



UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
Facultatea de Fizică
ȘCOALA DOCTORALĂ DE FIZICĂ



Octavian-Gabriel SIMIONESCU

SINTEZA ȘI PROCESAREA PE BAZĂ DE PLASMĂ A
NANOSTRUCTURILOR CARBONICE CU APLICAȚII
PIEZOREZISTIVE ȘI ELECTROCHIMICE

TEZĂ DE DOCTORAT
Rezumat

Conducător științific:
Prof. CS I Dr. Gheorghe DINESCU

București, 2022

Mulțumiri

În primul rând, aș dori să îi mulțumesc îndrumătorului meu de doctorat, dl. Prof. CS I Dr. Gheorghe Dinescu, pentru răbdarea și îndrumarea dumnealui de-a lungul perioadei de cercetare și redactare a tezei. Cunoștințele extinse, înțelepciunea și experiența dumnealui, împreună cu o atitudine calmă, au contribuit către un progres constant al cunoștințelor mele în domeniu. De asemenea, aș dori să mulțumesc membrilor comisiei de îndrumare, care au contribuit la rafinarea calității acestei teze.

În același timp, aș dori să îi mulțumesc șefului de laborator și întregului colectiv de la IMT București pentru sfaturile pertinente și ajutorul practic care au accelerat progresul experimental. Mulțumiri speciale sunt extinse către Dr. Andrei Avram, Dr. Ing. Radu Cristian Popa, Dr. Octavian Buiu și Dr. Antonio Rădoi pentru discuțiile ample purtate.

Aș dori de asemenea să îmi exprim recunoștința față de toți colegii împreună cu care am colaborat pentru elaborarea lucrărilor științifice. Ajutorul acestora în achiziția datelor și caracterizarea probelor, împreună cu vaste discuții și dezbateri științifice, s-a dovedit a fi de neprețuit în redactarea acestei teze.

Sunt de asemenea recunoscător doamnelor profesoare din școala generală și liceu, doamna Elena Mandache și doamna Gabriela Pojoreanu, pentru introducerea plăcută, interactivă și temeinică în lumea minunată a fizicii.

Nu în ultimul rând, aș dori să mulțumesc familiei și iubitei mele pentru sprijinul moral neîncetat. Precum în multe situații din viață, câteodată apar și dificultăți, însă sprijinul, încrederea și încurajarea lor m-au ajutat în depășirea oricărui obstacol.

Elaborarea tezei de doctorat s-a dovedit a fi un proces plin de provocări captivante și incitante, care au furnizat o cantitate abundentă de informații și au ajutat la îmbunătățirea bazei mele de cunoștințe. Prezenta teză nu ar fi fost posibilă fără sprijinul dumneavoastră, așa că VĂ MULȚUMESC!

Octavian-Gabriel Simionescu

Abstract

Interesul în ceea ce privește materialele carbonice a crescut exponențial în comunitatea științifică pe parcursul ultimului secol, acestea oferind o gamă largă de proprietăți fizico-chimice excelente datorită varietății mari de alotropi. Diversitatea considerabilă a acestora face ca, uneori, să fie dificil de ales o formă anume pentru aplicații specifice și chiar mai dificil de ales o metodă de depunere corespunzătoare. În această lucrare sunt discutate în amănunt atât sinteza grafitului nanocristalin compact, a straturilor de nanopereti de grafit nanocristalin și a nanotuburilor de carbon aliniată vertical prin depunere chimică din fază de vapori asistată de plasmă, cât și utilizarea acestora pentru aplicații bazate pe senzori.

În primă fază, se realizează o introducere în progresul științific al materialelor carbonice în ordine cronologică în **Capitolul 1 – Introducere**. Astfel, se prezintă structura și clasificarea acestora, metodele de depunere și posibilele aplicații. Primul capitol se încheie prin a concluziona superioritatea tehnicii de depunere chimică din fază de vapori asistată de plasmă și a prezenta obiectivul lucrării. În **Capitolul 2 – Materiale și metode** sunt prezentate principiile de funcționare a metodelor de depunere și caracterizare folosite în cazul materialelor studiate. Capitolele 3 și 4 constituie partea esențială a tezei. Aici sunt prezentate și discutate în amănunt experimentele realizate. În **Capitolul 3 – Sinteza și caracterizarea filmelor subțiri** este evidențiat mecanismul de creștere pentru cele trei materiale și este detaliată procedura de reglaj fin a proprietăților acestora, in-situ, prin metoda de creștere. Principala nanostructură carbonică studiată în această lucrare este grafitul nanocristalin compact iar astfel, în **Capitolul 4 – Aplicații**, atât probe în formă pură, cât și probe dopate cu azot au fost investigate în mod direct pentru aplicații în senzori piezorezistivi, respectiv electrochimici. O metodă de transfer bazată pe plasmă și doparea in-situ cu azot sunt discutate în amănunt. Filmele subțiri sunt analizate printr-o gamă largă de tehnici precum spectroscopie Raman, microscopie electronică, măsurători electrice în patru puncte, spectroscopie de raze X cu dispersie de energie ș.a.

Concluziile sunt concretizate în **Capitolul 5 – Concluzii și perspective de viitor**. Avantajele materialelor și a metodei de sinteză sunt evidențiate sistematic, iar, la final, sunt prezentate posibile direcții de cercetare pentru viitorul apropiat.

