



**UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI**

**Școala Doctorală de Chimie Aplicată și Știința
Materialelor**



REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Grafena monostrat de la sinteză la integrarea în aplicații medicale

Autor: Ing. Bianca-Cătălina ȚÎNCU (ADIACONIȚĂ)

Conducător de doctorat: Prof. Dr. Ioana DEMETRESCU

Comisia de Doctorat

Președinte	Prof.Habil.dr.ing Ileana RĂU	de la	Universitatea Politehnica din București
Conducător de doctorat	Prof.dr. Ioana DEMETRESCU	de la	Universitatea Politehnica din București
Referent	Acad. Maria ZAHARESCU	de la	Academia Română
Referent	CSI.dr. Marioara AVRAM	de la	INCD pt Microtehnologie București
Referent	Prof.dr.ing. Horia IOVU	de la	Universitatea Politehnica din București

București

2021

Cuprins

Listă Figuri.....	5
Listă tabele.....	7
Listă Abrevieri.....	8
Mulțumiri.....	8
Rezumat.....	10
STADIU CRITIC AL DATELOR DIN LITERATURĂ	11
Capitolul 1. Stadiul actual al cercetărilor privind grafena monostrat	11
1.1 Istoria grafenei.....	11
1.2 Proprietățile grafenei	14
1.2.1 Proprietăți electronice.....	15
1.2.2 Proprietăți optice.....	15
1.2.3 Proprietăți mecanice	16
1.2.4 Proprietăți chimice	16
1.2.5 Proprietăți biologice	17
1.3 Metode de obținere.....	18
1.3.1 Tehnica CVD.....	19
1.4 Metode de transfer	22
1.5 Metode de funcționalizare a grafenei	25
Capitolul 2. Utilizarea grafenei în aplicații	27
2.1 Rolul grafenei în diagnostic	27
2.1.1 Biosenzori pe bază de grafenă	30
2.1.2 Imagistica pe bază de grafenă	32
2.2 Rolul grafenei în terapie	33
2.2.1 Agent terapeutic	33
2.2.2 Fototerapia pe bază de grafenă	34
CONTRIBUȚII ORIGINALE	37
Capitolul 3. Materiale și metode	37
3.1 Microscopia optică	37
3.2 Microscopia cu baleiaj electronic.....	37
3.3 Caracterizarea prin microscopia de forță atomică (AFM).....	38
3.4 XRD	38
3.5 Spectroscopia Raman.....	38
3.6 Spectrometria în infraroșu cu transformată Fourier.....	40
Capitolul 4. Date experimentale: obținerea grafenei monostrat pe substrat țintă: sinteză, transfer și metode de caracterizare.....	41
4.1 Introducere.....	41
4.2 Materiale și metode	41

4.1	Sinteza și caracterizarea grafenei monostrat	42
4.1.1	Pregătirea substratului pentru procesul de creștere	42
4.1.2	Procesul standard CVD	42
4.2	Caracterizarea materialului obținut	45
4.3	Îmbunătățirea procesului de CVD de obținere a grafenei monostrat	47
4.4	Transferul grafenei pe substrat arbitrar	49
4.5	Procese îmbunătățite de transfer a grafenei monostrat pe substraturile de interes	54
4.5.1	Grafena monostrat pe substrat de Si	56
4.5.2	Grafena monostrat pe substrat de SiO ₂	59
4.5.3	Grafena monostrat pe substrat de Aur	61
4.6	Concluzii	64
Capitolul 5. Proprietățile grafenei obținute și modificarea acestora pentru utilizarea în aplicații		66
5.1	Introducere	66
5.2	Proprietățile grafenei monostrat	66
5.2.1	Proprietăți optice	66
5.2.2	Proprietăți electrice	68
5.2.3	Proprietăți electrochimice	70
5.2.4	Evaluarea activității antibacteriene	72
5.2.5	Evaluarea biocompatibilității	74
5.3	Modificarea proprietăților grafenei monostrat prin conversia în grafenă oxidată	76
5.3.1	Modificarea grafenei monostrat prin funcționalizarea în plasmă de O ₂	76
5.3.2	Caracterizarea structurală a grafenei CVD și a grafenei CVD după procesul în plasma O ₂ prin spectroscopia Raman	77
5.3.3	Caracterizarea structurală a grafenei CVD și a grafenei CVD oxidată în plasma O ₂ prin Spectroscopie FT-IR	79
5.3.4	Analiza suprafeței- spectroscopia de fotoelectroni cu raze X (XPS)	80
5.3.5	Analiza XRD a grafenei CVD și a grafenei CVD după procesul în plasma O ₂	82
5.3.6	Analiza SEM și EDX după procesul în plasma O ₂	84
5.4	Concluzii	85
Capitolul 6. Integrarea grafenei monostrat în aplicații- Fabricarea membranelor pe bază de grafenă		86
6.1	Introducere	86
6.2	Fabricarea orificiilor în substratul țintă	88
6.3	Pregătirea membranei grafenice	89
6.4	Caracterizări structurale și morfologice	91
6.5	Rezultate și discuții	91
6.5.1	Proba 1	91
6.5.2	Proba 2	93

6.5.3	Proba 3.....	94
6.5.4	Unghiul de contact.....	96
6.6	Concluzii.....	96
Capitolul 7. Integrarea grafenei monostrat în microfluidică		98
7.1	Introducere.....	98
7.2	Materiale și metode	99
7.2.1	Microfabricarea canalului microfluidic	99
7.2.2	Integrarea SLG în microcanal	100
7.3	Rezultate și discuții.....	102
7.3.1	Încapsulare.....	104
7.3.2	Etanșare.....	104
7.4	Concluzii.....	105
Capitolul 8. Grafena- utilizare ca material de electrod pentru senzori electrochimici		106
8.1	Introducere.....	106
8.2	Metode experimentale.....	107
8.2.1	Pretratarea substratului	107
8.2.2	Metode	107
8.3	Rezultate și discuții.....	108
8.4	Teste electrochimice	111
8.4.1	Voltametria ciclică.....	112
8.4.2	Spectroscopia de impedanță electrochimică	113
8.5	Concluzii.....	115
Concluzii Generale și Contribuții Originale		116
Concluzii generale		116
Elemente de originalitate		117
Perspective de dezvoltare ulterioară.....		118
Diseminarea Rezultatelor		119
Bibliografie.....		126

ABSTRACT

Teza de doctorat abordează un subiect de noutate și are ca **obiectiv principal** integrarea grafenei monostrat în aplicații medicale. Pentru realizarea acestui obiectiv, principalele activități sunt: i) sinteza grafenei monostrat prin metoda de depunere chimică din faza de vapori (CVD), ii) transferul grafenei monostrat de pe substratul catalizator pe diferite tipuri de substraturi în funcție de aplicația vizată, iii) funcționalizarea grafenei monostrat și controlul proprietăților remarcabile ale acestui material și iv) integrarea grafenei monostrat în diferite aplicații: membrane, platforme microfluidice și senzori electrochimici. Această lucrare reprezintă baza dezvoltării ulterioare a unor dispozitive medicale de tip theranostics: diagnostic și terapie.

Această teză de doctorat este structurată în 2 părți: în **prima parte** se prezintă **Stadiul Critic al Datelor de literatură**. Această parte cuprinde 2 capitole: Capitolul 1: Stadiul actual al cercetărilor privind grafena monostrat și Capitolul 2: Utilizarea grafenei în aplicații.

În **partea a 2-a** sunt prezentate **Contribuțiile Originale** structurate astfel: Capitol 3: prezentarea metodelor de caracterizare, Capitolul 4: Date experimentale: obținerea grafenei monostrat pe substrat țintă: sinteză, transfer și metode de caracterizare, Capitolul 5: Proprietățile grafenei obținute și modificarea acestora pentru utilizarea în aplicații, Capitolul 6: Integrarea grafenei monostrat în aplicații- Fabricarea membranelor pe bază de grafenă, Capitolul 7: Integrarea grafenei monostrat în microfluidică și Capitolul 8: Grafena- utilizare ca material de electrod pentru senzori electrochimici.

Anterior celor 2 părți am prezentat: Lista de figuri, Lista de tabele, Lista de abrevieri, Mulțumirile și Rezumatul.

Teza se încheie cu un capitol de concluzii generale, diseminarea rezultatelor prezentate în teza de doctorat, și referințele consultate.

Cuvinte cheie: Grafena Monostrat, Depunere Chimică din Faza de Vapori, Membrane pe bază de grafenă, Microfluidică, Senzori electrochimici

CONTRIBUȚII ORIGINALE

Capitolul 4. Date experimentale: obținerea grafenei monostrat pe substrat țintă: sinteză, transfer și metode de caracterizare

Pentru experimentele de creștere a grafenei monostrat la temperatură înaltă (1080°C) s-a folosit drept catalizator folia de Cu cu o grosime de 35 μm și puritate de 99.95% (*Graphene Platform Corporation, Japonia: Cooper Foil Special for CVD Single Layer Graphene*). Gazele precursorare, special anexate la echipamentul Nanofab, utilizate în procesul de obținere a grafenei: $\text{CH}_4 \sim 99.9\%$, $\text{H}_2 \sim 99.9\%$. Acid acetic, alcool izopropilic, Polimetilmetacrilat (PMMA), substanțe utile pentru procesele vizate în experimentele de transfer a grafenei monostrat au fost achiziționate de la Sigma Aldrich [134- 136].

Pentru creșterea grafenei monostrat a fost utilizat echipamentul *PlasmaPro100*, model *Nanofab 1000 (Oxford Instruments, UK)* dedicat proceselor de creștere a materialelor carbonice, care poate funcționa atât în regim termic (CVD) cât și asistat de plasmă (PECVD).

Procesul standard de obținere are 5 pași: 1) vidarea- la o presiune de bază de 6 mTorr și o temperatură țintă de 650°C, 2) încălzirea: proba este supusă unei încălziri, până la 1080°C, în atmosferă de Ar și H_2 , 3) tratamentul termic: pentru formarea situsurilor de legare, 4) creștere: are loc migrarea pe suprafață a precursorilor către centrii de nucleație, reacții de suprafață, creșterea stratului atomic, 5) răcire: sistemul este adus la temperatura de 200°C, apoi proba este scoasă în *Load-Lock* [134-137].

Din punct de vedere optic este remarcată diferența morfologiei suprafeței metalului catalizator, înainte și după procesul CVD. După procesul de creștere a grafenei monostrat suprafața de Cu are un grad de acoperire de 99%.

Îmbunătățirea procesului de CVD de obținere a grafenei monostrat

Ridurile specifice substratului catalizator sunt identificate și prin SEM în figura 4.8. Grafena monostrat este transparentă, însă datorită zonelor de suprapunere a domeniilor de grafenă, se distinge prezența domeniilor largi pe suprafața de Cu. Domeniile de grafenă au dimensiuni de ordinul sutelor de micrometri.



Figura 4.8 Micrograf SEM- grafena monostrat pe substrat de Cu

În spectrul Raman din Figura 4.9, achiziționat pe grafena CVD se observă existența benzilor G și 2D corespunzătoare grafenei monoatomice. Indicatorul calitativ $I_{2D}/I_G=3,72$ indică creșterea domeniilor de grafenă monostrat calitativă. Lărgimiile la semiînălțime aferente benzilor G și 2D

au valori apropiate de valorile de echilibru ($\text{FWHM(G)} = 14,85 \text{ cm}^{-1}$, $\text{FWHM(2D)} = 20,75 \text{ cm}^{-1}$). Spectrul Raman a fost achiziționat cu laserul roșu -633 nm.

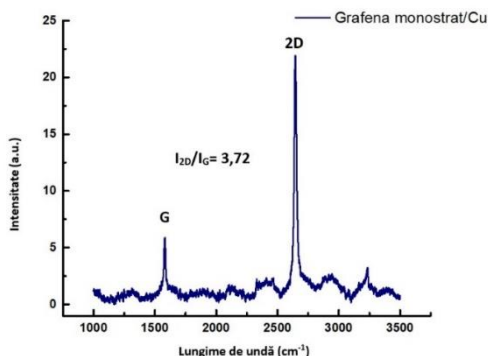


Figura 4.9 Spectrul Raman achiziționat pe grafena CVD

Implementarea cu succes a procesului de creștere a grafenei monostrat la temperaturi înalte a fost realizată cu succes, cu o acoperire de aproximativ 90% a substratului de cupru. Rezultatele sunt conform așteptărilor, pe suprafață fiind regăsite domenii largi de grafenă monostrat.

Procese îmbunătățite de transfer a grafenei monostrat pe substraturile de interes

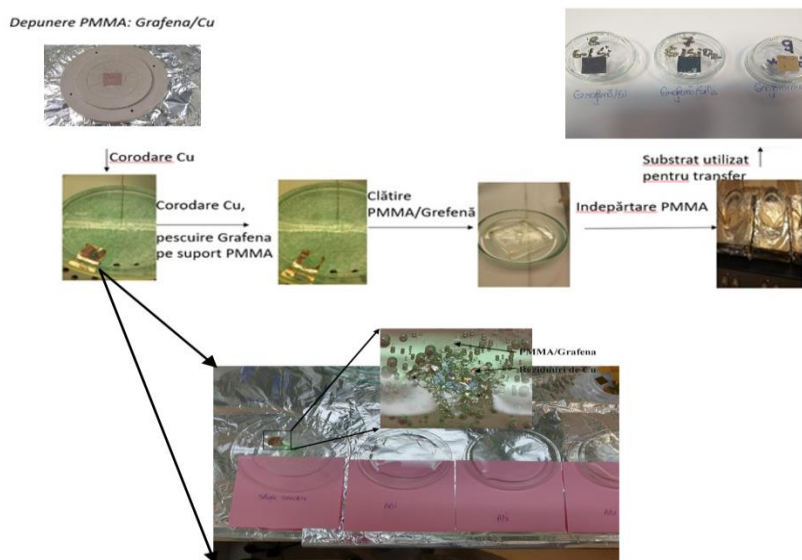


Figura 4.20 Schema optimizată a procesului de transfer: corodare Cu (în timpul procesului se observă formarea bulelor de aer, prezența urmelor de Cu necorodat și a PMMA-ului)

Probele au fost caracterizate din punct de vedere morfologic prin SEM și din punct de vedere structural prin evidențierea modurilor vibraționale prin spectroscopie Raman.

