

**Universitatea Babeș-Bolyai  
Facultatea de fizică**

**Rezumatul tezei de doctorat**

**Dezvoltarea de noi metode neconvenționale  
pentru fabricarea și caracterizarea platformelor  
senzoristice pe bază de derivați de grafenă**

**de**

**Diana Zaharie-Butucel**

**Îndrumător științific  
Prof. dr. Simion Aștilean**

**CLUJ-NAPOCA**

**2017**

# Cuprins

CUPRINS .....	2
OUTLINE .....	3
<b>PARTEA I – LITERATURĂ DE SPECIALITATE ȘI ASPECTE TEORETICE.....</b>	<b>5</b>
<b>CAPITOLUL 1. PRIVIRE DE ANSAMBLU ASUPRA GRAFENEI .....</b>	<b>5</b>
1.1 Istoric.....	5
1.2 Graphena. Structură și proprietăți.....	5
1.3 Metode de producere.....	6
<b>CAPITOLUL 2. EVALUAREA PROPRIETĂȚILOR GRAFENEI.....</b>	<b>7</b>
2.1 Spectroscopia Raman pentru structurile de carbon .....	7
2.2 Capacitatea grafenei în senzorială .....	7
<i>Senzori de deformare cu grafenă</i> .....	7
<i>Senzori de umiditate cu grafenă</i> .....	7
<i>Fotodetecție cu grafenă</i> .....	7
<b>PARTEA II – REZULTATE ȘI DISCUȚII.....</b>	<b>8</b>
<b>CAPITOLUL 3. OPTIMIZAREA METODEI DE PRODUCERE A GRAFENEI.....</b>	<b>8</b>
3.1 Metode noi de sinteză- plasma atmosferică în contact cu lichid .....	8
<i>Morfologia structurilor de carbon</i> .....	8
<i>Gradul de cristalinitate a structurilor de carbon</i> .....	9
3.2 Optimizarea unui protocol recunoscut- Sinteza CCG via metoda Hummers modificată .....	9
<i>Validarea spectroscopică</i> .....	10
<i>Caracterizarea microscopică</i> .....	11
Concluzii .....	11
<b>CAPITOLUL 4. AUTO-ASAMBLAREA CONVECTIVĂ (CSA) A GRAFENEI CONVERTITE CHIMIC: RUTĂ SPRE DISPOZITIVE ELECTRONICE TRANSPARENTE ȘI FLEXIBILE .....</b>	<b>12</b>
4.1 Benzi de CCG cu morfologie controlată .....	13
<i>Transmisia optică</i> .....	15
<i>Proprietăți electrice ale benzilor de CCG auto-asamblate</i> .....	15
4.2 Senzori de deformare.....	17
4.3 Senzori de umiditate .....	18
4.4 Creșterea curentului electric în benzile de CCG auto-asamblate indusă de iluminare .....	19
Concluzii .....	19
<b>CAPITOLUL 5. DESCOPERIND STRUCTURA ȘI FUNCȚIONALITATEA INTERFEȚELOR DE OXID DE GRAFENĂ ȘI GRAFENĂ REDUSĂ CU ACID PIREN CARBOXILIC (GO-PCA ȘI RGO- PCA) PRIN ANALIZĂ DE CORELAȚIE SPECTRALĂ ȘI DE IMAGISTICĂ.....</b>	<b>21</b>
5.1 Sinteza de interfețe modificate cu acid piren carboxylic (PCA) oxid de grafenă GO-PCA și grafena redușă rGO-PCA .....	22
5.2 Investigarea defectelor și nivelului de ordine în GO-PCA și rGO-PCA .....	24
<i>Analiza spectroscopică</i> .....	24
<i>Hărți Raman</i> .....	24
<i>Măsurători de fluorescență rezolvate temporal (FLIM)</i> .....	26
5.3 Perspective pentru dezvoltarea de biosenzori.....	27
<i>Interfața GO-PCA pentru senzori</i> .....	27
Concluzii .....	28
<b>CAPITOLUL 6. CONCLUZII FINALE ȘI PERSPECTIVE.....</b>	<b>29</b>
Referințe .....	30
Listă de publicații .....	32

## Outline

Ceea ce a început ca un simplu poster pe holurile facultății de Fizică din Cluj-Napoca a devenit subiectul căutărilor mele zilnice în ultimii trei ani. În stadiile premergătoare de formare ca cercetător, am lucrat cu plasma în contact cu lichide. Cu o dorință de a urma un doctorat, la finalul programului de masterat eram în cumpănă. Un subiect posibil și nu foarte explorat era sinteza de nano și microparticule asistate de plasmă. Totuși, forțată de circumstanțe (nu erau locuri disponibile la departamentul de plasmă), am aplicat pentru o poziție de doctorand în alt grup și urma să lucrez cu grafenă. Singura mea interacțiune cu grafena până în acel moment a fost cu posterul sumbru despre Premiul Nobel din 2010. Pe măsură ce am început să studiez, a devenit din ce în ce mai clar că în anii ce au urmat momentului izolării grafenei, cercetarea s-a canalizat înspre acest domeniu nou și fascinant astfel că majoritatea conceptelor fundamentale s-au rezolvat. Provocarea a fost de a găsi modalități ieftine de a produce grafena care să asigure competitivitatea dispozitivelor la scară largă față de alte materiale deja recunoscute.

Scopul ultim al cercetării detaliate în această teză de doctorat, este de a oferi unele și soluții simple pentru proiectarea și fabricarea platformelor pe bază de grafenă convertită chimic (CCG) care să susțină transferul din laboratorul la scară tehnologică. Cu acest scop, pe de-o parte am folosit o tehnică eficientă din punct de vedere a costurilor pentru fabricarea de filme de CCG cu morfologie regulată care este o alternativă simplificată și eficientă la protocoalele deja cunoscute pentru texturarea grafenei. Pe de cealaltă parte, adresând nevoia de a elucidă modificările structurale ce apar când se proiectează platforme hibride de grafenă. Am dezvoltat o analiză duală, Raman și Imagistică de fluorescență rezolvată temporal la doi fotoni, care se dovedește a fi o unealtă vizuală pentru distribuția moleculelor pe matricea grafenică.

Teza este structurată în trei secțiuni mari. **Partea I. Literatură de specialitate și aspecte teoretice.** Este rezultatul efortului meu din afara laboratorului, de a înțelege grafena și conține aspecte teoretice și de literatură relevante pentru subiectul tezei. Rezultatele cercetării mele cu privire la fabricarea și evaluarea oxidului de grafenă (GO) și a filmelor/interfețelor de CCG pentru dezvoltarea de senzori rezistivi sau optice cu aplicații tehnologice sau biocide, sunt prezentate în **Partea II**. Anexele reprezintă **Partea III** a tezei.

**Capitolul 1. Privire de ansamblu asupra grafenei**, stabilește cadrul istoric al grafenei și definește clar proprietățile distinctive care apar ca rezultat al structurii bidimensionale sub formă de fagure de miere. Din metodele cele mai larg răspândite de producere a grafenei, o secțiune specială este dedicată pentru CCG, materialul de bază utilizat în această teză.

În **Capitolul 2. Evaluarea proprietăților grafenei**, atenția este pe a înțelege mecanismele de transport al purătorilor de sarcină în grafenă și CCG de asemenea și absorbția respectiv emisia optică ce apar în aceste materiale. O atenție specială este dată emisiei de tip Raman tipică structurilor de carbon și care oferă informație importantă. Toate acestea sunt

relevante cu privire la cum poate fi utilizat potențialul grafenei în dispozitive de tip senzor.

Trecând la **Partea II** și partea cea mai importantă a tezei ce prezintă rezultatele cercetării, **Capitolul 3. Optimizarea metodei de producere a grafenei** este o parte esențială în care validez spectroscopic și microscopic metoda de sinteză aleasă care duce la producerea de GO și CCG dispersată în apă potrivite pentru procesarea în filme.

În **Capitolul 4. Auto-asamblarea convectivă (CSA) a grafenei convertite chimic: rută spre dispozitive electronice transparente și flexibile** folosesc CSA în fabricarea de filme de CCG continue sau paternate cu geometrie bine definită și demonstrez superioritatea față de alte tehnici folosite în literatură în ce privește costurile, simplitatea, pierderea de material și condițiile. În restul capitolului se face un pas înainte pentru aplicarea la scară largă folosind filmele obținute prin asamblarea CCG pentru proiectarea de senzori rezistivi multivalenți pentru deformare și umiditate.

**Capitolul 5. Descoperind structura și funcționalitatea interfețelor de oxid de grafenă și grafenă redusă cu acid piren carboxilic (GO-PCA și rGO-PCA) prin analiză de corelație spectrală și de imagistică** este dedicată instrumentului de imagistică dublă, Raman și imagistică de fluorescență rezolvată temporal pentru analiza interfețelor de grafenă aplicată pe GO-PCA și rGO-PCA. Rezultatele promițătoare cu privire la ancorare de elemente de recunoaștere de tip aptamer pe acest tip de materiale, pregătesc terenul pentru dezvoltarea de biosenzori.

**Capitolul 6** oferă un rezumat al concluziilor și perspectivelor de cercetare oferite de munca depusă în această teză.

În **Anexe**, se oferă o prezentare mai detaliată cu privire la anumite aspecte teoretice, măsurători și studii suplimentare făcute de-a lungul perioadei de doctorat cât și o listă de publicații și conferințe care au contribuit la diseminarea rezultatelor obținute.

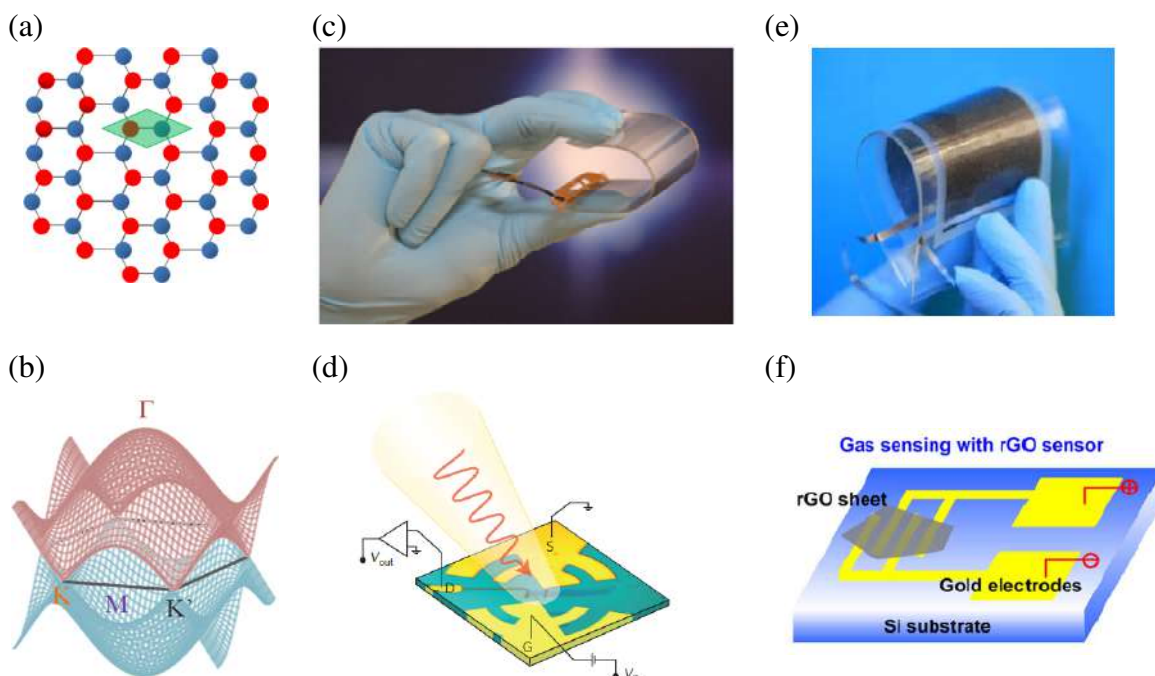
**Cuvinte cheie:** grafenă, auto-asamblare convectivă, electronică flexibilă, raman, fluorescență la doi fotoni.

## Partea I – Literatură de specialitate și aspecte teoretice

### Capitolul 1. Privire de ansamblu asupra grafenei

#### 1.1 Istoric

Multă vreme teoretizată de fizica corpului solid, se crede ca grafena a revoluționat știința când în 2004 cercetători din Manchester au izolat această foiță bidimensională de grafenă și au demonstrat efectul de câmp [1]. În ultimii zece ani de cercetare, în ciuda eforturilor susținute din partea organizațiilor publice și private, produsele comerciale sunt destul de rare [2]. O problemă ridicată de mulți este costurile încă mari pentru a produce grafena [2]. În final, situația actuală a cercetării pe grafenă este căutarea unor modalități ieftine de producere dar încă fără o aplicație care să o lanseze la nivel comercial [3].



**Figura 1.1-** (a) Rețea cristalină și celula primitivă în grafenă ce conține două tipuri de atomi de A (roșu) și B (albastru); (b) Structura de benzi a grafenei conținând benzile  $\pi$  și  $\pi^*$  bands ce se intersectează în colțurile zonei Brillouin; (c) multi-touch screen flexibil pe bază de grafenă [4]; (d) fotodetector în domeniul THz de tip antenă folosind grafenă[5]; (e) baterie Li-ion cu grafenă de tip spumă [6]; (f) senzor de gaz folosind grafena [7].

#### 1.2 Graphena. Structură și proprietăți

Proprietățile unice ale grafenei provin din aranjamentul bidimensional al atomilor de carbon într-o matrice sub formă de fagure de miere. Legăturile  $\sigma$  planare conferă proprietăți mecanice excepționale ( rezistența la tracțiune de 130 GPa [8], modulul lui Young 0.5 TPa [9]) și conductibilitate termică mare  $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Dispersia electronică a grafenei modulează proprietățile ei optice și electrice. Grafena este cunoscută pentru transparența ei record și pentru absorbanța universală  $\sim 2.29\%$ , în domeniul

energiilor mai mari decât nivelul Fermi [10]. Din punct de vedere electric, grafena este un semiconductor cu bandă 0, iar purtătorii de sarcină pot atinge mobilități de ordinul 200 000  $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  în grafena suspendată [11]. Mai mult, are o suprafață specifică 2630  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  disponibilă pentru diferite tipuri de interacțiuni chimice [12].

