

Universitatea Babeş - Bolyai
Facultatea de Fizică

Rezumatul Tezei de Doctorat

Maria ILIUȚ

Profesor Coordonator:
Prof. Dr. Simion AȘTILEAN

Cluj – Napoca
2013

Universitatea Babeş - Bolyai
Facultatea de Fizică

**Sinteza și caracterizarea unor noi
nanocompozite pe bază de grafene cu
proprietăți optice și electronice
îmbunătățite**

Maria ILIUȚ

**Profesor Coordonator:
Prof. Dr. Simion AȘTILEAN**

**Cluj – Napoca
2013**

Cuprins

<i>Structura tezei</i>	6
I. Introducere	8
1. Prezentarea generala a grafenei	8
<i>Introducere</i>	8
1.1 Istoric	8
1.2 Structura grafenei.....	9
1.2.1 Structura chimica si hibridizarea sp^2	9
1.2.2 Structura cristalina	10
1.2.3 Structura de banda	10
1.3 Unele proprietati ale grafenei si aplicatiile acestora.....	11
2. Ajustarea proprietatilor grafenei	12
<i>Introducere</i>	12
2.1 Metode de sinteza a grafenelor.....	12
2.1.1 Clasificarea metodelor de sinteza	12
2.1.2 Sinteza Top – Down	13
2.1.3 Sinteza Bottom – Up.....	13
2.2 Grafena convertita chimic – grafena oxidata	14
2.2.1 Mecanismul de oxidare si caracteristicile structurale	14
2.2.2 Morfologia.....	15
2.2.3 Dispersabilitatea	15
2.2.4 Reducerea.....	15
2.3 Compozite pe baza de grafene si grafene convertite chimic (GO, rGO).....	17
2.3.1 Prezentare generala.....	17
2.3.2 Grafena/GO/rGO – nanostructuri anorganice	17
2.3.3 Grafene/GO/rGO – polimeri	17
2.3.4 Alte tipuri de compozite pe baza de grafena	18
2.4 Aplicatii ale grafenei si nanocompozitelor pe baza de grafena in bio/detectie, bio – – imagistica si alte aplicatii biologice.	18
2.4.1 Bio/detectie.....	18
2.4.2 Bio – imagistica si alte proprietati biologice.....	19

II. Rezultate experimentale si discutii	20
3. Sinteza hibrizilor pe baza de grafene reduse pentru o eficienta imprastiere Raman de suprafata amplificata (SERS)	20
<i>Introducere</i>	20
3.1 Materiale si metode.....	20
3.1.1 Reactivi	20
3.1.2 Sinteza grafenei oxidate (GO).....	20
3.1.3 Prepararea GO decorat cu poli-vinil-pirolidon (GO-PVP)	21
3.1.4 Prepararea hibrizilor grafena redusa – nanoparticule de aur (rGO-AuNP) ...	21
3.2 Tehnici de caracterizare	22
3.3 Caracterizarea hibrizilor rGO-AuNP	22
3.4 Discutii	26
3.5 Eficienta hibrizilor rGO – AuNP in detectia SERS.....	27
3.6 Concluzii	27
4. Amplificarea fluorescentei in grafena redusa	29
<i>Introducere</i>	29
4.1 Materiale si metode.....	29
4.1.1 Reactivi	29
4.1.2 Sinteza grafenei oxidate (GO).....	29
4.1.3 Reducerea GO	30
4.1.4 Prepararea probelor – grafene oxidata – riboflavina (GO-Rb) si grafena redusa – riboflavina (rGO – Rb).....	30
4.2 Tehnici de caracterizare	30
4.3 Caracterizarea si analiza structurala a grafenelor oxidate si grafenelor reduse	30
4.4 Investigarea ineractiei dintre grafena oxidata/grafena redusa (GO/rGO) cu riboflavina (Rb).....	31
4.4.1 Monitorizarea quenching-ului de fluorescenta in Rb indus de GO si rGO....	31
4.4.2 Monitorizarea interactiilor si influentei Rb asupra fluorescentei GO si rGO	33
4.5 Discutii	37
4.6 Concluzii	37

5. Fabricarea filmelor subtiri de Grafene oxidate, Nanotuburi de Carbon si Grafene oxidate – Nanotuburi de carbon.....	38
<i>Introducere</i>	<i>38</i>
5.1 Materiale si metode.....	38
5.1.1 Materiale	38
5.1.2 Metode	38
5.1.3 Prepararea substratului.....	39
5.2 Tehnici de caracterizare	39
5.3 Rezultate si discutii	39
5.3.1 Filme de nanotuburi de carbon.....	39
5.3.2 Filme de grafene oxidate.....	40
5.3.3 Filme hibride	40
5.3.4 Cateva exemple de dispozitive electronice fabricate pe filmele depuse	40
5.4 Concluzii	40
6. Concluzii finale si perspective	42

Structura tezei

Teza este structurata in doua parti principale: **I. Introducere** si **II. Rezultate experimentale si discutii**, precum si **III. Anexe**. Prima parte cuprinde doua capitole, a doua parte – patru capitole, iar anexele sunt prezentate in sase compartimente.

Partea de **I. Introducere** este impartita in doua capitole:

Capitolul 1. Prezentarea generala grafenei descrie notiuni de baza care descriu grafena ca si material. Capitolul incepe cu o prezentare istorica a evolutiei alotropilor de carbon, cu accent pe grafena. Este descrisa apoi structura chimica, cristalina si de banda a grafenei, iar descrierea este insotita de figuri reprezentative avand ca scop o intelegere mai buna a explicatiilor. Capitolul se incheie cu descrierea unor proprietati ale grafenelor, insotita de o reprezentare grafica a relatiei dintre aceste proprietati si potentialele aplicatii corespunzatoare.

Capitolul 2. Ajustarea proprietatilor grafenei se refera la orice tip de modificare structurala (oxidare, functionalizare) care are ca si consecinta modificarea proprietatilor grafenei. Capitolul incepe cu descrierea metodelor de sinteza a grafenelor, fiecare metoda de sinteza fiind descrisa separat, avand ca si scop incadrarea alegerii modului de sinteza folosit in partea experimentală. Capitolul continua cu o descriere in detaliu a modului de sinteza si caracteristicilor materialului ales, si anume grafena oxidata, cuprinzand: oxidarea si exfolierea grafitului, mecanismul de oxidare implicat in proces, descrierea morfologiei, dispersabilitatea in solventi, reducerea grafenei oxidate. In continuarea capitolului sunt descrise tipurile de structuri nanocompozite pe baza de grafene si derivati grafenici, urmata de descrierea catorva aplicatii relevante (bio/detectie, bioimagistica si alte aplicatii biomediale) pentru incadrarea rezultatelor mele experimentale.

Capitolul 3. Sinteza hibrizilor pe baza de grafene reduse pentru o eficienta imprastiere Raman de suprafata amplificata (SERS) este primul capitol al partii ce cuprinde rezultatele experimentale proprii. In acest capitol am dezvoltat o metoda noua de sinteza a hibrizilor pe baza de grafene – nanoparticule de aur (rGO - AuNP), folosind reactanti relativ netoxici, cum ar fi polimerul polivinilpirolidon (stabilizare) si acidul ascorbic (pentru reducerea simultana a grafenelor si ionilor de aur). Variind parametrii de reactie, am constatat ca densitatea si dimensiunea AuNP pe suprafata grafenelor se poate varia. Hibrizii obtinuti au fost testati ca si substrate SERS, iar performanta acestora s-a dovedit a fi in functie de densitatea de AuNP pe suprafata grafenei, precum si afinitatea moleculei de analit fata de grafena.

Capitolul 4. Amplificarea fluorescenței în grafena redusă. Ideea de bază a acestui studiu constă în amplificarea fluorescenței în grafenele modificate chimic (grafena oxidată și grafena redusă) care are un randament cuantic limitat. Pentru realizarea acestui obiectiv grafena oxidată și grafena redusă au fost combinate cu un fluorofor, și anume riboflavina (vitamina B2). Capitolul descrie un studiu amplu comparativ dintre grafena oxidată – riboflavina (GO-Rb) și grafena redusă – riboflavina (rGO-Rb), folosind tehnici ca: spectroscopia de fluorescență și fluorescență de timp de viață, imagistica de fluorescență, spectroscopie și imagistica Raman, microscopia de forță atomică (AFM). La început studiul se axează pe inhibiția de fluorescență în riboflavina indusă de grafenele convertite chimic (GO, rGO), după care este studiată influența pe care o are riboflavina asupra fluorescenței speciilor grafenice. Rezultatele obținute sunt pe larg discutate și interpretate. Se constată că, datorită suprafeței heterogene, GO interacționează foarte slab cu Rb, pe când, datorită suprafeței mult mai omogene a rGO, acesta este capabil să interacționeze necovalent cu Rb, în principal prin interacții de tip π - π . Acest fapt are ca și consecință inhibiția de fluorescență în cazul Rb indusă de rGO, concomitent cu amplificarea de fluorescență a rGO.

Capitolul 5. Fabricarea filmelor subțiri de Grafene oxidate, Nanotuburi de Carbon și Grafene oxidate – Nanotuburi de carbon descrie rezultatele experimentale obținute pe perioada stagiului de mobilitate efectuat la Universitatea din Manchester. Acestea constau în fabricarea și caracterizarea prin AFM a filmelor subțiri (mono și dublu – strat) din trei tipuri de grafene oxidate (diferite prin dimensiune și chimie de suprafață), a nanotuburilor de carbon mono – parietale de trei tipuri (metalice, semiconductoare și nesortate), precum și a combinației dintre fiecare tip de grafena oxidată cu nanotuburi de carbon (15 tipuri de filme). Scopul final al acestui proiect constă în fabricarea dispozitivelor electronice de tipul tranzistor cu efect de câmp.

Capitolul 6. Concluzii finale și perspective conține sumarizate capitolele acestei lucrări, precum și concluziile finale asupra acestora. Capitolul de asemenea conține viitoare perspective privind dezvoltarea rezultatelor experimentale obținute în această lucrare.

Partea de **III. Anexe** (nerelatată aici) conține câteva notiuni introductive legate de natura luminii și unda electromagnetică; sunt descrise pe scurt nivele energetice atomice și moleculare. Toate acestea au ca și scop introducerea diferitor tipuri de tehnici spectroscopice de lucru utilizate în lucrare: Fluorescență, UV-Vis, Raman, Infraroșu, spectroscopia fotoelectronică de raze X. În anexe sunt descrise și alte tehnici, precum AFM și Microscopia și Spectroscopia de fluorescență de timp de viață.

Cuvinte cheie: grafena, grafene oxidate, grafene reduse, nanoparticule de aur, riboflavina, SERS, fluorescenta.

I. Introducere

1. Prezentarea generala a grafenei

Introducere

In acest capitol sunt explicate pe scurt principalele aspecte care descriu grafena ca si material, si anume structura acesteia. Capitolul incepe cu o descriere istorica a evolutiei alotropilor de carbon, incepand de la grafit, diamant pana la cele mai recente descoperiri: fullerenele, nanotuburile de carbon si grafena. Este urmat de descrierea structurala, a proprietatilor si aplicatiilor grafenei.

1.1 Istoric

Carbonul este al saselea element din sistemul periodic si este al patrulea cel mai abundent element din Univers. Cuvantul *carbon* deriva din Latinescul *carbo* care inseamna carbune. Grafitul, supranumit carbune, dateaza inca din cele mai vechi civilizatii ale mileniului 4 i.H si a fost folosit ca material de pictat. Urmatorul alotrop de carbon este diamantul, descoperit de in China in 2500 i.H. Cel mai tarziu descoperiti alotropi sunt fullerenele, nanotuburile de carbon si grafenele. Activitatile cu privire la dezvoltarea si descoperirea nanotuburilor dateaza inca din 1800 cu Tom Edison si fibrele de carbon, urmata de Radushkevich si Lukyanovich in 1952 care publica primele imagini de microscopie prin transmisie electronica (TEM) cu ceea ce mai tarziu se vor numi nanotuburi de carbon multi – parietale. Evolutia si descoperirea nanotuburilor de carbon a decurs intr-un ritm lent pentru nu erau exploarate decat proprietatile mecanice ale materialului, iar interesul pentru studiul acestuia nu a conosciut o ascendenta permanenta, ci doar cateva perioade de renastere. In 1985 au fost descoperite fullerenele, iar cu acestea s-a renascut si interesul pentru nanotuburile de carbon. In 1990 Iijima a redescoperit nanotuburile de carbon, iar in 1996 Kroto, Curl si Smalley au luat Premiul Nobel in chimie pentru descoperirea fulerenelor.

