiments in the lab he also taught me German. Now, I can describe myself in German in only three phrases.

I am thankful to Dr. Enrico Verona for agreeing to be one of the co-referees, Fabio, Domenico and Massimiliano (“Max”) from “O.M. Corbino” Institute of Acoustics (Rome, Italy) for their help with the sensor measurements and the great time we had during our common stages both in Bucharest and at PSI. Many thanks for showing me “genuine” Rome.

I wish to thank Prof. Mihai Girtu for accepting the co-examination of this thesis.

Special thanks are dedicated to all the people from the Materials Group at PSI: Christof, Sebastian, Jamie, Thomas, Franzi, Martin, Yi, Matthias, and Dieter for all the help in the lab and the fun we had during the coffee breaks. I would like to express my gratitude to Andreas Hintennach from PSI for introducing me the Raman microscope and the delicious cakes he prepared every time I went there.

I am indebted to all my friends and colleagues from the PPAM group in Bucharest: Tina, Mihaela, Andreea × 2, Toni, Nae, Anca, Vali, Consta, Nuti, Colcegutul, Stokkeres, Rovenă, George, for their help in the lab. I would also like to thank Dr. Bogdana MITU for helping me with the FTIR measurements.

I would also like to thank the group from “Carol Davila” University of Medicine and Pharmacy from Bucharest: Prof. Dr. Eugenia Kovacs, Prof. Dr. Tudor Savopol, MD Dr. Mihaela Moisescu and MD Iurie Paraico for introducing me to the fascinating world of “bio”.

Last but not least I would like to thank my family and all my many friends for their constant support during my studies.

Mulțumiri

Aș dori să îmi exprim recunoștința tuturor persoanelor care au făcut posibilă realizarea acestei lucrări prezentate ca teza de doctorat:

Prof. Dr. Maria Dinescu „Sefa” pentru supravegherea tezei, pentru tot sprijinul, încurajarea și entuziasmul arătat de-a lungul celor trei ani de când lucrez în grupul dumneaei. A fost un ghid perfect și neobosit al Romei.

Cele mai profunde mulțumiri merg la Dr. Thomas Lippert pentru tot ajutorul, sfaturile, și cel mai important, pentru răbdarea lui în timpul stagiilor mele de cercetare în grupul condus de el din cadrul Institutului Paul Scherrer, Villigen, Elveția. În plus, pe langa ajutorul din laborator, m-a învățat germană. Acum mă pot descrie în limba germană, în numai trei fraze.

Sunt recunoscătoare lui Dr. Enrico Verona pentru acceptul dumnealui de a fi unul dintre co-examinatori, lui Fabio, Domenico și Massimiliano ("Max"), de la „O.M. Corbino – Institutul de Acustică” (Roma, Italia) pentru ajutorul lor în ceea ce privește măsurătorile senzorilor și toată distracția în timpul stagiilor noastre comune atât în București cât și la PSI. Multe mulțumiri pentru ca mi-au arătat Roma „autentică”.

Doresc să mulțumesc Prof. Mihai Girtu pentru acceptarea co-examinării acestei teze.

Mulțumiri speciale sunt dedicate tuturor persoanelor din Grupul Materiale la PSI: Christof, Sebastian, Jamie, Thomas, Franzi, Martin, Yi, Matthias, și Dieter pentru tot ajutorul în laborator și distracția din timpul pauzelor de cafea. Aș dori să îmi exprim recunoștința față de Andreas Hintennach de la PSI pentru introducerea în microscopia Raman și prăjiturile delicioase pregătite de el de fiecare dată când am fost acolo.

Sunt îndatorată tuturor prietenilor și colegilor mei din grupul PPAM de la București: Tina, Mihaela, Andreea × 2, Toni, Nae, Anca, Vali, Consta, Nuti, Dna Sanda (Mrs. B), Colcegutul, Stokkeres, Rovenă, George, pentru ajutorul lor în laborator. Aș dori, de asemenea, să mulțumesc Bogdanei Mitu pentru ajutorul în ceea ce privește măsurătorile FTIR.

De asemenea, vreau să mulțumesc grupului de la Universitatea de Medicină și Farmacie „Carol Davila” din București: Prof. Dr. Eugenia Kovacs, Prof. Dr. Tudor Savopol, Dr. Mihaela Moisescu și Paraico Iurie pentru introducerea în fascinanta lume „bio”.

Nu în ultimul rând aș dori să mulțumesc familiei și tuturor prietenilor pentru sprijinul constant în timpul studiilor mele.