Cuprins

1	Introducere	1
	Bibliografie	3
2	Materiale și metode	7
	2.1 Sinteză	7
	2.1.1 PECVD	7
	2.1.2 RF MS	8
	2.2 Procesare	9
	2.3 Caracterizare	10
	Bibliografie	11
3	Sinteză și caracterizare	13
	3.1 GNC-compact	13
	3.2 NPG	15
	3.3 NTC-AV	18
	Bibliografie	20
4	Aplicații	23
	4.1 Senzori piezorezistivi	23
	4.2 Senzori electrochimici	26
	Bibliografie	29
5	Concluzii	31
	Bibliografie	32
A	Contribuții personale	35
	A.1 Brevete	35
	A.2 Articole publicate	35
	A.2.1 Articole publicate în reviste cotate ISI	35
	A.2.2 Articole publicate în reviste indexate BDI	36
	A.3 Conferințe	36
	A.3.1 Contribuții ca prim-autor	36
	A.3.2 Alte contribuții	37
B	Acronime utilizate	39
	Listă de figuri	41
	Listă de tabele	43

Introducere

Interesul pentru materialele carbonice a luat amploare în ultimul secol, în special după descoperirea fibrelor carbonice de către Roger Bacon în 1958 [1]. Bacon a obținut *mustăți de grafit* (eng. *graphite whiskers*), după cum le-a numit, într-un bloc solid de grafit în urma unei descărcări în arc electric în regim de curent continuu. Datorită performanțelor acestor fibre, precum un modul Young de ≈ 700 GPa și o rezistență maximă la tracțiune (*i.e.* rezistență la rupere) de ≈ 20 GPa, Bacon a publicat o lucrare despre ele în 1960 [2].

Următoarea descoperire cu o semnificație majoră a fost făcută în 1985 de către H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl și R. E. Smalley, care au obținut fulerenele C_{60} , cunoscută și ca Buckminsterfullerene, și C_{70} [3]. Inițial, descoperirea a fost tratată cu scepticism, însă aceasta a oferit perspective noi în lumea materialelor carbonice. În 1996 Robert F. Curl Jr., Harold W. Kroto și Richard E. Smalley au fost distinși cu premiul Nobel în chimie [4] pentru contribuția lor semnificativă. Astfel, cu o nouă perspectivă, comunitatea științifică a perseverat cu studiul foilor grafitice și al structurilor asemănătoare fulerenelor, iar în 1991 Sumio Iijima a raportat descoperirea *microtubulilor elicoidali de carbon grafitic* (eng. *helical microtubules of graphitic carbon*) [5], cunoscute astăzi ca nanotuburi de carbon (NTC) (eng. carbon nanotubes – CNTs).

Mai târziu, în încercarea de a obține NTC pe substraturi dielectrice, Wu et al. au descoperit empiric următoarea morfologie carbonică ce a trezit un interes semnificativ în comunitatea științifică și industrială: nanoperetii de carbon (NPC) (eng. carbon nanowalls – CNWs) [6].

Următoarea, și probabil cea mai populară descoperire din cercetarea modernă a carbonului a fost descoperirea empirică a grafenei de către Novoselov et al. în 2004 [7]. Materialul bidimensional s-a prezentat cu proprietăți electrice remarcabile. Cu toate acestea, integrarea lui în dispozitivele actuale și fabricarea sa la scară largă s-a dovedit a fi un proces costisitor și dificil. Din cauza complexității procesării, filmele subțiri de grafenă cu un grad scăzut de dezordine pe o suprafață mare nu pot concura cu alte materiale alternative în ceea ce privește costul de producție [8]. Pentru a facilita un proces de producție cât mai eficient și pentru a reține cât mai mult din proprietățile remarcabile ale grafenei, diferiți alotropi de carbon au fost studiați intens de-a lungul anilor, iar morfologiile diferite ale carbonului hibridizat sp^2 s-au dovedit a fi alternative de dorit.

Clasa de grafit nanocristalin (GNC) (eng. nanocrystalline graphite – NCG) oferă câteva dintre aceste alternative. Aceasta poate fi definită ca un material compus din nanodomenii de carbon hibridizate sp^2 , imersate într-o matrice sp^3 / amorfă [8–10]. Materialul reține astfel unele proprietăți ale grafenei. Prin urmare, are o stabilitate chimică bună și prezintă o conductivitate termică și electrică excelentă. Filmele

subțiri de GNC pot fi împărțite în continuare în două subcategorii pe baza morfologiei: (i) cele cu o rugozitate scăzută a suprafeței, de doar câțiva nanometri, și un aspect lucios și (ii) GNC compus din planuri verticale de nanografite, cu un aspect mat datorită unei suprafețe specifice mari care împiedică reflexia luminii. Cele din urmă pot fi găsite în literatura științifică fie sub forma de grafenă verticală (*eng.* vertical graphene – VG) sau nanopereți de grafenă / grafit (NPG) (*eng.* graphene / graphite nanowalls – GNWs), fie sub forma mai des întâlnită de NPC [8].

O altă alternativă de material carbonic cu o suprafață specifică mare se regăsește sub forma de NTC. Aceste structuri sunt formate fie dintr-o singură fâșie de grafenă rulată într-o formă cilindrică, cunoscute ca NTC cu un singur perete (*eng.* single-walled CNTs – SWCNTs), sau ca cilindri coaxiali multipli, denumiți NTC cu pereți multipli (*eng.* multi-walled CNTs – MWCNTs).

Filmele de GNC pot fi sintetizate printr-o gamă largă de tehnici, pornind de la o abordare mai directă precum carbonizarea și grafitizarea unor precursori moleculari la temperaturi ridicate [12–15] sau conversia unui monostat organic [16], până la tehnici mai avansate cum ar fi depunerea chimică din fază de vapori (*eng.* chemical vapor deposition – CVD), depunerea în plasmă la presiune atmosferică (*eng.* atmospheric pressure plasma deposition – APPD), epitaxia prin fascicul molecular (*eng.* molecular beam epitaxy – MBE), pulverizarea catodică cu magnetron în regim RF și ablația laser pulsată (*eng.* pulsed laser deposition – PLD). Toate metodele de sinteză prin care filmele de GNC pot fi obținute sunt discutate pe scurt în paragrafele finale ale capitolului introductiv al tezei, în baza prezentării oferite în Ref. [8].