Evoluția istorică în privința descoperirii grafenelor începe în anii 1840 cu Schaufhaeutl care folosește diverși intercalanți pentru oxidarea și exfolierea grafitului. În 1859, Brodie, încercând să determine masa moleculară a grafitului, a introdus oxidanți mai puternici, obținând grafit oxidat. În 1947 Wallace descrie teoretic structura de bandă a unui strat grafitic. În 1958 Hummers și Offeman dezvoltă o metodă nouă, mai puțin violentă, de oxidare a grafitului și obținere a grafitului oxidat (folosită până acum). În 1962 Boehm studiază prin TEM grosimea unor lamele subțiri de grafit obținute prin oxidarea, exfolierea și reducerea straturilor grafitice. În 1986 Boehm recomandă termenul de grafena, care este formalizat în 1997 de IUPAC. În 2004, Andre Geim și Konstantin Novoselov (Universitatea din Manchester) separă grafena monostrat folosind bandă adezivă și grafit pirolitic. Prima publicație despre fabricarea și caracterizarea tranzistorului cu efect de câmp folosind grafena (Science 2004) demonstrează posibilitatea existenței materialului bidimensional (2D), grafena, și proprietățile electronice ale acestui material. În 2010 Geim și Novoselov iau Premiul Nobel pentru experimentele inaugurale privind materialul bidimensional grafena. Începând din 2004 domeniul privind materialul grafena este în continuă creștere, ajungând până la 10.000 de articole pe an în 2012.

1.2 Structura grafenei

1.2.1 Structura chimică și hibridizarea sp^2

Carbonul este al șaselea element din sistemul periodic, având configurația electronică în stare fundamentală $1s^2 2s^2 2p^2$, din care rezultă că 2 electroni ocupă stratul K, iar alții 4 – stratul L (electroni de valență). Electronii din stratul K sunt puternic atrași de nucleu și nu participă la legături. Unicii care participă la legături sunt electronii din stratul de valență. Când 2 atomi de carbon sunt suficient de aproape pentru a forma legături, un electron din orbitalul s este excitat în orbitalul p neocupat (se datorează forței exercitate de celelalte nucleu atomic). Are loc degenerarea energetică a orbitalului s și a 2 orbitali p , cu formarea orbitalilor atomici hibridizați sp^2 . Ca rezultat, atomul de carbon rezultat va conține 3 orbitali hibridizați $2sp^2$ (fiecare având $1/3$ orbital s și $2/3$ orbital p) și un orbital nehibridizat $2p$ (de ex. p_z). În grafena fiecare atom de carbon este legat covalent de alți 3 atomi, astfel încât fiecare orbital $2sp^2$ formează câte o legătură σ (legătură) și σ^* (antilegătură) cu carbonii alăturați, iar orbitalul p_z , perpendicular pe planul xy al legăturilor

σ , formeaza legaturi π si π^* cu atomii alaturati. Distanța dintre oricare 2 atomi de carbon este aceeași ~ 0.142 nm și se datorează delocalizării electronice (structura de rezonanță). Delocalizarea se manifestă diferit față de cazul benzenului. În grafena fiecare structură benzenică posedă 2 electroni delocalizați. Electronii σ sunt responsabili pentru proprietățile mecanice excepționale ale materialului, pe când cei π – pentru proprietățile optice și electronice.

1.2.2 Structura cristalină

Grafena prezintă o structură planară de tipul fagurelui de miere în care atomii de carbon posedă hibridizare sp^2 . Rețeaua grafenei nu este o rețea Bravais, însă structura din care derivă este o rețea Bravais hexagonală. Rezultă că structura cristalină a grafenei este formată dintr-o rețea hexagonală Bravais la care se adaugă o bază de 2 atomi neechivalenți, A și B. Distanța dintre 2 atomi de carbon este $a \sim 0.142$ nm, iar constanta de rețea este $a\sqrt{3} = 0.246$ nm. (Vectorii de rețea sunt reprezentați și calculați în textul principal al lucrării).

Rețeaua reciprocă este de asemenea o rețea hexagonală (valorile și poziția vectorilor de bază ale rețelei reciproce sunt calculate în textul principal). Constantele de rețea reciprocă au valorile $4\pi/3a$. Prima zonă Brillouin, ideea centrală în descrierea benzii electronice în solid, prezintă câteva puncte simetrice: Γ – în centrul zonei, M – punctul de mijloc al laturii hexagonului, K – la varfurile hexagonului. Sunt 6 puncte K și 6 puncte M în interiorul primei zone Brillouin (vectorii care descriu poziția acestor puncte sunt prezentați în lucrarea principală).

1.2.3 Structura de bandă

Structura de bandă/relația de dispersie reprezintă relația dintre energia și vectorul de undă al electronului. Structura de bandă este formată din stări quasi-continue în interiorul unei regiuni finite din spațiu. Numărul de stări/benzi electronice este dat de numărul de orbitali atomici din celula elementară. Grafena, care constă din 2 atomi pe celula elementară, va avea 8 stări care derivă din însumarea orbitalilor moleculari σ și σ^* (3+3), și a celor π și π^* (1+1) (sau orbitali atomici hibridizați – 3 sp^2 și 1 p_z aparținând atomilor A și B). Nivelele energetice de energie cea mai mică sunt cele σ , denotând stabilitatea legăturilor, urmate de nivelele π . Nivelele σ și π sunt ocupate cu electroni, pe când σ^* și π^* sunt goale. De un

mare interes in ceea ce priveste proprietatile grafenelor, il reprezinta nivelele π . Datorita simetriei electronilor π , pentru descrierea acestora este folosit modelul orthogonal NNTB (nearest – neighbor tight – binding). Acesta implica combinatia liniara a orbitalilor $2p_z$, iar electronii descrisi se afla sub influenta unui potential periodic generat de nucleielele retelei. In plus, se impune conditia suprapunerii functiilor de unda doar a electronilor vecini. Relatia de dispersie si reprezentarea grafica sunt prezentate in textul principal. Energia care defineste limita dintre nivelul energetic ocupat cu electroni (π , banda de valenta) si cel neocupat (π^* , banda de conductie) se numeste energia Fermi (E_f) si este localizata la nivelul/valoarea zero in grafene. Benzile de valenta si de conductie sunt degenerate in punctele de simetrie K unde se ating. In consecinta, grafena este considerata un semiconductor cu banda interzisa zero (sau semi-metal). Cele 6 puncte simetrice K sunt echivalente si se numesc puncte Dirac. Energia in aceste puncte are dispersie liniara, numita conul Dirac, si se poate exprima sub forma unei ecuatii liniare (vezi textul principal). Datorita acestui fapt, purtatorii de sarcina in grafena se comporta ca si fermioni Dirac cu masa zero.

1.3 Unele proprietati ale grafenei si aplicatiile acestora

Grafena are proprietati unice si exceptionale care deriva din structura si dimensionalitatea acesteia.

Stabilitatea grafenelor ca material bi-dimensional (2D) este datorata extragerii acestora din materialul 3D precursor (grafit), precum si usoarelor incetiri in 3D.

Grafena are proprietati electronice exceptionale, nemaialtate pana acum: efect de camp ambipolar, transport balistic, efect Hall cuantic la temperatura camerei. Din punct de vedere a proprietatilor mecanice, grafena este cel mai rezistent material din univers, cu o flexibilitate exceptionala. Din punct de vedere optic, grafena poseda tranzitii optice de tipul intra si inter – banda. Cele inter – banda se manifesta in domeniul UV-Vis si NIR, pe cand cele de tip intra – banda se manifesta in domeniul IR indepartat. Grafena absoarbe 2.3 % din radiatia incidenta, pe tot domeniul vizibil si NIR, iar restul radiatiei este transmis. Grafena poate fi vizualizata pe un strat de Si/SiO₂ de grosime stabila datorita interferentei. Din punct de vedere al proprietatilor termice, conductivitatea termica este mai mare ($5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) decat in cazul metalelor, cum ar fi Cu. Grafena are o suprafata specifica foarte mare de ordinul $2600 \text{ m}^2/\text{g}$, avantajoasa mai ales pentru functionalizare.

Datorita proprietatilor exceptionale, grafena prezinta un real potential aplicativ aproape in orice domeniu: domeniu electronic si telecomunicatii, industria materialelor, farmaceutica si medicina etc. O imagine completa care ilustreaza relatia dintre proprietati si aplicatii este prezentata in textul principal.

2. Ajustarea proprietatilor grafenei

Introducere

In acest capitol se realizeaza introducerea bazei teoretice utilizata in realizarea rezultatelor experimentale proprii. Capitolul incepe cu clasificarea si descrierea metodelor de sinteza a grafenei, urmata de o descriere detaliata a grafenei oxidate, ca materie prima folosita in partea experimentală. Capitolul continua cu clasificarea si descrierea principalelor tipuri de materiale compozite pe baza de grafena sau grafena convertita chimic (GO, rGO) si se incheie cu cateva aplicatii ale acestora in domenii de interes propriu.

2.1 Metode de sinteza a grafenelor

2.1.1 Clasificarea metodelor de sinteza

Tipurile principale de sinteza sunt clasificate in **Fig. 2-1**.

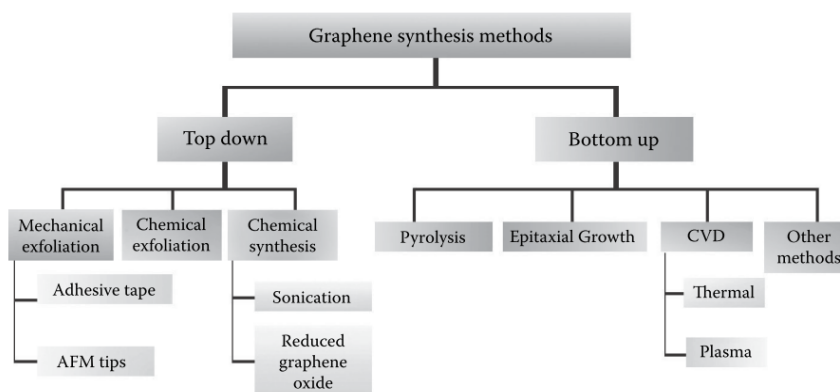


Fig. 2-1 Ilustrarea schematica a clasificarii si a principalelor tipuri de sinteza a grafenei.

2.1.2 Sinteza Top – Down

Exfolierea mecanica consta in exfolierea grafitului, de obicei grafit pirolitic de inalta calitate, pe un substrat (exp. Si/SiO₂), urmata de transferul acesteia pe substratul de interes. Metoda mentionata este folosita mai mult in studiul experimental pentru ca genereaza grafena de inalta calitate cristalina, cu dimensiunea laterala de pana la 1 mm. Metoda sufera de scalabilitate, asadar nu poate fi folosita in scopuri industriale.

Exfolierea chimica consta in intercalarea atomilor metalelor alcaline intre straturile grafitice, urmata de exfolierea acestuia. Utilizarea acestor intercalanti se realizeaza din considerentul dimensiunii mici ale acestora comparativ cu distanta interplanara in grafit. Exfolierea se realizeaza prin sonicarea grafitului intercalat in diferiti solventi organici. Metoda este promitatoare din punct de vedere al scalabilitatii si calitatii grafenei rezultate.

Sinteza chimica din grafena oxidata consta in oxidarea grafitului in prezenta unui sau mai multor acizi (exp. sulfuric) si un oxidant (permanganat de potasiu). Scopul oxidarii consta in cresterea distantei interplanare in grafit pentru a facilita exfolierea. Exfolierea se realizeaza prin sonicare. Cea mai frecvent utilizata metoda este cea dezvoltata in 1958 de Hummers si Offeman, folosita cu usoare modificari. Acest tip de sinteza prezinta avantajul de a fi scalabila, ieftina si genereaza grafene derivate cu chimie tunabila si posibilitate de functionalizare. Dezavantajul se manifesta in cazul in care este dorita o conductivitatea buna a materialului, intrucat grafena oxidata este izolatoare, iar cea redusa prezinta defecte de retea si proprietati electronice inferioare grafenei pure.

Desfacerea nanotuburilor de carbon se realizeaza prin cateva metode, care sunt in principal chimice. Metoda este avatajoasa ajustarii/tunarii benzii interzise din grafena prin generarea de nano-riboni cu dimensiuni laterale diferite.

2.1.3 Sinteza Bottom – Up

Piroliza etoxidului de sodiu (C₅H₅ONa) este o metoda solvotermala introdusa de Stride in 2009 si consta in producerea piroliza etoxidului de sodiu. Metoda genereaza grafene cu concentratie redusa de defecte.