Din moment ce caracteristicile grafenei, odată doar calculate, sunt la îndemână, oportunitățile de folosire sunt aproape de uimitor. Ideile de electronică flexibilă, robustă și ieftină, dispozitive în domeniul Thz, fotodetectori cu bandă largă sau biosenzori extrem de sensibili sunt doar câteva din posibilitățile atractive.

### 1.3 Metode de producere

Pe lângă bine-cunoscuta exfoliere mecanică sau metoda „banda adezivă”, două mari tehnici au câștigat popularitate în comunitatea științifică: depunerea chimică în vapori (CVD) și exfolierea în fază lichidă. Până la urmă, trebuie găsit un compromis între aplicație, calitatea și dimensiunile necesare pentru grafenă luând în calcul și costurile cum se vede în tabelul 1.1 [13].

**Tabelul 1.1** – Metode pentru producerea la scară largă a grafenei, proprietățile rezultante și posibilele aplicații. Adaptat din Novoselov *et al* [13].

Metoda	Dimensiunea cristalitelor ( $\mu\text{m}$ )	Dimensiunea eșantionului (mm)	Mobilitatea purtătorilor (temperatura camerei) ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	Aplicații
Exfoliere mecanică	>1000	>1	$>2 \times 10^5$	research
Exfoliere chimică folosind oxidul de grafenă	~100	Infinite as layer of overlapping flakes	1	Coatings, paint/ink, composites, transparent conductive layers, energy storage, bioapplication
CVD	1000	~1000	10000	Photonics, nanoelectronics, transparent conductive layers, sensors, bioapplications

## Capitolul 2. Evaluarea proprietăților grafenei

Următorul capitol este dedicat proprietăților grafenei relevante pentru această teză împreună câteva aspecte teoretice și practice asupra cum se poate face evaluarea lor. Un interes crescut cade pe transportul purtătorilor de sarcină în grafenă, absorbția și emisia optică respectiv pe răspunsul Raman al grafenei și materialele conexe. La fel de importante sunt capacitățile grafenei care o recomandă în domeniul senzorilor cât și performanțele atinse până acum.

### 2.1 Spectroscopia Raman pentru structurile de carbon

În cazul grafenei, spectroscopia Raman este una din tehnicile extrem de folosite pentru a evalua diferite proprietăți ale grafenei cum ar fi: numărul de straturi, chiralitatea marginilor, nivelul de doping, densitatea defectelor, grupări funcționale, proprietăți termice și chiar deformarea mecanică [14].

### 2.2 Capacitatea grafenei în senzorică

#### *Senzori de deformare cu grafenă*

Din multe aplicații, ceea ce face grafena potrivită pentru senzori de deformare este cuplajul electromecanic ce s-a observat atât în grafena monostrat suspendată cât și în diferite configurații de grafenă convertită chimic (CCG) [15]. Sensibilitatea unui astfel de senzor ( $g$ ) este definită ca [16]:

$$g = \frac{\Delta A}{A_0} / \varepsilon$$

unde  $A_0$  este proprietatea electrică măsurată în poziție nedeformată și  $\varepsilon$  deformarea relativă indusă.

#### *Senzori de umiditate cu grafenă*

Principiul de bază este legat de modularea proprietăților electrice ale grafenei ca rezultat al adsorbției fizice ale moleculelor de apă la nivelul suprafeței grafenei [17].

#### *Fotodetecție cu grafenă*

Ca semiconductor de bandă 0, grafena are absorbție independentă de lungimea de undă, permite generarea de purtători de sarcină într-un spectru larg iar împreună cu mobilitatea mare a purtătorilor de sarcină și nivelul Fermi tunabil prin doping asigură cerințele pentru fabricarea de fotodetectori eficienți [5].

## Partea II – Rezultate și discuții

### Capitolul 3. Optimizarea metodei de producere a grafenei

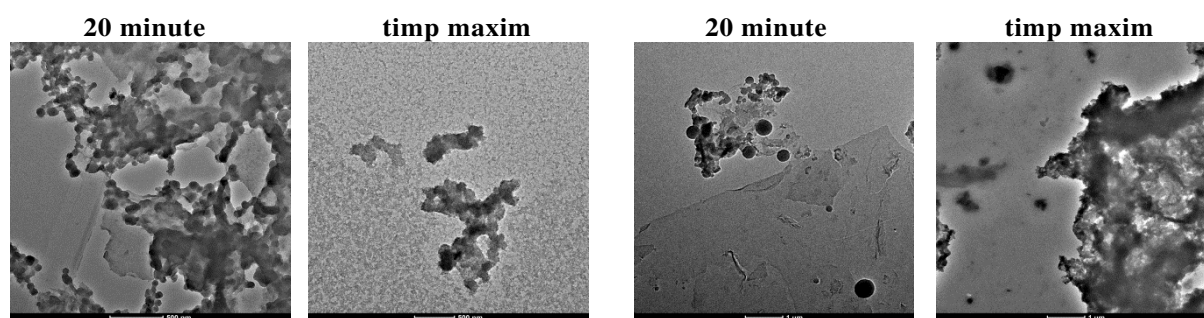
Atunci când se încearcă dezvoltarea unei aplicații bazate pe grafenă, metoda de producție este esențială atât în ceea ce privește calitatea necesară, cât și costurile. În acest capitol explorăm două metode de producție: (i) o nouă tehnică asistată de plasmă în contact cu soluții de cromofori în apă și (ii) o tehnică larg răspândită de tip top-down bazată pe oxidarea chimică a grafitului. Am optat pentru utilizarea abordărilor de tip top-down, în încercarea de a menține la minimum costurile de producție.

#### 3.1 Metode noi de sinteza- plasma atmosferică în contact cu lichid

Procedura de sinteză este extrem de simplă: o soluție de albastru de metilen (MB) (25 ml,  $100 \text{ mg l}^{-1}$ ), este supusă tratamentului în plasmă pentru perioade de timp de ordinul zecilor de minute. Descărcarea electrică, generată în bule de gaz în interiorul soluției de colorant, are un efect de degradare concomitent cu formarea de structuri de carbon. În acest studiu s-au folosit două gaze argon (Ar) și heliu (He) la debit foarte mici ( $0.35 \text{ l min}^{-1}$ ).

#### *Morfologia structurilor de carbon*

Imaginile TEM (figura 3.1) ale soluțiilor de MB tratate în plasmă la intervale de timp diferite, oferă informații referitoare la morfologia structurilor de carbon obținute. Structurile rezultate sunt polidisperse ca dimensiune, iar forma lor variază de la sferice, neregulate sau sub formă de foițe cu aspect de strat subțire uniform.



**Figura 3.1** – Imagini TEM ale structurilor de carbon cu plasma de Ar (stânga) și cu plasma de He (dreapta) obținute la 20 minute respectiv timpul maxim de tratament.

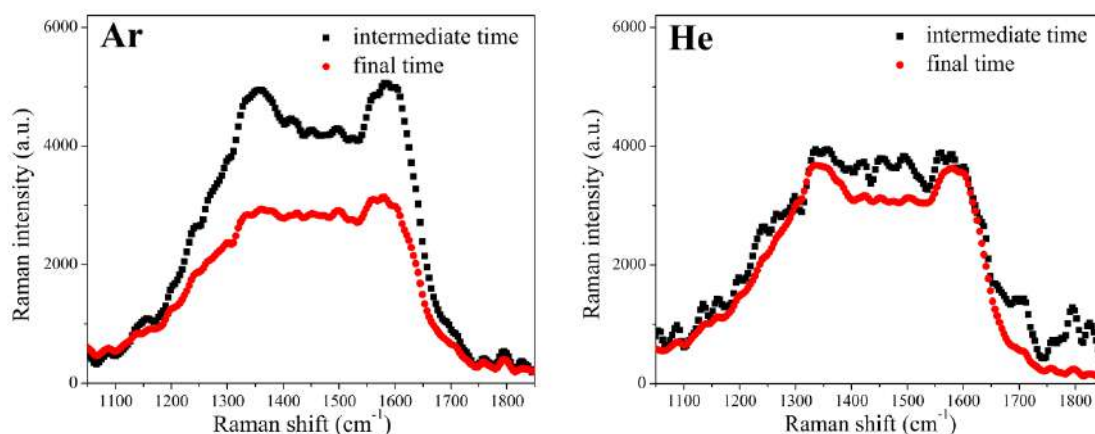
Pe baza imaginilor TEM, presupunem că există două procese simultane: formarea particulelor din moleculele de MB și degradarea particulelor de către plasmă, care duce la formarea de particule cu morfologie și dimensiuni variate. Plasma de Ar



duce la nanoparticule cu polidispersie inferioară și plasma de He la formarea de microparticule cu polidispersitate crescută.

### **Gradul de cristalinitate a structurilor de carbon**

Spectroscopia Raman este cea mai simplă unealtă pentru evaluarea nivelului de ordonare în structurile de carbon și pentru a diferenția tipurile de structuri.



**Figura 3.2** – Spectrele Raman pentru structurile de carbon obținute cu plasma de Ar(stânga) și plasma de He(dreapta) la 20 minute respective timpul maxim de tratament.

Pentru ambele gaze studiate, structurile de carbon se situează între grafit nanoscritalin și carbon cu grad scăzut  $sp^3$  amorf, prezentând picuri Raman  $D$  și  $G$  care se suprapun iar raporturile  $I_D/I_G$  sunt comparabile cu 1 (figura 3.2). Diferența este totuși că, pe măsură ce timpul de tratament crește, plasma de Ar are un efect distructiv asupra particulelor (picurile se lărgesc și mai mult devenind mai puțin separate) în timp ce plasma de He pare să inducă o anumită ordonare în structurile rezultate (picurile devin mai individualizate). Sinteza asistată de plasmă duce la o structuri de carbon care diferă atât în morfologie cât și în cristalinitate. Pentru a produce grafena, sunt necesare proceduri suplimentare de separare și purificare, prin urmare această abordare nu a fost explorată mai departe.

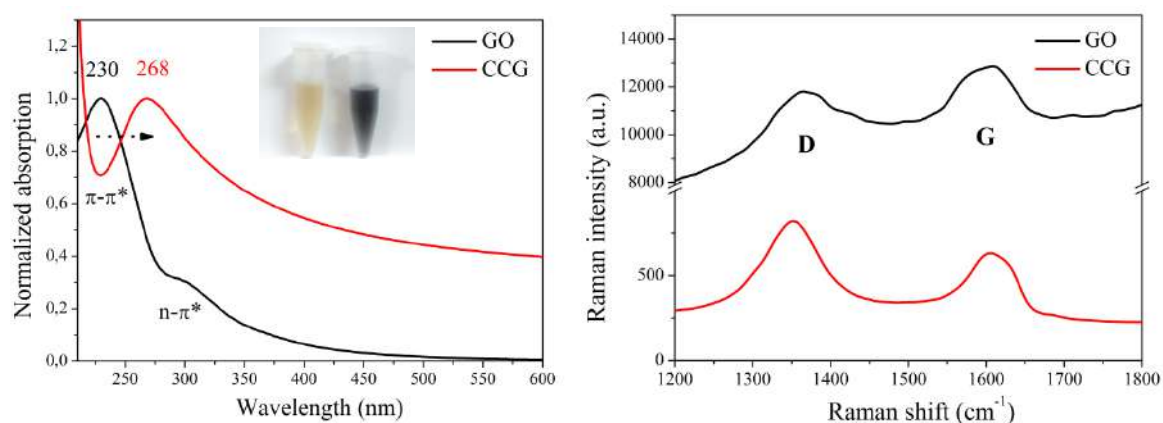
### **3.2 Optimizarea unui protocol recunoscut- Sinteza CCG via metoda Hummers modificată**

A doua abordare pentru sinteza grafenei se bazează pe protocolul Hummers utilizat la scară largă pentru sinteza grafitului oxidat [18]. Dispersii de GO monostrat și multistrat, sunt produse mai departe prin exfolierea oxidului de grafit în baie cu ultrasunete. În cele din urmă pentru a produce foite de CCG, GO este redus chimic cu hidrazină în câmp de

microunde folosind sistem Anton Paar Monowave 300 [19]. Nu sunt necesari agenți surfactanți suplimentari pentru stabilizarea suspensiei CCG.

### Validarea spectroscopică

**Spectrul de absorbție UV-vis** a GO în apă (figura 3.3) prezintă banda principală centrată la 230 nm corespunzătoare tranziției  $\pi \rightarrow \pi^*$  ale legăturilor C=C din sisteme de carbon amorfe cât și un umăr în jurul valorii 300 nm atribuit tranzițiilor  $n \rightarrow \pi^*$  din legăturile C=O [20].



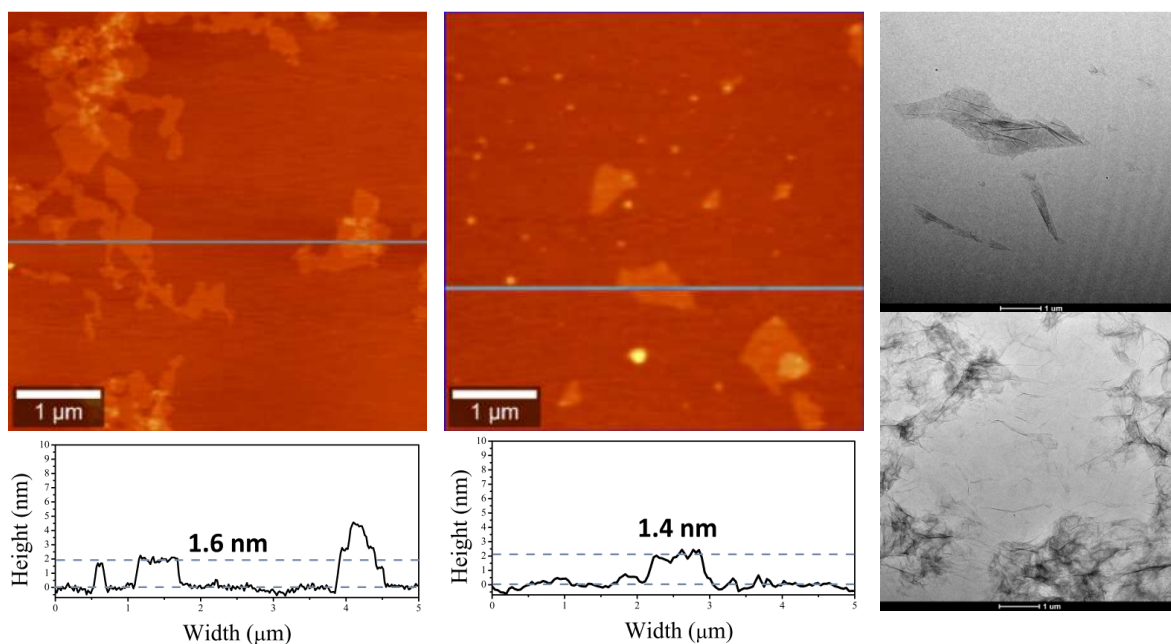
**Figura 3.3** – (stânga) Spectrul de absorbție în UV-vis pentru GO (negru) și CCG (roșu) în apă. Poza figurează foiețe de GO (galben) și CCG (negru) în apă; (dreapta) Spectrul Raman al suspensiilor de GO (negru) și CCG (roșu) în apă.