ABSTRACT

The possibility of terrorist attacks using nuclear, biological, or chemical weapons is an ongoing debate in the international security policy arena. Since sensors are vital components in products and systems used to detect chemical agents and volatile organic compounds (VOCs) in air, there are always new and innovative sensor technologies emerging. Several key requirements for the new sensors include i) selectivity, i.e. to detect trace concentrations of VOCs and chemical agents in the presence of background interferents such as water vapor in air, ii) fast response speed, and iii) sensitivity.

A widely used class of sensor systems is represented by the surface acoustic wave (SAW) resonators developed for the detection of toxic and chemical species. The active membrane is in most cases a polymer. An important issue yet to be solved is the poor reliability caused by the lack of accuracy in placing the polymer membranes onto the SAW devices. The sensitivity of SAW resonators is dependent on the amount of vapor sorbed by the polymer overlayer and also by the SAW's inherent ability to respond to the physical changes in the overlaying film. Therefore, it is very important to precisely place the polymer coating, and moreover for the coating to have the right thickness and roughness.

In order to meet these requirements, laser techniques revolutionized our understanding of materials by making it possible to design and integrate new materials with tailored properties for novel technology developments.

The idea of the present work is to apply laser based methods (matrix assisted pulsed laser evaporation (MAPLE) and laser induced forward transfer (LIFT)) to achieve gentle deposition/transfer of sensitive materials, i.e. polymers and biomolecules onto SAW resonators. The goal is to prove the feasibility of the MAPLE and LIFT methods for sensitive materials, i.e. polymers and biomolecules, to understand them and to build a SAW resonator as well as a biosensor using these techniques.

The present PhD thesis is divided into six chapters.

In the *Introduction* chapter is described the importance of the presented research area and its applications as well as a review of the present detection technologies and the new opportunities of "soft" sensor materials.

In the *Experimental* chapter the materials used for laser processing (the polymers and the biomolecules (liposomes)), the laser based deposition methods (pulsed laser deposition (PLD) and MAPLE), as well as the patterning technique (LIFT) including time resolved imaging are presented. Finally, the post-processing characterization methods that were used in the work are summarized.

In the third, fourth and fifth chapters the results obtained in this work are presented.

The purpose of *Chapter three* is to select the laser system to be used for the production of polymer thin films.

Several research groups have already prepared thin layers from several polymers using (PLD), therefore proving the suitability of PLD for polymer thin film deposition. [Fuchs *et al.* 2010, Suske *et al.* 2006, Kecskemeti *et al.* 2006] The novelty of this work is applying PLD to obtain polyepichlorhydrin thin films to be used as chemical interactive membranes (CIMs) in sensor applications. Therefore, the main requirements that the polymer thin films need to fulfill are: i) controlled thickness and ii) homogeneity. It is critical to obtain a high homogeneity of the coating in order to minimize the scattering and diffraction of the SAWs. The coating thickness affects in addition the SAW phase velocity and the insertion losses.

Our data show, that reproducible polyepichlorhydrine (PECH) thin films may be achieved with PLD. However, the morphological features of the deposited PECH thin layers indicate that PLD it is not well suited for a further application as CIM in SAW resonators. Therefore, MAPLE was evaluated, in order to improve the process reproducibility and to obtain the morphological features, i.e. continuity and smoothness, required for the polymer based SAW resonators.

The *Fourth Chapter* deals with integrating chemoselective polymers into a single sensor or a matrix of sensors for chemical applications.

In this chapter the last step to achieve the final goal of this work is presented, i.e the fabrication of chemoselective polymer based surface acoustic wave resonators for chemical warfare detection. This implies the use of laser induced forward transfer for precisely detaching a “pixel” from the thin polymer films obtained in Chapter 3, and to precisely positioning it onto the interdigital transducers (IDTs) of the SAW resonators.

The application of LIFT for printing of polystyrene microbeads is additionally shown in this chapter. These microbeads have potential applications in devices such as biochips.

In *Chapter Five*, a detailed analysis of some of the main experimental parameters which affect the TP assisted LIFT process of liquids is carried out. The studies existing in literature do not offer a thorough investigation of the transfer parameters when applying a polymeric sacrificial layer. These studies are mostly focused on the construction of regular patterns. The experiments which are described in Chapter Five are complementary to the published results and are focused on a general understanding of TP assisted LIFT of liquids. The LIFT dynamics are studied in addition by shadowgraphy imaging to understand the mechanisms involved in the LIFT process for the ejection and deposition of liquids.