Cresterea epitaxiala pe suprafata SiC este una dintre cele mai explorate metode din ultimii ani si consta in coacerea la temperaturi inalte (~2000 K) in ultra – vid a cristalului

de SiC. Straturile grafenice se formeaza prin desorptia termica a stratului de Si, iar calitatea grafenelor obtinute depinde de calitatea cristalului de SiC, precum si de conditiile ambiante. Avantajul metodei consta in producerea grafenelor cu dimensiune laterala mare de calitate buna.

Depunerea chimica de vapori (CVD) este o tehnica de „crestere” a grafenelor pe substrat dintr-un amestec de gaze precursorare (acetilena sau metan si hydrogen). Depunerea are loc la temperaturi inalte in conditii controlate. Parametrii si conditiile de lucru, precum si substratul metalic (catalizator) pe care are loc formarea grafenei sunt cruciale in determinarea calitatii grafenei rezultate. Metoda permite sinteza grafenei mono – strat, cu suprafata mare, defecte putine si transferabila. Dezavantajul metodei consta in consumul mare energetic.

2.2 Grafena convertita chimic – grafena oxidata

2.2.1 Mecanismul de oxidare si caracteristicile structurale

Grafena oxidata este sintetizata prin tratarea grafitului cu acizi si agenti oxidanti puternici, urmata de exfolierea grafitului oxidat obtinut. Permanganatul de potasiu (KMnO_4) este agentul oxidant cel mai frecvent utilizat care, in reactie cu H_2SO_4 genereaza specia activa responsabila de oxidarea grafitului, si anume heptoxidul diamanganase (Mn_2O_7). Cea mai utilizata sursa de grafit este cea naturala, supusa unui tratament de purificare.

Mecanismul de oxidare a grafitului este complicat si are loc in cateva etape: amestecarea grafitului cu acid sulfuric, care il face reactiv; adaugarea permanganatului care produce grupari fenolice (-OH); gruparile fenolice sunt transformate in grupari epoxy si ketonice; pe parcurs unele grupari carbonil se transforma in grupari carboxil. Grafena oxidata rezultata este un material nestoichiometric

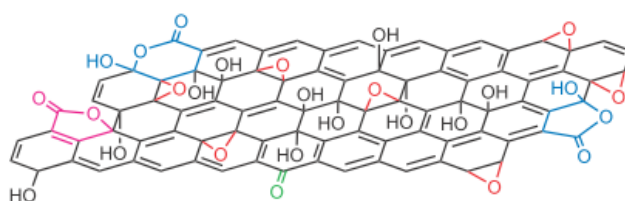


Fig. 2-2 Modelul structural pentru grafena oxidata (GO).

heterogen, care contine grupari hidroxil, epoxi si carbonil pe partile bazale, si grupari carboxil si carbonil pe margini.

2.2.2 Morfologia

Datorita structurii chimice, constand in legarea covalenta a gruparilor oxigenate, grafena oxidata (GO) prezinta deformari structurale si neregularitati de suprafata. Aceste neregularitati structurale pot fi vizualizate cu tehnici avansate precum TEM de inalta rezolutie, STM (scanning tunneling microscopy), AFM etc. De exemplu, in AFM grosimea unui strat de GO este de 1 nm (fata de ~0.4 nm pentru grafena pura) datorita gruparilor oxigenate si apei adsorbite pe suprafata.

2.2.3 Dispersabilitatea

Datorita gruparilor oxigenate din planul bazal si de pe margini, „incorporate” printre domeniile aromatice sp^2 hybridizate, GO are un caracter amfifilic. GO are o foarte buna dispersabilitate in apa, in care e stabilizata fie prin legaturi de hidrogen pe care le formeaza cu aceasta, sau prin repulsie electrostatica. Printre alti solventi organici in care GO prezinta stabilitate temporara se numara etilen glicolul, dimetil-formamidul (DMF), N-metil-pirolidon (NMP) si tetra-hidro-furanul (THF).

2.2.4 Reducerea

Reducerea grafenei oxidate (grafena redusa – rGO) se realizeaza cand este dorita restabilirea proprietatilor electronice sau ajustarea altor proprietati (exp. optice, spectroscopice).

Determinarea efectului de reducere utilizand caracteristicile optice si spectroscopice

Observarea efectului de reducere a grafenei oxidate se poate realiza atat optic cat si spectroscopic. Optic: suspensia de GO are culoare galben – maronie, care se modifica spre maro inchis ajungand la negru cu progresul reducerii; filmul gros de GO este maroniu, pe cand filmele groase de rGO au luciu metalic; pe substratul de Si/SiO₂ de 300 nm GO se vede foarte slab, pe cand rGO creaza un contrast mai bun. Din punct de vedere spectroscopic, banda de absorptie a GO, datorata tranzitiilor $\pi-\pi^*$, sifteaza de la 230 la 270

nm datorita restabilirii conjunctiei electronice, pe cand banda de la ~300 nm, datorata tranzitiilor C=O, dispare din cauza reducerii oxigenului. Spre deosebire de grafena pura, suspensiile de GO prezinta fotoluminiscenta (PL) prezenta spectral sub forma unei benzi late care se extinde pe tot domeniul vizibil. Cu reducerea, aceasta banda se ingusteaza si sifteaza spre albastru. Spectroscopia Raman se poate de asemenea folosi pentru determinarea efectului de reducere, prin observatiile asupra modificarilor raporturilor celor doua benzi, D si G. Alte metode de determinare a reducerii sunt XPS, FTIR si analiza termogravimetrica.

Strategii de reducere

1. Reducerea termica

Reducerea termica la temperaturi inalte consta in incalzirea GO la temperaturi de pana la 2000° C. Calitatea reducerii este determinata de temperatura si atmosfera de reducere (H₂/Ar sau NH₃).

Reducerea in microunde si foto – reducere – metoda eficienta constand fie in expunerea la microunde, sau/si expunerea la o sursa de radiatie (lampa, laser).

2. Reducerea chimica

Asistata de agenti reductorii se bazeaza pe reactia chimica dintre un agent reductor si GO. Cei mai eficienti agenti reductorii s-au dovedit a fi hidrazina hidrata, acidul ascorbic si borohidrua de sodiu. Combinarea reducerii induse de un agent reductor si a temperaturii este uneori necesara pentru o mai buna eficienta, intrucat agentii reductorii au afinitate de reactie pentru anumite grupari oxigenate.

Reducerea asistata de un foto – catalizator se realizeaza in prezenta de exp. a nanoparticulelor de TiO₂ sub iradiere UV.

Reducerea electrochimica se realizeza prin intermediul schimburilor electrochimice dintre GO si electrozi.

Reducerea solvotermala se realizeaza intr-un vas sigilat, astfel incat solventul poate fi adus peste punctul sau de fierbere. Apa adusa la temperatura critica are rol de agent reductor. Metoda s-a dovedit eficienta si in restaurarea legaturilor chimice grafenice.

3. Reducerea in mai multi pasi

Reducerea in mai multi pasi consta in combinarea diferitor metode de reducere pentru sporirea eficientei, de exp. reducerea asistata de un agent reductor, urmata de tratarea termica, sau utilizarea simultana a celor doua metode.

2.3 Compozite pe baza de grafene si grafene convertite chimic (GO, rGO)

2.3.1 Prezentare generala

Datorita suprafetei specifice mari, precum si a chimiei de suprafata, grafena si derivatii acesteia (GO, rGO) prezinta un potential deosebit in ceea ce priveste functionalizarea chimica. Functionalizarea are ca scop imbunatatirea dispersabilitatii si combinarea proprietatilor grafenelor cu a diferitor functiuni organice si anorganice in scopul obtinerii de proprietati noi si a unui material cu performanta aplicativa sporita.

2.3.2 Grafena/GO/rGO – nanostructuri anorganice

In aceasta categorie se incadreaza grafenele sau derivatii acesteia decorate cu nanopartiile metalice (exp. Au, Ag, Cu, Pt etc.) sau semiconductoare (TiO₂, Fe₂O₃ etc.). Metodele de sinteza se impart in doua tipuri: *hibridizarea ex situ* care consta in amestecarea componentelor presintetizate (exp. GO cu nanoparticule preparate) si legarea acestora electrostatic sau covalent. Metoda prezinta avantajul posibilitatii utilizarii nanostructurilor preselectate (exp. forma, dimensiune etc.), insa sufera de densitate mica si neuniforma de acoperire. Metoda *in situ* consta in amestecarea precursorilor (exp. GO cu sare de Au) si reducerea simultana a acestora pe diferite cai: reducerea chimica, termala, hidrotermala, electrochimica etc. Metoda prezinta avantajul unei acoperiri mai uniforme si dense, insa sufera relativ de lipsa de reproductibilitate.

2.3.3 Grafene/GO/rGO – polimeri

Combinarea grafenelor cu polimeri se poate realiza pe cateva cai: cu obtinerea grafenelor „umplute” cu polimer prin amestecarea solutiilor, amestecarea la temperaturi ridicate si

polimerizarea *in situ*. In acest context proprietatile grafenei se modifica, generand: conductivitate electrica imbunatatita si omogenitatea dispersiei, proprietati mecanice imbunatatite, precum si imbunatatirea proprietatilor polimerilor (termice, conductoare). O alta modalitate de combinare a grafenelor cu polimerii consta in formarea filmelor stratificate de grafene – polimer. In sfarsit, grafena poate fi functionalizata covalent sau necovalent cu un polimer.

2.3.4 Alte tipuri de compozite pe baza de grafena

Grafena si derivatii acesteia se poate combina si cu molecule organice mici, de exp. fluorofori. De asemenea acestea pot forma legaturi de tip necovalent cu nanotuburi de carbon, fulerene, ADN.

2.4 Aplicatii ale grafenei si nanocompozitelor pe baza de grafena in bio/detectie, bio – imagistica si alte aplicatii biologice.

2.4.1 Bio/detectie

Senzori pe baza de tranzistori cu efect de camp (FET)

Biosenzorii pe baza de FET determina detectia electronica a moleculelor avand la baza biorecunoasterea evenimentelor care au loc intre analit si molecula tinta. Acest tip de biodetectie se bazeaza pe modificarea conductivitatii canalului dintre poarta si drena. In cazul FET pe baza de grafena, numit GFET, grafena este canalul conductor dintre sursa si drena care isi modifica conductivitatea in functie de evenimentele chimice care au loc pe suprafata acesteia. Senzorii pe baza de GFET sunt foarte sensibili (permit si detectii la nivel de molecule individuale) si sunt usor de fabricat.

Bio/senzori electrochimici

Detectia electrochimica se bazeaza pe senzitivitatea inalta a moleculelor electroactive. Aceasta reprezinta avantajul sensibilitatii si selectivitatii diferitor molecule electroactive de a fi oxidate sau reduse la un anumit potential. Grafena este promitatoare in acest sens datorita proprietatilor electronice exceptionale si a structurii sp^2 hibridizata, a defectelor de

marginile, precum și a suprafeții specifice mari. Acestea facilitează transferul de electroni dintre grafena și molecula. De obicei, grafena este folosită ca și electrod de lucru.

Senzori fluorescenti

Senzorii fluorescenti sunt foarte sensibili, selectivi, rapizi și cu cost redus. Strategia funcțională a acestor senzori se bazează pe proprietățile grafenelor de a fi quencheri de fluorescență foarte eficienți. Există însă și alta strategie de detecție bazată pe proprietățile fluorescente ale grafenei convertite chimic, care este inhibată în contact cu de exp. nanoparticule metalice.

Senzori pe baza de imprastiere Raman de suprafață amplificată (SERS)

Se bazează pe proprietățile grafenei de a amplifica semnalul SERS al analitului datorită quenching-ului de fluorescență, precum și mecanismului chimic (transfer de sarcină între grafena și molecula). În plus, combinarea grafenei cu nanoparticule de metale nobile determină o amplificare eficientă și superioară față de a componentelor individuale prin combinarea celor două mecanisme de amplificare, chimic și electromagnetic. Pe de altă parte, eficiența crește datorită suprafeții specifice mari a grafenei precum și afinității acesteia pentru mai multe tipuri de molecule decât în cazul nanoparticulelor individuale.

2.4.2 Bio – imagistica și alte proprietăți biologice

Bio – imagistica se bazează pe proprietățile fluorescente ale grafenei convertite chimic. Aceasta prezintă o fluorescență care se extinde pe tot domeniul vizibil până în IR și poate fi ajustată prin reducerea GO, funcționalizare sau modificarea dimensiunilor. De asemenea, datorită suprafeții specifice mari, grafena poate fi folosită ca și transportor pentru diferite materiale fluorescente, cum ar fi quantum dots-urile. Datorită absorbției în NIR, grafena și derivații acesteia pot fi de asemenea folosiți în terapia fototermală.