După procesul de reducere chimică asistat de radiația cu microunde, banda principală are o deplasare spre roșu, umărul nu mai este vizibil, iar absorbția crește pe întregul domeniu vizibil și NIR. Toate aceste modificări sunt în concordanță cu o restaurare a rețelei  $sp^2$  prin îndepărtarea parțială a oxigenului și prin conversia atomilor de tip  $sp^3$  în  $sp^2$ .

**Spectrele Raman** ale suspensiilor apoase GO și CCG (figura 3.3) prezintă picurile *G* și *D* caracteristice structurilor de carbon. În urma procesului de reducere, lărgimea picurilor scade și raportul  $I_D/I_G$  crește. Aceste modificări sunt în concordanță cu studiile anterioare, ceea ce sugerează că reducerea facilitează conversia atomilor de tip  $sp^3$  în  $sp^2$ . Domeniile  $sp^2$  nu cresc în dimensiune, ci se formează mai degrabă noi domenii izolate, iar defectele introduse în interiorul planului bazal în timpul sintezei de oxid de grafenă continuă să crească raportul  $I_D/I_G$  [21]. Astfel, în CCG se restaurează conjugarea  $sp^2$  care este de așteptat să îmbunătățească proprietățile electrice și optice în comparație cu GO.

## Caracterizarea microscopică

AFM este utilă pentru estimarea numărului de straturi în grafenă și pentru validarea exfolierii materialelor de grafenă utilizând grafitul ca materie primă. Valorile raportate pentru grafena monostrat au variat între 0.4 și 1.7 nm [22,23]. După cum se poate observa în figura 3.4, GO obținut constă din foițe de dimensiune micrometrică, în principal în monostrat. După reducere, îndepărtarea grupurilor de oxigen micșorează grosimea stratului CCG. Imaginile TEM confirmă caracterul monostrat al GO și CCG (figura 3.4).

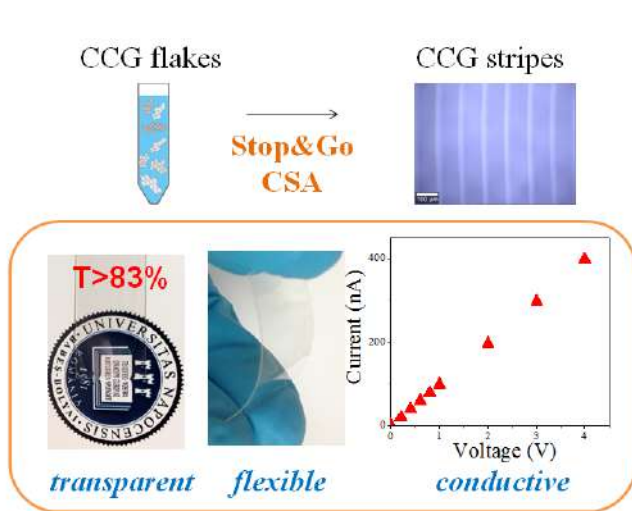


**Figura 3.4** – Imagini de topografie AFM pentru GO (stânga) și CCG (mijloc) cu secțiunile corespunzătoare; (dreapta) Imagini TEM pentru GO (sus) și CCG (jos).

## Concluzii

- Plasma în contact cu lichid are un randament scăzut de producere a grafenei și necesită operațiuni suplimentare de procesare și separare pentru a îmbunătăți randamentul.
- Optimizarea unui protocol cunoscut de producere a grafenei, duce la obținerea de derivate ale grafenei GO și CCG cu dimensiune laterală bine definită, dispersate în fază lichidă eficient din punct de vedere a costurilor.
- Calitatea GO și CCG este validată prin tehnici spectroscopice și microscopice.
- Materialele obținute, GO și CCG pot fi folosite în forma rezultată sau pot fi modificate cu diferite molecule după necesități.

## Capitolul 4. Auto-asamblarea convectivă (CSA) a grafenei convertite chimic: rută spre dispozitive electronice transparente și flexibile



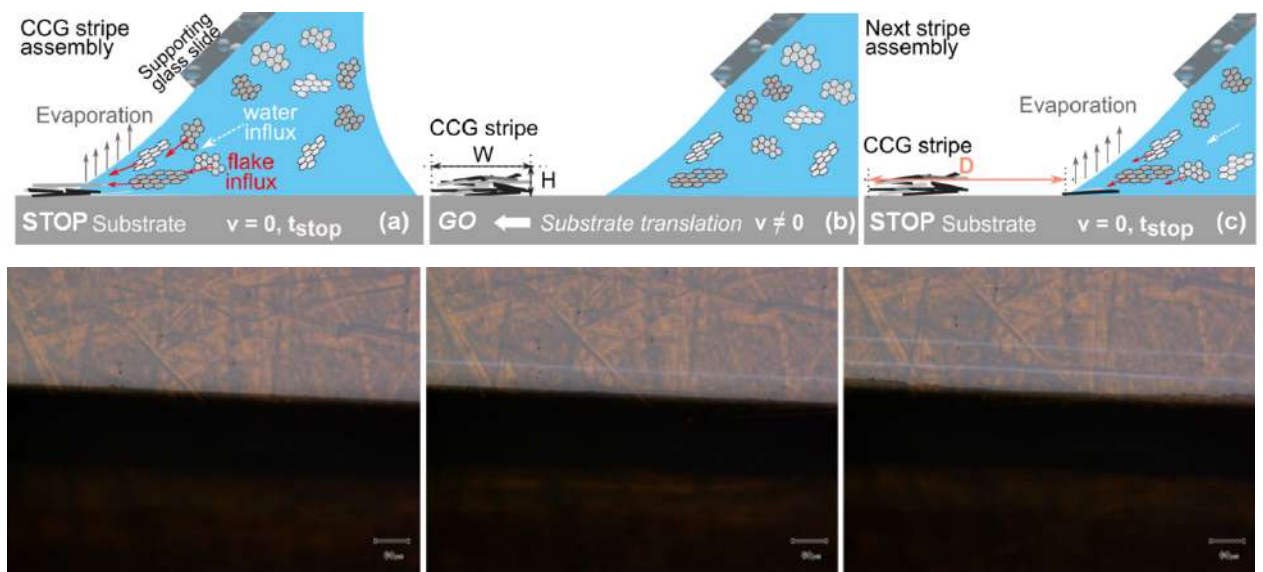
*Auto-asamblarea convectivă a grafenei convertită chimic. Rută eficientă și ieftină pentru dezvoltarea dispozitivelor electronice flexibile*

*Grafena convertită chimic (CCG) reprezintă în prezent un material atractiv alternativ pentru grafenă și aplicațiile electronice ale ei deja cunoscute. Datorită procesării sale în fază lichidă, poate fi produsă pe scară largă, însă depunerea sa în filme cu geometrie definită pe substrat solide rămâne o provocare. În acest capitol, sunt fabricate microbenzi/fire de CCG cu morfologie controlată pe substrat flexibile și rigide prin Auto-Asamblare Convectivă Stop & Go. Această metodă permite depunerea unor serii regulate de benzi de CCG prin ajustarea independentă a geometriei benzii și a perioadei seriei într-un mod ieftin, curat și rapid și fără nici o structură litografică. Benzile de CCG obținute sunt conductori electrici foarte transparenți și flexibili, proprietăți care au o mare valoare în proiectarea dispozitivelor electronice. Mai departe investigăm și valorificăm potențialul lor multivalent în aplicațiile electronice, cu accent pe detecție în special pe fabricarea de senzori care sunt transparenți optic.*

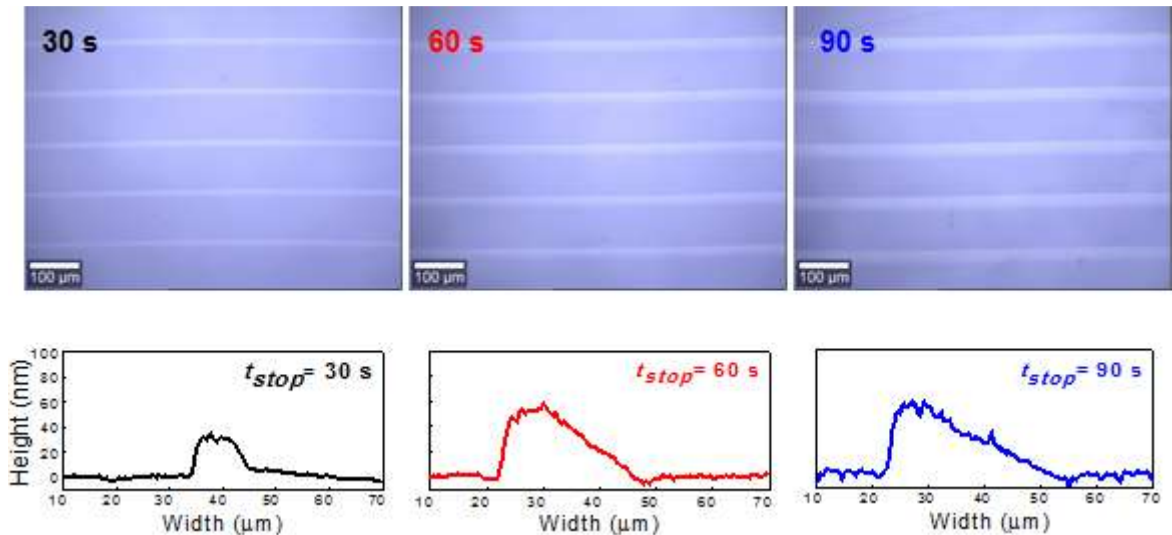
Microbenzile de CCG au fost fabricate folosind Auto-asamblarea convectivă *Stop&Go* (*Stop&Go* CSA) [24] pe substrat flexibile (folii de polyethylene terephthalate (PET) cu grosime 175  $\mu\text{m}$ , folii de polyimide (PID) cu grosime 50  $\mu\text{m}$ ) și pe substrat rigide (lamelle de sticlă, Si/SiO<sub>2</sub>). Setup-ul CSA constă dintr-o lamelă de sticlă de suport plasată la unghi mic (20-25°) în proximitatea unui substrat (~200  $\mu\text{m}$  distance). O picătură de suspensie apoasă de CCG (0.05 mg ml<sup>-1</sup>) este introdusă în spațiul limitat de lamela de susținere și substrat. Se formează un menisc liniar care este translatat orizontal prin mișcarea substratului.

#### 4.1 Benzi de CCG cu morfologie controlată

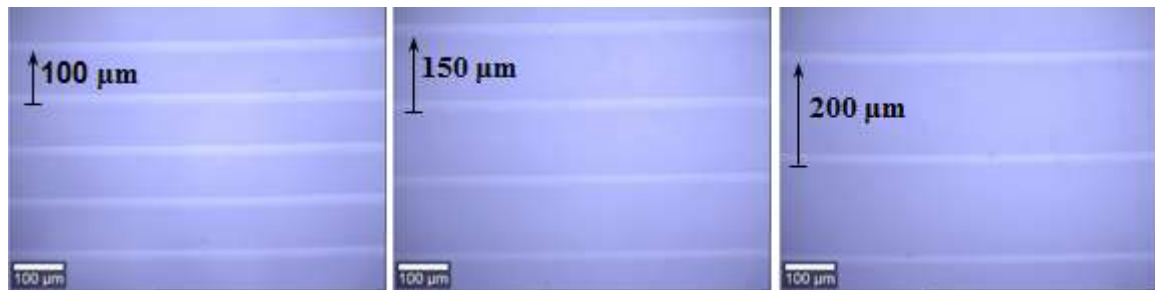
O reprezentare schematică a procesului de depunere a foilțelor de CCG cu *Stop&Go* CSA este prezentată în figura 4.1 Prin ajustarea unor parametri din protocolul *Stop&Go* CSA, lățimea și perioada benzilor ar putea fi controlate independent. Mai exact, doi parametri ( $t_{stop}$  și  $D$ ) au fost modificați în felul următor: când unul a fost variat, celălalt a fost constant. Setup-ul și protocolul permit modificarea acestor parametri într-o gamă largă de valori, însă doar o selecție reprezentativă este prezentată în figurile 4.2 și 4.3.



**Figura 4.1** - Reprezentarea schematică a depunerii foilțelor de CCG pe substrat de PET prin metoda *Stop&Go* CSA. (a) Stadiul STOP: linia de contact este menținută în aceeași poziție pentru un interval de timp  $t_{stop}$  și datorită evaporării la nivelul meniscului, foilțele de CCG aderă la substrat; fluxul de evaporare produce flux de foilțe și apă înspre linia de contact care asigură o alimentare constantă pentru asamblarea fulgilor CCG de-a lungul liniei de contact (b) etapa GO: substratul este translatat cu o viteză constantă  $v$ , pe o distanță  $D$ ;  $v$  este suficient de mare încât să apară doar o evaporare scăzută și practic nu are loc asamblare la linia de contact (c) etapa STOP se repetă și începe un nou proces de asamblare. În al doilea rând sunt prezentate imaginile optice corespunzătoare (mărire 10  $\times$ ) înregistrate în timpul procesului.