The last chapter contains conclusions and the presentation of the personal contributions to this work. The major findings in the different aspects of this work and their implications are presented below:

I. Thin film deposition

The investigation of the laser based processes required a systematic variation of different process parameters and an analysis of the resulting morphological and chemical features of the deposited/transferred materials. Different thin film deposition techniques were tested for the deposition of thin films of PEI (polyethilenimine), PIB (polyisobutylene), and PECH (polyepichlorhydrine).

PECH was the only polymer deposited by PLD to yield reproducible thin films without a pronounced alteration of the chemical structure. PLD of PECH is strongly influenced by the deposition parameters and only for a narrow operating window a successful deposition can be achieved. The FTIR characterization reveals that the PECH thin films with chemical structures similar to the bulk material are obtained for laser fluences $< 1.5 \text{ J/cm}^2$.

The wavelength dependence of the refractive index and extinction coefficient was determined by optical measurements. The thicknesses of the deposited PECH layers, as determined by ellipsometric studies are consistent with those determined by direct measurements with a profilometer.

The morphological characterization by AFM and SEM confirm that only for a narrow range of laser fluences ($1 - 1.5 \text{ J/cm}^2$) continuous PECH thin layers are obtained. The deposited PECH layers show in addition an increased roughness for higher laser fluences. The morphological studies show that the deposited PECH thin layers are not well suited for a further application as chemical interactive membrane in SAW resonators. This is due to the fact that obtained the thin films do not meet the requirements of i) controlled thickness (affects the SAW phase velocity and the insertion losses) and ii) homogeneity (a high homogeneity of the coating is required to minimize the scattering and diffraction of the SAWs).

Therefore, another laser based process, i.e. MAPLE, was evaluated, in order to improve the process reproducibility and to obtain the morphological features, i.e. continuity and smoothness, required for polymer based SAW resonators.

By MAPLE thin films of polyepichlorhydrine, polyethylenimine and polyisobutylene were successfully grown. The FTIR spectra indicate that in the case of PIB and an irradiation wavelength of 266 nm the best results are obtained when the chemical structure of the obtained films with respect to the starting polymer is considered. The structure of the CH_n bonds of the deposited polymer is the same as in the starting material at fluences in the range of 0.1 to 0.3 J/cm^2 for samples prepared from targets containing toluene as solvent. In the case of all three polymers smooth films can be obtained from the same targets for a large range of experimental conditions. The deposited films cover large areas of the substrates even at low laser fluences.

II. Polymer patterning

This part of the dissertation is focused on the determination and optimization of the experimental parameters for polymer pixels printing for applications in chemical sensors. The application of LIFT for printing polystyrene microbeads for potential applications in devices such as biochips is demonstrated in addition.

Ns-LIFT in the direct-writing of polymer patterns shows that:

- 1) Better results in terms of polymer pixel morphology are obtained by using TP as a DRL compared to the LIFT process without a DRL.
- 2) The transfer with the 308 XeCl and the TP DRL yields better results, i.e. clean cut pixels, than 266 nm irradiation.
- 3) Thin films obtained by MAPLE deposition have a higher quality (for the application as targets in LIFT) than films deposited by spin coating.
- 4) For sensor application, an optimum thickness of 60 nm should be used for the polymer
- 5) Promising results for detecting volatile organic compounds, such as acetone are obtained by using single polyisobutylene pixel transferred by LIFT onto active area of a SAW device.

The presented data show also that LIFT is a promising approach for printing polystyrene microbead pixels for biochip applications.

Only in the case of a close contact between the donor and the receiver pixels with clearly cut edges can be obtained. This is achieved for laser transfer fluences higher than 0.7

J/cm² using 308 nm irradiation and a 100 nm thick triazene polymer film as dynamic release layer.

The transferred pixels are very adherent to the surface of the substrates, therefore no limitation are expected for subsequent experiments in various environments. Raman spectroscopy data suggest that the chemical composition of the polystyrene beads is not changed for all laser fluences applied for the transfer.

The mechanism of LIFT for PS- μ beads was analyzed by time-resolved shadowgraphy. The shadowgraphy data confirm that it is not possible to obtain pixels with well resolved edges when a gap between the donor layer and the receiver substrate is present. This is most probably due to the shockwave which is reflected by the receiver substrate and which fragments/destroys the pixel.

One possible solution to the problem caused by the reflected shockwave is to perform the transfer in vacuum, where no shockwave is propagating. However, as reported by Fardel R. 2009, the flyer vacuum reaches a velocity of approximately 2 km/s at the arrival on the receiver (due to the fact that is not slowed down by the receiver) which now destroys the flyer upon impact with the receiver.