4.5.1 Grafena monostrat pe substrat de Si

Pentru obținerea grafenei monostrat pe substrat de Si se folosește o plachetă de Si tip p <100>, se trasează și se obțin bucăți de 1cm/1cm apoi se curăță chimic. Substraturile au fost curățate în Piranha. În urma procesului standard de transfer, probele sunt obținute și caracterizate, pentru a identifica controlul și calitatea grafenei.

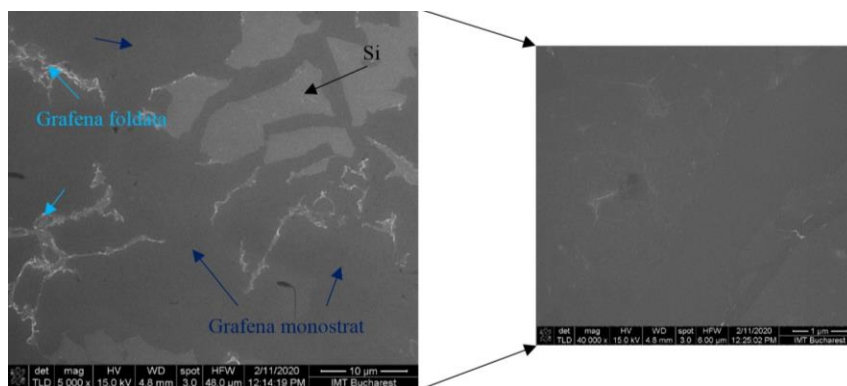


Figura 4.21 Microscopia electronică de baleaj a grafenei monostrat pe substrat de Si

În figura 4.21, fotografia realizată prin microscopia electronică de baleaj, se observă morfologia grafenei monostrat, cu domenii continue de grafenă, cu mici insule izolate de grafenă foldată. În urma transferului pe Si, se observă zone cu goluri, unde este marcat Si.

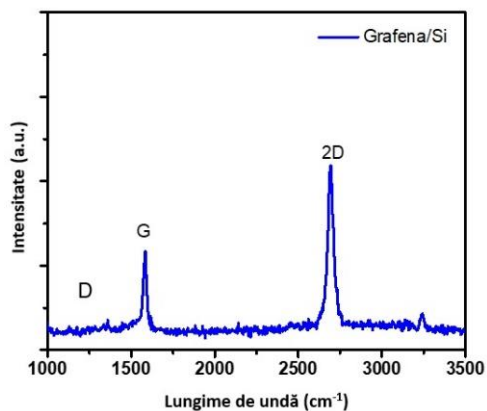


Figura 4.22 Spectrul Raman al grafenei monostrat pe substrat de Si

Spectrul Raman prezentat în figura 4.22 confirmă prezența grafenei monostrat pe substratul de Si. Spectrul Raman al grafenei monostrat/Si conține cele 2 semnături unice, ale grafenei: banda G apare la 1582.5 cm^{-1} și banda de 2D la aproximativ 2693.6 cm^{-1} .

4.5.2 Grafena monostrat pe substrat de SiO₂

Pentru obținerea grafenei monostrat pe substrat de SiO₂ s-a utilizat o plachetă de Si <100>, oxidată termic la 1100°C . Placheta a fost trasată și s-au obținut bucăți de 1cm/1cm, curățate chimic.

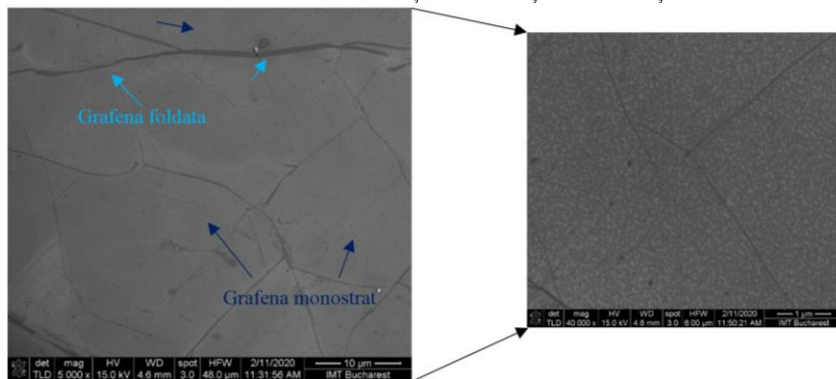


Figura 4.26 Microscopia electronică de baleaj a grafenei monostrat pe substrat de SiO₂

În figura 4.26 se observă transferul controlat cu domenii continue de grafenă monostrat. Sunt identificate zone de grafenă suprapuse, la intersecția domeniilor.

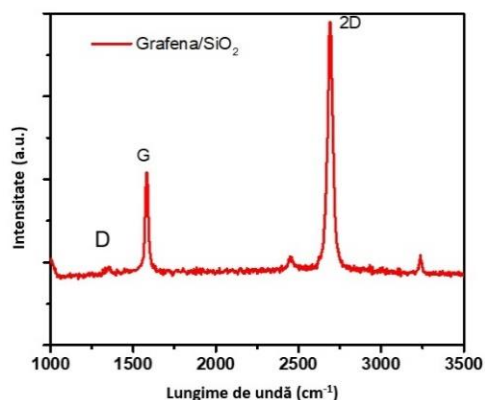


Figura 4.27 Spectrul Raman al grafenei monostrat pe substrat de SiO₂

Spectrul Raman al grafenei monostrat/SiO₂, prezentat în figura 4.27 conține benzile caracteristice grafenei monostrat: banda G apare la 1581.4 cm⁻¹ și banda 2D la aproximativ 2691.4 cm⁻¹.

4.5.3 Grafena monostrat pe substrat de Aur

Pentru obținerea grafenei monostrat pe substrat de Aur se folosește o placetă de Si <100>, pe care se depune Cr-Au (20/200 nm), se trasează și se obțin bucăți de 1cm/1cm, curățate chimic.

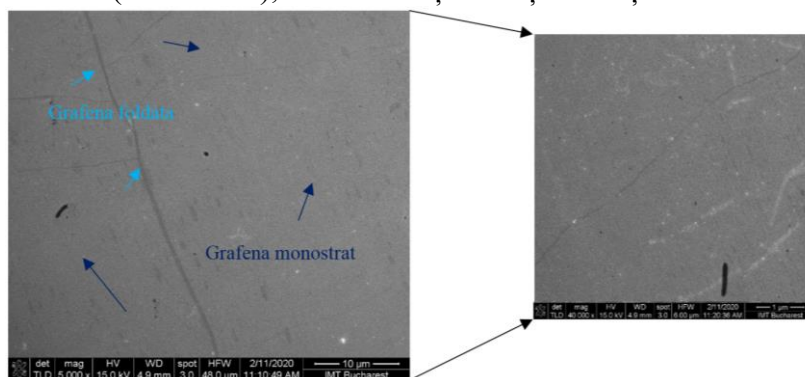


Figura 4.30 Microscopia electronică de baleaj a grafenei monostrat pe substrat de Aur

În figura 4.30 se observă transferul controlat a monostratului de grafenă pe substratul de Au. Domeniile de grafenă sunt predominant cu un singur strat (>90%) cu mici insule ocazionale multistrat (aproximativ 10%).

Tabel 4.1. Parametri de calitate ai grafenei monostrat, determinați din spectrele Raman anterioare

Proba	G		2D		I_{2D}/I_G	I_D/I_G
	Spectrul Raman (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	Spectrul Raman (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)		
Grafena/Si	1582.5	25.38	2693.6	45.83	2.18	0.2
Grafena/SiO ₂	1581.4	0.85	2691.4	40.47	1.86	0.46
Grafena/Au	1579.2	29.32	2678.4	54.64	1.56	0.42

În figura 4.31 este prezentat spectrul Raman achiziționat pe proba de grafenă transferată pe substrat de Au. Se observă liniile Raman caracteristice grafenei monoatomice D (1337.9 cm⁻¹), G(1579.2 cm⁻¹) și 2D (2678.4 cm⁻¹). Intensitatea benzii D în raport cu intensitatea benzii G sugerează o densitate mică de defecte, lucru indicat și de raportul defectelor $I_D/I_G > 0.42$.

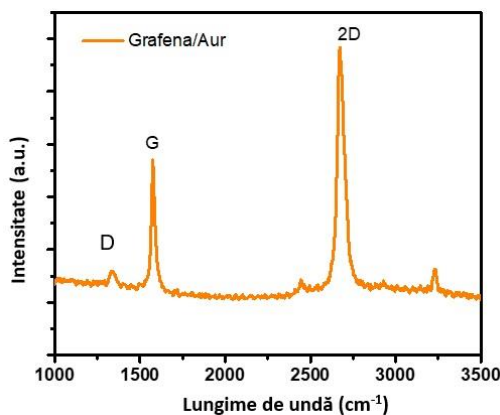


Figura 4.31 Spectrul Raman al grafenei monostrat transferate pe Au

4.6 Concluzii

Grafena monostat a fost obținută cu succes pe substrat de Cu, prin metoda de depunere chimică din fază de vapori și a fost transferată pe substrat de Si, SiO₂ și Au printr-un procedeu chimic umed.

Micrografele SEM au evidențiat transferul reușit, însă procesul trebuie optimizat pentru a controla foldarea grafenei și suprapunerea domeniilor. Spectrele Raman confirmă creșterea stratului unic de grafenă pe substratul catalizator fără defecte și transferul cu succes pe substratul țintă, în vederea selecției substratului ideal pentru platforma theranostics.

Grafena pe substratul de Au induce o creștere a intensității Raman datorită plasmonilor de suprafață a nanostructurilor metalice. Domeniile de grafenă sunt predominant cu un singur strat (>90%) cu mici insule ocazionale multistrat (aproximativ 10%).

Grafena este materialul de bază vizat pentru aceste platforme theranostics, demonstrând în urma analizei experimentale rezultate deosebite și controlul cu succes a funcțiilor de diagnostic prin integrarea în senzori electrochimici.

Capitolul 5. Proprietățile grafenei obținute și modificarea acestora pentru utilizarea în aplicații

5.1 Introducere

În acest capitol sunt evidențiate proprietățile grafenei monostrat identificate teoretic în Capitolul I și posibilitatea de modificare și îmbunătățire a unor proprietăți printr-o conversie a grafenei pure în grafenă oxidată, prin tratamentul în plasmă de O_2 .

5.2 Proprietățile grafenei monostrat

5.2.1 Proprietăți optice

Figura 5.3 prezintă transmitanța optică de la 250 nm la 800 nm pentru un singur strat de grafenă pe substrat de cuarț. Transmitanța pentru 0,34 nm aferenți stratului de grafenă arată o transmisie de minimum 90%. Absorbția optică măsurată pe filmul de grafenă pe substrat de cuarț prezintă o absorbantă maximă la ± 260 nm. Transmitanța stratului de grafenă transferată pe substratul de cuarț este peste 97,4%.

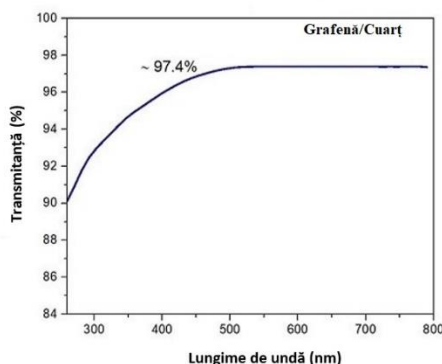


Figura 5.3 Transmitanța grafenei monostrat pe substrat de cuarț

5.2.2 Proprietăți electrice

Caracterizarea electrică a fost realizată în atmosferă controlată, folosind sistemul de caracterizare pentru semiconductori 4200S/C/Keithley (IMT București). Am observat caracteristici ohmice atunci când contactele sunt pe grafenă, pe Au reprezentând stabilitate foarte bună. La contactarea pe structurile de Au, fără grafenă, răspunsul înregistrat a fost doar cel al zgomotului de fundal.

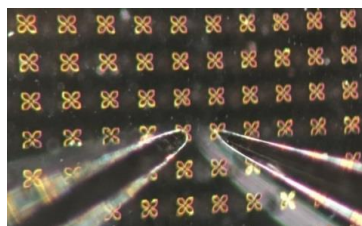
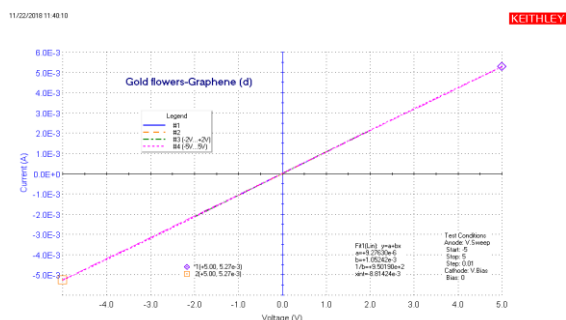


Figura 5.4 Caracteristica I-V a grafenei transferate pe structurile de Au

Rezistența calculată la suprafața electrozilor de Au, după transferul grafenei a fost de 950 Ω , aceasta fiind mai mare în zonele unde grafena este suspendată, înregistrându-se valori de aproximativ 12 k Ω .