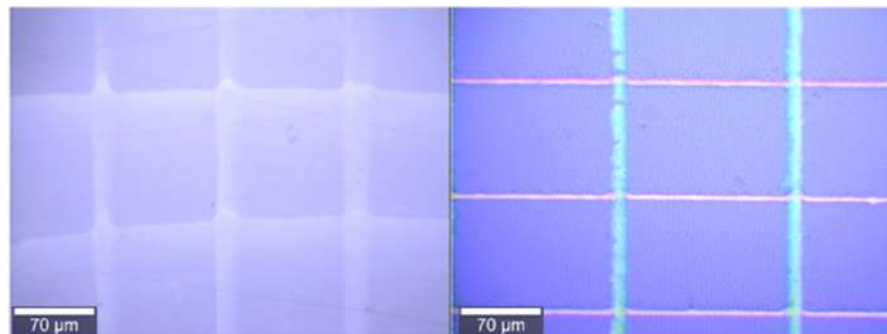


**Figura 4.6** - Imagini de microscopie optică cu secțiunile AFM corespunzătoare pentru benzile de CCG asamblate pe substrat PET obținute cu  $t_{stop}$ : 30, 60 și 90 secunde ( $D=100 \mu\text{m}$ ).



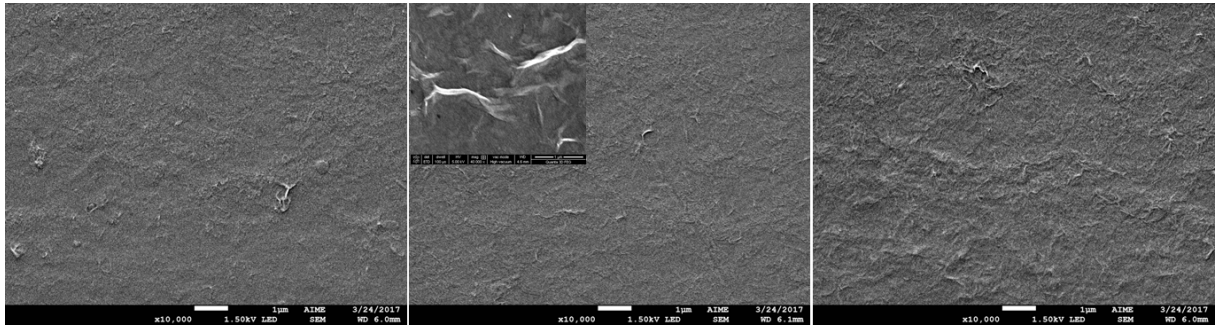
**Figura 4.3** - Imagini de microscopie optică benzile de CCG asamblate pe substrat PET obținute cu perioada  $D$ : 100, 150 și 200  $\mu\text{m}$  ( $t_{stop}=60$  secunde).

Se pot proiecta diferite morfologii cum ar fi gridurile prin asamblarea multidirecțională succesivă [25]. Nu în ultimul rând deoarece CSA este o tehnică compatibilă cu o varietate de coloizi, se pot fabrica cu ușurință filme complexe texturate prin combinarea diferitelor tipuri de materiale. Câteva rezultate prelimiare în această direcție sunt prezentate în figura 4.4

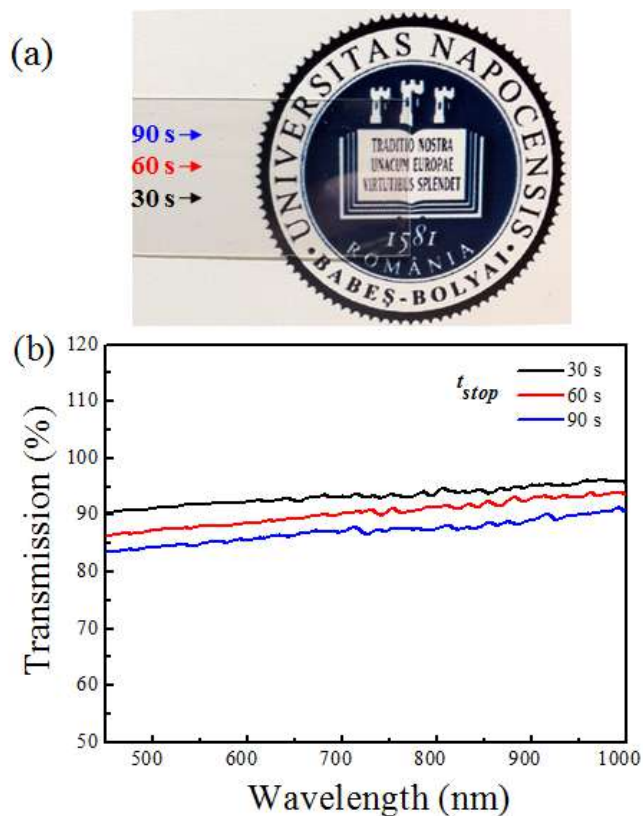


**Figura 4.4** - Imagini de microscopie optică pentru grid de CCG pe substrat PET (stânga) și grid combinat benzi de CCG și nanoparticule de Au pe Si/SiO<sub>2</sub>(dreapta).

O examinare mai atentă a morfologiei de suprafață a benzilor de CCG a fost făcută prin SEM. O imagine SEM reprezentativă este prezentată în figura 4.5 și arată că suprafața benzii CCG este încrețită, în conformitate cu măsurătorile AFM. Plierea și suprapunerile apar datorită confinării a foițelor de CCG în regiunea meniscului în timpul evaporării solventului.



**Figura 4.5** – imagine SEM image pentru benzile de CCG pe substrat PET ( $t_{stop}$ =30, 60, 90 s). Inserția reprezintă o imagine cu mărime mai mare benzii CCG 60 cu o vizualizare îmbunătățită a pliurilor.



**Figura 4.6** - (a) Poză a trei seturi de benzi de CCG pe substrat PET obținute cu  $t_{stop}$  (30, 60 and 90 s) și  $D$  (100  $\mu$ m); (b) Spectre de transmisie optică pentru benzi de CCG pe substrat PET obținute cu  $t_{stop}$  (30, 60, 90 s) și  $D$  (100  $\mu$ m) constant.

### Transmisia optică

Este ușor de evaluat proprietățile de transmisie excelente ale benzilor de CCG din fotografia din figura 4.6 (a), în care sigla este vizibilă clar prin benzile de CCG pe PET. Transmisia optică a benzilor CCG, inclusiv la cele mai groase, are valori medii de peste 85% în întregul interval de 450-1000 nm (figura 4.6 (b)), care sunt printre cele mai mari valori observate pentru filmele de grafenă obținute pornind de la suspensii de foițe.

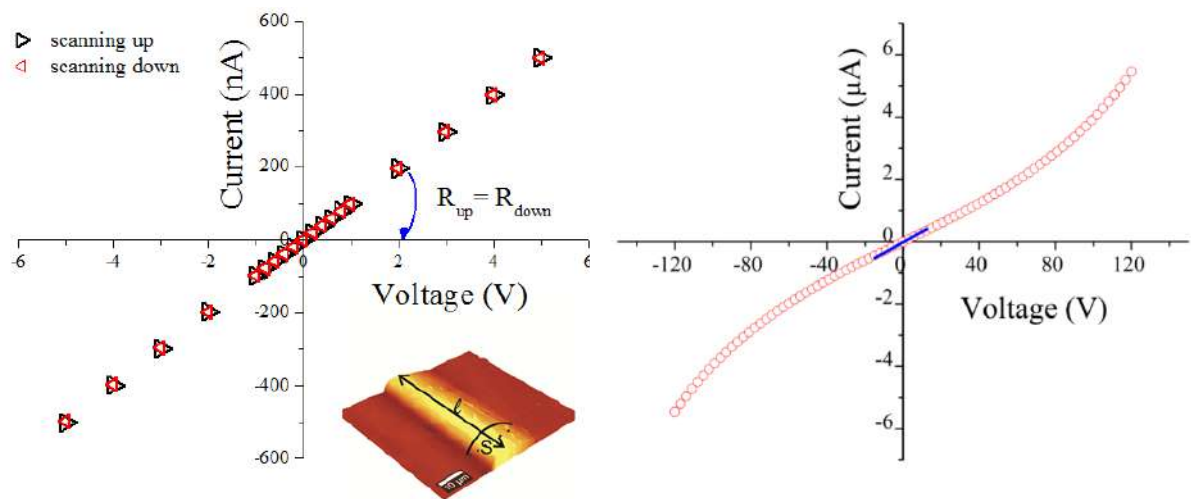
### Proprietăți electrice ale benzilor de CCG auto-asamblate

Performanța electrică a benzilor de CCG este esențială atunci când se încearcă producerea de aplicații în electronică și optoelectronică, motiv

pentru care este relevantă caracterizarea comportamentului electric în câmp jos/înalt, estimarea mobilității purtătorilor de sarcină cât și înțelegerea modului în care transportul are loc în interiorul benzilor de CCG asamblate.

### Regimul de câmpuri joase

Caracteristica volt-amperică (I-V) a benzilor de CCG (figura 4.7) indică un comportament metalic similar unui rezistor, cel puțin în intervalul testat. Există o dependență liniară a curentului, indiferent de direcția de măsurare și nu apar efecte de histereză. Rezistența estimată a benzilor CCG este de ordinul  $10^{-2} \Omega \text{ m}$ , cu mai multe ordine de mărime mai mare decât a grafitului, sugerând că transportul purtătorilor este diferit în cele două cazuri, ceea ce este de așteptat. În grafena în care rețeaua  $sp^2$  este perfectă, electronii se mișcă liber, în timp ce în monostraturile CCG, mișcarea liberă a electronilor este împiedicată de intercalarea defectelor și a domeniilor de dezordine între clusterii de  $sp^2$ .



**Figure 4.7** - (stânga) Caracteristica volt-amperică în intervalul [-5V, 5V] pentru 25 benzi de CCG pe PET ( $t_{stop} = 60 \text{ s}$ ,  $D = 100 \mu\text{m}$ ). Inserția reprezintă o imagine AFM a unei benzi de CCG ; (dreapta) Caracteristica volt-amperică non-liniară pentru benzi de CCG pe PET în regimul câmp înalt observat în intervalul [-120 V, 120V] ; lungimea benzilor de CCG a fost  $\sim 50 \mu\text{m}$ .

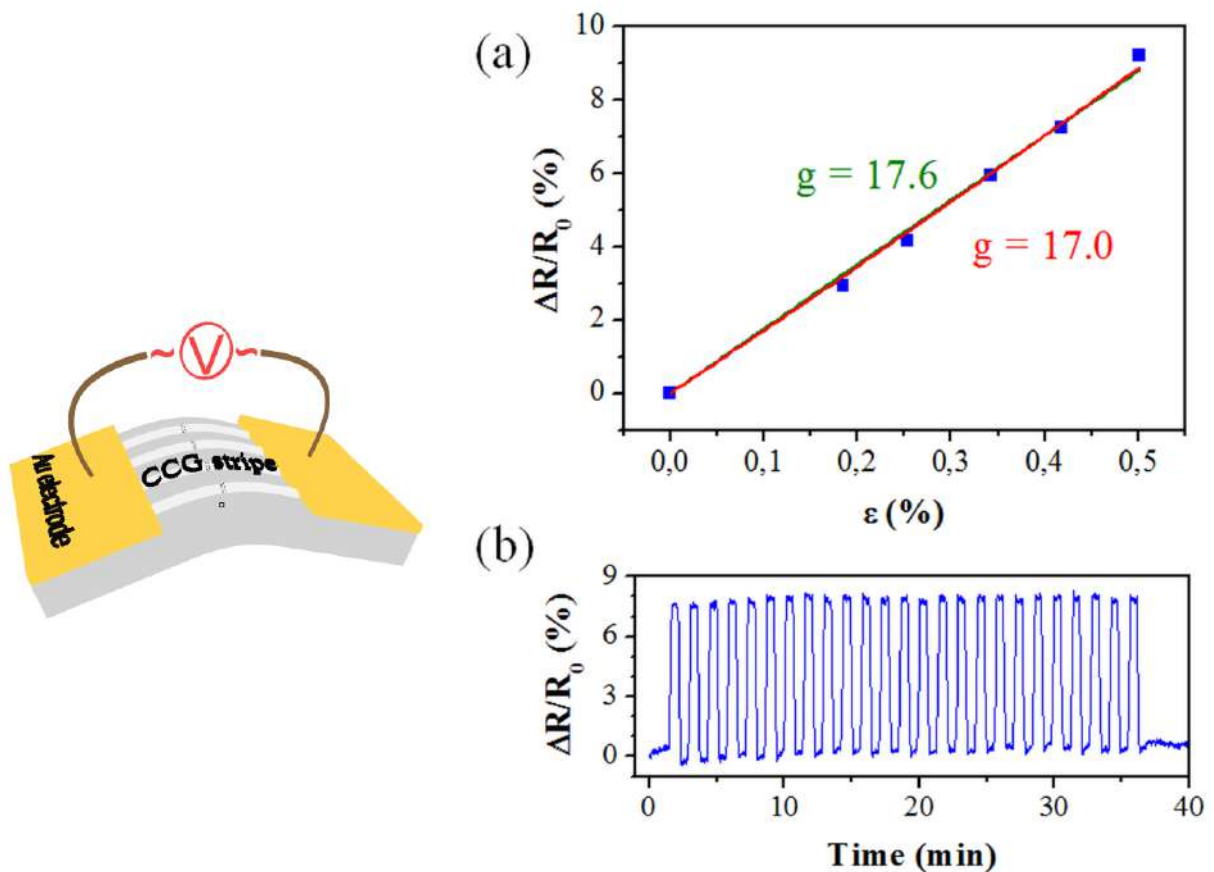
### Regimul de câmp înalt

Caracteristicile volt-amperică a benzilor de CCG în regimul de câmp înalt este prezentată în figura 4.7. Comportamentul electric în regim non-ohmic al benzilor auto-asamblate este similar cu cel al semiconductorilor dezordonați. Chiar și la tensiuni mici, benzile de CCG conduc curentul electric sugerând că se formează căi conducătoare de percolație, când foițele de CCG se suprapun.