III. Biomolecule patterning

The last chapter of this dissertation is focused on the transfer of liquids by LIFT. The quality as well as the transfer mechanisms are analyzed for a TP DRL and different irradiation wavelengths. The LIFT dynamics are studied by time resolved shadowgraphy imaging which visualizes the liquid ejection and deposition process.

The data show that LIFT is a promising approach for printing liposome solutions that can be utilized for biosensor or drug delivery systems. The transfer process of liposome solutions can be optimized by applying intermediate DRLs with varying thickness. For TP layers thicker than 150 nm a clean transfer can be obtained. Optical microscopy images reveal that well-defined patterns with clearly circular shape can be obtained for laser transfer fluences in the range of 40 to 60 mJ/cm² using 193 nm irradiation. The target – substrate distance is a parameter that does not influence the morphology of the obtained micro-patterns. Moreover, the Raman spectroscopy data suggest that the chemical composition of the liposomes does not change for transfer fluences from 40 to 60 mJ/cm².

The time-resolved imaging study revealed that also in the case of LIFT of liquids the reflected shock wave interacts with the liquid during the transfer, which can result in a process yielding only ill defined droplets. The images and image analysis show also that the LIFT process in the case of 193 nm irradiation is different, i.e. faster liquid fronts and different shapes of the liquid, than for 308 nm irradiation. This is most probably due to the higher amount of gaseous ablation products generated upon 193 nm irradiation.

The experimental results were obtained starting from January 2008 in the “Photonic processing of advanced materials” research group from NILPRP, under the supervision of Dr. Maria Dinescu. A major part of the work has also been carried out, in my research stages at the Paul Scherrer Institute, Switzerland, under the direction of Dr. Thomas Lippert.

REZUMAT

Problema prevenirii unor atacuri teroriste cu arme nucleare, biologice sau chimice a devenit permanentă în arena internațională, în domeniul politicii de securitate. Sensorii sunt componente vitale în produsele și sistemele utilizate pentru detectarea agenților chimici și a compușilor organici volatili (COV) în aer, dezvoltarea și perfecționarea lor bazându-se pe tehnologii inovatoare, emergente. Printre cerințele cheie pentru obținerea unei noi generații de senzori se pot enumera: i) selectivitate (pentru a detecta concentrații foarte mici de COV și agenți chimici în prezența interferențelor, ca de exemplu vaporii de apă în aer); ii) viteza mare de răspuns, și iii) sensibilitate.

O clasă largă de sisteme de senzori se bazează pe rezonatorii de unde acustice de suprafață (SAW); în majoritatea cazurilor, membrana activă a acestor senzori este un polimer. Un aspect important care nu a fost încă rezolvat este fiabilitatea redusă, cauzată de lipsa de precizie în plasarea membranelor polimerice pe dispozitive SAW. Sensibilitatea rezonatorilor SAW este dependentă de cantitatea de vapori absorbită de stratul polimeric și, de asemenea, de abilitatea inerentă a senzorilor SAW de a răspunde la schimbările fizice din filmul polimeric. Prin urmare, este foarte importantă plasarea exactă, cu rezoluție ridicată a membranelor polimerice pe rezonatorii SAW; în plus aceste membrane polimerice trebuie să aibă grosimea și rugozitatea adecvate.

Pentru a îndeplini aceste cerințe s-a făcut apel la tehnicile laser care au revoluționat studiul materialelor, făcând posibilă proiectarea și integrarea de noi materiale cu proprietăți adaptate pentru dezvoltări tehnologice de actualitate.

Ideea de bază a acestei teze de doctorat este de a aplica metodele bazate pe laser (evaporare laser pulsată asistată de o matrice (MAPLE) și transfer laser indus înainte (LIFT)) pentru a obține o depunere „blândă” / un transfer de materiale sensibile, de ex. polimeri și biomolecule, pe rezonatorii SAW. Scopul este de a demonstra aplicabilitatea metodelor MAPLE și LIFT pentru procesarea de materiale sensibile, înțelegerea fenomenelor fizice care stau la baza acestor metode, precum și construcția unui rezonator SAW cu ajutorul acestor tehnici.

Teza de doctorat este împărțită în șase capitole.

În capitolul *Introducere* sunt descrise importanța și aplicațiile domeniului de cercetare în care se încadrează teza precum și o documentare a tehnicilor de detecție prezente și oportunitățile oferite de materialele senzoriale active din clasa “soft”.