Caracteristica I-V a grafenei între 2 flori de aur, situate la o distanță de 150 μm , indică o rezistență electrică constantă, lineară, de aproximativ 950 Ω . În figura 5.4, sunt raportate caracteristicile de curent ale grafenei pentru intervale diferite de tensiune. Stabilitatea curbei I-V este datorată electrozilor de Au care joacă un rol de strat suport pentru grafenă.

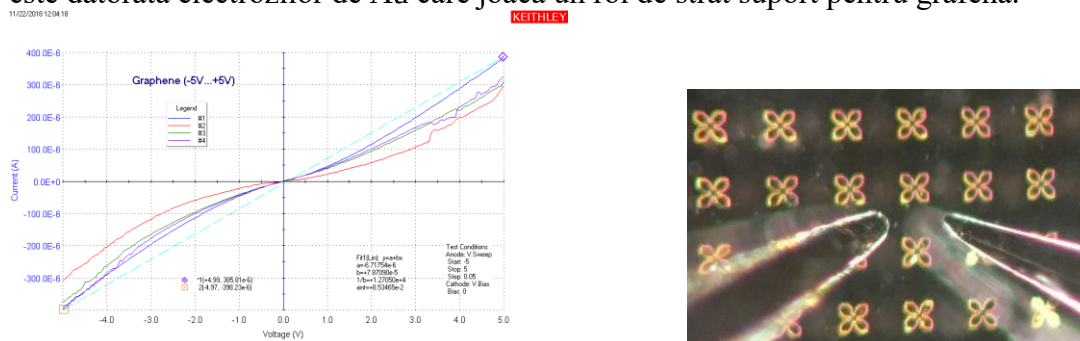


Figura 5.5 Caracteristica I-V a grafenei suspendate

Zona dintre punctele de pe grafenă suspendate indică un caracter redresor cu instabilități ale materialului, în același punct, același curent. În comparație cu rezistența electrică măsurată pe grafenă, între 2 flori de aur, deducem stabilitatea grafenei transferate pe Au. Rezistența electrică a grafenei suspendate a fost de 12 k Ω . În urma fiecărei măsurători am realizat o modificare a contactării, încercând practic străpungerea grafenei, acest lucru nefiind atins, datorită rezistenței acestui material.

5.2.3 Proprietăți electrochimice

Măsurătorile electrochimice au fost realizate în prezența unei soluții redox 0.1 M KCl conținând 5.0 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ și 5.0 mM $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Voltametria ciclică este cea mai adaptabilă tehnică electroanalitică pentru studiul speciilor electroactive.

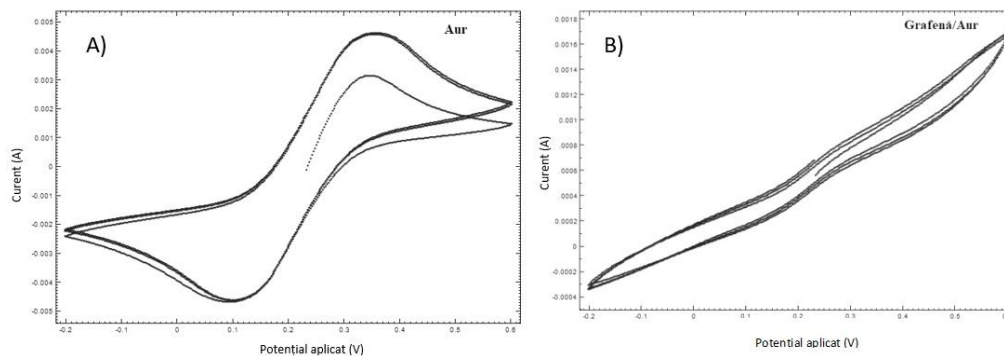


Figura 5.6 Voltamogramele ciclice înregistrate pentru caracterizarea electrozilor de Au A) fără grafenă și B) cu grafenă în 0.5 M KCl

În figura 5.6 sunt reprezentate 3 scanari consecutive ale potențialului aplicat între -0.2V și +0.6V, domeniu în care structurile testate au caracter electroactiv. În prezența ionilor de $\text{Fe}(\text{CN})_6$ se observă apariția picurilor anodice și a picurilor catodice în jurul valorii de 0,12V și respectiv

0,33V. Forma voltamogramelor nu s-a modificat în timpul baleierii potențialului, confirmând o bună stabilitate.

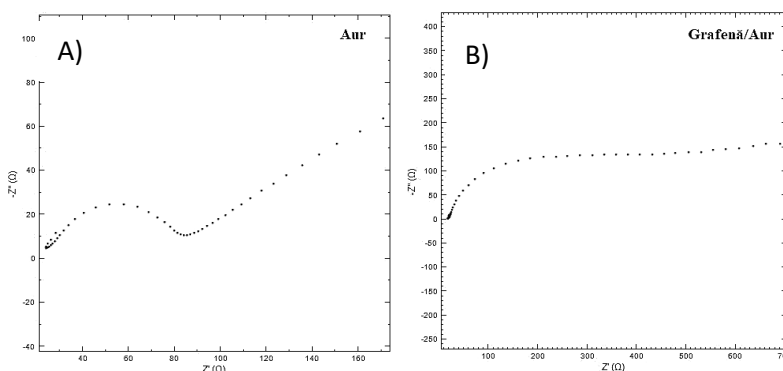


Figura 5.7 Diagrama Nyquist pentru electrodul de A) Au, B) Grafenă/Au

Observăm variația liniară a impedanței imaginare în funcție de impedanța reală, fapt datorat procesului de difuzie și această variație este numită impedanță Warburg. În prezența grafenei se observă o scădere a impedanței iar procesul de difuzie este mult mai activ.

5.2.5 Evaluarea biocompatibilității

Pentru investigarea viabilității celulare s-a utilizat kitul MTS. Testele au fost realizate în Laboratorul de Evaluare a biocompatibilității materialelor și dispozitivelor medicale (BIOEVAL), din cadrul Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizică și Inginerie Nucleară "Horia Hulubei" (IFIN-HH). Nu au fost identificate diferențe de proliferare/viabilitate celulară.

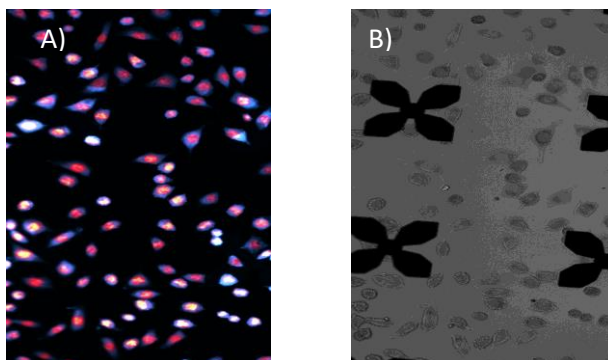


Figura 5.12 Morfologia celulelor prin A) microscopie fluorescentă și B) prin microscopie de transmisie pe substratul de sticlă structurat cu electrozi de Au- proba martor

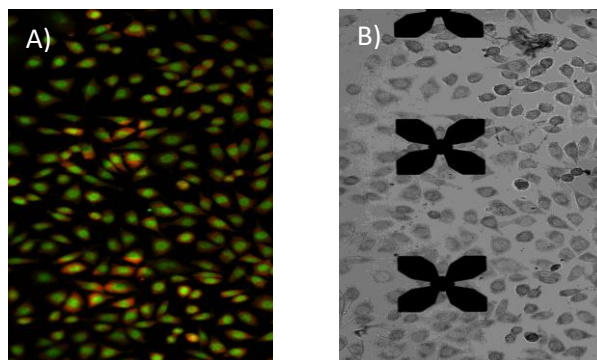


Figura 5.13 Morfologia celulelor prin A) microscopie fluorescentă și B) prin microscopie de transmisie pe substratul de sticlă structurat cu electrozi de Au- cu grafenă

Grafena monostrat nu este toxică pentru celulele fibroblaste L929 (fibroblaste de șoarece) și nu are efecte induse în morfologia și proliferarea acestora în decurs de 24 de ore de cultură.

5.2 Modificarea proprietăților grafenei monostrat prin conversia în grafenă oxidată

Grafena oxidată este un tip de grafenă activată chimic cu grupări hidroxil și epoxi. Tratatamentul în plasmă de O_2 s-a dovedit a fi o metodă eficientă de a introduce defecte și legături active în structura grafenei monostrat.

Grafena pură sau inertă, crescută prin metoda CVD, apoi transferată pe substratul țintă prezintă un spectru Raman caracterizat prin benzile G și 2D care pot fi atribuite structurii teoretice a grafenei pure. Activarea benzii D se produce prin introducerea unor defecte în structura grafenei.

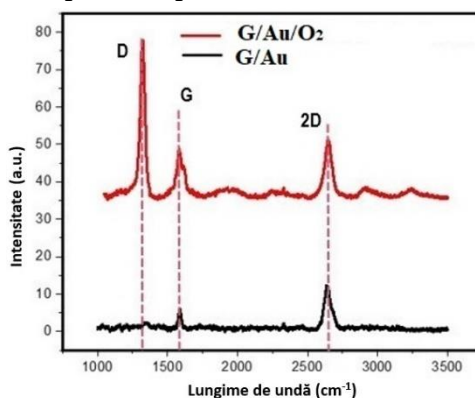


Figura 5.15 Spectrele Raman ale probelor de grafenă înainte și după tratamentul în plasma de O_2

După o expunere în plasmă de O_2 la o putere de 50 W RF timp de 1 min, s-au detectat variații substanțiale ale spectrelor Raman specifice grafenei. În spectrul grafenei CVD după tratamentul în plasmă de O_2 există, de asemenea, o deplasare a benzilor G (1583 cm^{-1}) și 2D (2648 cm^{-1}) și o intensitate mai mică comparativ cu banda D, datorită creșterii numărului de defecte și activarea atomilor. Aceste benzi confirmă schimbarea structurii grafenei rezultată în urma expunerii la plasmă de O_2 .

5.2.5 Caracterizarea structurală a grafenei CVD și a grafenei CVD oxidată în plasma O_2 prin Spectroscopie FT-IR

Spectroscopia IR cu transformată Fourier poate fi exploatată pentru detectarea structurilor chimice în probele de grafenă înainte și după procesul de oxidare în plasmă. Spectrele FT-IR ale grafenei CVD pure și ale grafenei CVD după expunerea la plasmă de O_2 au fost prezentate în Figura 5.16. Nu există legături funcționale prezente pe spectrul grafenei pure CVD.

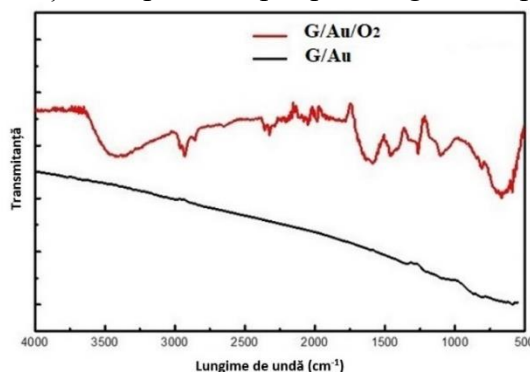


Figura 5.16 Spectrele FT-IR- înainte și după tratamentul în plasmă de O_2

Din punct de vedere structural, spectroscopia FTIR a evidențiat modificarea grafenei prin inserarea atomilor de oxigen și posibilitatea conversiei grafenei inerte în grafenă oxidată.

5.2.6 Analiza SEM și EDX după procesul în plasma O₂

Caracterizarea morfologică a grafenei a fost realizată folosind un detector de electroni secundar (SE (UL)) al microscopului cu baleiaj de electroni.

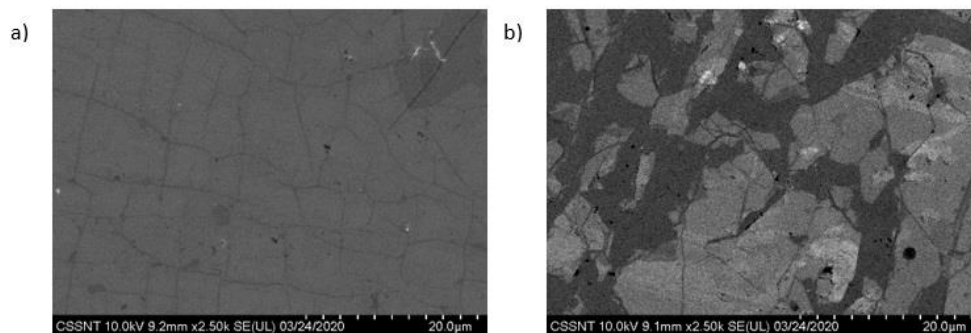


Figura 5.21 Imaginile SEM pentru a) grafena CD înainte de tratamentul în plasmă și b) după tratamentul în plasma de O₂

Imaginile obținute sunt prezentate în Figura 5.21. Figura (a) prezintă grafena CVD transferată pe substratul de Au: se poate remarca faptul că monostratul transferat pe suprafața substratului țintă este uniform. După tratamentul în plasmă de O₂ (Figura 5.21 (b)), suprafața grafenei prezintă neregularități, cu zone de contrast diferite, confirmând astfel modificările intervenite după tratamentul în plasmă.