Depunerea chimică din fază de vapori a fost una dintre primele metode de creștere a grafenei de înaltă calitate pe suprafețe mari cu ajutorul catalizatorilor metalici [17–19], iar aceasta este până în prezent și una din metodele preferate de obținere a filmelor subțiri de GNC. Creșterea avantajoasă, fără necesitatea unui catalizator metalic, pe un substrat dielectric a fost realizată și la temperaturi mai scăzute prin CVD asistată de plasmă (*eng.* plasma enhanced CVD – PECVD) și CVD asistată de aerosol (*eng.* aerosol assisted CVD – AACVD). Una dintre cele mai investigate alternative ale clasei CVD a fost metoda PECVD, ce permite utilizarea unor temperaturi moderate de $\approx 700 - 900$ °C. Încorporarea plasmei în procesul de creștere oferă o sursă suplimentară de energie pentru disocierea precursorului (*e.g.* metan - CH_4 , acetilenă - C_2H_2), diminuând astfel cerințele de temperaturi înalte la nivelul substratului.

În cazul NTC, cele mai utilizate tehnici de sinteză de-a lungul anilor au fost descărcarea în arc electric [20], ablația laser [21] și depunerea chimică din fază de vapori [22]. Atât descărcarea în arc electric, cât și ablația laser necesită temperaturi foarte ridicate (> 3000 °C) pentru a evapora material din ținte solide și a produce NTC prin condensare, în timp ce CVD oferă posibilitatea unei temperaturi de creștere mai scăzute (< 1000 °C) cu un compromis în calitate [23–25]. Dintre cele trei, clasa CVD oferă cea mai bună compatibilitate cu producția pe scară largă și, în timp ce multe dintre formele sale au fost studiate de-a lungul anilor, CVD termic (*eng.* thermal CVD – TCVD) și PECVD au fost cele mai utilizate [26]. Alternativa PECVD oferă avantaje suplimentare față de TCVD, cum ar fi alinierea verticală a NTC (*eng.* vertically aligned CNTs – VA-CNTs) și utilizarea unei temperaturi mai

scăzute a substratului în timpul creșterii [27]. Metoda PECVD utilizează cel mai adesea precursori de hidrocarburi (*e.g.* CH₄, C₂H₂) și un catalizator metalic (*e.g.* Ni, Fe, Co) prin care atomii de carbon difuzează și formează o rețea hexagonală aranjată într-o formă cilindrică [25].

Pentru această lucrare, tehnica PECVD a fost aleasă ca metodă de depunere pentru mai multe materiale carbonice datorită versatilității sale și a capacității de reglaj fin. Se realizează o analiză detaliată a mecanismelor de creștere pentru filmele subțiri de GNC compact (*eng.* bulk-NCG), NPG și NTC aliniate vertical (NTC-AV) prin PECVD și sunt prezentate opțiunile de ajustare in-situ a proprietăților fizico-chimice ale celor trei materiale prin reglarea fină a parametrilor de proces. Se investighează utilizarea filmelor subțiri de GNC-compact ca senzori piezoresistivi, care prezintă o variație a rezistenței electrice pe măsură ce se aplică un stres mecanic. Proprietățile electrice, rata de creștere și structura lor internă sunt analizate preliminar prin măsurători electrice în patru puncte, microscopie electronică de baleiaj (*eng.* scanning electron microscopy – SEM), respectiv spectroscopie Raman. Filmele sunt transferate pe substraturi de polidimetilsiloxan (PDMS) și poliimidă (Kapton) prin două tehnici diferite, iar proprietățile lor piezoresistive sunt analizate prin teste mecano-electrice. De asemenea, este investigată și posibilitatea de a îmbunătăți proprietățile filmelor de GNC-compact prin dopaj in-situ cu azot, pentru aplicații electrochimice. Caracteristicile de suprafață ale probelor dopate cu azot sunt analizate prin microscopie de forță atomică (*eng.* atomic force microscopy – AFM), SEM și investigații cu raze X cu dispersie de energie (*eng.* energy-dispersive X-ray – EDX). Încorporarea azotului în structura internă a filmelor subțiri de GNC-compact este investigată prin spectroscopie Raman, spectroscopie fotoelectronică cu raze X (*eng.* X-ray photoelectron spectroscopy – XPS), difracție de raze X (*eng.* X-ray diffraction – XRD) la incidență razantă (*eng.* grazing incidence XRD – GIXRD), microscopie electronică de transmisie (*eng.* transmission electron microscopy – TEM) și împrăștiere de raze X cu unghi mic (*eng.* small-angle X-ray scattering – SAXS). Performanța lor electrochimică este evaluată prin voltametrie ciclică (*eng.* cyclic voltammetry – CV), spectroscopie de impedanță electrochimică (*eng.* electrochemical impedance spectroscopy – EIS) și voltametrie cu impulsuri diferențiale (*eng.* differential pulse voltammetry – DPV).

În plus, filmele subțiri de NPG și NTC-AV sunt investigate ca materiale alternative, iar mecanismul lor de creștere este prezentat în detaliu. Proprietățile NPG sunt investigate prin măsurători electrice în patru sonde, SEM și spectroscopie Raman. Atât mecanismul de creștere și dependența de proces a NTC-AV, cât și formarea centrilor de cataliză (CC) de Ni sunt analizate prin SEM, în timp ce structura stratului cu rol antidifuzie de TiN este evaluată prin GIXRD și reflectivitate cu raze X (*eng.* X-ray reflectivity – XRR).