II. Rezultate experimentale si discutii

3. Sinteza hibrizilor pe baza de grafene reduse pentru o eficienta imprastiere Raman de suprafata amplificata (SERS)

Introducere

In acest capitol este raportata si dezvoltata o metoda noua de obtinere a nanocopozitelor grafena redusa – nanoparticule de aur (rGO – AuNP) cu design tunabil si eficienta sporita in detectia SERS. Metoda dezvoltata se bazeaza pe sinteza *in situ* a nanocompozitelor rGO – AuNP in care am folosit ca si agent reductor acidul ascorbic (AA), iar ca si agent stabilizator am folosit poli-vinil-pirolidon – ul (PVP). Atat AA cat si PVP sunt compusi netoxici, permitand o buna reducere si stabilitate a materialului obtinut. In plus, metoda este studiata sistematic, ceea ce permite o buna interpretare a rezultatelor obtinute. Hibrizii obtinuti au fost testati in detectia SERS folosind doua tipuri de molecule analit.

3.1 Materiale si metode

3.1.1 Reactivi

Reactivii utilizati includ: pulbere de grafit, Nile Blue A, permanganat de potasiu (KMnO_4), azotat de sodiu (NaNO_3), PVP, acsorbic acid, acid clorauric ($\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$), acid clorhidric (HCl), acid sulfuric (H_2SO_4), apa oxigenata (H_2O_2). Toti acesti compusi au fost achizitionati de la firme specializate in produse de laborator (vezi textul principal).

3.1.2 Sinteza grafenei oxidate (GO)

Sinteza GO s-a realizata dupa reteta lui Hummers si Offeman. Pe scurt, aceasta consta in oxidarea grafitului in prezenta acidului sulfuric, azotatului de sodiu si permanganatului de

potasiu, urmata de exfolierea grafitului oxidat prin sonicare. Produsul obtinut este spalat cu acid clorhidric si apa oxigenata pentru eliminarea resturilor metalice, precum si cu apa calda. Intreg procesul dureaza in medie aprox. 12 ore.

3.1.3 Prepararea GO decorat cu poli-vinil-pirolidon (GO-PVP)

Prepararea GO-PVP s-a realizat prin amestecarea celor doua componente pana la dilutia totala a polimerului, urmata de incalzirea la 80 C, 24 ore a mixturii. Excesul de PVP a fost eliminat prin centrifugare.

3.1.4 Prepararea hibrizilor grafena redusa – nanoparticule de aur (rGO-AuNP)

Prepararea probelor S1, S2 s-a realizat prin reducerea GO-PVP cu acid ascorbic timp de 3 ore, urmata de adaugarea ionilor de Au. In cazul S1 precursorul AuNP a fost adaugat in proba incalzita, iar in cazul S2 – in solutia racita in baie de geata, ambele sub agitare continua. Excesul de reactanti a fost apoi eliminat prin centrifugare.

Prepararea S3, S4 s-a realizat cu aceleasi concentratii folosite anterior, doar ca in acest caz s-a amestecat mai intai GO-PVP cu ionii de Au, apoi a fost adaugat agentul reductor (AA) sub agitare la cald, respectiv in baie de greeata. Ca si in cazul anterior, excesul de reactivi a fost eliminat prin centrifugare.

Mai jos este prezentata schema dupa care s-a realizat prepararea.

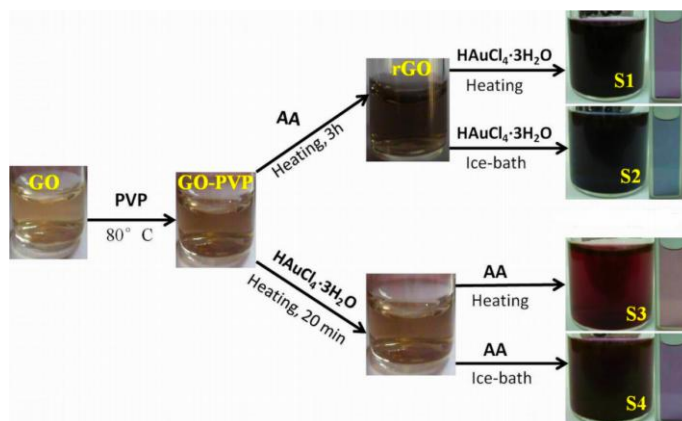


Fig. 3-1 Reprezentarea schematica a celor patru tipuri de hibrizi rGO-AuNP.

Experiment de control

S-a realizat pentru a testa rolul de stabilizator al PVP-ului. Acesta consta in repetarea pasilor experimentali descrisi mai sus, insa in absenta PVP. In absenta PVP grafenele incep sa agreze in conditiile experimentale folosite.

Experimentul SERS

In experimentul SERS s-au folosit ca si molecule analit Nile Blue A (NBA) si acid 4-mercaptobenzoic (4MBA). NBA si 4MBA au fost diluate in apa, respectiv etanol. S-au facut solutii de rGO – AuNP cu fiecare molecula analit la concentratie de 10^{-4} M. Spectrele celor doi analiti au fost inregistrate in aceleasi conditii experimentale, folosind aceeasi parametri.

3.2 Tehnici de caracterizare

Pentru caracterizarea probelor acestui experiment s-au folosit urmatoarele tehnici: spectroscopie UV-Vis-NIR, microscopie de transmisie electronica (TEM), microscopie de forta atomica (AFM), spectroscopie IR cu transformata Fourier (FTIR), difractie de raze X (XRD), spectroscopie fotoelectronica de raze X (XPS), masuratori de Zeta potential, spectroscopie Raman, Spectroscopie SERS. Detaliile tehnice si de masurare sunt date in textul principal.

3.3 Caracterizarea hibrizilor rGO-AuNP

Spectroscopia UV-Vis. GO prezinta doua benzi de absorptie la 230 si 300 nm, corespunzatoare tranzitiilor C=C (π - π^*) si C-O (n - π^*). In cazul S1, S2, S3 si S4 banda de la 230 sifteaza spre rosu, iar cea de la 300 nm dispare complet. Aceasta este o dovada a reducerii GO in timpul reactiei. In plus, apar si alte benzi in domeniul vizibil (500 – 600 nm) care sunt asociate benzilor plasmonice ale AuNP. Toate acestea sustin formarea AuNP pe suprafata rGO.

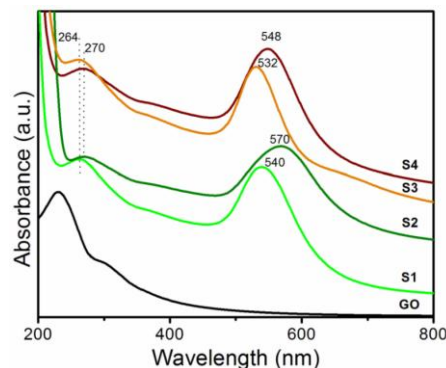


Fig. 3-2 Spectrele de absorptie UV-Vis a GO si diferitor tipuri de hibrizi rGO-AuNP

Imaginile *TEM* si diagramele de distributie a AuNP (vezi textul principal) sustin si confirma formarea AuNP de diferite dimensiuni si cu diferite densitati pe suprafata rGO.

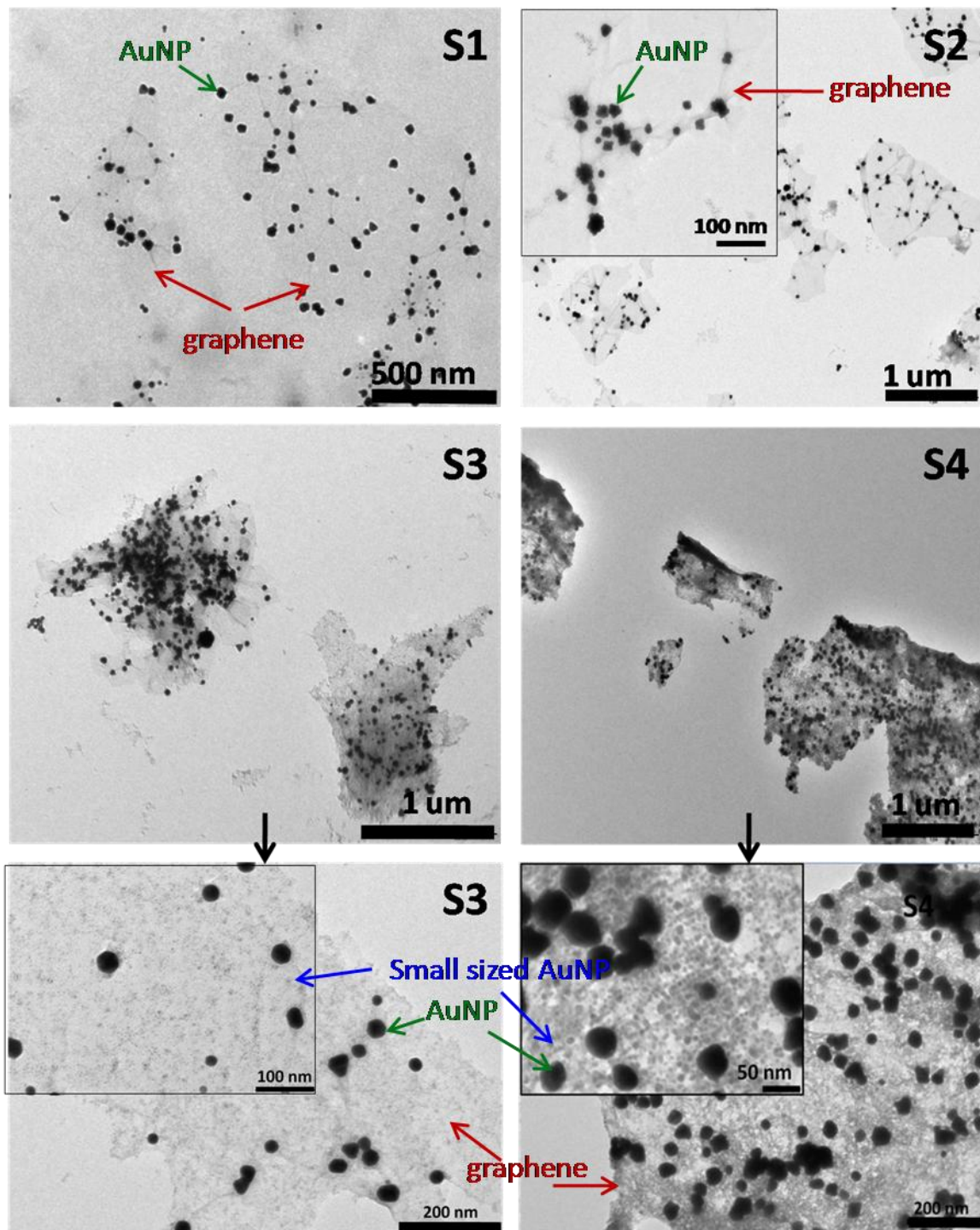


Fig. 3-3 Imaginile TEM ale diferitor tipuri de hibrizi de rGO – AuNP

Imaginile *AFM* (textul principal, pagina 79) ofera o imagine completa a dimensionalitatii materialului, precum si a modificarii morfologiei si grosimii acestuia in urma functionalizarii cu PVP si nanoparticule. Astfel de la 1 nm grosime, caracteristic GO monostrat, acesta devine de ~2.5 nm in urma reducerii si functionalizarii cu PVP. In cazul hibridilor rGO-AuNP, grosimea materialului variaza datorita, pe de o parte, incretiturilor induse de depunerea AuNP, pe de alta parte, AuNP in sine determina cresterea grosimii pana la max 50 nm.

Spectrele FTIR au fost realizate pentru PVP, GO, GO-PVP si rGO-AuNP de diferite tipuri, pentru a avea o imagine generala si comparativa. In cazul GO prezenta peak-urilor se datoreaza diferitelor tipuri de vibratii ale gruparilor oxigenate (textul principal, pag. 80). In GO-PVP se regasesc unele peak-uri caracteristice PVP ca dovada a atasarii acestuia de GO. In hibridii rGO-AuNP se observa o diminuare semnificativa a vibratiilor caracteristice gruparilor oxigenate, ca dovada a reducerii GO in timpul reactiilor.