## 4.2 Senzori de deformare

Performanța benzilor de CCG ca senzori rezistivi de deformare a fost evaluată prin efectuarea testelor de elongație uniaxială. Figura 4.8 (a) prezintă variația relativă a rezistenței electrice ( $(R - R_0) / R_0 = \Delta R / R_0$ ) a benzilor de CCG în funcție de întindere relativă  $\varepsilon$  aplicată pe substrat. Atunci când se fitează datele experimentale cu o funcție exponențială ( $\Delta R / R_0 = e^{g \cdot \varepsilon} - 1$ ), sensibilitatea  $g$  este = 17, în timp ce cu o fitare liniară ( $\Delta R / R_0 = g \cdot \varepsilon$ )  $g$  este egală cu 17.6, cele două rezultate având similare valori. Sensibilitatea  $g$  este în concordanță și ușor mai mare decât cea observată anterior pentru senzorii de deformare pe bază de grafenă [26]. Sensibilitatea obținută pentru senzori (<200) pare să indice mecanismul foițelor suprapuse și conectate, în care foițele pierd/câștigă contactul ca rezultat al întinderii, ca fiind dominant.



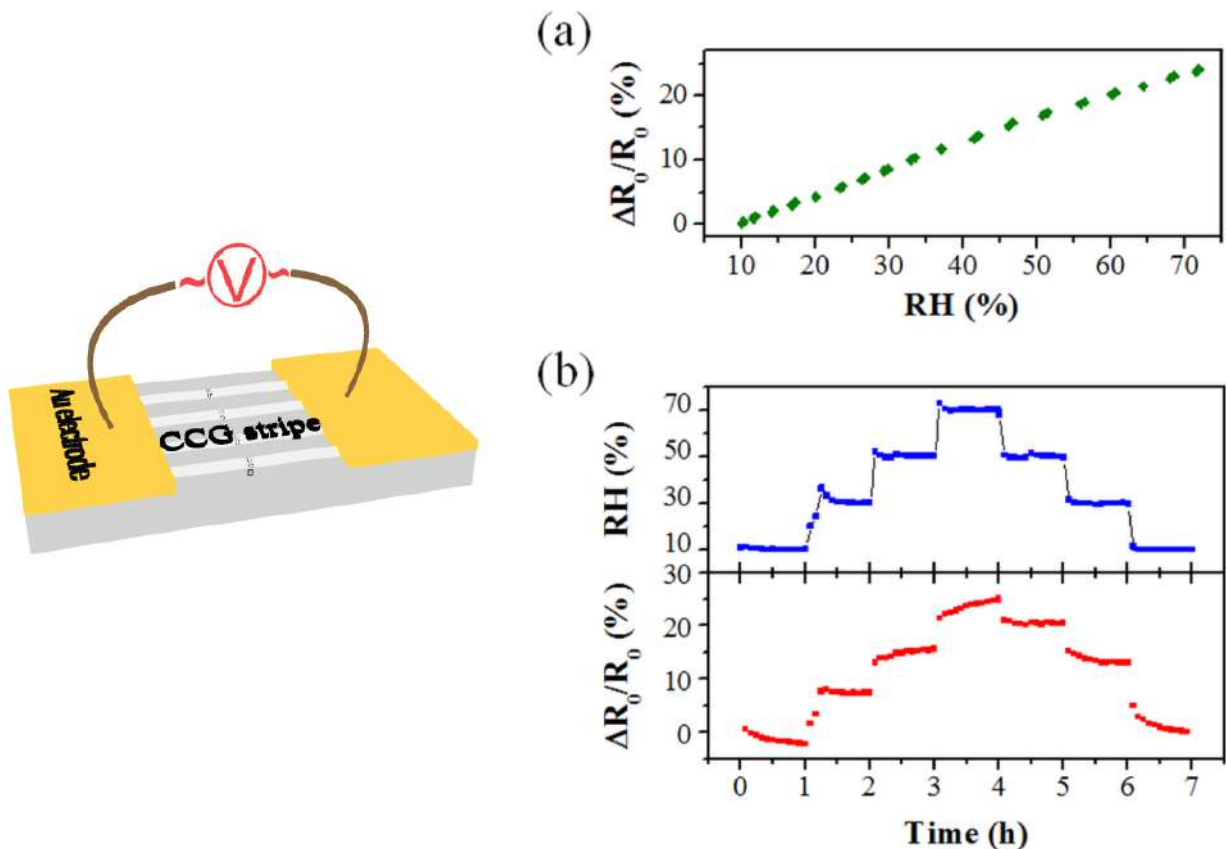
**Figura 4.8** – Sensor de deformare bazat pe benzi de CCG: (a) Variația relativă a rezistenței electrice  $\Delta R / R_0$  a sensorului în funcție de deformarea relativă  $\varepsilon$  aplicată pe substrat,  $R_0$  fiind rezistența electrică în poziția nedeformată; datele experimentale sunt fite cu ecuația  $\Delta R / R_0 = g \cdot \varepsilon$  unde  $g$  este sensibilitatea (curba verde) și cu o funcție exponențială  $\Delta R / R_0 = e^{g \cdot \varepsilon} - 1$  (curba roșie); (b) Variația relativă a rezistenței electrice în timp  $\Delta R / R_0$ , cu valorile 0.00% și 0.45% de deformare aplicate alternativ pe substrat.

Au fost apoi efectuate teste de ciclaj pentru a caracteriza fiabilitatea acestor senzori (figura 4.8 (b)). În timp ce senzorii pe bază de CCG au fost întinși alternativ până la o până la o

deformare relativă  $\varepsilon = 0.45\%$ , amplitudinea variației rezistenței electrice a rămas stabilă. Mai mult, am verificat comportamentul benzilor de CCG la deformări mari; eșantioanele au fost întinse până la deformări de 2% fără rupere, limită impusă de limita de forță a stage-ului de tracțiune. Aceste caracterizări au demonstrat potențialul ridicat al benzilor CCG ca senzori rezistivi de deformare atât în ceea ce privește sensibilitatea la deformare cât și repetabilitatea.

### 4.3 Senzori de umiditate

Am investigat sensibilitatea benzilor de CCG la umiditate. A fost observată o creștere cvasi-liniară de 25% a  $R_0$  atunci când umiditatea relativă (RH) crește de la 10% la 70% (figura 4.9 (a)), care are același ordin de mărime cu ceea ce s-a fost observat în cazul senzorilor pe bază de nanoparticule pe bază de aur [27].



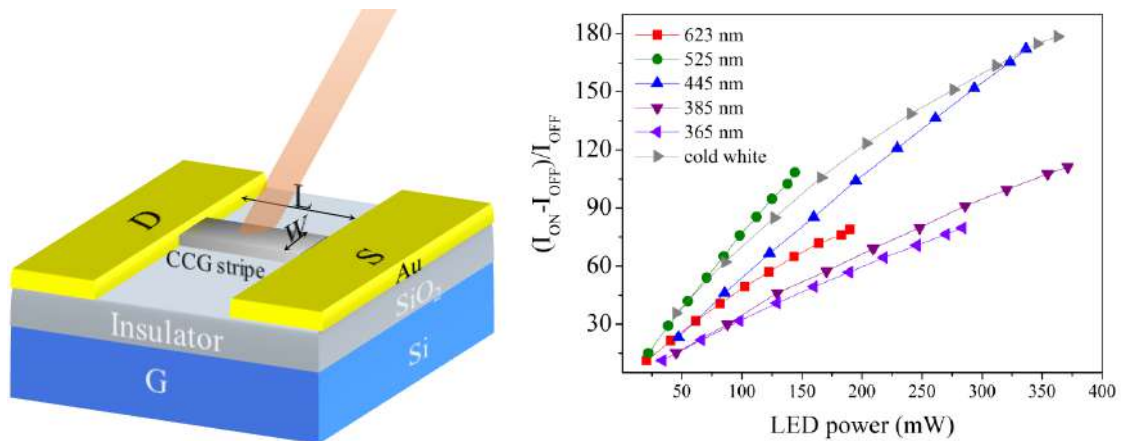
**Figura 4.9** – Senzor de umiditate bazat pe benzi de CCG : (a) Variația relativă a rezistenței electrice  $\Delta R / R$  a benzilor de CCG (nedeformate) în funcție de umiditatea relativă (RH) când RH crește de la 10% la 70% într-un singur pas; (b) Variația relativă a rezistenței electrice  $\Delta R / R$  în timp ca funcție de RH.  $R_0$  corespunde rezistenței nemodificate la  $t = 0h$ .

În al doilea experiment, umiditatea relativă a fost mărită în incremente de 10% la fiecare 60 de minute și apoi a scăzut la 10%. Senzorul a prezentat aceeași creștere a rezistenței electrice în repaus de aproximativ 25% când umiditatea crește de la 10 la 70%. Acest

fenomen este reversibil, deoarece rezistența a scăzut din nou la valoarea sa inițială fără histereză.

#### 4.4 Creșterea curentului electric în benzile de CCG auto-asamblate indusă de iluminare

O altă posibilă aplicație tehnologică a benzilor de CCG ar fi fotodetecția. În cele ce urmează vom prezenta câteva rezultate preliminare privind îmbunătățirea curentului electric prin benzile de CCG auto-asamblate pe substrat de Si/SiO<sub>2</sub>. Reprezentarea schematică a fotodetectorului cu zonă activă din benzi de CCG este prezentată mai jos în figura 4.10. LED-uri cu diferite lungimi de undă sunt folosite pentru a ilumina canalul CCG, aflat sub tensiune de 1V.



**Figura 4.10** – (stânga) Reprezentare schematică a unui fotodetector cu zonă activă din CCG auto-asamblat; (dreapta) Creșterea curentului în funcție de puterea surselor LED la diferite lungimi de undă.

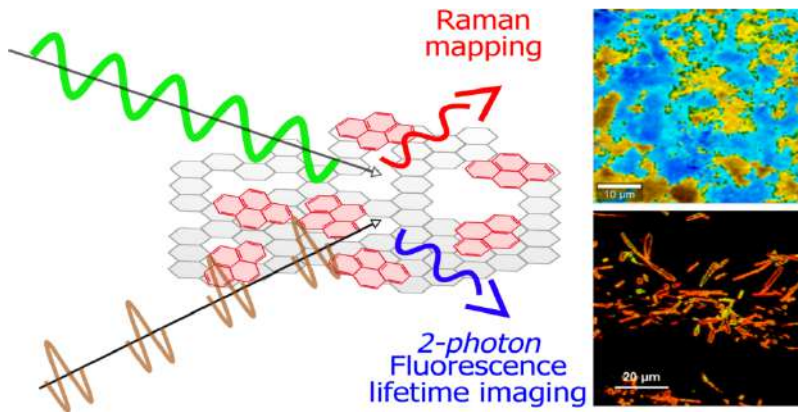
La temperatura camerei, curentul electric pe măsură ce puterea LED-ului crește pentru toate lungimile de undă investigate (vezi figura 4.10). Efectul maxim, creșterea de 180 de ori, este obținut pentru lumina albă, efectul fiind dependent de lungimea de undă. Cea mai mare rată de creștere este observată pentru LED-ul verde, în timp ce lumina UV induce cea mai mică rată de creștere. Nu sunt încă elucidați factorii responsabili pentru această îmbunătățire, totuși aceste rezultate sunt promițătoare în ceea ce privește obținerea dispozitivelor de fotodetecție într-un mod rentabil.

#### Concluzii

- Am propus o tehnică ușoară, ieftină și rapidă pentru a produce filme texturate de CCG din dispersii apoase de foițe de CCG la concentrații extrem de scăzute. Tehnica permite, de asemenea, operarea în condiții normale de presiune și temperatură, fără a folosi tehnici de litografiere utilizată în prezent pentru a textura filmele de grafenă.

- Am obținut microbenzi paralele de CCG pe substrat rigide și flexibile, folosind o procedură de depunere într-o singură etapă, printr-o versiune modificată a CSA, care permite ca lățimea și perioada benzilor să fie controlate independent pe o gamă largă de dimensiuni.
- Benzile de CCG conduc curentul electric, cu o rezistivitate cu trei ordine de mărime mai mare decât a grafitului, sunt extrem de transparente în domeniul vizibil-NIR (>85%) având valori de mobilitate a purtătorilor îmbunătățite comparativ cu filme de CCG obținute prin alte tehnici.
- A fost dezvoltat un senzor de deformare bazat pe benzi de CCG. Sensibilitatea senzorului este mai mare decât majoritatea senzorilor obținuți cu grafena de CVD și depășește în mod clar senzorii convenționali cu folie metalică. Senzorul este robust, poate suporta deformări de minim 1% fără rupere iar răspunsul este stabil în timp și reproductibil.
- A doua aplicație electronică demonstrată în acest studiu este ca senzor de umiditate. Rezistența benzilor de CCG a prezentat o dependență reversibilă de umiditate în domeniul 10-70% RH.
- Rezultate preliminare cu privire la iluminare benzilor de CCG cu surse LED, sugerează că acestea ar putea fi utilizate și ca zonă activă în dispozitive de fotodetecție.
- Controlul oferit de tehnica *Stop&Go* CSA asupra densității și dimensiunii benzilor, oferă posibilitatea de a ajusta atât transparența cât și rezistența electrică a filmelor de CCG. Ca perspectivă, seriile regulate de CCG se pot obține pe suprafețe mai mari, cu multiple morfologii și în combinație cu alte nanomateriale.