În capitolul *Experimental* sunt descrise materialele folosite și procesate cu laser (polimeri și biomolecule (lipozomi)), metodele laser pentru depunerea de filme subțiri (PLD și MAPLE), precum și tehnicile de scriere directă (LIFT) incluzând de asemenea tehnica de imagistică shadowgrafie. În final sunt sumarizate metodele de caracterizare post-procesare ce au fost folosite.

În cel de-al treilea, al patrulea și al cincilea capitol, sunt prezentate rezultatele originale obținute.

În *Capitolul trei* sunt descrise metodele laser folosite la obținerea de filme subțiri polimerice.

Pornindu-se de la experiența existentă în comunitatea științifică din domeniu și de la rezultatele raportate în literatura de specialitate privind obținerea de filme subțiri polimerice prin tehnica PLD [Fuchs *et al.* 2010, Süske *et al.* 2006, Kecskemeti *et al.* 2006], noutatea acestei teze de doctorat este data de folosirea tehnicii PLD pentru obținerea de filme subțiri polimerice de poliepiclorhidrina (PECH) pentru a fi folosite ca membrane chimice interactive (MCI) la construcția de senzorii. Cum în urma rezultatelor obținute, caracteristicile morfologice ale acestora nu au fost compatibile cu aplicațiile avute în vedere s-a utilizat o tehnică mai potrivită, și anume MAPLE. Studiul filmelor subțiri polimerice depuse prin PLD s-a făcut relativ la cerințele majore pe care trebuie să le îndeplinească acestea pentru a fi aplicate ca membrane active în construcția de senzori și anume: grosime controlată și omogenitate. Omogenitatea ridicată este importantă pentru a minimiza imprăștierea și difracția rezonatorilor SAW; grosimea membranelor chimice polimerice afectează viteza de fază și pierderile de inserție ale rezonatorilor.

Am demonstrat că tehnica nou introdusă, MAPLE, a permis îmbunătățirea morfologiei filmelor depuse, permițând obținerea de straturi continue și cu rugozitate scăzută.

În *Capitolul patru* sunt prezentate rezultatele privind „printarea” pe suprafața rezonatorilor acustici a membranelor polimerice chemoselective pentru detectarea gazelor de război. Tehnica folosită este transferul laser indus înainte (LIFT); ea implică „detașarea” unui „pixel” din filmele polimerice subțiri obținute în capitolul 3 și poziționarea acestora pe traductorii interdigitali (IDTs) din rezonatorii SAW. Tot în acest capitol este demonstrată aplicabilitatea tehnicii LIFT și pentru transferul de microsferă din polistiren, cu potențial aplicativ în dispozitive precum bio-cipuri.

Capitolul al cincilea este dedicat prezentării rezultatelor experimentale privind transferul de pixeli în fază lichidă folosind tehnica LIFT. În cadrul unei analize detaliate a unora dintre principalii parametri experimentali care afectează procesul LIFT în fază lichidă, s-a pornit de la rezultatele raportate în literatura [Dinca *et al.* 2008, Fernandez-Pradas *et al.* 2004, Zergioti *et al.* 1998]; experimentele efectuate și prezentate în acest capitol utilizează acest context pentru a completa și extinde aceste rezultate, astfel încât să se obțină o imagine mult mai generală asupra procesului LIFT în fază lichidă. Mai mult decât atât, acest studiu este important din punct de vedere tehnologic, deoarece oferă informații care permit optimizarea tehnicii.

Tot în acest capitol este prezentat studiul dinamicii procesului LIFT cu ajutorul imaginilor de shadowgrafie. Acest lucru este important din punct de vedere fundamental, deoarece ar putea permite înțelegerea fizicii procesului; în același timp implică aspecte tehnologice, care pot ajuta la înțelegerea rolului pe care diverși parametrii experimentali îl au în transferul laser în fază lichidă.

Ultimul capitol este dedicat concluziilor și prezentării contribuțiilor personale.

I. Depunerea de filme subțiri

Investigarea proceselor laser necesită varierea sistematică a diferiților parametri implicați în aceste procese, precum și o analiză morfologică și structurală a materialelor transferate/depuse. Mai multe tehnici laser au fost evaluate în vederea depunerii de filme subțiri polimerice (PEI, PIB și PECH). Diferite tehnici de depunere a filmelor subțiri de PEI, PECH și PIB au fost testate în vederea obținerii de filme subțiri reproductibile.

Polimerul PECH a fost depus prin PLD ca film subtire fara o degradare pronuntata a structurii chimice numai pentru un domeniu restrans de parametrii. Caracterizarea prin FTIR a demonstrat ca filmele subtiri cu structura chimica asemanatoare cu cea a polimerului in stare nativa pot fi obtinute pentru fluente laser $< 1.5 \text{ J/cm}^2$.