Tehnica *XRD* este utilizata pentru determinarea modificarilor interplanare si a determinarii cristalinitatii nanoparticulelor formate. Grafitul este caracterizat de o distanta interplanara constanta de ~3.35 Å, in GO aceasta distanta creste la ~7.6 Å datorita oxidarii, exfolierii si a apei adsorbite pe suprafata. In cazul rGO-AuNP distanta interplanara a C (002) scade la ~ 4 Å datorita reducerii si stacking – ului planar. In plus, apar peak-urile caracteristice cristalelor de Au *fcc*, dovedind formarea acestora si ancorarea pe rGO.

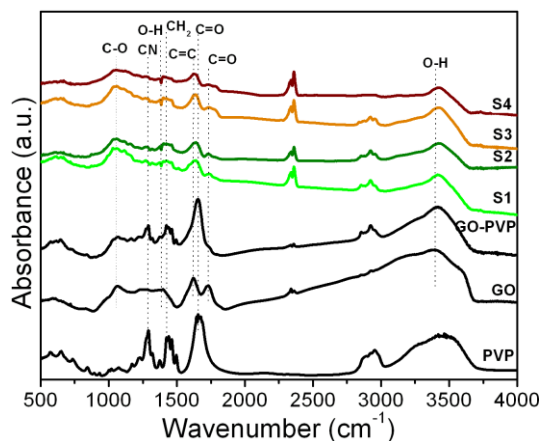


Fig. 3-4 Spectrele FTIR ale PVP, GO, GO-PVP si a diferitor tipuri de hibridi.

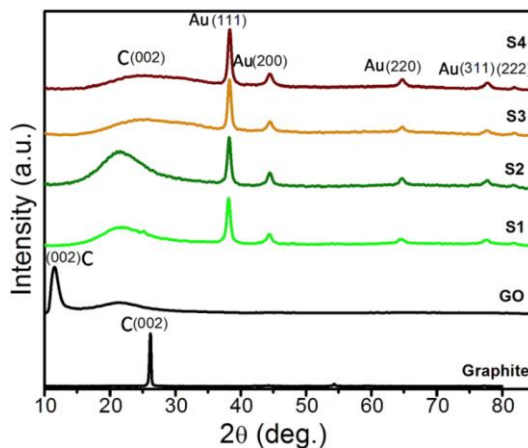


Fig. 3-5 Spectrele XRD a grafitului, GO si hibridilor rGO-AuNP.

Spectroscopia XPS este folosita pentru determinarea chimiei de suprafata, precum si a evolutiei acesteia in urma formarii hibrizilor rGO –AuNP. Spectrele XPS (Fig. 3-6) arata o reducere a concentratiei grupurilor oxigenate in urma formarii hibrizilor rGO-AuNP, de la ~80 % in GO, la ~50 % in rGO-AuNP.

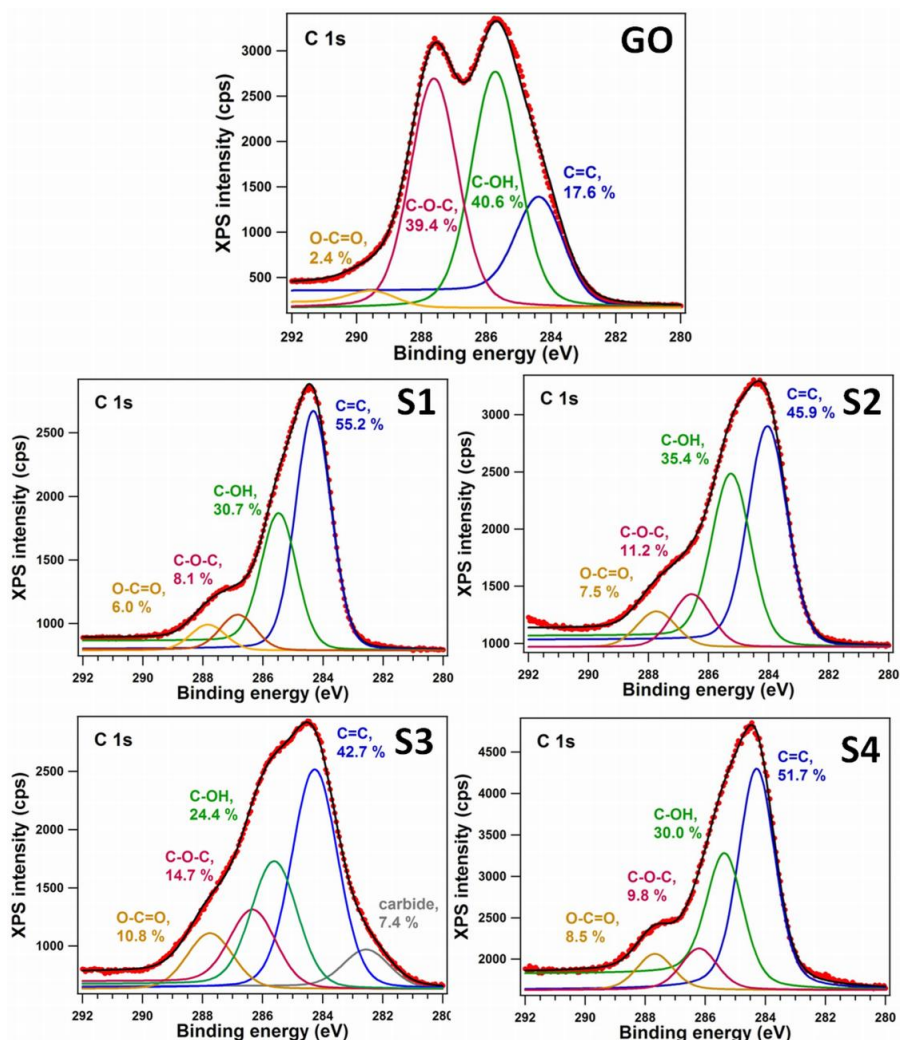


Fig. 3-6 Spectrele C1s XPS de inalta rezolutie a GO si rGO –AuNP. Cu rosu sunt datele experimentale, iar cu negru – fit-ul total. Fiecare grupare este indicata cu o culoare specifica insotita de concentratia procentuala a acestuia.

Masuratorile de *zeta potential* indica asupra unui potential negativ (~-25 mV) a hibrizilor formati, a caror stabilitate a fost extinsa prin adaugarea catorva picaturi de amoniac (~-34 mV).

Spectroscopia Raman este utilizata ca si tehnica senzitiva pentru detectia modificarilor care au loc in materialele grafitice. Spectrele Raman ale grafitului, GO, rGO si hibrizilor rGO-AuNP sunt prezentate in figura alaturata, iar modificarile spectrale sunt inregistrate in tabelul de mai jos. GO este caracterizat de banda D si G care este asociata cu defectele din grafena si este strict legata de dimensiunea domeniile sp^2 , pe cand modul G de vibratie are loc in orice sit al carbonilor sp^2 hibridizati. Raportul dintre benzi este indicat in tabel si sugereaza modificarile structurale care au loc cu reducerea si atsarea AuNP de grafena. De asemenea modificarea pozitiei benzilor indica asupra doparii de diferite tipuri.

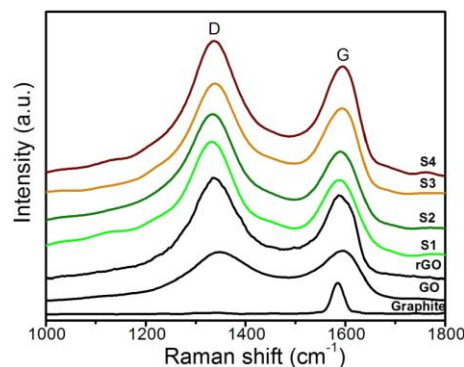


Fig. 3-7 Spectrele Raman a grafitului, GO, rGO si rGO-AuNP.

Samples	D band (cm ⁻¹)	G band (cm ⁻¹)	I _D /I _G
GO	1348	1598	0.94
rGO	1336	1586	1.22
S1	1333	1589	1.70
S2	1335	1593	1.66
S3	1339	1597	1.39
S4	1338	1596	1.33

Tabel 3-8 Pozitia benzilor Raman de mai sus si raportul dintre ele.

3.4 Discutii

Grad comparabil de reducere a GO in toate tipurile de hibrizi rGO – AuNP. Din spectrele XPS, UV-Vis si IR se observa un grad comparabil de reducere a GO in toate tipurile de hibrizi, chiar daca in cazul probelor S1 si S2 acestea au fost reduse pentru o perioada mai lunga. Acest fapt se datoreaza abilitatilor AuNP de a actiona ca si catalizator in reducerea rGO, ceea ce ar explica reducerea extensiva si in cazul S3 si S4.

Densitatea si distributia de AuNP pe suprafata grafenei. S-a constatat ca gruparile oxigenate de pe suprafata GO au rol de sit-uri reactive in nucleerea si formarea AuNP. Astfel, in cazul S1 si S2 densitatea mai mica si dimensiunea mai mare AuNP se datoreaza in principal reducerii GO inainte ca sursa de Au sa fie adaugata. In consecinta, nucleerea AuNP va avea loc doar in regiunile cu grupari oxigenate ramase si a defectelor de retea. In cazul S3 si S4, datorita faptului ca reactia de nucleere a Au a decurs in prezenta GO neredus, numarul gruparilor oxigenate este mai mare, astfel incat densitatea finala a particulelor pe suprafata rGO este mai mare.

3.5 Eficienta hibrizilor rGO – AuNP in detectia SERS

Eficienta SERS a rGO-AuNP a fost testata pe 2 tipuri de molecule analit: NBA – cu afinitate mai mare pentru grafena (structura π , caracter cationic) si 4MBA cu afinitate mai mica pentru grafena. In Fig. 3-9 sunt prezentate spectrele SERS corespunzatoare celor 2 tipuri de molecule analit.

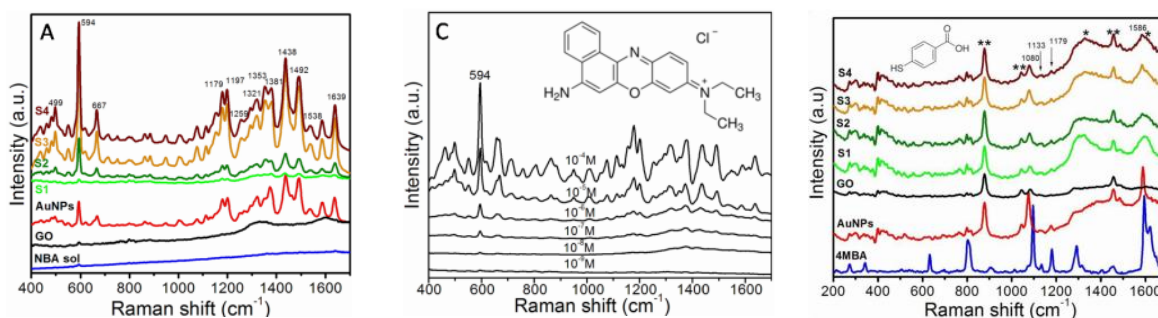


Fig. 3 – 9 (Stanga) Spectrul Raman al solutiei de NBA 10^{-4} M si spectrele SERS corespunzatoare aceleiasi concentratii de NBA in GO, coloid de Au (rosu), hibrizi rGO-AuNP; (Mijloc) spectrele SERS corespunzatoare NBA la diferite concentratii (de la 10^{-4} la 10^{-9} M) in proba hibrida S4; (Dreapta) Spectrul Raman al pulberii de 4MBA (albastru) si spectrele SERS a 4MBA (10^{-4} M) in coloid de Au (rosu), GO (negru), hibrizi rGO-AuNP.

Eficienta SERS a coloidului de Au pentru ambele molecule de analit se datoreaza agregarii coloidului la adaugarea moleculei. Eficienta SERS mai mare a hibrizilor rGO-AuNP in cazul moleculei de NBA se datoreaza afinitatii mai mari a acesteia de a se lega de grafena, spre deosebire de cazul moleculei de 4MBA. Eficienta SERS a hibrizilor, dupa cum se observa si din spectre, va fi determinata de: numarul de molecule aflate in vecinatatea substratului SERS, mecanismul chimic de amplificare determinat de grafena si, cel mai important, densitatea de AuNP care amplifica semnalul prin mecanismul electromagnetic. In plus, hibrizii rGO-AuNP prezinta stabilitate in solutie chiar si dupa adaugarea moleculei de analit. Acest fapt confera reproductibilitate masuratorilor. Sensitivitatea SERS a fost testata pe NBA considerand ca platforma SERS proba S4. S-a constatat o detectie foarte buna la concentratii foarte mici de analit (10^{-9} M) in solutie apoasa.