5.3 Concluzii

Studiul și controlul proprietăților materialelor pe bază de grafenă este de larg interes pentru integrarea în dispozitive medicale. Fabricarea dispozitivelor pe bază de grafenă poate fi realizată prin controlul stabilității grafenei din punct de vedere al calității și al proprietăților.

În acest capitol am analizat controlul influenței plasmei de O₂ în funcționalizarea suprafeței grafenei monostrat, material inert din punct de vedere chimic. Caracterizările realizate confirmă schimbările în proprietăților structurale ale grafenei CVD pure, prin tratamentul cu plasmă de O₂, prin care sunt introduse legături de oxigen la marginea domeniilor de grafenă, ca o alternativă de activare a suprafeței. Fabricarea dispozitivelor pe bază de grafenă poate fi realizată prin controlul stabilității grafenei, foarte bine identificat pe zonele unde există aderență perfectă a grafenei pe electrozii de Au. Electrozii de Au au o structură bine stabilită, identificată prin imaginile preluate în urma modelării dispozitivului, dar și prin liniaritatea caracteristicilor I-V. În urma caracterizărilor electrice și electrochimice am remarcat o îmbunătățire a performanțelor, prezența grafenei și suprafața sa mare fiind caracteristici utile în diferite aplicații, cu precădere în fabricarea biosenzorilor de detecție.

Modificările suprafeței, evidențiate din punct de vedere morfologic, prin micrograficele SEM, prezintă nereguli, cu zone de contrast diferite, confirmând astfel modificările intervenite în tratamentul cu plasmă. Spectrele Raman confirmă transferul calitativ al grafenei monostrat. În timpul expunerii în plasma de O₂ obținem un control bun al gradului de oxidare al grafenei. Acest studiu arată rezultate promițătoare care pot fi utilizate în continuare în îmbunătățirea procesului de funcționalizare a grafenei și atașarea unor biomolecule, pentru aplicații biomedicale.

Capitolul 6. Integrarea grafenei monostrat în aplicații - Fabricarea membranelor pe bază de grafenă

În acest capitol am urmărit integrarea grafenei monostrat pe orificii configurate în SiO₂. Grafena monostrat va avea rolul de membrană. Cercetările anterioare raportează experimentele de obținere a membranelor pe bază de grafenă, principalii factori cheie fiind procesul de transfer, alegerea substratului specific și influența substratului asupra aderenței și a proprietăților grafenei.

Pentru microfabricarea membranelor pe bază de grafenă, am transferat grafena monostrat pe o placă de siliciu oxidată, în care au fost corodate orificiile cu diametrul de 7 μm. Fluxul procesului utilizat pentru fabricarea membranelor este descris pe scurt în Figura 6.1. Inițial, placă de Si este curățată într-o soluție Piranha (H₂SO₄: H₂O₂, raport 10:1) la 120° C timp de 30 de minute, urmată de o creștere termică a stratului de 300 nm de SiO₂.

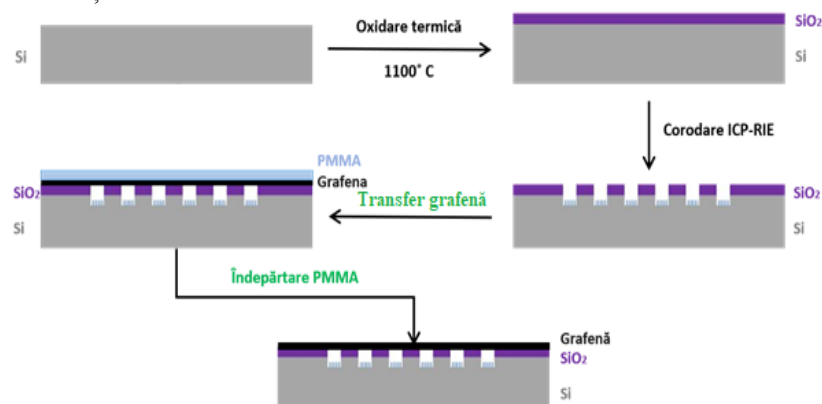


Figura 6.1 Schema procesului de fabricare a membranelor pe bază de grafenă monostrat [134]

Pentru grafena transferată pe orificiile Si / SiO₂ am folosit trei metode diferite de transfer chimic umed, evidențiate comparativ în Tabelul 6.1.

Tabel 6.1 Definirea probelor: Proba 1: metoda de transfer prin corodare umedă-standard, Proba 2: metoda de transfer prin corodare umedă asistată de 1 pas de vid; Proba 3: Metoda de corodare umedă cu 2 pași de vid.

Proba 1	Proba 2	Proba 3
1. Acoperirea grafenei cu PMMA prin spin-coating	1. Acoperirea grafenei cu PMMA prin spin-coating	1. Acoperirea grafenei cu PMMA spin-coating
2. Corodare Cu	2. Corodare Cu	2. Corodare Cu
3. Curățare ADI	3. Curățare ADI	3. Curățare ADI
4. „Pescuirea” grafenei	4. „Pescuirea” grafenei	4. „Pescuirea” grafenei
5. 120°C, 2 h	5. 120°C, 2 h	5. Vid, 1h
6. Îndepărtare PMMA	6. Îndepărtare PMMA	6. 120°C, 2 h
7. 170°C, 2 h	7. Vid, 1h	7. Îndepărtare PMMA
	8. 170°C, 2 h	8. Vid, 1h

6.1.1 Proba 1

Pentru proba 1, pregătită printr-un proces standard, matricea de orificii acoperită cu grafenă monostrat este prezentată în figura 6.2. Spectroscopia Raman, prezentată în figura 6.3, confirmă prezența grafenei monostrat pe orificii și zonele înconjurătoare.

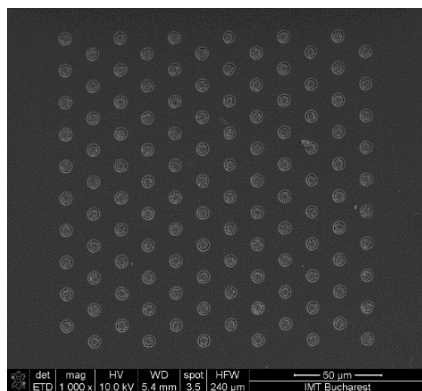


Figura 6.2 Morfologia SEM pentru Proba 1: metoda de transfer umedă-standard

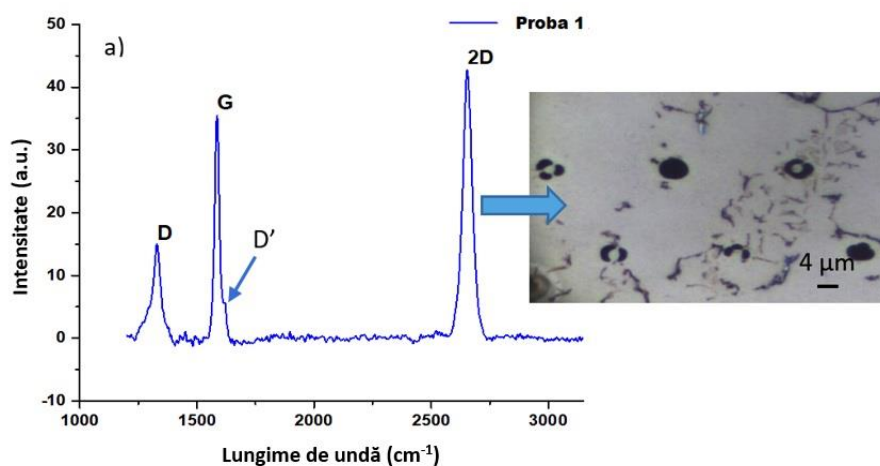


Figura 6.3 Spectrul Raman pentru Proba 1: metoda de transfer umedă-standard și microscopia optică specifică

În figura 6.3 este prezentat spectrul Raman achiziționat pe proba 1 în zona orificiilor și imaginea asociată suprafeței de unde au fost preluate spectrele. Se observă că dimensiunea găurilor este mai mică în cazul acestei probe.

În tabelul 6.1 sunt prezentați parametri extrași din spectrele Raman care confirmă prezența grafenei pe proba 1. Lărgimea la semiînălțime a benzii G este tipică grafenei împăturite. Indicatorul de calitate I_{2D}/I_G confirmă prezența a cel puțin 2 straturi de grafenă. Densitatea de defecte variază către valori mari așa cum este indicat de valoarea I_D/I_G . Din investigații putem concluziona că membrana de grafenă nu este un strat continuu și uniform, se poate evidenția prezența fisurilor și a domeniilor fără grafenă.

6.1.2 Proba 2

În figura 6.4 prezentăm o imagine a zonei configurate cu orificii acoperite cu un singur strat de grafenă pentru proba 2, în timp ce figura 6.5 prezintă spectroscopia Raman.

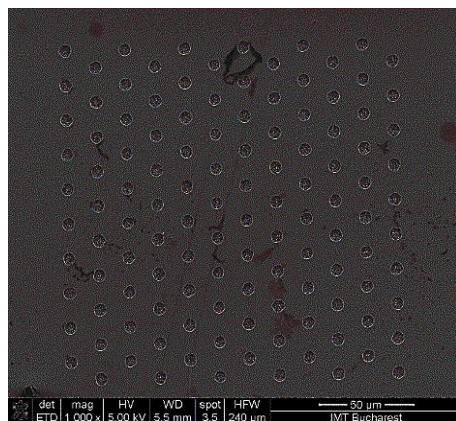


Figura 6.4 Morfologia SEM pentru Proba 2: metoda de transfer umedă cu 1 pas asistat de vid

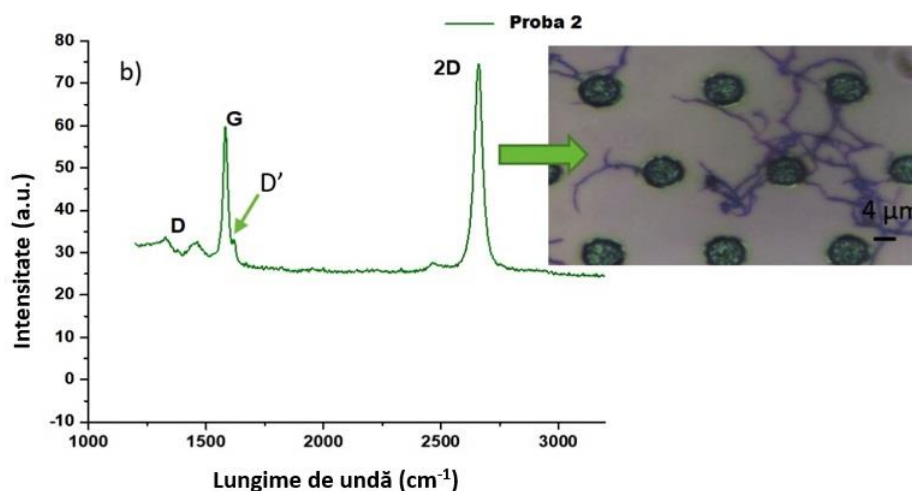


Figura 6.5 Spectrul Raman pentru Proba 2: metoda de transfer umedă cu 1 pas asistat de vid și microscopia optică specifică

În figura 6.5 este prezentat spectrul Raman achiziționat pe proba 2 în zona orificiilor corodate în oxid. Se observă benzile Raman caracteristice grafenei și o bandă situată în jurul a 1450 cm⁻¹ ce indică reziduuri de polimer. Imaginea optică indică zona de preluare a spectrelor Raman și se observă clar prezența grafenei, atât în zona găurilor, indicând acoperirea acestora, cât și pe marginile acestora, prin contrastul optic. Spectrele Raman dobândite din proba 2 au evidențiat caracteristici reprezentative ale grafenei monostrat: au apărut cu precizie banda G la 1583 cm⁻¹ și banda 2D la 2658 cm⁻¹.

6.1.3 Proba 3

Pentru proba 3, investigațiile morfologice, prezentate în figura 6.6, și spectroscopia Raman, prezentată în figura 6.7, indică un proces de transfer calitativ, comparativ cu cele două metode anterioare. Ridurile, fisurile sau zonele fără grafenă sunt semnificativ reduse pentru acest eșantion, în comparație cu cele două precedente.