Dependenta lungimii de unda de indicele de refractie a fost determinata prin masuratori optice. Astfel, grosimea straturilor subtiri de PECH determinata prin spectroelipsometrie este similara cu cea determinata prin masuratori directe cu profilometrul.

Caracterizarea morfologica prin AFM si SEM confirma faptul ca numai in domeniul de fluente laser de la $1 - 1.5 \text{ J/cm}^2$ se pot obtine filme subtiri continue de PECH. Filmele subtiri astfel depuse prezinta o rugozitate crescuta la fluente mai mari. Studiile de morfologie demonstreaza faptul ca filmele subtiri de PECH nu sunt potrivite pentru a fi folosite in aplicatii de senzistica, ca membrane chimice in rezonatorii SAW. Acest lucru se datoreaza faptului ca filmele subtiri astfel depuse nu indeplinesc conditii de i) grosime controlata (grosimea afecteaza viteza fazei si pierderile de insertie a rezonatorilor SAW) si ii) omogenitate (este necesara o omogenitate ridicata a straturilor subtiri depuse pentru a minimiza difractia si imprastierea rezonatorilor SAW)

In consecinta, un alt proces laser, evaporare laser pulsata asistata de o matrice (MAPLE), a fost evaluat pentru a imbunatati reproductibilitatea procesului si pentru a obtine caracteristici morfologice ca de exemplu continuitate si uniformitate, ce sunt necesare pentru constructia de rezonatori SAW.

Prin MAPLE au fost crescute filme subtiri polimerice de poliepiclorhidrin, polietilenimin si poliisobutilena. Spectrele FTIR indica faptul ca, in cazul filmelor subtiri de PIB iradierea la lungimea de unda de 266 nm ofera cele mai bune rezultate in ceea ce priveste compozitia chimica in comparatie cu cea a polimerului in stare nativa. Structura legaturilor CH_n ale polimerului depus este asemanatoare cu cea a polimerului in bulk la flunete laser in domeniul $0.1 - 0.3 \text{ J/cm}^2$ pentru probe pregatite din tinte care contin toluen ca solvent. In cazul tuturor polimerilor, au fost obtinute filme subtiri uniforme, cu rugozitate scazuta pentru o gama larga de conditii experimentale. Filmele subtiri astfel depuse acopera substratele chiar si la fluente scazute.

II. Obtierea de „retele polimerice”

Aceasta parte a tezei de doctorat este focalizata pe determinarea si optimizarea parametrilor experimentali pentru printarea de „pixeli” polimerici cu aplicatii in senzori chimici. Folosirea tehnicii LIFT pentru transferul de microsferi de polistiren pentru aplicatii in dispozitive ca biocipuri este de asemenea demonstrata.

Ns-LIFT pentru scrierea directa de retele polimerice demonstreaza ca:

- 1) Rezultatele cele mai bune in ceea ce priveste morfologia retelelor transferate sunt obtinute prin folosirea polimerului triazena ca strat sacrificial in comparatie cu LIFT fara strat dinamic de eliberare controlata (DRL).
- 2) Transferul cu laserul cu excimeri (ce functioneaza la lungimea de unda de 308) si triazena ca DRL, da rezultate mai bune (de ex. sunt obtinuti pixeli bine definiti) decat in cazul iradierii la lungimea de unda de 266 nm.
- 3) Filmele subtiri obtinute prin MAPLE au o calitate mai buna (pentru aplicatii ca tinte in experimentele de LIFT) decat filmele depuse prin spin coating.
- 4) Pentru aplicatiile in senzistica, filmele subtiri ce urmeaza a fi transferate ar trebui sa aiba o grosime de 60 nm.

5) Rezultate promitatoare pentru detectarea de compusi volatili organici, ca acetona sunt obtinute prin transferul de pixeli polimerici (PEI, PIB si PECH) unici pe suprafata activa a dispozitivelor SAW.

Datele prezentate in aceasta sectiune demonstreaza de asemenea si faptul ca LIFT este o metoda promitatoare in ceea ce priveste transferul de sfere de polistiren pentru aplicatii in biocipuri.

Numai in cazul unui transfer in contact intre tinta si substratul de primire se pot obtine pixeli polimerici „curati”, cu margini bine definite. Acestia sunt obtinuti pentru fluente laser mai mari de 0.7 J/cm^2 folosind lungimea de unda de 308 nm si un strat de triazena cu grosime de 100 nm.