3.6 Concluzii

- Dezvoltarea unei metode noi si netoxice de sinteza a hibrizilor rGO-AuNP, cu stabilitate foarte buna in mediu lichid;

- Metoda prezinta flexibilitate din punct de vedere al parametrilor de reactie si concentratiilor reactantiilor, foarte importanta in obtinerea unor structuri cu performanta SERS dorita;
- Intelegerea si explicarea mecanismelor care stau la baza formarii anumitor tipuri de hibridi;
- Performanta SERS a hibrizilor rGO-AuNP depinde de densitatea de AuNP de pe suprafata si afinitatea analitului pentru grafena;

4. Amplificarea fluorescenței în grafena redusă

Introducere

Grafena oxidată (GO) posedă fluorescență intrinsecă pe întreg domeniul vizibil, care poate fi tunată prin variația raportului stărilor hibridizate sp^2/sp^3 . Cu toate acestea, randamentul cuantic al fluorescenței este foarte scăzut, ceea ce determină limitarea utilizării GO în diferite domenii aplicative, cum ar fi bioimagistica sau detectia pe baza de fluorescență.

În studiul descris mai jos mi-am propus amplificarea fluorescenței în derivații grafenici. Acest scop a fost atins prin combinarea grafenei chimic reduse cu un fluorofor, și anume riboflavina (Rb). Experimentul constă într-un complex studiu comparativ dintre grafena oxidată – riboflavina (GO – Rb) și grafena redusă – riboflavina (rGO – Rb). Acesta are ca scop stabilirea modului de legare a Rb de speciile grafenice și explicarea mecanismului care stă la baza amplificării fluorescenței în cazul rGO. Studiul cuprinde două perspective: odată este studiată influența pe care o are GO/rGO asupra fluorescenței Rb; a doua abordare se axează pe modul în care Rb influențează proprietățile fluorescente ale GO/rGO.

4.1 Materiale și metode

4.1.1 Reactivi

Reactivii utilizați sunt aceși enumerați în capitolul anterior pentru sinteza GO, la care se mai adaugă riboflavina și hidrazina, ultima folosită în reducerea GO.

4.1.2 Sinteza grafenei oxidate (GO)

Sinteza grafenei oxidate s-a realizat după metoda Hummers și Offeman, descrisă pe scurt anterior. Întrucât acesta este alt lot de GO, acesta a fost caracterizat din nou.

4.1.3 Reducerea GO

Pentru reducerea eficienta a GO s-a apelat la combinarea agentului reductor (hidrazina hidrata) cu incalzirea la microunde realizata la 100° C.

4.1.4 Prepararea probelor: grafene oxidata – riboflavina (GO-Rb) si grafena redusa – riboflavina (rGO – Rb).

Pentru monitorizarea modificarilor de fluorescenta in Rb induse de GO si rGO. Diferite volume de GO/rGO au fost amestecate cu anumite volume si concentratii de Rb pentru a pastra concentrati finala de Rb constanta, in timp ce concentratia GO/rGO va varia fin. Diferitele rapoarte de Rb:GO/rGO sunt: :1.7, 1:2.6, 1:4.4, 1:8, 1:11.6, 1:15.2 si 1:18.8.

Pentru monitorizarea interactiilor si a modificarilor induse de Rb asupra fluorescetei GO/rGO. Probele sus-mentionate de rGO- Rb au fost filtrate prin filtre cu dimensiunea porilor de 450 µm. Supernatantul rezultat a fost studiat si analizat. Pentru comparatie, a fost colectat si supernatantul unei solutii de rGO. Aceasta modalitate permite reducerea semnificativa a concentratiei de rGO si excesului de Rb, care este blocat in filtru printre straturile de rGO. In cazul GO-Rb filtrarea s-a dovedit ineficienta, asa ca colectarea probei s-a realizat prin centrifugarea acesteia. In continuare probele sunt denumite GO/rGO – Rb (S) 1, 2, 3...7 pentru o concentratie initiala cea mai mare, respectiv cea mai mica de GO/rGO.

4.2 Tehnici de caracterizare

Ca si tehnici de analiza si caracterizare s-au folosit: spectroscopia UV- Vis, fluorescenta stationara si de timp de viata, imagistica de fluorescenta, Raman, AFM, FTIR, XPS si masuratori de zeta potential. Detaliile experimentale se gasesc in textul pricipal.

4.3 Caracterizarea si analiza structurala a grafenelor oxidate si grafenelor reduse

Scopul acestui subcapitol il reprezinta caracterizarea si identificarea gradului de reducere a GO in contextul experimenului realizat. Toate tehnicile utilizate (AFM, UV-Vis,

Fluorescenta, Raman, FTIR, XPS) denota reducerea eficienta a GO in rGO, iar spectrele XPS arata o crestere a concentratie de carbon sp^2 hibridizat de la 50 % in GO la 80 % in rGO.

4.4 Investigarea ineractiei dintre grafena oxidata/grafena redusa (GO/rGO) cu riboflavina (Rb)

4.4.1 Monitorizarea quenching-ului de fluorescenta in Rb indus de GO si rGO

Absorptia UV-VIs

Spectrele de absorptie atat in cazul GO – Rb cat si in cazul rGO – Rb nu sunt caracterizate de aparitia vreunei benzi noi, ci doar de shiful spre albastru si respectiv rosu a benzilor caracteristice Rb, ceea ce denota o posibila interactie dintre cele doua componente.

Fluorescenta stationara si de timp de viata

Spectrele de fluorescenta stationara in cazul Rb:GO si Rb:rGO, excitate la 445 nm (excitatie optima pentru Rb) sunt prezentate mai jos.

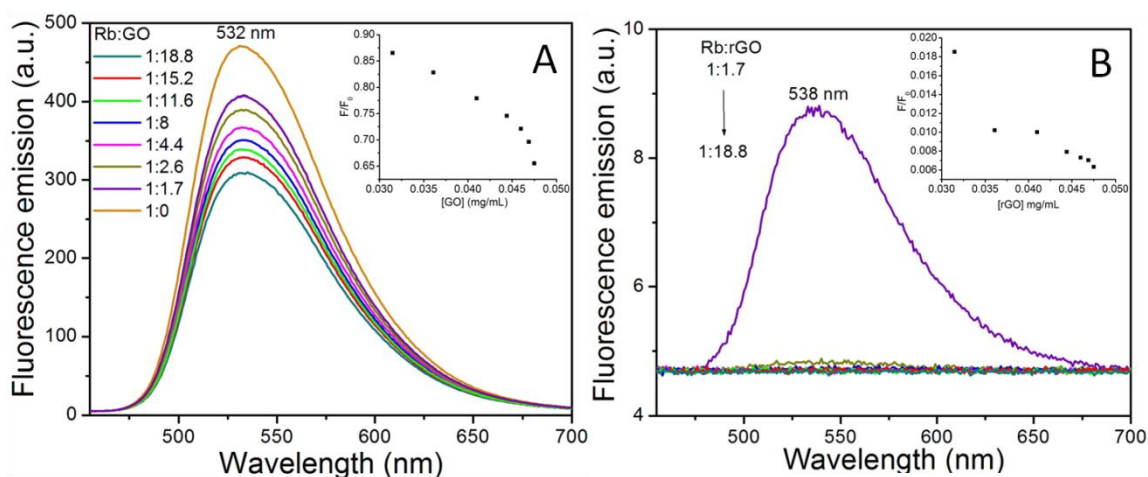


Fig. 4-1 Spectrele de fluorescenta stationara a Rb:GO/rGO la diferite concentratii a GO/rGO, obtinute la excitatie de 445 nm, utilizand aceesi parametri.

Spectrele prezinta o emisie maxima la ~530 nm caracteristica Rb. Se observa ca in cazul Rb:GO intensitatea fluorescentei Rb este foarte putin afectata, in timp ce in cazul Rb:rGO fluorescenta Rb dispare complet la concentratii mai mari de rGO. Aceste rezultate

ratioanizeaza abilitatea sporita de quencher a rGO. Pe de alta parte, acestea reprezinta primul semn al unei interactii diferite a GO si rGO cu Rb.

Masuratorile de fluorescenta de tip de viata sunt prezentate in tabelul de mai jos, si denota formarea complexului in cazul rGO – Rb, rationalizata prin aparitia unui timp de viata suplimentar in acest caz particular.

Samples/ χ^2	Fractional amplitude of intensity (%)/ amplitude (kCnts)	Fluorescence lifetime τ (ns)/ average lifetime $\langle \tau \rangle$
Rb $\chi^2=1.017$	A1=100 (10.136±0.006)	$\tau_1=4.755\pm 0.004$
Rb-GO (1:1.7) $\chi^2=1.058$	A1=100 (9.860±0.007)	$\tau_1=4.737\pm 0.004$
Rb-GO (1:18.8) $\chi^2=1.075$	A1=100 (9.666±0.004)	$\tau_1=4.711\pm 0.002$
Rb-rGO (1:1.7) $\chi^2=1.027$	A1=97.8 A2=2.2 (A1+A2=9.63±0.018)	$\tau_1=4.286\pm 0.005$ $\tau_2=1.356\pm 0.000$ $\langle \tau \rangle=4.21$
Rb-rGO (1:18.8) $\chi^2=1.020$	A1=86.5 A2=13.5 (A1+A2=2.824 ±0.014)	$\tau_1=4.473\pm 0.007$ $\tau_2=1.356\pm 0.000$ $\langle \tau \rangle=4.05$

Tabel 4-2 Valorile timpului de viata de fluorescenta pentru diferite probe (indicate in tabel) si amplitudinea fractionala (A) corespunzatoare.

Caracterizarea Raman a solutiilor Rb-GO/rGO

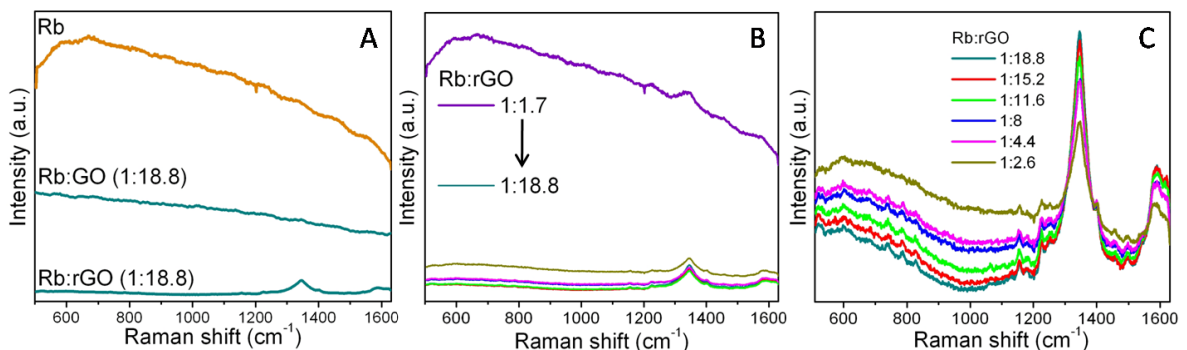


Fig. 4-3 Spectrele Raman: (A) solutia de Rb, Rb-GO/rGO cu concentratia cea mai mare de GO/rGO; (B) Rb:rGO la toate concentratii de rGO; (C) Rb:rGO la toate concentratiile rGO, cu exceptia celei mai mici concentratii.

Spectrele Raman reprezinta o alta confirmare a abilitatii sporite de quenching de fluorescanta in cazul rGO, spre deosebire de GO. Se observa ca, in cazul Rb pure, nu se poate distinge nici un peak caracteristic din cauza background-ului de fluorescanta, in Rb-GO fluorescanta este usor diminuat, in timp ce in probele de Rb-rGO fluorescanta dispare complet iar peakurile caracteristice spectrului Raman al Rb devin vizibile.

4.4.2 Monitorizarea interactiilor si influentei Rb asupra fluorescentei GO si rGO

Absorptia UV-Vis si fluorescanta stationara.