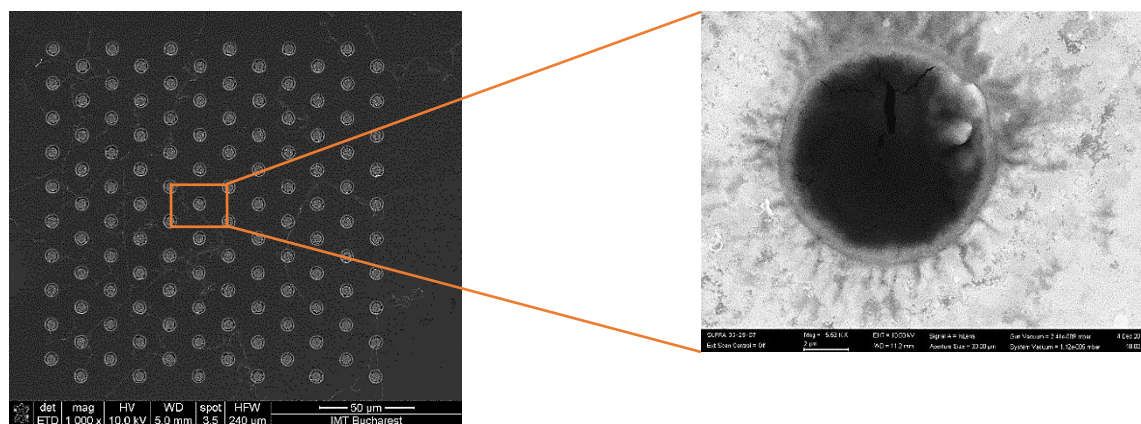


Figura 6.6 Morfologia SEM pentru Proba 3: metoda de transfer umedă cu 2 pași asistați de vid

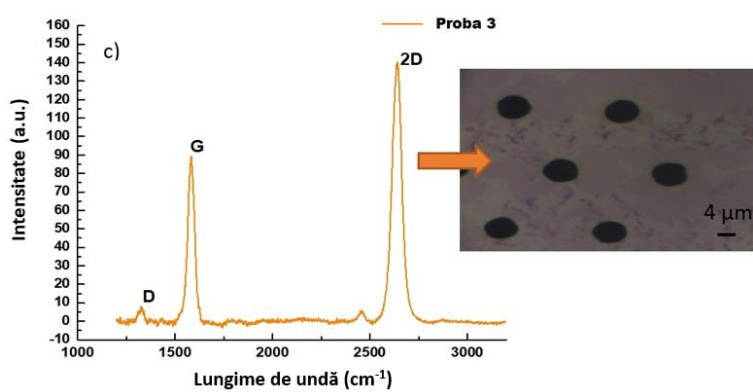


Figura 6.7 Spectrul Raman pentru Proba 3: metoda de transfer umedă cu 2 pași asistați de vid și microscopia optică specifică

În figura 6.7 este prezentat spectrul Raman achiziționat pe proba 3 care confirmă prezența grafenei monoatomice. Se observă benzile Raman D, G, 2D caracteristice grafenei.

Tabel 6.2 Caracteristicile Raman pentru cele 3 probe

Proba	Banda D	Banda G		Banda D'	Banda 2D		I_D/I_G	I_{2D}/I_G
	ω (cm ⁻¹)	ω (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	ω (cm ⁻¹)	ω (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)		
Proba 1	1330	1589.0	17,61	1610	2646.0	37,45	0,42	1,25
Proba 2	1351	1583.0	22,06	1613	2658.4	38,22	0,15	1,34
Proba 3	1350	1582.1	39,96	-	2640.5	52,63	0,15	1,57

6.2 Concluzii

O metodă tehnologică pentru fabricarea membranei de grafenă pe orificiile din SiO₂ a fost fabricată și implementată cu succes. Factorul cheie în această metodă propusă este etapa de vid introdusă în procesul de transfer care are ca rezultat o membrană de grafenă cu strat unic suspendat. Pe baza rezultatelor caracterizării, grafena monostrat obținută prin CVD a fost transferată pe orificii de Si/SiO₂ fără defecte importante. Imaginile SEM arată morfologia monostratului de grafenă după transfer și acoperirea găurilor. Spectrele Raman au confirmat controlul transferului de grafenă monostrat de calitate, pe găuri de 7 μm. Noua tehnică cu pași asistați de vid raportată în acest capitol deschide noi posibilități pentru fabricarea dispozitivelor de grafenă cu configurații diferite și performanțe îmbunătățite.

Capitolul 7. Integrarea grafenei monostrat în microfluidică

În acest capitol grafena monostrat este integrată în canale microfluidice printr-o metodă optimizată de transfer. Microfabricarea canalelor îmbunătățite cu grafenă crește potențialul de dezvoltare a unei game largi de dispozitive medicale pe bază de grafenă.

Imaginile de detaliu microscopie optică (Figura 7.3) după corodarea microcanalului sunt prezentate pe fiecare zonă specifică a microcanalului.

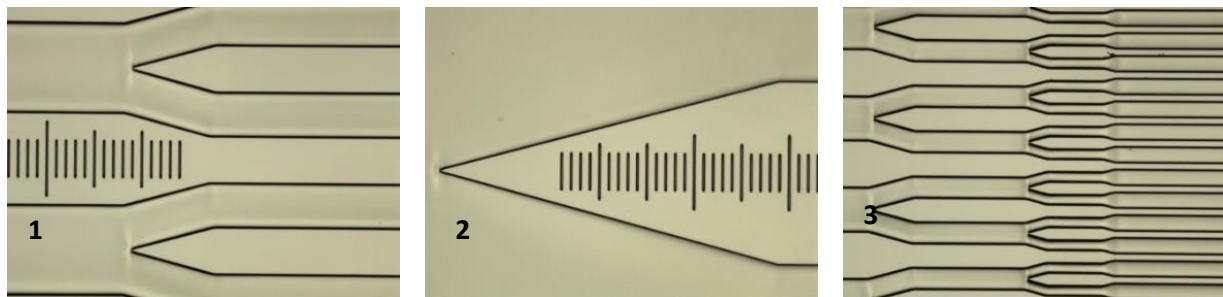


Figura 7.3 Imagini de microscopie optică după corodarea microcanalului în Si.

Integrarea grafenei monostrat în canalul microfluidic s-a făcut prin metoda de transfer a monostratului de grafenă de pe substratul catalizator: Cu, pe placheta de Si prevăzută cu microcanal.

7.1.1 Integrarea SLG în microcanal

Grafena monostrat (SLG) a fost sintetizată pe catalizator prin metoda CVD în amestec de CH_4 și H_2 la temperatura de 1080°C . Figura 7.4 prezintă schema metodei de transfer propusă, pentru integrarea SLG în canalul microfluidic.

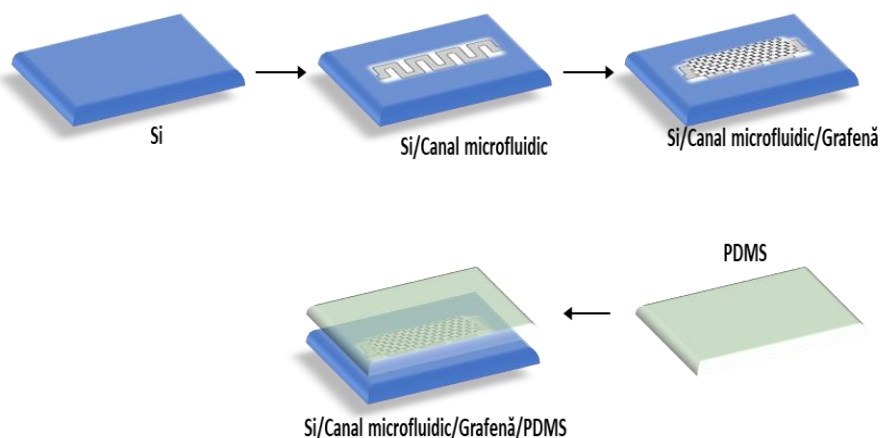


Figura 7.4 Schema procesului de integrare a grafenei monostrat în platforme microfluidice

Corodarea RIE a fost un proces de 2 min cu o concentrație redusă de O_2 :50 sccm. Îndepărtarea fotorezistului folosit la M2 (AZ 4562) a fost efectuată prin imersarea în 2 pași în acetonă încălzită, urmată de imersarea în soluție Pirania la 40°C .

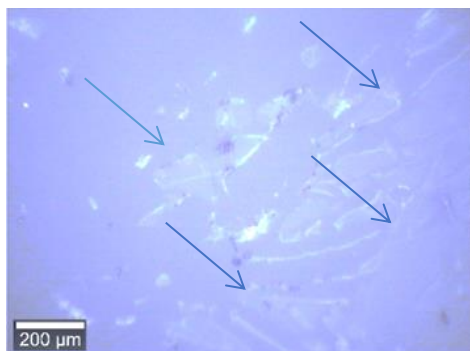


Figura 7.5 Imaginea de microscopie optică cu grafena integrată în microcanal

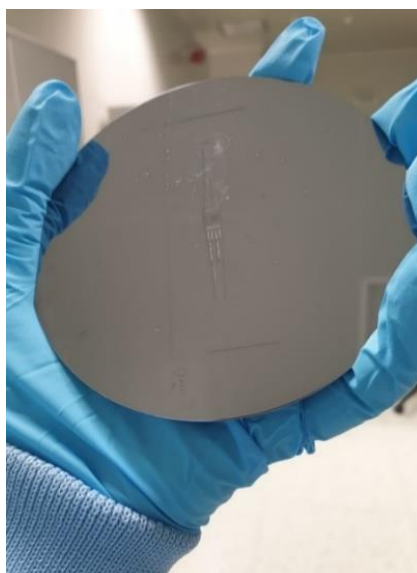


Figura 7.6 SLG integrată în microcanalul corodat pe placheta de Si.

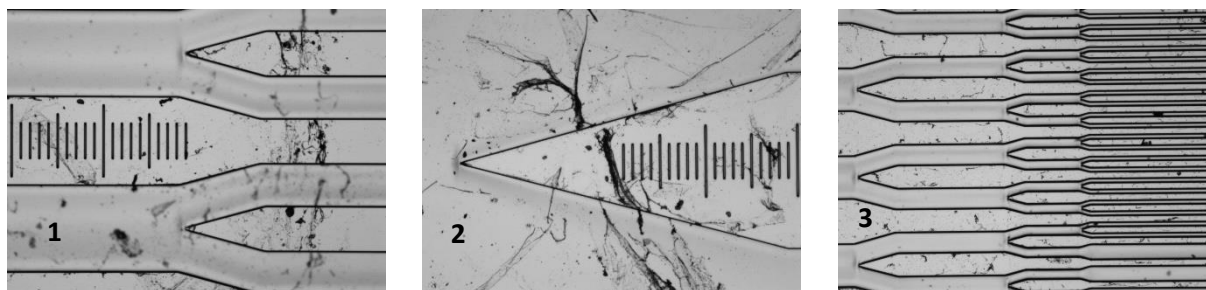


Figura 7.7 Imagini optice preluate după transferul SLG pe microcanalul in Si.

7.2 Rezultate și discuții

În urma caracterizărilor de microscopie optică pe toată suprafața microcanalului, se observă prezența zonelor izolate cu SLG, și nu se regăsește pe toată suprafața microcanalului. În canale, atât înainte cât și după corodarea grafenei monostrat se identifică zone în care SLG este transferată în microcanal, detectată cu ajutorul Spectroscopiei Raman. Au fost identificate domenii ce au coborât în microcanal, zone în care SLG rămânea suspendată, dar și zone unde domeniile de grafenă din microcanal sunt suprapuse sau foldate.

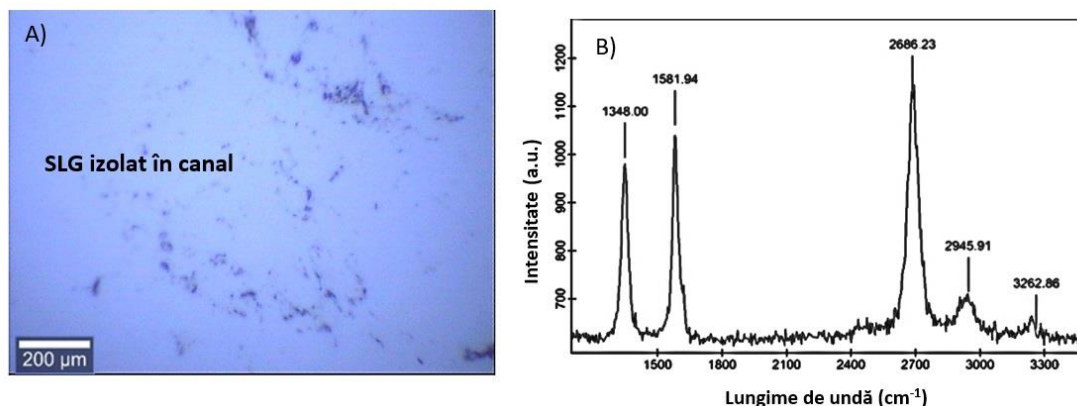


Figura 7.9 Imaginea de microscopie optică cu SLG, după corodare, izolată în microcanalul fabricat în Si (A) și Spectrul Raman al SLG după corodarea RIE, în planul de jos, în microcanal (B)

Modurile vibraționale ale grafenei prin prezența benzilor G (1581.94 cm^{-1}) și 2D (2686.23 cm^{-1}) specifice grafenei sunt prezente în spectrul preluat din microcanal, planul de jos. Raportul $I_{2D}/I_G \sim 1.38$ indică foldarea grafenei în microcanal datorită domeniilor de grafenă căzute în microcanal, fără control asupra procesului de suprapunere. Raportul $I_D/I_G \sim 0.88$ indică creșterea gradului de defecte în urma procesului de corodare.