## Capitolul 5. Descoperind structura și funcționalitatea interfețelor de oxid de grafenă și grafenă redusă cu acid piren carboxilic (GO-PCA și rGO-PCA) prin analiză de corelație spectrală și de imagistică

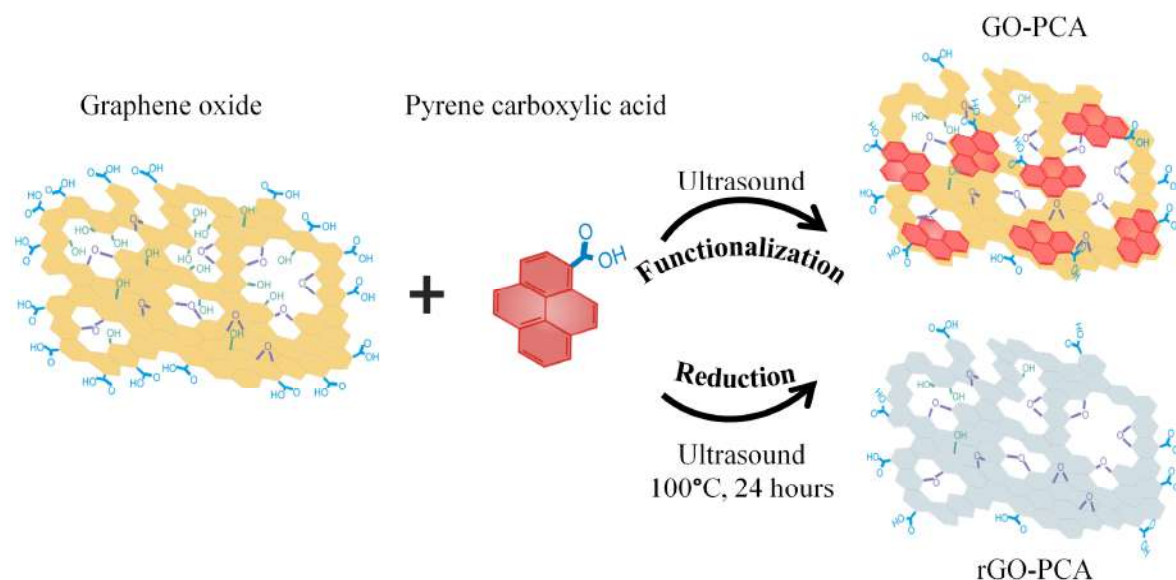


*Restaurare și efecte de transfer la nivelul interfețelor de grafenă obținută chimic prin imagistică Raman și de fluorescență rezolvată temporal în spre dezvoltarea de biosenzori*

*Unicitatea structurală a grafenei a făcut necesară modificarea suprafeței sale cu diferiți linkeri și funcționalități pentru a exploata proprietățile optice, mecanice și electrice excelente pe care le posedă. Deoarece accentul se pune pe performanța grafenei, nu este acordată atât de multă atenție înțelegerii în profunzime a modificărilor structurale care apar atunci când se formează interfața grafenă/element. Raportăm aici o multianaliză spectrală și de imagistică eficientă aplicată pe două sisteme: GO și rGO modificate cu acid piren carboxilic (PCA). Imagistica Raman confocală a fost utilizată pe lângă microscopia de imagistică de fluorescență rezolvată temporal la două fotoni (FLIM) pentru a caracteriza distribuția moleculelor PCA pe GO și pentru a înțelege importanța distribuției neomogene a PCA pe GO. Rezultatele preliminare care demonstrează capacitatea interfeței GO-PCA de a ancora elemente de recunoaștere de tip aptamer prin intermediul legăturii amino, deschid calea pentru dezvoltarea biosenzorilor.*

## 5.1 Sinteza de interfețe modificate cu acid piren carboxylic (PCA) oxid de grafenă GO-PCA și grafena redusă rGO-PCA

Nanofoițele de GO-PCA nanosheets se obțin prin amestecarea PCA cu GO în raport de 4/1 ratio (figura 5.1) folosind un solvent organic DMF.

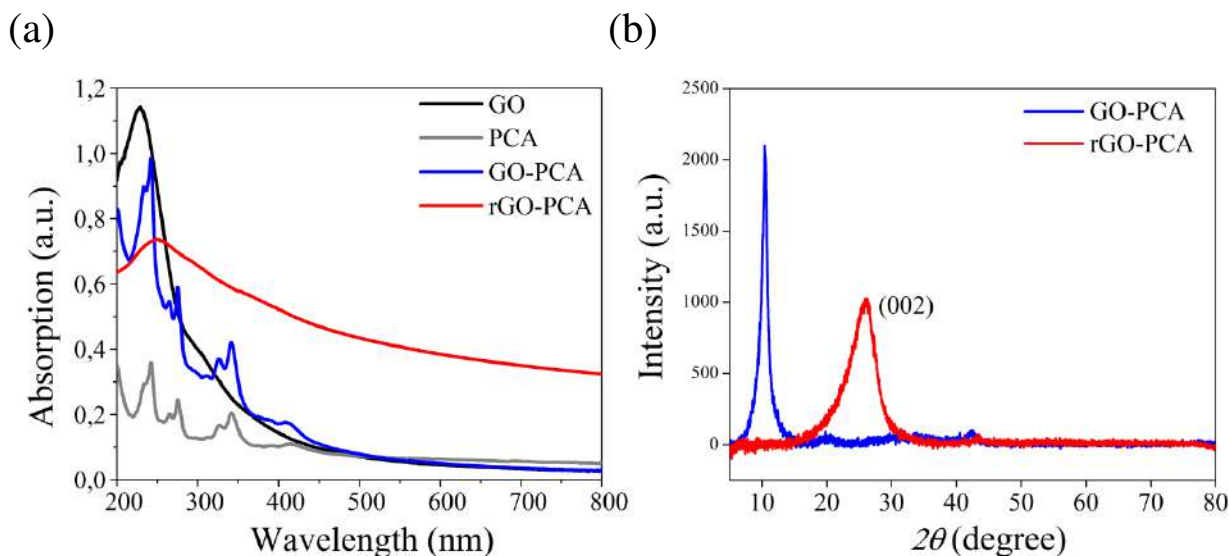


**Figura 5.1-** Ilustrare schematică a protocolului de funcționare și reducere a GO cu molecule de PCA.

Structura aromatică planară a PCA facilitează interacțiunile spontane  $\pi$ - $\pi$  cu rețeaua grafenică din GO, favorizate prin intermediul sonicării. Astfel, în condiții de ultrasunete, folosind miezul aromatic al PCA, matricea grafenică din GO a fost îmbogățită cu grupări carboxil într-un mod neinvaziv. Reducerea GO la rGO a fost obținută prin încălzirea amestecului GO-PCA pentru un timp prelungit în urma căreia s-a format un precipitat negru. Sistemele GO-PCA și rGO-PCA au fost supuse unei multianalize spectrale și imagistice de corelație pentru a evidenția efectele care apar la interfața grafenă/element.

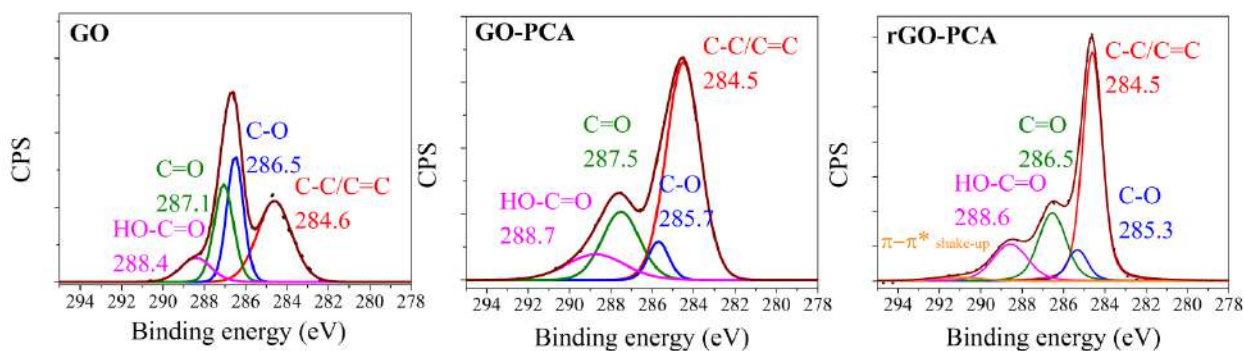
Prezența PCA pe foițele de GO este validată prin apariția mai multor benzi de absorbție suplimentare între 250-450 nm, suprapuse complet pe cele ale GO (figura 5.2 (a)). După încălzire, se observă o deplasare spre roșu a benzii principale de absorbție la 273 nm și o creștere a absorbției în zona NIR pentru rGO-PCA, ceea ce sugerează reducerea nanofoițelor de GO cu restabilirea conjugării electronice în cadrul nanofoițelor. Presupunerea noastră este că moleculele de PCA distribuite pe nanofoițe de GO, la încălzire prelungită, contribuie la restaurarea rețelei  $sp^2$  prin fuziune în rețeaua de carbon [28]. Reducerea este confirmată și de difractogramele înregistrate pe eșantioanele înainte

și după încălzire (figura 5.2 (b)). Linia de la valori  $2\theta$  mai mari de se datorează planului (002) al rGO-PCA și indică restaurarea ordinii cristaline în rGO-PCA [29].



**Figura 5.2** - (a) Spectre de absorbție UV-vis pentru GO (negru), PCA (gri), GO-PCA (albastru) și rGO-PCA (roșu) în apă; (b) Difractograme XRD pentru GO-PCA și rGO-PCA.

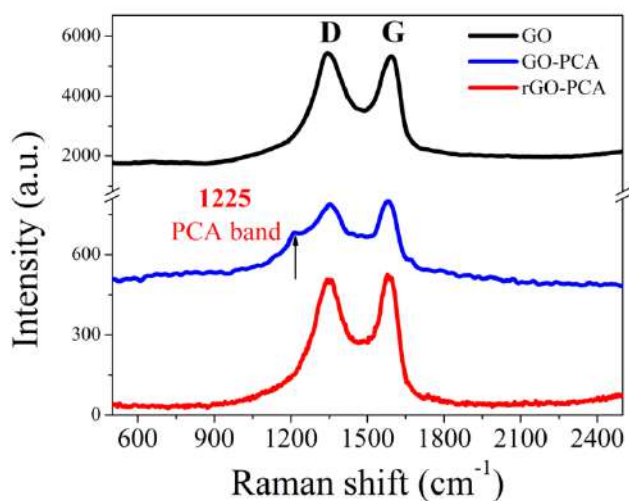
Deconvoluția spectrelor XPS  $C_{1s}$  a fost făcută cu patru componente în concordanță cu literatura: legături C-C/C=C în rețeaua grafică [7], legături C-O în grupările hidroxil and epoxi [7], C=O [7] și grupările carboxil. În cazul GO-PCA, componenta C-C/C=C crește și devine dominantă comparativ cu GO în timp ce contribuția grupărilor cu oxigen scade.



**Figura 5.3** – Deconvoluția spectrelor XPS  $C_{1s}$  pentru GO (stânga), GO-PCA (mijloc) și rGO-PCA (dreapta) cu atribuiri corespunzătoare.

La încălzirea GO-PCA, picurile XPS trec la energii de legare chiar mai mici, contribuția C-C/C=C se îngustează și apare un pic nou, atribuit  $\pi-\pi^*$  [30]. Astfel de schimbări par să indice faptul că a avut loc o restaurare a conjugării delocalizate  $\pi$ , tipică pentru structurile de carbon aromatice. Important este că, funcționalitățile carboxil au o contribuție sporită chiar și după cuplarea cu PCA și tratamentul termic.

## 5.2 Investigarea defectelor și nivelului de ordine în GO-PCA și rGO-PCA



**Figura 5.4** – Spectre Raman GO (negru), GO-PCA (albastru) și rGO-PCA (roșu) depuse pe cuarț (excitare cu linia laser 532 nm)

### *Analiza spectroscopică*

Spectrele Raman pentru GO și GO-PCA (figura 5.4 (a)) prezintă picurile *G* și *D* distincte structurilor carbonice. În cazul GO-PCA, picul *G* este deplasat spre roșu cu  $3 \text{ cm}^{-1}$ , în timp ce picul *D* se lărgeste. Deplasarea spre roșu este compatibilă cu un transfer de sarcină de la PCA la GO, care modifică structura electronică a GO prin inducerea dopajului de tip n, ceea ce duce la deplasare [31]. Un nou pic centrat la aproximativ  $1225 \text{ cm}^{-1}$  devine vizibil.

Această bandă este un mod combinat de întindere C-C și C-H al moleculei PCA [32]. În cazul rGO-PCA, banda de PCA nu mai este prezentă, confirmând constatările UV-vis. Cu toate acestea, ambele benzi *G* și *D* sunt semnificativ mai înguste, ceea ce sugerează o ordonare îmbunătățită a structurii după încălzire. Pentru matricea după încălzire, picul *G* este deplasat și mai mult spre roșu fapt asociat cu refacerea rețelei grafice caracteristică reducerii termice și chimice.

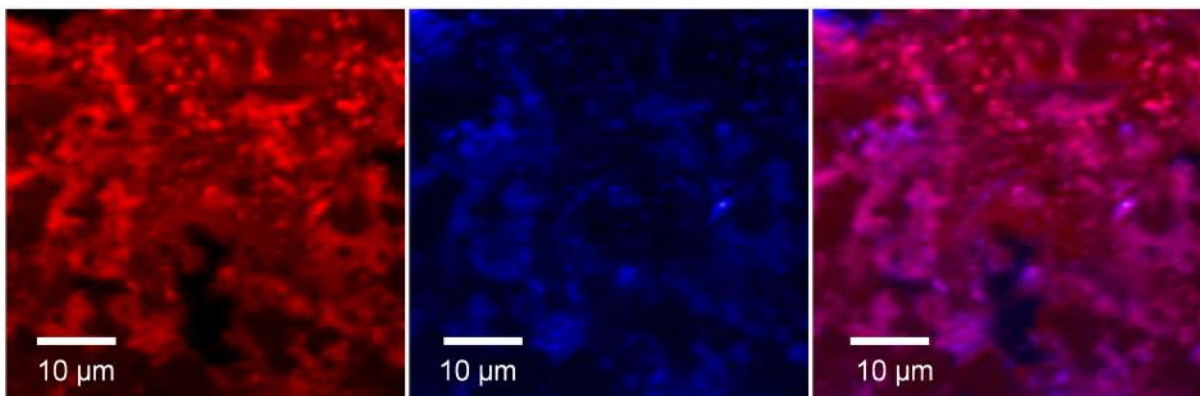
### *Hărți Raman*

De asemenea, au fost efectuate hărți Raman pentru GO-PCA pentru a obține o mai bună înțelegere a distribuției moleculelor PCA pe foițele de GO (figura 5.5). Hărțile Raman sunt obținute prin integrarea intensității benzii *G* și a benzii PCA de la  $1225 \text{ cm}^{-1}$ . Așa cum se poate observa din harta Raman combinată în figura 5.5, GO nu este acoperită complet de PCA, iar moleculele de PCA formează clustere în anumite părți pe GO.