Bibliografie

- [1] A. C. S. N. H. C. Landmarks, “High performance carbon fibers.” <http://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/carbonfibers.html>, Accessed February 15, 2021.
- [2] R. Bacon, “Growth, structure, and properties of graphite whiskers,” *Journal of Applied Physics*, vol. 31, no. 2, pp. 283–290, 1960.

- [3] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, "C60: Buckminsterfullerene," *Nature*, vol. 318, pp. 162–163, Nov 1985.
- [4] R. F. J. Curl, H. W. Kroto, and R. E. Smalley, "Nobel prize in chemistry." <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1996/press-release/>, 1996.
- [5] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, pp. 56–58, Nov 1991.
- [6] Y. Wu, P. Qiao, T. Chong, and Z. Shen, "Carbon nanowalls grown by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition," *Advanced Materials*, vol. 14, no. 1, pp. 64–67, 2002.
- [7] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films," *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [8] O.-G. Simionescu, R. C. Popa, A. Avram, and G. Dinescu, "Thin films of nanocrystalline graphene/graphite: An overview of synthesis and applications," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 17, no. 7, p. 1900246, 2020.
- [9] O.-G. Simionescu, E. Anghel, R. Popa, C. Pachiu, R. Gavrilă, F. Comănescu, A. Avram, and G. Dinescu, "Bulk nanocrystalline graphite thin films for piezoresistive sensing applications," in *2019 International Semiconductor Conference (CAS)*, pp. 229–232, 2019.
- [10] O.-G. Simionescu, C. Romanitan, C. Albu, C. Pachiu, E. Vasile, N. Djourellov, O. Tutunaru, M. C. Stoian, M. Kusko, and A. Radoi, "Properties of nitrogen-doped nanocrystalline graphite thin films and their application as electrochemical sensors," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 167, p. 126510, sep 2020.
- [11] M. Terrones, "Science and technology of the twenty-first century: synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes," *Annual Review of Materials Research*, vol. 33, no. 1, pp. 419–501, 2003.
- [12] Z. Zhang, B. Ge, Y. Guo, D. Tang, X. Wang, and F. Wang, "Catalyst-free growth of nanocrystalline graphene/graphite patterns from photoresist," *Chemical Communications*, vol. 49, pp. 2789–2791, 2013.
- [13] Z. Zhang, Y. Guo, X. Wang, D. Li, F. Wang, and S. Xie, "Direct growth of nanocrystalline graphene/graphite transparent electrodes on Si/SiO₂ for metal-free Schottky junction photodetectors," *Advanced Functional Materials*, vol. 24, no. 6, pp. 835–840, 2014.
- [14] Q. Zhang, L. Tang, J. Luo, J. Zhang, X. Wang, D. Li, Y. Yao, and Z. Zhang, "Direct growth of nanocrystalline graphene/graphite all carbon transparent electrode for graphene glass and photodetectors," *Carbon*, vol. 111, pp. 1–7, 2017.
- [15] R. Yekani, E. Rusak, A. Riaz, A. Felten, B. Breitung, S. Dehm, D. Perera, J. Rohrer, C. Rockstuhl, and R. Krupke, "Formation of nanocrystalline graphene on germanium," *Nanoscale*, vol. 10, pp. 12156–12162, 2018.
- [16] D. Rhinow, N.-E. Weber, and A. Turchanin, "Atmospheric pressure, temperature-induced conversion of organic monolayers into nanocrystalline graphene," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 12295–12303, Jun 2012.
- [17] Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y. P. Chen, and S.-S. Pei, "Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators," *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 11, p. 113103, 2008.

- [18] Y. Zhang, L. Zhang, and C. Zhou, “[Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications](#),” *Accounts of Chemical Research*, vol. 46, pp. 2329–2339, Oct 2013.
- [19] Y. Lee, S. Bae, H. Jang, S. Jang, S.-E. Zhu, S. H. Sim, Y. I. Song, B. H. Hong, and J.-H. Ahn, “[Wafer-scale synthesis and transfer of graphene films](#),” *Nano Letters*, vol. 10, pp. 490–493, Feb 2010.
- [20] M. Keidar, I. Levchenko, T. Arbel, M. Alexander, A. M. Waas, and K. K. Ostrikov, “[Increasing the length of single-wall carbon nanotubes in a magnetically enhanced arc discharge](#),” *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 4, p. 043129, 2008.
- [21] C. T. Kingston and B. Simard, “[Recent advances in laser synthesis of single-walled carbon nanotubes](#),” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 6, no. 5, pp. 1225–1232, 2006.
- [22] M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi, and H. W. Kroto, “[The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes \(PCNTs\)](#),” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 54, no. 12, pp. 1841–1848, 1993.
- [23] A. V. Melechko, V. I. Merkulov, T. E. McKnight, M. A. Guillorn, K. L. Klein, D. H. Lowndes, and M. L. Simpson, “[Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly](#),” *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 4, p. 041301, 2005.
- [24] C. H. See and A. T. Harris, “[A review of carbon nanotube synthesis via fluidized-bed chemical vapor deposition](#),” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, pp. 997–1012, Feb 2007.
- [25] Y. Yan, J. Miao, Z. Yang, F.-X. Xiao, H. B. Yang, B. Liu, and Y. Yang, “[Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, characterization and applications](#),” *Chemical Society Reviews*, vol. 44, pp. 3295–3346, 2015.
- [26] M. Ahmad and S. R. P. Silva, “[Low temperature growth of carbon nanotubes – A review](#),” *Carbon*, vol. 158, pp. 24–44, 2020.
- [27] T. Kato and R. Hatakeyama, “[Growth of single-walled carbon nanotubes by plasma CVD](#),” *Journal of Nanotechnology*, vol. 2010, p. 256906, Dec 2010.