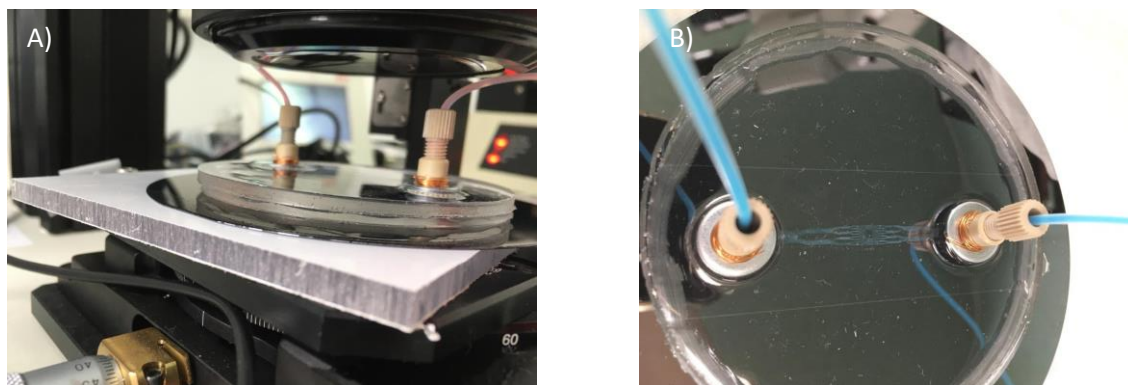


Figura 7.10 Vedere laterală – dispozitiv microfluidic SLG (A) și Vedere de sus – dispozitiv microfluidic SLG (B)

7.3 Concluzii

În cadrul acestui capitol s-a urmărit integrarea grafenei monostrat în dispozitive microfluidice realizate în Si. Integrarea grafenei, înainte și după corodarea grafenei a fost verificată prin spectroscopia Raman. După integrarea grafenei în microcanalele din Si, aceasta a fost încapsulată cu un strat de PDMS și etanșată cu un alt strat de PDMS, ce conține porturi microfluidice.

În concluzie, în acest capitol a fost urmărită îmbunătățirea cu succes a procesele de integrare a grafenei monostrat în canalele microfluidice.

Spectroscopia Raman oferă informații despre prezența unui singur strat de grafenă în microcanal, care permite transferul și integrarea cu succes a grafenei cu domenii mari și de bună calitate.

Rezultatele preliminare constituie baza controlului integrării grafenei monostrat în canalul microfluidic. Abordările prezentate stabilesc un mare potențial pentru utilizarea grafenei în fabricarea dispozitivelor transparente și flexibile cu un nivel ridicat de complexitate.

Capitolul 8. Grafena- utilizare ca material de electrod pentru senzori electrochimici

În acest capitol am urmărit investigarea calității grafenei monostrat ca material de electrod. Spectroscopia Raman este utilizată pentru analiza caracteristicilor grafenei, cum ar fi: numărul straturilor de grafenă, prezența defectelor, efectele de deformare, interacțiunea dintre grafenă și stratul suport. Când grafena este transferată pe un substrat, interacțiunea interfeței poate introduce modificări în structura materialului. Caracterizarea morfologică a grafenei pe substrat de aur este investigată prin SEM. Caracterizarea AFM este utilizată pentru determinarea topografiei grafenei, pentru a demonstra prezența stratului de grafenă înainte și după transfer. Caracterizările electrochimice determină posibilitatea de utilizare a grafenei ca material de electrod pentru biodetecție.

Prima caracterizare, pentru a certifica sinteza materialului este spectroscopia Raman. Spectrele Raman au fost obținute cu laserul roșu: 633 nm.

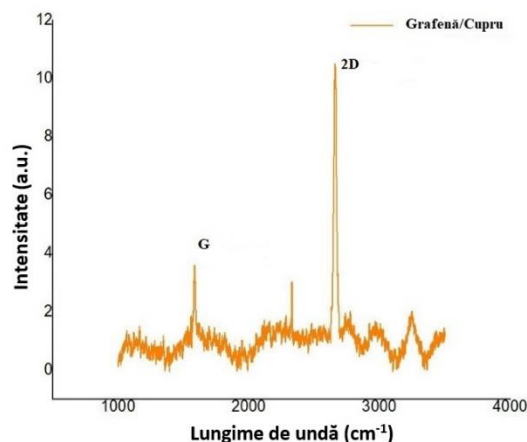


Figura 8.1 Spectrul Raman specific grafenei monostrat pe Cu

În figura 8.1 este prezentat spectrul Raman al grafenei pe folie de Cu după procesul CVD. Numărul straturilor de grafenă este determinat de raportul de intensitate al benzilor caracteristice: G și 2D. Se observă apariția benzilor G și 2D caracteristice grafenei. Banda de defecte nu este prezentă, indicând o creștere cu o densitate redusă de defecte în rețeaua de grafenă.

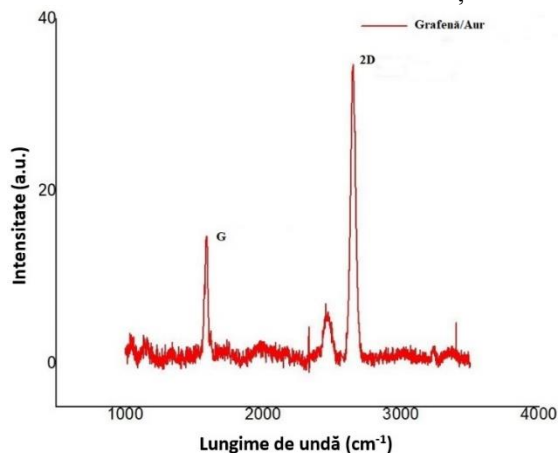


Figura 8.2 Spectrul Raman al grafenei pe Au

Spectrul Raman ale grafenei pe substratul de Au arată un transfer bun al grafenei monostrat fără defecte. Se observă o creștere a intensității de aproximativ trei ori. Figura 8.2 prezintă spectrul Raman, cu o identificare a benzii la 2450 cm^{-1} , datorită plasmonilor de suprafață de la interfața substratului de Au și stratul de grafenă.

Microscopia electronică de baleiaj a fost utilizată pentru a studia morfologia grafenei transferată pe substratul de Au pentru analiza interfeței.

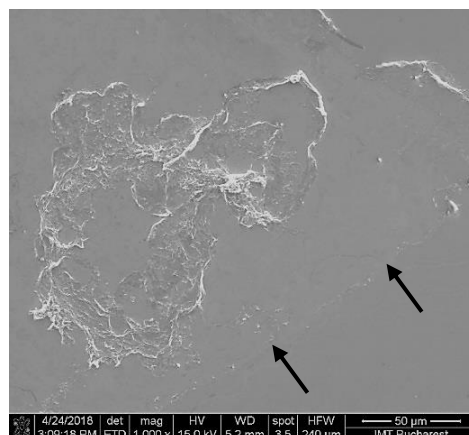


Figura 8.3 Micrograf SEM specific grafenei monostrat pe substratul de Au

Figura 8.3 prezintă micrograful grafenei transferate pe substratul de Au. Săgețile indică granița dintre stratul de grafenă și substratul de Au. În imaginea SEM pe substratul de Au apare o zonă cu grafenă pliată datorită tendinței de foldare a monostratului de grafenă.

8.1 Teste electrochimice

În Figura 8.5 sunt afișate curbele specifice CV ale electrodului de Au și Grafenă/Au înregistrate în soluția electrolit care conține mediator redox, care este sensibil la grupările prezente pe suprafața electrozilor. Comparativ cu voltamograma înregistrată pentru martor se observă un proces redox reversibil caracteristic grafenei pe Au, deplasat față de cel al martorului, electrodul de Au, cu un $\Delta E_p = 109\text{ mV}$.

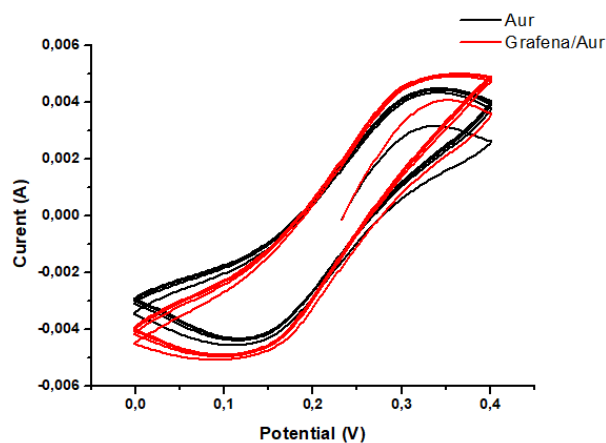


Figura 8.5 Curbele CV ale electrodului de lucru din aur și electrodului de lucru din aur cu grafenă în KCl 0,1 M amestecat cu $K_3[Fe(CN)_6]$ și 5,0 mM $K_4[Fe(CN)_6]$

Graficele Nyquist arată impedanța imaginară (Z'') versus impedanța reală (Z'). Din curba semicirculară corespunzătoare frecvențelor înalte putem determina rezistența transferului de sarcină (Rct). Rct (960 Ω) pentru electrodul de lucru din Au este mult mai mare decât cel al electrodului de lucru din Au modificat cu grafenă monostrat (Rct = 13,6 Ω). Performanța mai bună de transfer atunci când se utilizează grafena este datorată conductivității excelente. Circuitul Randles implică: o rezistență a soluției (R_s), capacitatea dublului strat electric (Cdl) și Rct. Acești parametri sunt prezentați în Tabelul 8.1.

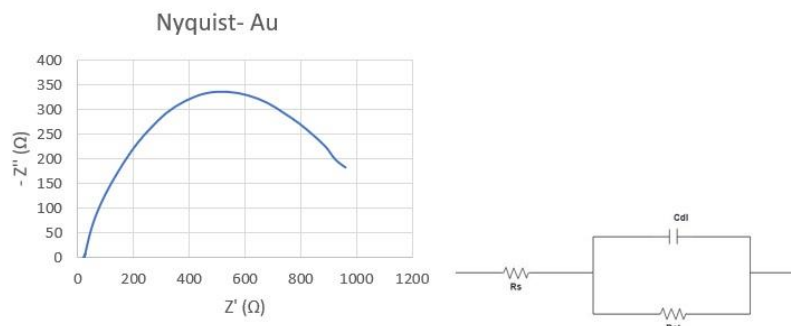


Figura 8.6 Diagrama Nyquist specifică electrodului de lucru din Au și circuitul Randles în KCl 0,1 M, $K_3[Fe(CN)_6]$ și 5,0 mM $K_4[Fe(CN)_6]$

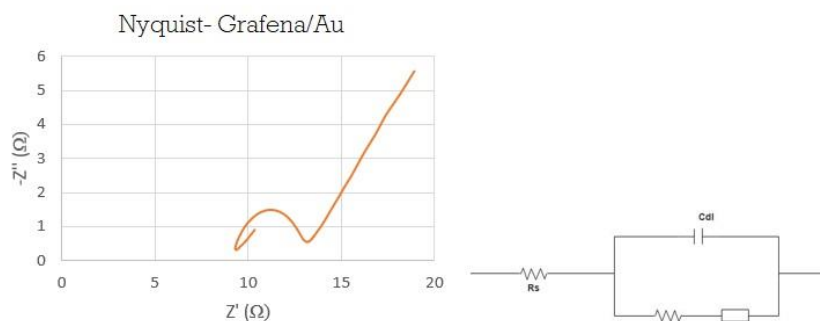


Figura 8.7 Diagrama Nyquist specifică electrodului de lucru din Au cu grafenă și circuit Randles 0,1 M KCl amestecat cu 5,0 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ și 5,0 mM $K_4[Fe(CN)_6]$

Tabel 8.1 Caracteristici electrochimice

Electrodul de lucru	Cdl	R_s	Rct
Au	0.5 mF	25.7 Ω	960 Ω
Grafenă/Au	0.13 mF	10.35 Ω	13.07 Ω

Fenomenul de difuzie apare datorită prezenței stratului de grafenă și creează o impedanță Warburg. Caracterizarea electrochimică este o metodă versatilă pentru detectarea cantitativă a biomoleculelor. Activitatea electrochimică a acoperirii cu grafenă a electrodului de aur este mai stabilă decât a electrodului de aur fără grafenă. Activitatea electrochimică scăzută a grafenei implică un efect pozitiv asupra studiului activității celulare, crește biocompatibilitatea și umectabilitatea.

Figura 8.8 prezintă diagrama Bode al modulelor de impedanță față de frecvență și unghi de fază față de frecvență pentru electrodul de lucru din Au (Figura 8.8 a)) și pentru electrodul de lucru-Au modificat cu grafenă (Figura 8.8 b)).

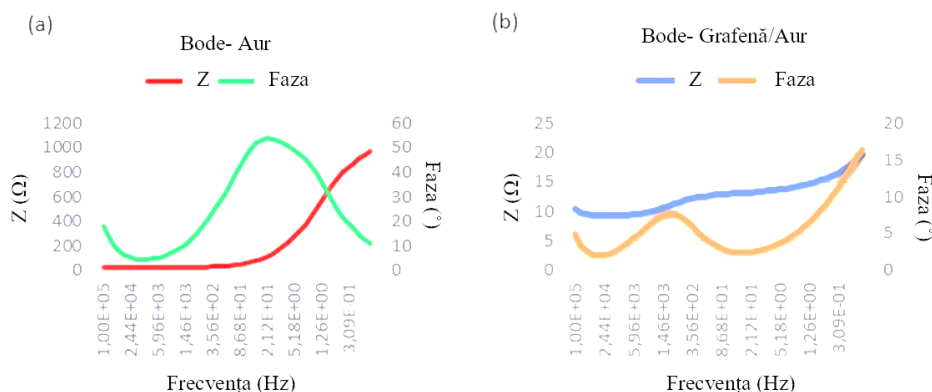


Figura 8.8 Grafic Bode a) electrod de lucru Au și b) electrod de lucru Grafenă/Au în 0,1 M KCl amestecat cu 5,0 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ și 5,0 mM $K_4[Fe(CN)_6]$

Aplicând rezultatele obținute din diagramele Nyquist și Bode, am calculat Cdl. Cdl pentru Au a fost de 0,5 mF, iar pentru Grafena/Au, Cdl calculat a fost de 0,13 mF, date care indică o îmbunătățire a performanței electrodului de lucru și o conductivitate excelentă a grafenei. Rezistența este mare pentru electrodul de lucru din Au datorită substratului.