Pixelii transferati sunt foarte aderenti la suprafata substratului, fapt ce conduce la concluzia ca aceste microsferes pot fi transferate pe substraturi diferite si in medii diverse. Datele obtinute prin micro-spectroscopie Raman conduc la concluzia ca structura chimica a microsferelor din polistiren nu se schimba pentru toate fluentele laser aplicate pentru transfer.

Mecanismul de transfer al microsferelor din PS a fost analizat prin shadowgrafie. Datele de shadowgrafie confirma faptul ca nu este posibil sa se obtina pixeli cu margini bine definite atunci cand intre tinta si substrat este un spatiu. Acest lucru se datoreaza undei de soc care este reflectata de substratul de primire, care fragmenteaza/distruge pixelul. O solutie posibila este de a efectua experimente in vid, pentru ca atunci nu ar mai exista problema aparitiei undei de soc. Cu toate acestea, asa cum a fost raportat de catre *Fardel R. 2009*, flyerul in vid ajunge la viteze de aproximativ 2 km/s atunci cand atinge substratul (datorita faptului ca nu este incetinuit de aer) si in consecinta se distruge flyerul la impactul cu substratul de primire.

IV. Transferul de biomolecule

Ultimul capitol al acestei teze de dizertatie este focalizat pe transferul in faza lichida prin tehnica LIFT. Calitatea, precum si mecanismul de transfer sunt analizate pentru folosirea stratului intermediar de triazena la diferite lungimi de unda (193 nm si 308 nm). Dinamica procesului LIFT este studiata prin shadowgrafie prin care se vizualizeaza procesul de ejectie si depunere al lichidelor.

Datele obtinute demonstreaza faptul ca LIFT este o tehnica promitatoare pentru transferul de solutii ce contin lipozomi care pot fi folosite in biosenzori sau sisteme de eliberare controlata de medicamente. Procesul de transfer al solutiilor ce contin lipozomi poate fi optimizat prin aplicarea unui strat intermediar de triazena cu diferite grosimi. Pentru straturi de triazena de 150 nm se poate obtine un transfer curat. Imaginile de microscopie optica demonstreaza faptul ca retele bine definite cu forma circulara pot fi obtinute la fluente laser in domeniul 40 - 60 mJ/cm^2 folosind lungimea de unda de 193 nm. Distanța tinta – substrat este un parametru ce nu influenteaza morfologia retelelor obtinute. Mai mult, spectroscopia Raman sugereaza faptul ca structura chimica a lipozomilor nu se schimba pentru fluentele laser de la 40 la 60 mJ/cm^2 .

Imaginile de shadowgrafie dezvaluie faptul ca in cazul procesului LIFT de lichide, unda de soc reflectata interactioneaza cu lichidul in timpul transferului, ceea ce conduce la formarea picaturilor fara o forma circulara. Imaginile precum si analiza imaginilor arata faptul ca procesul LIFT in cazul transferului la 193 nm este diferit (de ex. frontul de lichid si forma diferita a picaturilor) fata de cazul in care iradierea are loc la 308 nm. Aceasta se datoreaza cel mai probabil faptului ca la 193 nm sunt generate mai multe produse gazoase.

Rezultatele experimentale au fost obținute începând din ianuarie 2008 în grupul „Procesare fotonica de materiale avansate”, din cadrul INFLPR, sub îndrumarea Dr. Maria Dinescu. O mare parte a experimentelor a fost efectuată și în stagiile de cercetare la Institutul Paul Scherrer, din Elveția, sub conducerea Dr. Thomas Lippert.

Selective Bibliography/ Bibliografie Selectiva

Dinca V., Ranella A., Farsari M., Kafetzopoulous D., Dinescu M., Popescu A., Fotakis C., *Biomedical Microdevices* 10:719-25, **(2008)**

Fardel R., Nagel M., Nuesch F., Lippert T., Wokaun A., *Fabrication of organic light-emitting diode pixels by laser induced forward transfer*, *Appl. Phys. Lett.* 91, 061103 **(2007)**

Fardel R., Nagel M., Nüesch F., Lippert T., Wokaun A., *Energy Balance in a Laser-Induced Forward Transfer Process Studied by Shadowgraphy*, *J. Phys. Chem. C* 113, 11628 **(2009)**

Fernandez-Pradas J. M., Colina M., Serra P., Dominguez J., Morenza J. L., *Thin Solid Films* 27:453–454C, **(2004)**