Materiale și metode

2.1 Tehnici de depunere

Pentru a alege o metodă de sinteză adecvată trebuie luate în considerare în prealabil caracteristicile dispozitivului final, expertiza personală și, desigur, disponibilitatea. Metoda PECVD poate fi utilizată pentru a crește atât subclasele GNC menționate în capitolul 1 cât și NTC-AV. Având în vedere că fabricarea la scară largă și integrarea în dispozitive sunt două dintre cele mai căutate caracteristici, PECVD se dovedește a fi una dintre cele mai avantajoase metode pentru obținerea acestor materiale.

2.1.1 Depunere chimică din fază de vapori asistată de plasmă

PECVD este una dintre cele mai avantajoase metode atât pentru sinteza GNC, cât și pentru NTC deoarece permite un control excelent asupra proprietăților filmelor pe durata creșterii prin multitudinea de parametri reglabili și datorită compatibilității sale cu producția la scară largă. Creșterea materialelor carbonice prin această tehnică necesită un precursor gazos ce conține carbon pentru a fi disociațat în plasmă și

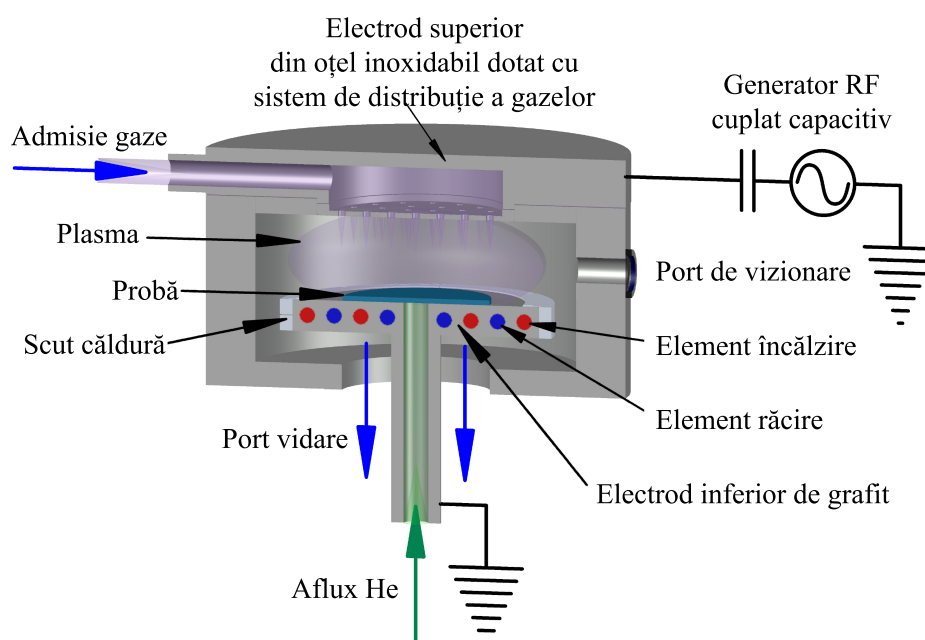


Figura 2.1: Schema camerei de reacție a sistemului PECVD folosit pentru depunerea materialelor carbonice.

a furniza atomii de carbon necesari creșterii. Precursorii tipici utilizați în PECVD sunt, dar nu se limitează la, hidrocarburi (*e.g.* CH₄, C₂H₂) în combinație cu hidrogen (*e.g.* H₂), gaze reducătoare chimic (*e.g.* NH₃) și / sau gaze nobile (*e.g.* Ar).

Materialele carbonice sintetizate pentru această lucrare au fost obținute cu sistemul Nanofab 1000 de la Oxford Instruments, Marea Britanie. Echipamentul este prevăzut cu o cameră de încărcare, separată de reactorul principal printr-o supapă cu fantă acționată pneumatic. Camera de încărcare este pompată la o presiune de bază de ≈ 1 Pa printr-o pompă Alcatel ACP15G și permite încărcarea / descărcarea rapidă a probei cu ajutorul unui braț robotizat și a unui mecanism de ridicare, minimizând astfel contaminarea reactorului. Camera de reacție principală este pompată la o presiune de bază de 10^{-1} Pa de o pompă Alcatel ADS602P iar presiunea este monitorizată de un manometru Penning, cu o limită superioară de 1.33 Pa. Camera PECVD este formată din doi electrozi paraleli: un electrod de grafit inferior cu diametrul de 205 mm, pe care se încarcă proba și care poate fi încălzit electric până la 1200 °C și un electrod superior din oțel inoxidabil cu diametrul de 365 mm, care este prevăzut cu un sistem pentru introducerea precursorilor gazoși (Figura 2.1). Presiunea procesului din camera de reacție este monitorizată printr-un manometru CM și este controlată printr-o valvă modulată etanșabilă, situată între pompă și cameră. Gazele utilizate în procesele PECVD au fost următoarele: Ar (99.999 %), H₂ (99.999 %), NH₃ (99.999 %) și CH₄ (99.999 %). Parametrii de creștere pentru GNC-compact, NPG și NTC sunt descriși în Tabela 2.1 împreună cu toți pașii proceselor.

Tabela 2.1: Parametrii de creștere PECVD [4–11].