8.2 Concluzii

Grafena pe electrodul de lucru din Au, cu înaltă calitate și efect SERS, este un candidat ideal pentru imagistica medicală și biosenzori, ca aplicații. Raportul suprafață/volum specific grafenei și posibilitatea controlului numeric al straturilor de grafenă sunt avantaje importante în funcționalizarea și integrarea în aplicații, în special în domeniul biosenzorilor. Substratul de Au îmbunătățește proprietățile grafenei.

Pe baza rezultatelor experimentale electrochimice, performanțele unui singur strat de grafenă obținut prin CVD pe catalizator de Cu și transferată pe electrodul de lucru din Au au fost evidențiate. Raman a confirmat controlul transferului unui singur strat de grafenă. SEM a evidențiat morfologia stratului unic de grafenă pe electrozi de Au. Interfața Grafenă/Au are un rol important în proprietățile grafenei prin cuplarea interfațială a grafenei monostrat și a electrozilor de aur datorită sinergiei atractive dintre orbitalii π ai structurii grafenei și orbitalii d ai atomilor de aur. S-au obținut valori superioare ale conductivității electrozilor de lucru cu grafenă. Grafena pe electrodul de lucru prezintă activitate electrocatalitică, stabilitate și control puternic la transfer.

Concluzii Generale și Contribuții Originale

Concluzii generale

Teza de doctorat intitulată „Grafena monostrat de la sinteză la integrarea în aplicații medicale” reprezintă rezultatul unor cercetări în cadrul proiectelor din Laboratorul de Micro și Nanotehnologie- Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Microtehnologie, IMT București, cât și în cadrul Politehnica București, Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor, Catedra de Chimie Generală și au condus la următoarele concluzii generale:

- ✓ Grafena monostrat a fost obținută cu succes pe substrat catalizator de Cu, prin metoda de depunere chimică din fază de vapori, cu domenii largi și cu o calitate superioară, demonstrate prin caracterizări morfo-structurale: SEM și Raman.
- ✓ Grafena a fost transferată cu succes pe diferite tipuri de substrat: sticlă, cuarț, Si, SiO₂ și Au printr-o metodă de corodare chimică umedă a substratului catalizator, optimizată și controlată prin calitatea monostratului obținut.
- ✓ Studiul și controlul proprietăților materialelor pe bază de grafenă este de larg interes pentru integrarea în dispozitive medicale, astfel a fost analizat controlul influenței plasmă de O₂ în funcționalizarea suprafeței grafenei monostrat.
- ✓ Au fost confirmate schimbările structurale ale grafenei CVD pure, prin tratamentul cu plasmă de O₂, prin care sunt introduse legături de O₂ la marginea domeniilor de grafenă, ca o alternativă de activare a suprafeței. Acest studiu arată rezultate promițătoare care pot fi utilizate în continuare în îmbunătățirea procesului de funcționalizare a grafenei și atașarea unor biomolecule, pentru aplicații biomedicale.
- ✓ Implementarea unei metode tehnologice pentru dezvoltarea membranei pe bază de grafenă monostrat pe orificiile din SiO₂.
- ✓ Metoda propusă de fabricare a membranei elimină majoritatea reziduurilor de apă sub membrana de grafenă. Pe baza rezultatelor caracterizării, grafena monostrat obținută prin CVD a fost transferată pe orificii de Si/SiO₂ fără defecte importante.
- ✓ Noua metodă de transfer cu pași asistați de vid raportată în această teză deschide noi posibilități pentru fabricarea dispozitivelor de grafenă cu configurații diferite și performanțe îmbunătățite. Etapele de vid au condus la obținerea unei membrane uniforme, cu mai puține riduri și defecte.
- ✓ Studiul electric și electrochimic al grafenei monostrat este de larg interes pentru biosenzorii medicali. Atunci când grafena este transferată pe suport de aur, se pliază după forma structurii și preia din proprietățile acestui metal. Cdl pentru Au a fost de 0,5 mF, iar pentru Grafena/Au, Cdl calculat a fost de 0,13 mF, date care indică o îmbunătățire a performanței electrodului de lucru și o conductivitate excelentă a grafenei.
- ✓ Grafena pe substratul de Au, cu înaltă calitate și efect SERS, este un candidat ideal pentru imagistica medicală și biosenzori, ca aplicații. Spectrele Raman au confirmat controlul transferului unui singur strat de grafenă. SEM a evidențiat morfologia stratului unic de grafenă pe electrozi de aur.
- ✓ Interfața aur/grafenă are un rol important în proprietățile grafenei prin cuplarea interfațială a grafenei monostrat și a electrozilor de aur datorită sinergiei atractive dintre orbitalii π ai structurii grafenei și orbitalii d ai atomilor de aur. S-au obținut valori superioare ale capacității dublului strat electric în cazul modificării electrozilor de lucru cu grafenă monostrat.

- ✓ Grafena pe electrodul de lucru prezintă activitate electrocatalitică, stabilitate și control puternic la transfer.
- ✓ Rezultatele și concluziile acestei teze reprezintă o bază stabilă și promițătoare în vederea dezvoltării unor dispozitive medicale de detecție și tratament.

Elemente de originalitate

Elementele de originalitate și contribuțiile din prezenta teză sunt identificate în partea a doua a tezei de doctorat, astfel:

- Selecția tipului de material, din clasa materialelor carbonice cu proprietăți unice și anume grafena monostrat.
- Metoda de sinteză CVD a grafenei monostrat, o metodă rar utilizată la nivel național. Optimizarea metodei și caracterizarea morfo-structurală a materialului obținut cu succes.
- Metoda optimizată de transfer prin corodarea umedă a substratului catalizator și controlul monostratului de grafenă pe substraturi și configurații diferite. Caracterizarea și analiza comparativă a grafenei pe diferite substraturi în vederea alegerii substratului ideal pentru aplicații.
- Metoda de funcționalizare a grafenei monostrat prin utilizarea plamei de oxigen și punerea în evidență a procesului de oxidare a marginilor active a grafenei.
- Integrarea grafenei monostrat în aplicații: sinteza materialului, pregătirea și obținerea substratului configurat, controlul transferului grafenei monostrat peste orificii. Observații și discuții cu privire la alegerea unor pași de vid, necesar obținerii unor membrane pe bază de grafenă monostrat.
- Integrarea grafenei monostrat în microfluidică: sinteza materialului, pregătirea și microfabricarea canalului microfluidic, controlul transferului grafenei monostrat în canalul microfluidic.
- Integrarea grafenei monostrat în senzori electrochimici: sinteza materialului, și pregătirea electrozilor de lucru. Caracterizarea electrochimică și evaluarea utilizării grafenei monostrat ca material de electrod pentru senzori electrochimici.

Prin această teză de doctorat autorul contribuie cu elemente de noutate importante la nivel național, iar afilierea la Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Microtehnologie- IMT București și implicit posibilitatea de a lucra în cadrul Centrului de Cercetare pentru Nanotehnologii Dedicate sistemelor Integrate și Nanomateriale Avansate pe bază de Carbon- CENASIC, au dus la optimizarea rețetei de sinteză a grafenei monostrat cu domenii largi și posibilitatea de integrare în aplicații care implică diferite suprafețe nanostructurate, aspecte importante și de interes pentru domeniul științific românesc, cu un puternic caracter aplicativ.

Nu în ultimul rând, caracterul de noutate este prezentat și prin contribuția autorului la îmbogățirea literaturii de specialitate în domeniul grafenei monostrat.

Persepective de dezvoltare ulterioară

- ✚ Dezvoltarea senzorului electrochimic pentru detecția celulelor tumorale: grafena monostrat va fi utilizată ca material de electrod pentru electrodul de lucru dintr-un senzor electrochimic. Grafena monostrat va fi funcționalizată în primul pas cu o plasmă de O₂, pentru activarea marginilor, urmată apoi de funcționalizarea cu nanoparticule de Aur. Urmează atașarea anticorpilor specifici liniilor celulare de testat. Detecția celulelor va fi realizată prin metoda de spectroscopie electrochimică de impedanță.
- ✚ Dezvoltarea unui tranzistor cu efect de câmp pe bază de grafenă monostrat (GFET) pentru detecția electrică a virusului SARS CoV-2.

Diseminarea Rezultatelor

I. ARTICOLE PUBLICATE IN REVISTE COTATE ISI

1. **B. Tincu**, I. Demetrescu, A. Avram, V. Tucureanu, A. Matei, O. Tutunaru, T. Burinaru, F. Comanescu, C. Voitincu, M. Avram, „Performance of single layer graphene obtain by chemical vapor deposition on gold electrodes”, *Diamond & Related Materials* 98 (2019) 107510, ISSN 0925-9635, WOS:000488305000028, **IF: 3,31**;
2. **B. Tincu**, M. Avram, A. Avram, O. Tutunaru, V. Tucureanu, A. Matei, T. Burinaru, F. Comanescu, I. Demetrescu, „Progress and control in development of single layer graphene membranes”, *Vacuum* 175 (2020) 109269, **IF: 3,62**;
3. Tiberiu A. Burinaru, Marioara Avram, Andrei Avram, Cătălin Mărculescu, **Bianca Țincu**, Vasilica Țucureanu, Alina Matei, Manuella Militaru, „Detection of circulating tumor cells using microfluidics”, *ACS Combinatorial Science* (2018), **IF: 3,78**;
4. **Bianca Țincu**, Andrei Avram, Vasilica Țucureanu, Alina Matei, Cătălin Mărculescu, Tiberiu Burinaru, Florin Comănescu, Raluca Gavrilă, Marioara Avram, „Study of the CVD graphene transferred from copper to gold substrate”, *UPB Scientific Bulletin, 2019, Series B: Chemistry and Materials Science* 81(3):29-38.
5. **B. Tincu**, M. Avram, V. Tucureanu, C. Mihailescu, O. Tutunaru, A. Avram, E. Anghel, “Single Layer Graphene and Vertical Graphene as a Promising Candidate for Electrochemical Biosensors”, *Rev. Chim.*, 71 (5), 2020, 24-29, (trimisă în 2019: IF: 1.75).

FI cumulat: 3,31+ 3,62 + 3.78= 10,71

II. CAPITOL CARTE

1. **B. Tincu**, A. Avram, F. Comanescu, V. Tucureanu, A. Dinescu, „CVD Growth of single layer graphene”, in *Nanotechnologies and Nanomaterials for Various Applications*, editors: M. Zaharescu, M. Enachescu, D. Dascalu, Editura Academiei Romane, Bucuresti, 2018, ISBN 978-973-27-2954-0.

III. BREVETE

1. CBI Nr.A/00486/18.07.2017 - „Procedeu chimic de transfer a grafenei de pe un substrat pe altul”, autori: Țucureanu Vasilica, Matei Alina, **Țincu Bianca Cătălina**, Avram Marius Andrei, Mărculescu Cătălin Valentin, Burinaru Tiberiu Alecu, Avram Marioara, publicata in Buletinul Oficial de Proprietate Intelectuala, sectiunea Brevete de Inventie, RO-BOPI 1/ian.2019, pag. 21, 133042 A2 (51)C01B 32/182(2017.01); B05D 5/12
2. CBI Nr. A/100494/iun.2018: Avram Marius Andrei, Avram Marioara, **Țincu Bianca Cătălina**, Voițincu Corneliu, Țucureanu Vasilica, Matei Alina, Burinaru Tiberiu Alecu, Mărculescu Cătălin Valentin, „Procedeu de realizare a senzorului de presiune bazat pe emisie în câmp”.

IV. LUCRARI PUBLICATE IN VOLUME DE SPECIALITATE SAU PROCEEDING-URI ALE UNOR CONFERINTE INDEXATE IN BAZLE DE DATE INTERNATIONALE

1. **B. Tincu**, M. Avram, C. Pachiu, E. Chiriac, C. Voitincu, A.C. Costache, Maria-Roxana Marinescu, “Microfluidic device based on graphene”, *CAS 2020 PROCEEDINGS*, ISBN: 978-1-7281-1072-1.
2. **Bianca Țincu**, Andrei Avram, Marioara Avram, Vasilica Țucureanu, Alina Matei, Cătălin Mărculescu, Tiberiu Alecu Burinaru, Florin Comănescu, Iuliana Mihalache, Marian Cătălin Popescu, and Ioana Demetrescu "Spectroscopic investigation of CVD graphene", *Proc.*

- SPIE 10977, Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies IX, 109770C (2018), doi: 10.1117/12.2324261, WOS: 000452925200006.
3. **Bianca Țîncu**, Andrei Avram, Marioara Avram, Vasilica Țucureanu, Alina Matei, Cătălin Mărculescu, Tiberiu Burinaru, "Graphene post-processing", acceptata pentru publicare, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (MSE) (2018), IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 485 012027, doi: 10.1088/1757-899X/485/1/012027.
 4. **Bianca Țîncu**, Andrei Avram, Marioara Avram, Vasilica Țucureanu, Alina Matei, Cătălin Mărculescu, Tiberiu Burinaru, Florin Comănescu, Iuliana Mihalache, Marian Cătălin Popescu, and Ioana Demetrescu, „Investigation of graphene on quartz substrate”, AIP Conference Proceedings 2071, 040007 (2019), doi: 10.1063/1.5090074, WOS: 000452925200006;
 5. Tiberiu Alecu Burinaru, Marioara Avram, Andrei Avram, Cătălin Mărculescu, **Bianca Țîncu**, Vasilica Țucureanu, Alina Matei, Roxana Marinescu, „Microfluidic device for circulating tumor cell quantification and capture”, AIP Conference Proceedings 2071, 040006 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5090073> (2018).
 6. Burinaru Tiberiu Alecu, Avram Marioara, Țucureanu Vasilica, Avram Andrei, **Țîncu Bianca**, Mărculescu Cătălin, Matei Alina, Marinescu Roxana, Volmer Marius, „Antibody functionalized magnetic nanoparticles for circulating tumor cells detection and capture using magnetophoresis”, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 485 012005 (2018), <https://doi.org/10.1088/1757-899X/485/1/012005>.
 7. Gabriel GÂJÂILĂ, Iuliana GÂJÂILĂ, Bogdan TASBAC, Andrei AVRĂM, **Bianca ȚÎNCU**, Tiberiu BURINARU, „Antibacterial activity of monolayer graphene film to standardised staphylococcus aureus strains”, Bulletin of the University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine Cluj-Napoca. Veterinary Medicine, Original Research Article, VET-2017-0030.