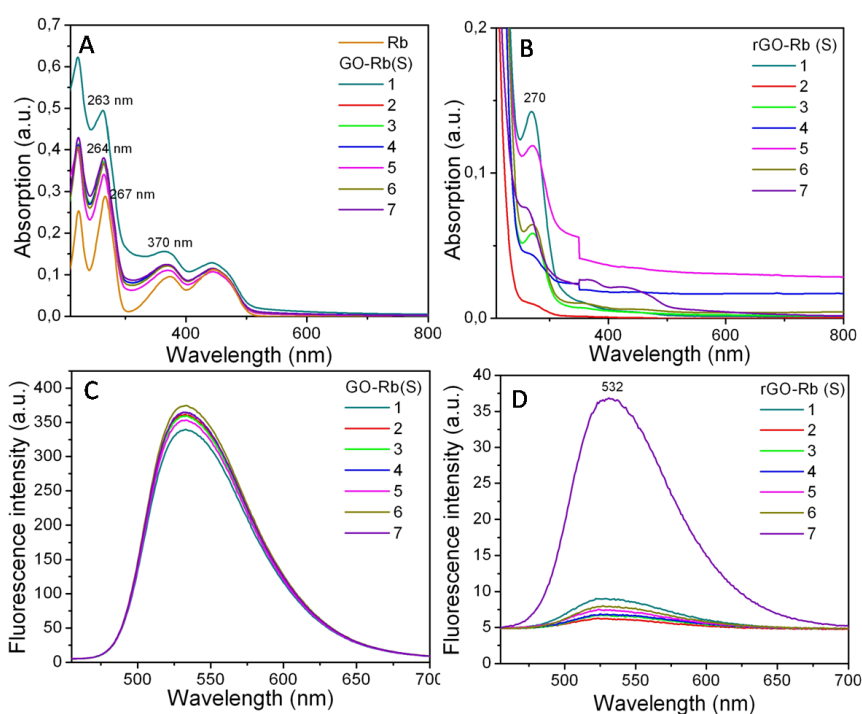


Fig. 4-4 Spectrele de absorptie si fluorescanta (excitatie la 445 nm) ale GO-Rb (S) si rGO-Rb(S) inregistrate dupa filtrarea probelor.

Din spectrele de absorptie se observa ca dupa separarea probelor (filtrare, centrifugare) in cazul GO – Rb (S) modificarile spectrale nu sunt esentiale fata de cele observate in subcapitolul precedent, pe cand in cazul rGO – Rb (S) o semnificativa cantitate de rGO si Rb a fost eliminata. Spectrele de fluorescanta vin in completarea observatiilor: in cazul GO – Rb (S) fluorescanta aproape ca isi pastreaza intensitatea pentru toate concentratiile de GO, pe cand in cazul rGO-Rb (S) emisia este mai intensa decat cea observata in subcapitolul anterior, dar totusi diminuat cu cresterea concentratiei de rGO. Acest fapt se datoreaza probabil influentei efectului de reabsorptie in cazul anterior.

In cazul excitarii la 375 nm a rGO – Rb (S), domeniul spectral cuprinde si emisia rGO, asa cum este prezentat in spectrul de fluorescenta a rGO – Rb (S) de mai jos.

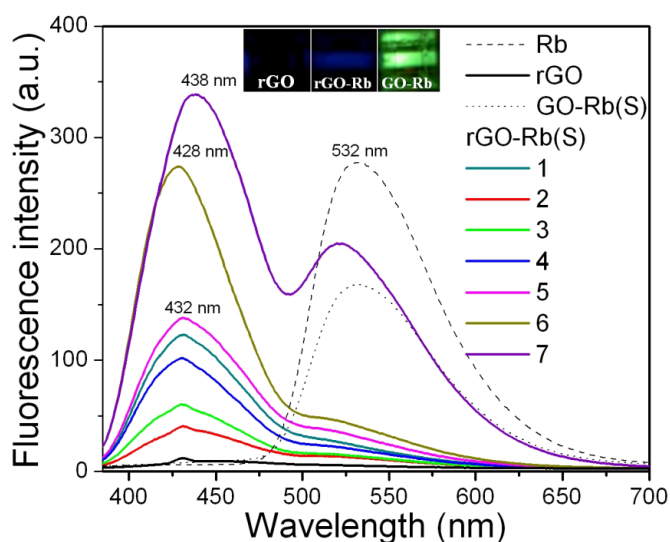


Fig. 4-5 Spectrele de emisie a rGO – Rb (S) la diferite concentratii initiale a rGO. Pentru comparatie este prezentat spectrul rGO(S), Rb si GO-Rb (S).

Din spectre se observa ca in cazul GO-Rb (S) nu exista nici un semnal caracteristic emisiei GO, pe cand in cazul rGO – Rb (S) banda din domeniul 400 – 500 nm se datoreaza emisiei rGO, care creste cu scaderea concentratiei initiale de rGO. In plus, semnalul de emisie in cazul rGO (S) lipseste. Aceste rezultate denota formarea complexului rGO – Rb. Pentru a confirma faptul ca emisia din domeniul sus-mentionat apartine rGO, am inregistrat spectrul de emisie al unei probe rGO- Rb (S) la diferite lungimi de unda de excitatie, intrucat in derivatii grafenici emisia este dependenta de excitatie (ceea ce nu este valabil pentru cazul fluoroforilor). In figura de mai jos este reprezentata dependenta de excitatie a spectrelor de emisie pentru rGO- Rb (S) comparativ cu rGO (S) pur.

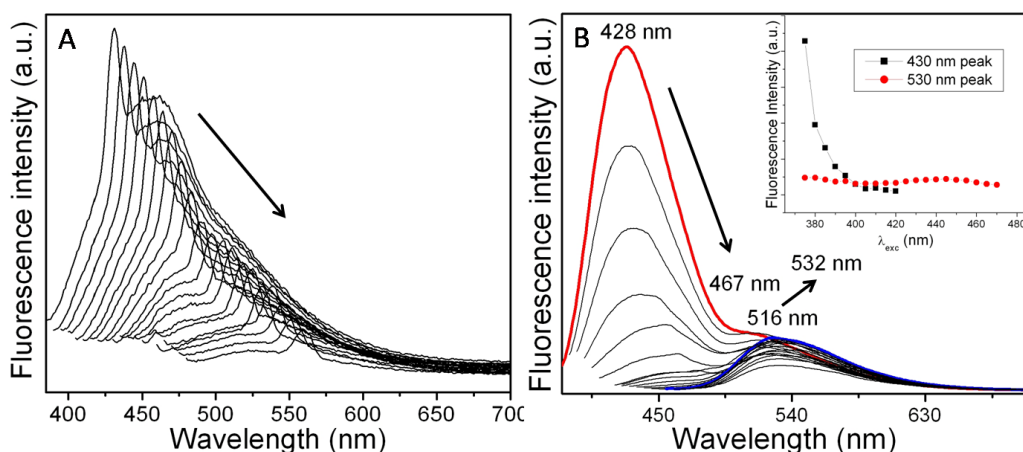


Fig. 4-6 Spectrele de fluorescență ale rGO (S) (A) și rGO – Rb (S) (B) pentru diferite lungimi de undă de excitație (375 – 470 nm).

Fluorescența de timp de viață

În tabelul de mai jos sunt prezentate datele derivate din măsurătorile de fluorescență de timp de viață pentru rGO (S) și rGO – Rb (S) cu cea mai mică (7) și respectiv cea mai mare (1) concentrație de rGO inițial.

Samples	λ_{exc} -375 nm		λ_{exc} -485 nm	
	Fractional amplitude of intensity (%) / amplitude (kCnts)	Fluorescence lifetime τ (ns) / average lifetime $\langle \tau \rangle / \chi^2$	Fractional amplitude of intensity (%) / amplitude (kCnts)	Fluorescence lifetime τ (ns) / average lifetime $\langle \tau \rangle / \chi^2$
rGO	A1=5.79 A2=10.73 A3=83.48 (A1+A2+A3=3.922±0.036)	$\tau_1=4.99\pm 0.13$ $\tau_2=1.218\pm 0.051$ $\tau_3=0.22\pm 0.002$ $\langle \tau \rangle = 0.6$ $\chi^2 = 1.046$		
rGO-Rb(S) 7	A1=58.6 A2=41.4 (A1+A2=9.427±0.013)	$\tau_1=4.725\pm 0.000$ $\tau_2=1.362\pm 0.004$ $\langle \tau \rangle = 3.3$ $\chi^2 = 1.070$	A1=79.2 A2=20.8 (A1+A2=3.061±0.011)	$\tau_1=4.737\pm 0.006$ $\tau_2=1.356\pm 0.000$ $\langle \tau \rangle = 4$ $\chi^2 = 0.999$
rGO-Rb(S) 1	A1=52.7 A2=47.3 (A1+A2=9.494±0.072)	$\tau_1=4.995\pm 0.025$ $\tau_2=1.321\pm 0.013$ $\langle \tau \rangle = 3.25$ $\chi^2 = 1.016$	A1=76.7 A2=23.3 (A1+A2=2.17±0.023)	$\tau_1=4.997\pm 0.019$ $\tau_2=1.356\pm 0.000$ $\langle \tau \rangle = 4.14$ $\chi^2 = 1.005$

Tabel 4-7 Valorile fluorescenței de timp de viață a diferitor probe și amplitudinile fractionare corespunzătoare.

Excitatie la diferite lungimi de unda (375 si 485 nm) ajuta la atribuirea componentelor, cu componenta mai mare avand contributie mai mare in zona 500 – 700 nm.

In continuarea lucrarii alte tehnici au fost utilizate (de exp. Imagistica de fluorescenta, imagistica de timp de viata, AFM) pentru toate probele, atat in stare pura (Rb, GO, rGO) cat si in amestec (GO – Rb, rGO – Rb), avand ca scop completarea informatiilor sus-obtinate. In contunuarie vor fi expuse doar cele mai relevante informatii privind acest continut. Analiza prin AFM a rGO – Rb denota o modificare a rugozitatii si grosimii rGO, care este atribuita atasarii moleculelor de Rb si tendintei lor de a forma nanoagregate la suprafata rGO (**Fig. 4-8**). Confirmarea prezentei Rb este realizata pe baza spectrelor Raman si imagistica Raman apartinand a doua regiuni spectrale diferite – peak-urile caracteristice Rb (verde) si rGO (albastru). Asemnarea dintre cele doua harti Raman denota faptul ca entitatile observate pe suprafata rGO in AFM apartin Rb.

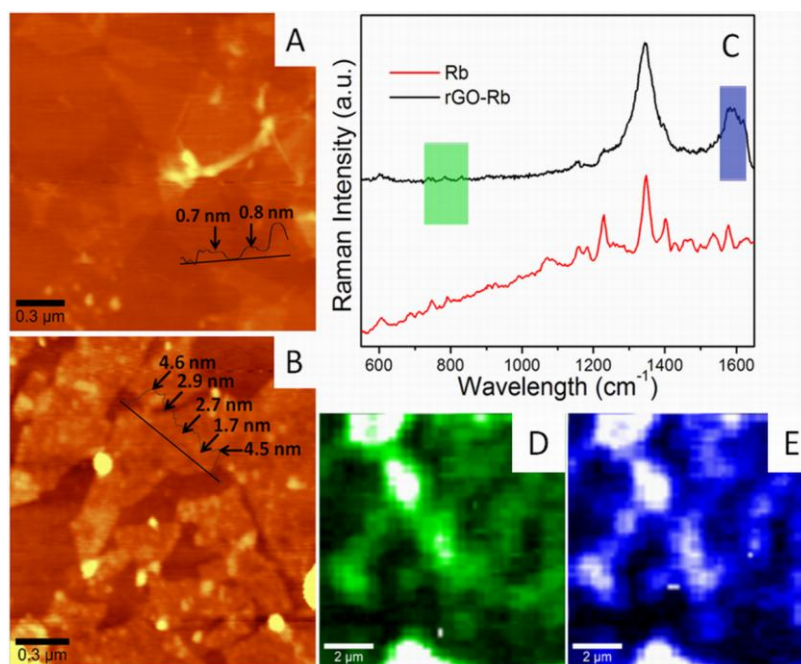


Fig. 4-8 Imaginile AFM ale rGO (A) si rGO – Rb (B); Spectrele Raman ale Rb pulbere (rosu, pentru comparatie) si rGO – Rb (negru) (C); hartile Raman corespunzatoare zonei verzi (D) si albastre (E) din (C), reprezentand distributia Rb si a rGO respectiv pe suprafata substratului.

4.5 Discutii

Legarea GO si rGO de Rb.

Structura heterogenta a GO permite doar legarea selectiva prin legaturi de hidrogen a Rb. In cazul rGO, inasa, reducerea determina cresterea disponibilitatii domeniilor benzenice sp^2 hibridizate care favorizeaza legarea necovalenta de tip π - π a Rb.

Amplificarea fluorescentei in rGO.

Pentru a identifica mecanismul care sta la baza amplificarii fluorescentei in rGO, este necesara mai inai identificarea factorilor responsabili de randamentul cuantic al fluorescentei scazut. Acestea sunt: reducerea rGO care creste interconectivitatea domeniilor sp^2 hibridizate, facilitand dezexcitările nonradiative; deprotonarea gruparilor oxigenate ramase (pH experimental ~10) care favorizeaza transferul nonradiativ de electroni catre domeniile sp^2 ; coliziunea cu moleculele solventului. Legarea rGO cu Rb determina: modificarea planaritatii rGO si limitarea interconectivitatii domeniilor sp^2 (legatura π - π); blocarea gruparilor oxigenate prin legaturi de hidrogen, determinand limitarea transferului non- radiativ de electroni; limitarea interactiei cu solventul.