Fuchs B., Schlenkrich F., Seyffarth S., Meschede A., Rotzoll R., Vana P., Grobmann P., Mann K., Krebs H. – U., *Appl. Phys. A: Materials Science and Processing*, Volume 98, No. 4, 711-715, doi: 10.1007/s00339-009-5525-3, **(2010)**

Kecskemeti G., Smausz T., Kresz N., Tóth Zs., Hopp B., Chrisey D., Berkesi O., *Appl. Surf. Sci.*, Volume 253, Issue 3, Pages 1185-1189, **(2006)**

Lippert T., *Laser Applications of Polymers in Polymers and Light*, *Adv. Polymer Sci.*, 168: 51 – 246, **(2004)**

Lippert T., *Interactions of Photons with Polymers: From Surface Modification to Ablation*, *Plasma Process. Polym.*, 525, **(2005)**

Süske E., Scharf T., Krebs H.-U., Junkers T., Buback M., *J. Appl. Phys.* 100, 014906, doi:10.1063/1.2209434, **(2006)**

Zergioti I., Mailis S., Vainos N. A., Papakonstantinou P., Kalpouzou C., Grigoropoulos C. P., Fotakis C., *Appl. Phys. A*, 66:579-582, **(1998)**

PUBLICATIONS/PUBLICATII

The present thesis has resulted in the following publications:

Datele prezentate in aceasta teza de doctorat au rezultat in următoarele publicații:

- **A. Palla-Papavlu**, C. Constantinescu, V. Dinca, A. Matei, A. Moldovan, B. Mitu, M. Dinescu, Polyisobutylene thin films obtained by matrix assisted pulsed laser evaporation for sensors applications, *Sensor Letters*, volume 8, issue 3, 502 – 506, (2010)
- **A. Palla-Papavlu**, V. Dinca, I. Paraico, A. Moldovan, J. Shaw-Stewart, C. W. Schneider, E. Kovacs, T. Lippert, M. Dinescu, Microfabrication of polystyrene microbead arrays by laser induced forward transfer, *Journal of Applied Physics*, 108, 033111, (2010)
- **A. Palla-Papavlu**, V. Dinca, C. Luculescu, J. Shaw – Stewart, T. Lippert, M. Nagel, M. Dinescu, Laser induced forward transfer of soft materials, *Journal of Applied Optics*, 12: 124014, (2010)
- **A. Palla-Papavlu**, I. Paraico, J. Shaw-Stewart, V. Dinca, T. Savopol, E. Kovacs, T. Lippert, A. Wokaun, M. Dinescu, Liposome micropatterning based on laser induced forward transfer, *Applied Physics A*, DOI 10.1007/s00339-010-6114-1, (2010)
- **A. Palla-Papavlu**, V. Dinca, V. Ion, A. Moldovan, B. Mitu, C. Luculescu, M. Dinescu, Characterization of polymer thin films obtained by pulsed laser deposition, accepted for publication in *Applied Surface Science*, (2010)
- V. Dinca, R. Fardel, F. Di Pietrantonio, D. Cannatà, E. Verona, **A. Palla-Papavlu**, A. Matei, M. Dinescu, T. Lippert, Laser-Induced Forward Transfer: An Approach to Single-Step Polymer Microsensor Microfabrication, *Sensor Letters*, volume 8, issue 3, 436-440, (2010)
- C. Constantinescu, **A. Palla-Papavlu**, A. Rotaru, P. Florian, F. Chelu, M. Icriverzi, A. Nedelcea, V. Dinca, A. Roseanu, M. Dinescu, Multifunctional thin films of lactoferrin for biochemical use deposited by MAPLE technique, *Applied Surface Science* 255: 5491–5495, (2009)
- V. Dinca, **A. Palla Papavlu**, A. Matei, C. Luculescu, M. Dinescu, T. Lippert, F. Di Pietrantonio, D. Cannata, M. Benetti, E. Verona, A comparative study of DRL-lift and lift on integrated polyisobutylene polymer matrices, *Applied Physics A*, 101: 429–434, (2010)
- V. Dinca, **A. Palla-Papavlu**, M. Dinescu, J. Shaw Stewart, T. K. Lippert, F. Di Pietrantonio, D. Cannata, M. Benetti, E. Verona, Polymer pixel enhancement by laser-induced forward transfer for sensor applications”, *Applied Physics A*, 101: 559 – 565, (2010)
- V. Dinca, **A. Palla-Papavlu**, I. Paraico, T. Lippert, A. Wokaun, M. Dinescu, 2D spatially controlled polymer micro patterning for cellular behavior studies, *Applied Surface Science*, DOI:10.1016/j.apsusc.2010.09.113, (2010)