V. PARTICIPAREA LA MANIFESTĂRI TEHNICO-ȘTIINȚIFICE NAȚIONALE ȘI INTERNAȚIONALE

Conferințe naționale

1. **B. Tincu**, M. Avram, V. Tucureanu, C. Pachiu, O. Tutunaru, E. Chiriac, I. Demetrescu, “Noi investigații ale grafenei monostrat: sinteză, funcționalizare și integrare în platforme microfluidice”, Aplicații Ale Chimiei În Nanostiinte Si Ingineria Biomaterialelor", Conferinta Stiintifica- AOSR-17 Iulie 2020.
2. **Cătălina Bianca Țîncu**, Ioana Demetrescu, Mariana Prodana, Andrei Marius Avram, “Grafena Single Layer- CVD”, Sesiunea de Comunicări Științifice Studentești 2017, SECȚIUNEA 14-01, Inginerie Medicală, BIOMATERIALE ȘI DISPOZITIVEMEDICALE, Premiul 2.
3. Andrei Avram, **Bianca Țîncu**, Florin Comănescu, Vasilica Țucureanu, Adrian Dinescu, “Monostraturi de grafenă crescute prin metoda CVD”, INCD pentru Microtehnologie – IMT București, A 16-a editie a SEMINARULUI NATIONAL DE NANOSTIINTA SI NANOTEHNOLOGIE 6 iunie 2017, Amfiteatrul "I.H. Radulescu", Biblioteca Academiei Romane;

Conferințe Internaționale

1. **B. Tincu**, M. Avram, C. Pachiu, E. Chiriac, C. Voitincu, A.C. Costache, Maria-Roxana Marinescu, “Microfluidic device based on graphene”, 43rd International Semiconductor Conference CAS 2020- Poster.
2. **Bianca Țîncu**, Andrei Avram, Marioara Avram, Vasilica Țucureanu, Alina Matei, Cătălin Mărculescu, Tiberiu Burinaru, Florin Comănescu, Oana Tutunaru, Ioana Demetrescu, THE STRUCTURAL MODIFICATION OF SINGLE LAYER GRAPHENE BY OXYGEN PLASMA

TREATMENT, 2nd International Conference on Emerging Technologies in Materials Engineering EmergeMAT, 6-8 November 2019, **Premiul 1**.

3. **B. Tincu**, M. Avram, A. Avram, V. Tucureanu, A. Matei, T. Burinaru, O. Tutunaru, I. Demetrescu, "Influence of polymethyl-methacrylate in graphene functionalization" 21st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (RICCCE21), S6(New Materials and Nanomaterials) – P089, [2019]

4. **B. Tincu**, A. Avram, V. Tucureanu, A. Matei, C. Mărculescu, T. Burinaru, F. Comanescu, M. Avram, „GRAPHENE BASED ON SEPARATION MEMBRANE”, BRAMAT 2019, 11TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING Transilvania University of Brasov – Romania.

5. **Bianca Tincu**, Andrei Avram, Marioara Avram, Vasilica Tucureanu, Alina Matei, Catalin Marculescu, Tiberiu Burinaru, "Spectroscopic investigation of CVD graphene", ATOM-N 2018, Session Biomedical optoelectronics, Poster PS2-22, OMN100-52, [2018]- **Excellent Paper Award**.

6. **Bianca Tincu**, Andrei Avram, Marioara Avram, Vasilica Tucureanu, Alina Matei, Cătălin Mărculescu, Tiberiu Burinaru, "Graphene post-processing", 8th Conference On Material Science & Engineering (UgalMat 2018), Book of Abstract, p. 66, Section I: Advanced Materials And Technologies (TMA2018) Poster Session P55 [12 oct 2018].

7. **Bianca Tincu**, Andrei Avram, Marioara Avram, Vasilica Tucureanu, Alina Matei, Cătălin Mărculescu, Tiberiu Burinaru, Florin Comănescu, Marian Popescu, Ioana Demetrescu, „Investigation of graphene on gold flowers”, 1st International Conference on Emerging Technologies in Materials Engineering EmergeMAT and 4th International Workshop on Materials under Extreme Conditions SUPERMAT, Additive manufacturing of metallic and composite materials, Book of Abstracts, No1/2018, p. 72 [nov.2018].

8. **Bianca Tincu**, Andrei Avram, Marioara Avram, Vasilica Tucureanu, Alina Matei, Cătălin Mărculescu, Tiberiu Burinaru, „Investigation of graphene on quartz substrate”, TIM 2018, ID No. 28, AI-P04 [mai 2018].

9. **B. Tincu**, A. Avram, V. Tucureanu, A. Matei, C. Mărculescu, T. Burinaru, B. Bitza, M. Avram, „Importance of post-processing for CVD graphene” BRAMAT 2017, Surface Engineering, Book of Abstracts, IV.P0.12, p.173, Brasov, Romania [2017];

10. **Bianca Tincu**, Andrei Avram, Tiberiu Burinaru, Vasilica Tucureanu, Marioara Avram, Cătălin Mărculescu, Iuliana Gâjăilă, Gabriel Gâjăilă, „CVD Graphene Growth For Antibacterial Study”, The 16th International Symposium Prospects For The 3rd Millennium Agriculture, Section 7: Biotechnologies, Cluj-Napoca, Romania, 28-30 septembrie 2017 — Prezentare Orală;

Bibliografie selectivă

[1]. Kai Yang, Liangzhu Feng, Xiaoze Shi and Zhuang Liu, "Nano-graphene in biomedicine: theranostic applications", Chem. Soc. Rev., 42, 530-547, 2013.

[114]. A. Jorio et al., "Carbon nanotube population analysis from Raman and photoluminescence intensities," Appl. Phys. Lett., vol. 88, no. 2, pp. 1–3, 2006.

[115]. V. Tucureanu, A. Matei, and A. M. Avram, "FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study," Crit. Rev. Anal. Chem., vol. 46, no. 6, pp. 502–520, 2016.

[116]. B. Tincu, I. Demetrescu, A. Avram, V. Tucureanu, A. Matei, O. Tutunaru, T. Burinaru, F. Comanescu, C. Voitu, M. Avram, „Performance of single layer graphene obtain by chemical vapor deposition on gold electrodes”, Diamond & Related Materials 98 (2019) 107510, IF: 2.6;

[117]. B. Tincu, A. Avram, M. Avram, V. Tucureanu, A. Matei, C. Marculescu, T.A. Burinaru, F. Comanescu, I. Mihalache, M.C. Popescu, I. Demetrescu, Investigation of graphene on quartz substrate, AIP Conf. Proc. 2071, 040007–1–040007-7.

- [118]. B. Tincu, A. Avram, M. Avram, V. Tucureanu, A. Matei, C. Marculescu, T. Burinaru, F. Comanescu, I. Mihalache, M. Popescu, M. Avram, Spectroscopic Investigation of CVD Graphene, Proc. SPIE 10977.
- [119]. B. Tincu, A. Avram, F. Comanescu, V. Tucureanu, A. Dinescu, „CVD Growth of single layer graphene”, in Nanotechnologies and Nanomaterials for Various Applications, editors: M. Zaharescu, M. Enachescu, D. Dascalu, Editura Academiei Romane, Bucuresti, 2018, ISBN 978-973-27-2954-0.
- [120] A.S. Kazemi, Y. Abdi, J. Eslami, R. Das, Support based novel single layer nonporous graphene membrane for efficacious water desalination, Desalination 451 (2019) 148–159.
- [121] H.H. Huang, R.K. Joshi, K.K.H. De Silva, R. Badam, M. Yoshimura, Fabrication of reduced graphene oxide membranes for water desalination, J. Membr. Sci. 572 (2019) 12–19.
- [124] W.H. Hsu, W.T. Chang, C.Y. Lin, M.T. Chang, C.T. Hsieh, C.R. Wang, W.L. Lee, I. S. Hwang, Low-energy electron point projection microscopy/diffraction study of suspended graphene, Appl. Surf. Sci. 423 (2017) 266–274.
- [125] Y. Wang, Q. Yang, C. Zhong, J. Li, Theoretical investigation of gas separation in functionalized nanoporous graphene membranes, Appl. Surf. Sci. 407 (2017) 532–539.
- [126] H.M. Hegab, L. Zou, Graphene oxide-assisted membranes: fabrication and potential applications in desalination and water purification, J. Membr. Sci. 484 (2015) 95–106.
- [127] P. Sun, K. Wang, H. Zhu, Recent developments in graphene-based membranes: structure, mass-transport mechanism and potential applications, Adv. Mater. 28 (2016) 2287–2310.
- [128] L.W. Drahushuk, M.S. Strano, Mechanisms of gas permeation through single layer graphene membranes, Langmuir 28 (2012) 16671–16678.
- [129] E. Fernandes, P.D. Cabral, R. Campos, G. Machado Jr., M.F. Cerqueira, C. Sousa, P. P. Freitas, J. Borme, D.Y. Petrovykh, P. Alpuim, Functionalization of single-layer graphene for immunoassays, Appl. Surf. Sci. 480 (2019) 709–716.
- [130] A. Aghigh, V. Alizadeh, H.Y. Wong, M.S. Islam, N. Amin, M. Zaman, Recent advances in utilization of graphene for filtration and desalination of water: a review, Desalination 365 (2015) 389–397.
- [131] H.M. Hegab, L. Zou, Graphene oxide-assisted membranes: fabrication and potential applications in desalination and water purification, J. Membr. Sci. 484 (2015) 95–106.
- [132] Y. Shen, A.C. Lua, A facile method for the large-scale continuous synthesis of graphene sheets using a novel catalyst, Sci. Rep. (2013) 1–6, 03037.
- [133] M. Wang, S.K. Jang, W.-J. Jang, M. Kim, S.-Y. Park, S.-W. Kim, S.-J. Kahng, J.-Y. Choi, R.S. Ruoff, Y.J. Song, S. Lee, A platform for large-scale graphene electronics – CVD growth of single-layer graphene on CVD-grown hexagonal boron nitride, Adv. Mater. 25 (2013) 2746–2752.
- [134]. B. Tincu, M. Avram, A. Avram, O. Tutunaru, V. Tucureanu, A. Matei, T. Burinaru, F. Comanescu, I. Demetrescu, „Progress and control in development of single layer graphene membranes”, Vacuum, Volume 175, May 2020, 109269.
- [135]. Tiberiu A. Burinaru, Marioara Avram, Andrei Avram, Cătălin Mărculescu, Bianca Țincu, Vasilica Țucureanu, Alina Matei, Manuella Militaru, „Detection of circulating tumor cells using microfluidics”, ACS Combinatorial Science (2018).
- [136]. B. Tincu, M. Avram, C. Pachiu, E. Chiriac, C. Voitincu, A.C. Costache, Maria-Roxana Marinescu, “Microfluidic device based on graphene”, CAS 2020 PROCEEDINGS, ISBN: 978-1-7281-1072-1.
- [137]. Bianca Țincu, Andrei Avram, Marioara Avram, Vasilica Țucureanu, Alina Matei, Cătălin Mărculescu, Tiberiu Alecu Burinaru, Florin Comănescu, Iuliana Mihalache, Marian Cătălin Popescu, and Ioana Demetrescu "Spectroscopic investigation of CVD graphene", Proc. SPIE 10977, Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies IX, 109770C (2018).
- [138]. Bianca Țincu, Andrei Avram, Marioara Avram, Vasilica Țucureanu, Alina Matei, Cătălin Mărculescu, Tiberiu Burinaru, “Graphene post-processing”, acceptata pentru publicare, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (MSE) (2018), IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 485 012027, doi: 10.1088/1757-899X/485/1/012027.
- [139]. Bianca Țincu, Andrei Avram, Marioara Avram, Vasilica Țucureanu, Alina Matei, Cătălin Mărculescu, Tiberiu Burinaru, Florin Comănescu, Iuliana Mihalache, Marian Cătălin Popescu, and Ioana Demetrescu, „Investigation of graphene on quartz substrate”, AIP Conference Proceedings 2071, 040007 (2019), doi: 10.1063/1.5090074, WOS: 000452925200006.