Pas	Timp t (min)	Rată de încălzire (°C/min)	Temperatură T (°C)	Presiune p (Pa)	Putere RF P _{RF} (W)	Debit gaze (sccm)				
						Ar	H ₂	CH ₄	NH ₃	
GNC-compact										
Încălzire	–	15	200 ↗	40	–	1500	200	–	–	–
Tratament	0.5	–	$\approx 890 - 900$	200	–	1500	200	–	–	–
Creștere în plasmă	0.5 – 120	–	$\approx 890 - 900$	200	100	–	75	60	–	0, 3, 5, & 7
Tratament	0.5	–	$\approx 890 - 900$	200	–	–	75	60	–	–
Răcire	–	9	↘ 200	200	–	1500	200	–	–	–
NPG										
Încălzire	–	15	650 ↗	40	–	1500	200	–	–	–
Tratament	1	–	700 – 850	40	300	200	–	–	–	–
Creștere în plasmă	60	–	700 – 850	40	300	190	–	10	–	–
Răcire	–	9	↘ 650	40	–	–	200	–	–	–
NTC-AV										
Încălzire	–	15	650 ↗	133	–	200/–	–/200	–	–	50/–
Tratament	2 – 5	–	700 – 900	133	–/200	–	–/200	–	–	100/–
Creștere în plasmă	30 – 300	–	700 – 900	133	200	–	–	70 & 80	–	30 – 60
Răcire	–	9	↘ 650	40	–	–	200	–	–	–

2.1.2 Pulverizare catodică cu magnetron în regim RF

Stratul suport (TiN) și catalizatorul (Ni), necesare pentru creșterea NTC-AV, au fost depuse prin pulverizare catodică cu magnetron în regim RF cu echipamentul PlasmaLab System400 de la Oxford Instruments, Marea Britanie. Acest sistem este de asemenea echipat cu o cameră de încărcare, care este menținută la o presiune de bază de ≈ 1 Pa de o pompă Alcatel ACP15G. Presiunea de bază a camerei de reacție de 10^{-5} Pa este atinsă de o pompă turbo Alcatel ATH500M sprijinită de o pompă Alcatel ACP40G și este monitorizată de un manometru Penning. Presiunea

procesului este controlată similar ca în cazul sistemului Nanofab 1000 [12]. Depunerea stratului de TiN a fost efectuată în mod reactiv, cu Ar (99.999 %) ca gaz principal de pulverizare și N₂ (99.9999 %) ca gaz reactiv, dintr-o țintă de Ti (Tesbourne Ltd.) de 154 mm diametru și 6 mm grosime. Puterea RF (13.56 MHz) a fost menținută la o valoare constantă de 350 W și presiunea procesului la ≈ 0.26 Pa timp de ≈ 46.5 minute. Procentul de N₂ din amestecul total de gaze a fost calculat din debitele individuale de gaze și a variat de la ≈ 28 la 14 și în final la 9 %. Stratul de catalizator de Ni a fost depus timp de ≈ 7.9 s printr-un proces de pulverizare nereactivă la o putere RF de 500 W și o presiune de ≈ 4 Pa dintr-o țintă de Ni de înaltă puritate în plasmă de Ar [6].

2.2 Procesarea materialelor

Pentru a fi supuse testelor orientate către aplicații specifice, probele au fost supuse mai multor tehnici de prelucrare în scopul modelării și transferului pe alt substrat. Tehnici standard de fotolitografie, cum ar fi corodarea uscată / umedă și tehnica lift-off au fost utilizate pentru modelare și pentru depunerea contactelor electrice. Anterior oricărei etape de procesare, probele sunt curățate într-o soluție Piranha (H₂SO₄:H₂O₂=3:1) și alcool izopropilic, clătite în apă deionizată și uscate prin pulverizare cu azot. În acest fel ne asigurăm că orice impurități sunt îndepărtate de pe suprafață.

Pentru corodarea uscată au fost utilizate sisteme de corodare ionică reactivă (*eng.* reactive ion etching – RIE) atât cuplate capacitiv (*eng.* capacitively-coupled plasma – CCP), cât și cuplate inductiv (*eng.* inductively-coupled plasma – ICP) (Figura 2.2). Pentru tratamentele în plasmă și pentru corodarea materialelor carbonice și

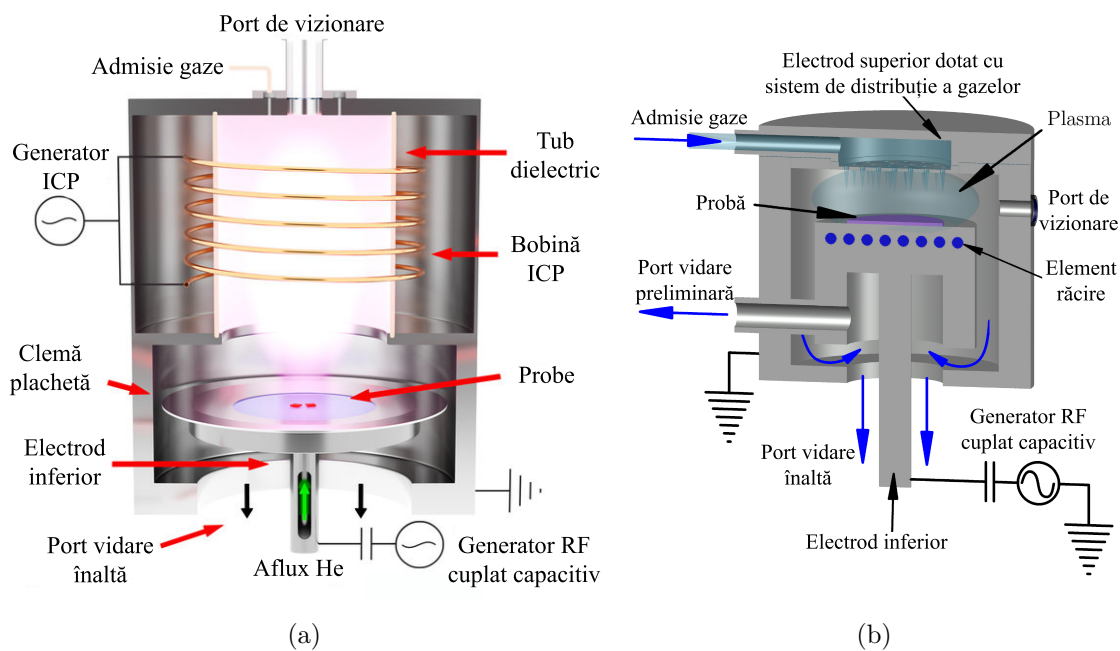



Figura 2.2: Reprezentare schematică a unui sistem (a) ICP RIE și (b) CCP RIE. Subfigura (a) este reprodusă [13] sub o licență [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/) .