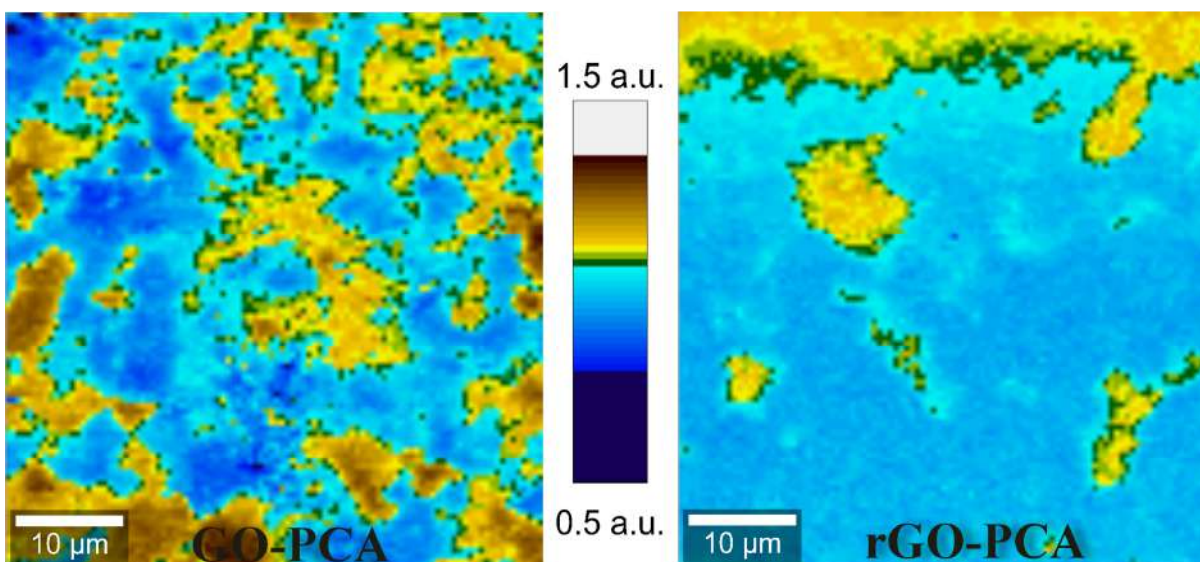
Harta raportului Raman  $c$  (figura 5.6) evidențiază informație structurală importantă. Nanofoițele de GO-PCA par să prezinte două tipuri de domenii structurale: (i) unul în care raportul  $I_D/I_G$  este  $< 1$  și (ii) altul unde acest raport este  $> 1$ . Comparând figura 5.5 și figura 5.6, se vede clar că aceste domenii diferite corespund domeniilor GO-PCA și GO nemodificate. Reducerea  $I_D/I_G$  în GO-PCA comparativ cu GO ( $I_D/I_G > 1$ ) indică faptul că domeniile  $sp^2$  cresc ca urmare a integrării PCA pe GO. PCA acționează ca un "plasture"



asupra defectelor și al vacanțelor create datorită îndepărtării atomilor de oxigen, după cum indică analiza XPS.



**Figura 5.5** - Hărți Raman ale GO-PCA prin integrarea  $I_G$  (stânga), banda PCA  $I_{1225}$  (mijloc) și harta combinată (dreapta).



**Figura 5.6** - Hărți Raman ale GO-PCA (stânga) și rGO-PCA (dreapta) prin reprezentarea raportului  $I_D/I_G$ .

După încălzire, domeniile  $sp^2$  sunt mai extinse și mai uniforme, iar  $I_D/I_G$  scade în domeniile GO. După cum s-a raportat și în alte lucrări [33], raportul  $I_D/I_G$  crește după reducerea GO datorită defectelor punctiforme și a vacanțelor care rămân în rețeaua grafenei chiar și după îndepărtarea atomilor de oxigen [21]. În cazul rGO-PCA, scăderea raportului  $I_D/I_G$  comparativ cu GO, după încălzire, pare să indice o "vindecare" a rețelei de carbon  $sp^2$ . Presupunem că moleculele PCA cuplate cu GO fuzionează în rețeaua rGO pentru a forma domenii  $sp^2$  mai mari, atestând absența benzilor PCA în spectrele UV-vis și Raman.

### *Măsurători de fluorescență rezolvate temporal (FLIM)*

Transferul de sarcină care apare între moleculele PCA și GO ar să fie clar vizibil în FLIM. Grafena și GO sunt cunoscute drept agenți de quenchin a fluorescenței în diferite sisteme cromofor/grafenă [34] și e de așteptat ca acestea să inducă o scădere a timpului de viață de fluorescență a cromoforului. Spre deosebire de cele mai multe lucrări raportate, utilizăm excitația la două fotoni, deoarece se depășește problema impusă de împrăștierea luminii excitatoare care apare atunci când se detectează moleculele absorbante în regiunea UV [35], cum ar fi pirena [36]. În cazul excitației cu două fotoni la 770 nm, sistemul GO-PCA studiat aici, prezintă două componente de viață, o durată scurtă la 0.143 ns și o componentă mai lungă la 10.82 ns similară cu cazul moleculei de PCA liberă, după cum se arată în literatură [37].

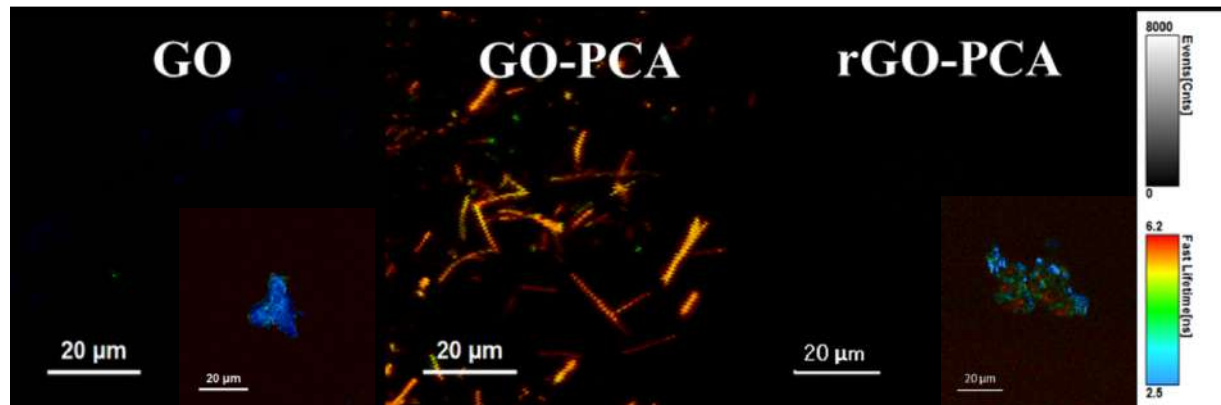
**Tabelul 5.1:** Parametrii de reconvoluție a curbelor de decay pentru PCA, GO, GO-PCA and rGO-PCA.

	$\tau_1 / \text{ns}$	$A_1 (\%)$	$\tau_2 / \text{ns}$	$A_2 (\%)$	$\chi^2$
<b>PCA[37]</b>	2	-	14.80	-	1.25
<b>GO</b>	0.0163	100	-	-	2.06
<b>GO-PCA</b>	0.143	12.6	10.82	87.4	0.95
<b>rGO-PCA</b>	0.014	95.7	0.237	4.3	1.104

$\tau_n$  și  $A_n$  sunt timpul de viață și amplitudinea componentei  $n$ ;  $\chi^2$  – descrie calitatea fitului (1 reprezintă un fit perfect)

Conform studiilor realizate pe stare lichidă și solidă la presiuni diferite, emisia excimerului pirenei (dimer excitat) are de obicei o durată de viață mai scurtă decât cea a monomerului [38]. Pe baza spectrelor de fluorescență steady-state care arată trei specii așa cum au fost raportat anterior [39], am atribuit componenta de timp viață mai lungă monomerului și o timpul de viață mai scurt la o combinație de două specii dimerice, Atât emisia monomerului cât și a excimerului, apar de obicei la valori mai mari de timp de viață [38] decât cele raportate aici, fapt pe care l-am atribuit interacțiunii PCA cu GO. Așa cum era de așteptat după măsurătorile Raman care atestă dopingul de tip n al GO după cuplarea cu PCA, timpul de viață a fluorescenței moleculei PCA scade datorită transferului de sarcină de la PCA la rețeaua GO. Aceste studii indică o distribuție neuniformă PCA pe GO, deoarece apar atât emisia de la excimer cât și cea de la monomer. Imaginile FLIM susțin această idee; timpul de viață a fluorescenței variază între regiunile scanate (figura 5.7). Mai mult decât atât, matricea rGO-PCA prezintă durate de timp de

viață extrem de scurte și intensitate redusă similară cu GO (figura 5.7), iar emisia tipică PCA nu mai există, probabil, deoarece nucleul PCA devine fuzionat cu GO.



**Figura 5.7** – Imagini FLIM GO (stânga), GO-PCA (mijloc) și rGO-PCA (dreapta) obținute cu excitație la doi fotoni 770 nm. Imaginile sunt reprezentate pe scale identice de timp de viață; inserțiile reprezintă imagini FLIM la scală de intensitate diferită pentru a vizualiza emisia mai mică a GO și rGO-PCA.

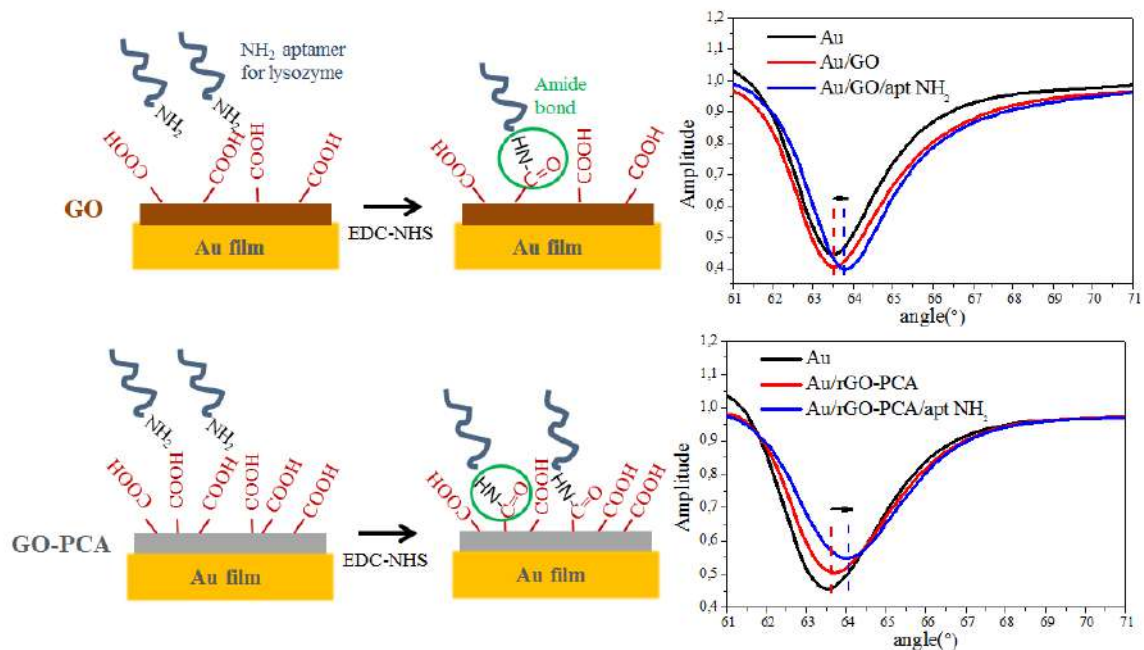
### 5.3 Perspective pentru dezvoltarea de biosenzori

Ambele sisteme, GO-PCA și rGO-PCA ar putea fi utilizate ca platforme suport sau componente active în biosenzori. Cu toate acestea, din cauza nucleului PCA nefuzionat pe matricea GO, în continuare ne concentrăm pe interfața GO-PCA și demonstrăm o abordare optică pentru dezvoltarea senzorilor.

#### *Interfața GO-PCA pentru senzori*

Demonstrăm în continuare adaptabilitatea interfeței GO-PCA ca platformă pentru a lega elemente de biorecunoaștere în vederea detecției și am ales să immobilizăm un aptamer pentru lizozim. Prin legarea covalentă directă, aptamerul cu grupare terminală  $-NH_2$  este ancorat pe interfața GO-PCA printr-o legătură amidică formată între grupările carboxil ale PCA și grupările amino ale aptamerului utilizând protocol de tip EDC-NHS (figura 5.8). Același protocol se efectuează pe probe de control utilizând Au acoperit cu GO nemodificat, în care grupele carboxil native sunt situsurile de legare. Măsurătorile de rezonanță plasmonică de suprafață (SPR) (figura 5.8) confirmă acoperirea a interfețelor Au cu GO-PCA și GO și funcționalizarea acestor suprafețe cu aptamer de lizozim prin immobilizare covalentă. După ancorarea aptamerului, răspunsul SPR trece la unghiuri mai înalte, ceea ce este în concordanță cu o acoperire mai mare a interfeței. Cu toate acestea, strategia de atașare pare să fie mai eficientă pentru interfața GO-PCA, deoarece există o lărgire simultană a minimului împreună cu schimbarea unghiului. Unghiul este deplasat mai mult în comparație cu interfeța cu GO, și ajunge la valori de acoperire similare cu cele

raportate pentru adsorbția fizică a aptamerelor pe interfețele SPR acoperite cu grafenă [40].



**Figura 5.8** –Reprezentare schematică a protocolului de atașare a aptamerului prin legare directă covalentă și curbe SPR înainte și după imobilizarea aptamerului cu grupare terminală – NH<sub>2</sub> pentru GO (sus) și GO-PCA (jos).

## Concluzii

- Se utilizează tehnici spectroscopice și de imagistică (Raman și FLIM la doi fotoni) pentru a evidenția efecte la nivelul interfeței GO modificată cu molecule de PCA *via* interacțiuni de tip  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions, cât și modificările care apar după ce GO-PCA se supune la încălzire pentru a forma rGO-PCA.
- Putem vizualiza distribuția moleculară a PCA pe matricea de grafenă și demonstra caracterul ei neomogen. Aceasta duce la formarea unei interfețe hibride, ce prezintă domenii cu conjugare  $sp^2$  îmbunătățită și îmbogățită cu grupări carboxil datorită moleculelor PCA, și domenii GO unde moleculele de PCA nu sunt prezente.
- Se validează un efect de doping de tip n al structuri GO din GO-PCA prin spectroscopie Raman și FLIM.
- Încălzire induce o reducere mai accentuată și o restaurare a conjugării  $sp^2$  dincolo de domeniile structurale observate în GO-PCA. Cauza cea mai probabilă este că moleculele PCA ajung să fuzioneze în foițele de GO îmbogățind în același timp foițele de rGO rezultante, cu grupări carboxil.
- Ca perspectivă de cercetare, am demonstrat potențialul GO-PCA de a ancora elemente de biorecunoaștere de tip aptamer în vederea detecției optice.