4.6 Concluzii

- Investigarea interactiei dintre GO/rGO si Rb;
- Simultana amplificare a fluorescentei in rGO si a quenching-ului de fluorescenta in Rb;
- Rezultatele prezentate reprezinta un inceput promitator in modificarea structurala a derivatilor grafenici in scopul amplificarii unor proprietati optice.

5. Fabricarea filmelor subtiri de Grafene oxidate, Nanotuburi de Carbon si Grafene oxidate - Nanotuburi de carbon

Introducere

Rezultatele experimentale descrise in acest capitol reprezinta rezultatele preliminarii care au ca scop final fabricarea tranzistorilor cu efect de camp pe baza de grafena si nanotuburi de carbon. Capitolul se axeaza pe descrierea metodei si a modului de fabricare a filmelor subtiri (mono si bi-strat) din solutii de grafene oxidate (3 tipuri), nanotuburi de carbon uniparietale (3 tipuri) si a combinatiei acestora (9 tipuri). Acentul se pune mai mult pe ajustarea conditiilor de depunere decat pe parametri, intrucat acestea prezinta variabilitate, dependenta de tipul solutiei (concentratie, solvent etc.).

5.1 Materiale si metode

5.1.1 Materiale

In acest experiment s-au folosit 3 tipuri de nanotuburi de carbon monoparietale: metalice (MCNT), semiconductoare (SCNT) si nesortate (SWNT), aflate intr-o solutie apoasa de surfactant, cu concentratia de material de 0.01 mg/mL in primele 2 cazuri si 0.25 mg/mL in ultimul caz. Solutiile de grafena oxidata (GO) au fost de 3 tipuri, diferite prin metoda de sinteza, prin dimensiune si chimia de suprafata. Primele doua tipuri, denumite GO1, GO2 – dispersate in apa; GO3 – dispersat in acetoneitril.

5.1.2 Metode

Depunerea filmelor s-a realizat prin doua tehnici cunoscute: dip coating si spin coating. Prima metoda se bazeaza pe imersia substratului in solutia de interes, urmata de extragerea acestuia la o viteza stabilita. A doua metoda se bazeaza pe depunerea solutiei pe un

substrat orizontal, urmata de rotirea acestuia cu o viteza stabilita. Alegerea metodei s-a realizat in principal pe baza concentratiei solutiei.

5.1.3 Prepararea substratului

Pentru depunere s-a folosit ca si substrat Si/SiO₂ de 300 nm (stratul oxidului). Substratul a fost acoperit in prealabil cu un tip de fotorezist, pentru a evita contaminarea cu particule de Si la taiere, apoi a fost curatat prin sonicarea succesiva in acetona, apa deionizata si izopropanol, urmata apoi de tratamentul 10 min in plasma de oxigen.

5.2 Tehnici de caracterizare

Caracterizarea filmelor s-a realizat doar prin microscopie de forta atomica (AFM), efectuata cu microscopul Veeco Dimensions 3100, operand in Tapping Mode. Motivul este evitarea contaminarii substratelor cu de exp. hidrocarbon, indus de SEM (scanning electron microscopy).

5.3 Rezultate si discutii

5.3.1 Filme de nanotuburi de carbon

Cea mai eficienta metoda in depunerea MCNT si SCNT s-a dovedit a fi prin dip coating, cu o viteza de extragere de 2mm/min si incalzirea solutiei (~60 C) in timpul depunerii. In cazul SWNTs, datorita concentratiei mai mari, tehnica de dip coating s-a dovedit a fi neadecvata, iar depunerea s-a realizat prin spin coating (1000 rpm).

In acest subcapitol este demonstrat, prin exemple practice, importanta tratarii substratelor in plasma de oxigen. Aceasta determina hidrofilizarea eficienta a substratului si, in consecinta, depunerea mai eficienta a materialului. De asemenea este aratata importanta numarului de imersii, aratandu-se ca un numar mare de imersii afecteaza calitatea dispersitatii filmului. Un alt factor care s-a dovedit crucial pentru calitatea depunerii, mai ales cand e vorba de depuneri repetate, il reprezinta tratarea termica (incalzirea substratului la 130° C) dupa fiecare coating, urmata de spalare si deshidratare (incalzirea substratului spalat). Tratarea termica a substratului dupa depunerea oricarui

timp de material s-a dovedit a fi necesara, intrucat aceasta duce la o adeziune mai buna a materialului de substrat. Nerespectarea acestor conditii duce la o depunere neuniforma a filmelor.

5.3.2 Filme de grafene oxidate

Cea mai eficienta metoda de depunere a filmelor de grafena oxidata s-a dovedit a fi prin spin coating. Aceasta metoda a fost folosita pentru depunerea celor 3 tipuri de GO: GO1, GO2, GO3. In toate cazurile ajustarea parametrilor a fost realizata prin incercarea mai multor viteze de depunere. In cazul GO1 adaugarea unei cantitati mici de izopropanol in proba a fost necesara pentru a descreste tensiunea superficiala si a asigura o depunere mai uniforma (400 rpm). In cazul GO2 depunerea s-a realizat la o viteza de 400 rpm. Cazul GO3 a fost cel mai dificil datorita solventului. Pentru a realiza o depunere relativ uniforma, solutia a fost amestecata cu apa (raport 1:1), iar viteza de depunere optima a fost 1000, 900 rpm.

5.3.3 Filme hibride

Fabricarea filmelor hibride de GO1, GO2 si GO3 cu toate dintre cele trei tipuri de nanotuburi s-a realizat prin depunerea in prealabil a filmelor de GO, urmata de depunerea prin dip coating (MCNT, SCNT) sau spin coating (SWNT) a nanotuburilor. Parametrii folositi in acest caz au fost aceeasi cu cei folositi pentru depunerea filmelor individuale.

5.3.4 Cateva exemple de dispozitive electronice fabricate pe filmele depuse

In acest subcapitol sunt exemplificate cateva probleme care pot aparea la fabricarea dispozitivelor electronice pe filmele fabricate mai sus: dificultatea inlaturarii photoresistului, deteriorarea electrozilor datorita aderenței slabe de substrat, deteriorarea filmului la inlaturarea stratului de photoresist.

5.4 Concluzii

- Depunerea filmelor este afectata de mai multi parametri, cum ar fi cconcentratia probei, tipul solventului, natura materialului;

- Alegerea metodei de depunere s-a realizat în principal pe baza concentrației probei;
- Cățiva pași importanți sunt necesari și universali pentru o depunere uniformă și eficientă: hidrofilizarea substratului, tratarea termică a substratului după fiecare depunere, curățarea substratului după tratarea termică;
- În ciuda reproductibilității reduse în cazul unor tipuri de probe, ajustarea parametrilor a permis depunerea uniformă a filmelor subțiri mono și bi – strat.

6. Concluzii finale si perspective

Capitolul 1 si 2 din partea I. Introductiva:

- Definirea grafenelor si descrierea structurala;
- Descrierea proprietatilor si corelarea lor cu potentialele aplicatii;
- Descrierea si clasificarea metodelor de sinteza a grafenelor;
- Caracterizarea grafenei oxidate ca materie prima in realizarea rezultatelor experimentale proprii, incluzand: mecanismul de oxidare, structura, morfologia, reducerea;
- Clasificarea si caracterizarea principalelor tipuri de materiale compozite pe baza de grafena;
- Descrierea aplicatiilor nanocompozitelor pe baza de grafena in domenii ca: bio/detectie, bio-imagistica, precum si alte aplicatii biologice.

Partea II. Rezultate experimentale si discutii

Rezultatele experimentala au ca scop final combinarea proprietatilor grafenelor cu a altor tipuri de functiuni (exp. AuNP, molecule organice, nanotuburi de carbon in cazul filmelor) in scopul producerii unui nanomaterial cu proprietati optice si electronice superioare materialelor precursoare.

Capitolul 3:

- Dezvoltarea unei noi metode de sinteza a nanocompozitelor pe baza de grafena reduca – nanoparticule de aur (rGO – AuNP);
- Metoda dezvoltata prezinta avantajul utilizarii reactivilor relativ netoxici (acid ascorbic, poli-vinil-pirolidone), a flexibilitatii parametrilor si a stabilitatii compusilor obtinuti;
- Explicarea mecanismelor care stau la baza obtinerii hibrizilor de un anumit tip;
- Flexibilitatea cu care pot fi ajustati parametri reactiei prezinta avantajul tunarii compusilor obtinuti pentru o performanta SERS ridicata.

Dezvoltare

- Sinteza hibrizilor rGO – AuNP cu o sensibilitate SERS mai ridicata;
- Testarea stabilitatii hibrizilor la diferite pH-uri;

- Utilizarea in experimentul SERS a moleculelor de interes biologic;
- Studiul proprietatilor fluorescente a hibridului.

Capitolul 4:

- Studiul interactiei dintre grafena oxidata (GO) si grafena redusa (rGO) cu riboflavina (Rb);
- Studiul modificarilor induse de aceasta interactie asupra proprietatilor fluorescente ale Rb si GO, rGO;
- Obtinerea simultana a efectului de amplificare a fluorescentei in rGO si a quenching-ului de fluorescenta in Rb;
- Explicarea factorilor care determina efectele obtinute;
- Rezultatele obtinute sunt promitatoare in ajustarea proprietatilor optice a grafenei.

Dezvoltare

- Verificarea generalitatii efectului folosind si alti fluorofori cu structuri asemanatoare;
- Imbunatatirea stabilitatii compozitului obtinut.

Capitolul 5:

- Identificarea si explicarea factorilor care afecteaza depunerea filmelor;
- Obtinerea cu succes a filmelor de diferite tipuri (GO, CNTs si hibride).

Dezvoltare

- optimizarea depunerii si reproductivitatii;
- reducerea eficienta a filmelor de grafene oxidate;
- optimizarea fabricarii dispozitivelor electronice;
- testarea dispozitivelor.

Perspective

- sinteza unor nanocompozite multifunctionale pe baza de grafene, de tipul grafena redusa – polimer – nanoparticule de Au – fluorofor, eficiente in detectia SERS, de fluorescenta, bioimagistica si terapie fototermala si fotodinamica.

Lista publicatiilor si a conferintelor

Relatate la teza (ISI)

1. **Maria Iliut**, Ana- Maria Gabudean, Cosmin Leordean, Timea Simon, Cristian-Mihail Teodorescu, Simion Astilean, *Riboflavin enhanced fluorescence of highly reduced graphene oxide*, **Chem. Phys. Lett.**, 2013, 586, 127–131. (IF = 2.145)
2. **Maria Iliut**, Cosmin Leordean, Valentin Canpean, Cristian-Mihail Teodorescu, Simion Astilean, *A new green, ascorbic acid-assisted method for versatile synthesis of Au–graphene hybrids as efficient surface-enhanced Raman scattering platforms*, **J. Mater. Chem. C**, 2013, 1, 4094–4104. (IF = 6.101)

Nerelatate la teza (ISI, BDI)

1. **Maria Iliut**, Monica Iosin, Simion Astilean, *Monitoring the effects of ultraviolet and visible light on Rb and vitamin A in milk*, EEMJ, 2012, Accepted. (IF=1.117)
2. **Maria Iliut**, Monica Focsan, Simion Astilean, *Monitoring the effects of temperature on milk by fluorescence spectroscopy of riboflavin and vitamin A*, Studia UBB Physica, 2011, LVI, 1, 17. (BDI)

Conferinte

1. **Maria Iliut**, Cosmin Leordean, Valentin Canpean, Simion Astilean, *A green approach to the synthesis of graphene oxide/reduced graphene oxide-gold nanoparticles hybrids*, **EUCMOS- European Congress on Molecular Spectroscopy- 26-31 August, 2012, Cluj-Napoca, Romania**
2. **Maria Iliut**, Cosmin Leordean, Valentin Canpean, Simion Astilean, *A new green, ascorbic acid-assisted method for versatile synthesis of Au-graphene hybrids as efficient surface-enhanced Raman scattering platforms*, **Graphene Nanophotonics - 3-8 Martie, 2013, Benasque, Spania.**

Mulumiri

Proiect finantat din Fondul Social European prin Programul Operational Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013, POSDRU/107/1.5/S/76841, cu titlul „Studii Doctorale Moderne: Internationalizare si Interdisciplinaritate”.