a straturilor suport a fost utilizat echipamentul cuplat capacitiv Plasma Etcher - Etchlab 200 (SENTECH Instruments, Germania). Pentru corodarea stratului inferior de SiO_2 a fost utilizată plasma de $\text{Ar}:\text{CHF}_3$ (20:10 sccm), la 350 W și 10 Pa. Filmele subțiri de GNC sunt corodate în plasmă de O_2 la o putere RF de 250 W, o presiune de 20 Pa și un debit de gaz de 50 sccm, în timp ce tratamentele de suprafață pentru modificarea umectabilității sunt realizate într-o plasmă de putere mică de ≈ 20 W în Ar , SF_6 , CHF_3 , CF_4 și O_2 , la 20 Pa. Corodarea în adâncime a Si, și în unele cazuri corodarea SiO_2 , a fost realizată cu echipamentul Plasmalab System 100- ICP Deep Reactive Ion Etching System de la Oxford Instruments, Marea Britanie. Aici, o plasmă pură de SF_6 (50 sccm) este aprinsă la ≈ 0.8 Pa și o putere de 1200 W. După aprindere, presiunea este stabilizată la ≈ 2.66 Pa, iar un generator independent furnizează o putere RF de 25 W la nivelul substratului pentru a crea o tensiune de polarizare negativă și a accelera speciile reactive către substrat. Toate gazele utilizate pentru CCP și ICP RIE au fost de o puritate de 99.999 %.

2.3 Tehnici de caracterizare

Toate probele sintetizate au fost caracterizate prin diverse tehnici de analiză pentru a determina informații despre morfologia lor, structura moleculară internă și a proprietăților electrice. Toate probele de GNC-compact au fost caracterizate prin SEM, spectroscopie Raman, AFM și măsurători electrice cu sonde în linie în 4 puncte [4, 5, 7, 11]. În plus, filmele investigate pentru detecția piezoresistivă au fost supuse la măsurători electrice în timpul deformării mecanice controlate (încărcare axială în plan și îndoire în 3 puncte) [7]. Filmele de GNC dopate cu azot (GNC-N) destinate detecției electrochimice au fost analizate prin CV, EIS și DPV [5]. De asemenea, încorporarea azotului în rețeaua de carbon a probelor GNC-N a fost studiată cuprinzător prin XRD, spectroscopie cu dispersie de energie (*eng.* energy dispersive spectroscopy – EDS) (cunoscută și ca EDX), XPS și TEM [5]. Filmele subțiri de NPG au fost investigate din punct de vedere morfologic și structural prin SEM și spectroscopie Raman, iar proprietățile lor electrice au fost determinate prin măsurători cu sonde în 4 puncte [8]. Creșterea de NTC-AV a fost analizată sistematic prin SEM pe parcursul întregului proces [6].

Pentru microscopia electronică de baleiaj a fost folosit echipamentul Nova NanoSEM 630 de la FEI Company (Hillsboro, OR, SUA). Pentru micrografiile SEM a fost utilizat un detector de rezoluție ultra-înaltă (*eng.* ultra high-resolution – UHR) (Through Lens Detector – TLD), în timp ce pentru analiza EDX au fost folosite un modul EDS de la EDAX Smart Insight, AMETEK Materials Analysis Division (Mahwah, NJ, SUA) împreună cu software-ul APEX [4–6, 8, 9]. Analiza TEM a fost realizată cu aparatul Tecnai G2F30 S-TWIN HR-TEM de la FEI Company (Hillsboro, OR, SUA) [5].

Spectrele Raman ale filmelor de GNC au fost achiziționate cu echipamentul LabRAM HR 800 (Horiba Jobin Yvon, Japonia), cu o lungime de undă de excitație de 633 nm [4, 11], precum și cu un microscop optic de baleiaj în câmp apropiat (*eng.* Scanning Near-Field Optical Microscope – SNOM) de rezoluție înaltă echipat cu Modulul Raman Witec Alpha 300S (Witec, Germania), cu o lungime de undă de excitație de 532 nm [5, 7–9].

Investigațiile XRD au fost realizate cu un sistem de difracție de raze X de 9 kW cu anod rotativ de la Rigaku SmartLab (Japonia). Lungimea de undă a radiației este $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ (Cu $K_{\alpha 1}$). Două tehnici principale au fost utilizate pentru a investiga morfologia porilor, dimensiunea cristalitelor și faza cristalină a probelor de GNC-compact dopate cu azot: GIXRD și SAXS cu rafinare Rietveld. Filmele de TiN depuse ca straturi suport pentru creșterea de NTC au fost, de asemenea, evaluate prin GIXRD la un unghi de incidență între 25° și 90° , iar dimensiunea medie a cristalitelor a fost determinată cu ecuația Scherrer [14]. Filmele subțiri de TiN au fost supuse și investigațiilor XRR, unde unghiul de incidență a fost variat între 0° și 5° , iar intensitatea fasciculelor reflectate a fost reprezentată pe o scară logaritmică.

Probele GNC-N au fost analizate prin XPS cu o sursă de raze X policromatică de 13 kV (Mg K_{α}) la o putere de 300 W și o presiune de $\approx 3 \times 10^{-4}$ Pa. Un detector emisferic 1D ASPECT de 160 mm de la Sigma Surface Science (Taunusstein, Germania) a fost folosit pentru a captura fotoelectroni într-un punct de 1.3 mm diametru. Software-ul CasaXPS, cu determinarea nivelului de fond Shirley, a fost folosit pentru a reprezenta grafic spectrele, iar ca referință a fost folosită energia de legătură C 1s (284.4 eV) [5].