## Capitolul 6. Concluzii finale și perspective

### I. Am explorat și am validat două metode pentru sinteza foițelor de grafenă dispersate în fază lichidă

- a. Sinteza asistată de plasmă folosind ca precursor soluții apoase de cromofori, duce la formarea unor structuri de carbon variate în ce privește morfologia, cât și majoritar amorfă. Sinteza are loc în condiții ambientale însă este inefficientă în producerea de grafenă în condițiile testate.
- b. Producerea de tip *top-down* a grafenei convertită chimic (CCG) prin sinteza grafitului oxidat se dovedește a fi rentabilă. Astfel am produs oxid de grafenă (GO) separat în funcție de dimensiune laterală și CCG adecvate procesării în filme

### II. Am utilizat tehnici de auto-asamblare(CSA) la fabricarea de filme de GO/CCG

- a. CSA este o tehnică simplă și ieftină pentru producerea de filme continue și texturate de CCG și GO (serii paralele de benzi, griduri) pe o varietate de substraturi rigide (lamelile de sticlă, siliciu) și flexibile (folii de polyethylene terephthalate, polyimide).
- b. Geometria benzilor (lățimea și perioada) pot fi controlate independent.
- c. Pentru operarea setup-ului CSA sunt necesare condiții ambientale de presiune și temperatură.
- d. Tehnica folosește concentrații record minime pentru dispersia de CCG ( $0.05 \text{ mg ml}^{-1}$ ) minimizând pierderea de material.

### III. Filmele texturate de CCG au fost valorificate în dispozitive de electronică flexibilă funcționale și ieftine ca senzori de deformare și umiditate

- a. Am proiectat senzori de deformare rezistivi pe bază de benzi de CCG pe substrat flexibil PET, în configurație simplă cu benzile de CCG conectând două terminale reprezentate prin electrozi de Au.
- b. Senzorii sunt robuști, prezintă răspuns reproductibil și fiabil cu sensibilitate ce depășește cea a senzorilor metalici convenționali.
- c. Folosind aceeași configurație am dezvoltat senzori de umiditate cu sensibilitate bună și răspuns reversibil.

- d. Senzorii multivalenți sunt flexibili și transparenți putând fi încorporați cu ușurință în dispozitive electronice mai mari.

#### **IV. Structura și funcționalizarea interfețelor GO/rGO cu acid piren carboxilic au fost investigate prin analiză de corelație Raman și imagistică de fluorescență rezolvată temporal la doi fotoni**

- a. Am sintetizat interfețele GO-PCA și rGO-PCA fără reactivi adiționali.
- b. Analiza de imagistică Raman și FLIM demonstrează distribuția neomogenă a moleculelor de PCA pe rețeaua GO ceea ce afectează structura GO prin producerea de domenii în care raportul  $I_D/I_G$  variază.
- c. rGO-PCA prezintă conjugare  $sp^2$  îmbunătățită probabil ca rezultat al fuzionării miezului aromatic al PCA în matricea inițială de GO ducând la rGO restaurat dar îmbogățit cu grupări carboxil.
- d. GO-PCA este o platformă eficientă pentru ancorarea aptamerilor pentru lizozim *via* amino-cuplare fie prin legare covalent directă sau pe baza interacțiunii specifice biotină-avidină.

#### **V. Perspective**

- a. Investigarea mecanismului ce guvernează creșterea curentului electric în benzile de CCG indusă de iluminare în mod special legat de rolul cuplajului CCG/substrat și dezvoltarea fotodetectorilor transparenți/flexibili cu preț scăzut.
- b. Detecția lizozimului pe GO-PCA/rGO-PCA prin SPR și dezvoltarea de senzori ieftini.

#### **Referințe**

- [1] K.S. Novoselov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*. 306 (2004) 666–669.
- [2] A. Zurutuza, C. Marinelli, Challenges and opportunities in graphene commercialization, *Nat. Nanotechnol.* 9 (2014) 730–734.
- [3] M. Peplow, Graphene booms in factories but lacks a killer app, *Nature*. 522 (2015) 268–269.
- [4] J.-H. Ahn, B.H. Hong, Graphene for displays that bend, *Nat. Nanotechnol.* 9 (2014) 737–738.
- [5] F.H.L. Koppens, T. Mueller, P. Avouris, A.C. Ferrari, M.S. Vitiello, M. Polini, Photodetectors based on graphene, other two-dimensional materials and hybrid systems, *Nat. Nanotechnol.* 9 (2014) 780–793.
- [6] N. Li, Z. Chen, W. Ren, F. Li, H.-M. Cheng, Flexible graphene-based lithium ion batteries with ultrafast charge and discharge rates, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 109 (2012) 17360–17365.
- [7] Z. Bo, X. Shuai, S. Mao, H. Yang, J. Qian, J. Chen, J. Yan, K. Cen, Green preparation of reduced graphene oxide for sensing and energy storage applications, *Sci. Rep.* 4 (2014).
- [8] W. Ren, H.-M. Cheng, The global growth of graphene, *Nat. Nanotechnol.* 9 (2014) 726–730.
- [9] I.W. Frank, D.M. Tanenbaum, A.M. van der Zande, P.L. McEuen, Mechanical properties of suspended graphene sheets, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.* 25 (2007) 2558.
- [10] K.F. Mak, L. Ju, F. Wang, T.F. Heinz, Optical spectroscopy of graphene: From the far infrared to the ultraviolet, *Solid State Commun.* 152 (2012) 1341–1349.

- [11] P. Avouris, C. Dimitrakopoulos, Graphene: synthesis and applications, *Mater. Today*. 15 (2012) 86–97.
- [12] E.P. Randviir, D.A.C. Brownson, C.E. Banks, A decade of graphene research: production, applications and outlook, *Mater. Today*. 17 (2014) 426–432.
- [13] K.S. Novoselov, V.I. Fal'ko, L. Colombo, P.R. Gellert, M.G. Schwab, K. Kim, A roadmap for graphene, *Nature*. 490 (2012) 192–200.
- [14] R. Beams, L. Gustavo Cançado, L. Novotny, Raman characterization of defects and dopants in graphene, *J. Phys. Condens. Matter*. 27 (2015) 083002.
- [15] H. Tian, Y. Shu, Y.-L. Cui, W.-T. Mi, Y. Yang, D. Xie, T.-L. Ren, Scalable fabrication of high-performance and flexible graphene strain sensors, *Nanoscale*. 6 (2014) 699–705. doi:10.1039/C3NR04521H.
- [16] Y. Lee, S. Bae, H. Jang, S. Jang, S.-E. Zhu, S.H. Sim, Y.I. Song, B.H. Hong, J.-H. Ahn, Wafer-Scale Synthesis and Transfer of Graphene Films, *Nano Lett.* 10 (2010) 490–493.
- [17] H. Bi, K. Yin, X. Xie, J. Ji, S. Wan, L. Sun, M. Terrones, M.S. Dresselhaus, Ultrahigh humidity sensitivity of graphene oxide, *Sci. Rep.* 3 (2013). doi:10.1038/srep02714.
- [18] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339–1339.
- [19] M. Iliut, A.-M. Gabudean, C. Leordean, T. Simon, C.-M. Teodorescu, S. Astilean, Riboflavin enhanced fluorescence of highly reduced graphene oxide, *Chem. Phys. Lett.* 586 (2013) 127–131.
- [20] S. Saxena, T.A. Tyson, S. Shukla, E. Negusse, H. Chen, J. Bai, Investigation of structural and electronic properties of graphene oxide, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 013104. doi:10.1063/1.3607305.
- [21] C. Gómez-Navarro, R.T. Weitz, A.M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, K. Kern, Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets, *Nano Lett.* 7 (2007) 3499–3503.
- [22] C.J. Shearer, A.D. Slattery, A.J. Stapleton, J.G. Shapter, C.T. Gibson, Accurate thickness measurement of graphene, *Nanotechnology*. 27 (2016) 125704. doi:10.1088/0957-4484/27/12/125704.
- [23] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, Z. Shen, Raman spectroscopy and imaging of graphene, *Nano Res.* 1 (2008) 273–291.
- [24] C. Farcau, N.M. Sangeetha, H. Moreira, B. Viallet, J. Grisolia, D. Ciuculescu-Pradines, L. Ressler, High-Sensitivity Strain Gauge Based on a Single Wire of Gold Nanoparticles Fabricated by Stop-and-Go Convective Self-Assembly, *ACS Nano*. 5 (2011) 7137–7143.
- [25] Y. Mino, S. Watanabe, M.T. Miyahara, Fabrication of Colloidal Grid Network by Two-Step Convective Self-Assembly, *Langmuir*. 27 (2011) 5290–5295.
- [26] J. Zhao, C. He, R. Yang, Z. Shi, M. Cheng, W. Yang, G. Xie, D. Wang, D. Shi, G. Zhang, Ultra-sensitive strain sensors based on piezoresistive nanographene films, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 063112.
- [27] L. Digianantonio, M. Gauvin, T. Alnasser, D. Babonneau, B. Viallet, J. Grisolia, G. Viau, A. Coati, Y. Garreau, L. Ressler, Influence of the Humidity on Nanoparticle-Based Resistive Strain Gauges, *J. Phys. Chem. C*. (2016).
- [28] X. Wang, L. Zhi, N. Tsao, Ž. Tomović, J. Li, K. Müllen, Transparent Carbon Films as Electrodes in Organic Solar Cells, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 2990–2992. doi:10.1002/anie.200704909.
- [29] L. Tang, Y. Wang, Y. Li, H. Feng, J. Lu, J. Li, Preparation, Structure, and Electrochemical Properties of Reduced Graphene Sheet Films, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 2782–2789. doi:10.1002/adfm.200900377.
- [30] A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou, J. Hamilton, Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-ray-Based Spectroscopies, *J. Phys. Chem. C*. 115 (2011) 17009–17019.
- [31] B. Das, R. Voggu, C.S. Rout, C.N.R. Rao, Changes in the electronic structure and properties of graphene induced by molecular charge-transfer, *Chem. Commun.* (2008) 5155.
- [32] M. Karabacak, M. Cinar, M. Kurt, P. Chinnababu, N. Sundaraganesan, Experimental and theoretical FTIR and FT-Raman spectroscopic analysis of 1-pyrenecarboxylic acid, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 114 (2013) 509–519.
- [33] C. Gómez-Navarro, R.T. Weitz, A.M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, K. Kern, Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets, *Nano Lett.* 7 (2007) 3499–3503.
- [34] H.-J. Kim, J. Sung, H. Chung, Y.J. Choi, D.Y. Kim, D. Kim, Covalently Functionalized Graphene Composites: Mechanistic Study of Interfacial Fluorescence Quenching and Recovery Processes, *J. Phys. Chem. C*. 119 (2015) 11327–11336.
- [35] R.K.P. Benninger, D.W. Piston, Two-Photon Excitation Microscopy for the Study of Living Cells and Tissues, in: J.S. Bonifacino, M. Dasso, J.B. Harford, J. Lippincott-Schwartz, K.M. Yamada (Eds.), *Curr. Protoc. Cell Biol.*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2013.
- [36] X.-T. Liu, Y. Zhao, A.-M. Ren, J.-K. Feng, A comparative study of one- and two-photon absorption properties of pyrene and perylene diimide derivatives, *J. Mol. Model.* 17 (2011) 1413–1425.
- [37] J.C. Hicks, R. Dabestani, A.C. Buchanan, C.W. Jones, Spacing and Site Isolation of Amine Groups in 3-Aminopropyl-Grafted Silica Materials: The Role of Protecting Groups, *Chem. Mater.* 18 (2006) 5022–5032.
- [38] P. Conlon, C.J. Yang, Y. Wu, Y. Chen, K. Martinez, Y. Kim, N. Stevens, A.A. Marti, S. Jockusch, N.J. Turro, W. Tan, Pyrene Excimer Signaling Molecular Beacons for Probing Nucleic Acids, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 336–342.
- [39] F. Ito, T. Kakiuchi, T. Sakano, T. Nagamura, Fluorescence properties of pyrene derivative aggregates formed in polymer matrix depending on concentration, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 10923.
- [40] P. Subramanian, A. Lesniewski, I. Kaminska, A. Vlandas, A. Vasilescu, J. Niedziolka-Jonsson, E. Pichonat, H. Happp, R. Boukherroub, S. Szunerits, Lysozyme detection on aptamer functionalized graphene-coated SPR interfaces, *Biosens. Bioelectron.* 50 (2013) 239–243.

## Listă de publicații

### Articole publicate în reviste cotate ISI

**D. Zaharie-Butucel**, M. Potara, A. M. Craciun, R. Boukherroub, S. Szunerits, and S. Astilean, *Revealing the structure and functionality of graphene oxide and reduced graphene oxide/pyrene carboxylic acid interfaces by correlative spectral and imaging analysis*, Physical Chemistry Chemical Physics (**IF-4.123, AIS-1.123**), **19**, 16038–16046, 2017.

**D. Zaharie-Butucel**, L. Digianantonio, C. Leordean, L. Ressler, C. Farcau, S. Astilean, *Flexible transparent sensors with reduced graphene oxide micro-stripes fabricated by convective self-assembly*, Carbon (**IF-6.337, AIS-1.368**), **113**, 361–370, 2017.

**D. Zaharie-Butucel**, J. Papp, C. Leordean and S. D. Anghel, *Differently ordered carbonaceous structures synthesized by bubbled Ar or He plasmas inside methylene blue solutions with contrasting Escherichia coli growth inhibition effects*, RSC Advances (**IF-3.108, AIS-0.589**), **5**, 98325-98334, 2015.

### Alte publicații ISI în legătură cu subiectul tezei

S.D. Anghel, **D. Zaharie-Butucel** and I.E. Vlad, *Single electrode Ar bubbled plasma source for methylene blue degradation and concurrent synthesis of carbon based nanoparticles*, Journal of Electrostatics, **75**, 63–71, 2015

**D. Zaharie-Butucel** and S.D. Anghel, *Optical characterization and application of an atmospheric pressure Ar plasma in contact with liquids for organic dyes degradation*, Rom. Journ. Phys., **59(7)**, 757-766, 2014