Analiza electrochimică a probelor GNC-N a fost efectuată cu un sistem PGS-TAT 302 N Autolab de la Eco Chemie (Olanda). Celula plată a fost achiziționată de la Bio-Logic SAS (www.bio-logic.net). Toți reactivii: antracen ($C_{14}H_{10}$), perclorat de litiu ($LiClO_4$), acetonitril (C_2H_3N) și fericianura de potasiu ($K_3[Fe(CN)_6]$) au fost procurate de la Sigma-Aldrich (Germania) și au fost de puritate analitică. Investigațiile au fost efectuate într-o configurație cu trei electrozi, cu un electrod de referință Ag/AgCl pentru medii pe bază de apă (10 mM soluție tampon fosfat salin (*eng.* phosphate buffered saline – PBS) + 0.1 M KCl) și un electrod de referință Ag/AgNO₃ pentru un amestec mixt de mediu organic / apă (C_2H_3N / H_2O , 80 / 20 v / v + 0.1 M $LiClO_4$), ambele achiziționate de la BASi (West Lafayette, SUA).

Filmele de GNC au fost caracterizate electric din punct de vedere al rezistenței electrice de suprafață și al conductivității electrice, iar o selecție de filme de GNC-compact au fost transferate pe substraturi flexibile și investigate din punct de vedere al rezistenței electrice în funcție de deformarea mecanică. Rezistența de suprafață a fost extrasă direct, prin măsurători cu sonde în 4 puncte cu aparatul Jandel RM3000, cuplat cu stația Jandel Universal Probe Station, ambele de la Jandel Engineering (Marea Britanie). Pentru determinarea răspunsului rezistenței electrice în timpul deformării mecanice controlate a fost utilizat un multimetru de precizie 8846A de la Fluke (SUA) împreună cu sistemul MultiTest 2.5-i de la Mecmesin (Marea Britanie) [7]. Probele au fost testate atât în modul de flexiune în 3 puncte, cât și în modul de alungire (încărcare axială în plan).

Bibliografie

- [1] M. Terrones, “Science and technology of the twenty-first century: synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes,” *Annual Review of Materials Research*, vol. 33, no. 1, pp. 419–501, 2003.

- [2] Y. Yan, J. Miao, Z. Yang, F.-X. Xiao, H. B. Yang, B. Liu, and Y. Yang, “Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, characterization and applications,” *Chemical Society Reviews*, vol. 44, pp. 3295–3346, 2015.
- [3] M. Ahmad and S. R. P. Silva, “Low temperature growth of carbon nanotubes – A review,” *Carbon*, vol. 158, pp. 24–44, 2020.
- [4] O.-G. Simionescu, E. Anghel, R. Popa, C. Pachiu, R. Gavrilă, F. Comănescu, A. Avram, and G. Dinescu, “Bulk nanocrystalline graphite thin films for piezoresistive sensing applications,” in *2019 International Semiconductor Conference (CAS)*, pp. 229–232, 2019.
- [5] O.-G. Simionescu, C. Romanitan, C. Albu, C. Pachiu, E. Vasile, N. Djourellov, O. Tutunaru, M. C. Stoian, M. Kusko, and A. Radoi, “Properties of nitrogen-doped nanocrystalline graphite thin films and their application as electrochemical sensors,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 167, p. 126510, sep 2020.
- [6] O.-G. Simionescu, O. Brîncoveanu, C. Romanițan, S. Vulpe, and A. Avram, “Step-by-step development of vertically aligned carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition,” *Coatings*, vol. 12, no. 7, 2022.
- [7] O.-G. Simionescu, C. Pachiu, O. Ionescu, N. Dumbrăvescu, O. Buiu, R. C. Popa, A. Avram, and G. Dinescu, “Nanocrystalline graphite thin layers for low-strain, high-sensitivity piezoresistive sensing,” *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 59, no. 1, pp. 306–313, 2020.
- [8] O.-G. Simionescu, E. Anghel, O. Tutunaru, C. Pachiu, R. Gavrilă, A. Avram, O. Buiu, and G. Dinescu, “Correlation between the growth process and film properties of RF-PECVD grown nanocrystalline graphite/graphene,” in *Solar Energy Conversion in Communities* (I. Visa and A. Duta, eds.), (Cham), pp. 399–410, Springer International Publishing, 2020.
- [9] O.-G. Simionescu, A. Avram, R. C. Popa, O. Tutunaru, C. Pachiu, and G. Dinescu, “Morphology and structural investigations of graphene / graphite nanowalls grown by capacitively coupled RF-PECVD at various substrate temperatures,” 2019. Poster presented at the International Conference on Plasma Physics and Application (CPPA). DOI: 10.13140/RG.2.2.15154.56009.
- [10] O.-G. Simionescu, C. Pachiu, G. Craciun, N. Dumbrăvescu, S. Vulpe, A. Avram, R. C. Popa, and O. Buiu, “Piezoresistive sensing performance of ex-situ transferred nanocrystalline graphite on a flexible substrate,” 2021. Poster presented at the Graphene and 2DM Industrial Forum (GIF2021) Online Conference.
- [11] M. Aldrigo, M. Dragoman, S. Iordanescu, A. Avram, O.-G. Simionescu, C. Parvulescu, H. E. Ghanudi, S. Montori, L. Nicchi, S. Xavier, and A. Ziaei, “Tunable 24-GHz antenna arrays based on nanocrystalline graphite,” *IEEE Access*, vol. 9, pp. 122443–122456, 2021.
- [12] O.-G. Simionescu, C. Romanițan, O. Tutunaru, V. Ion, O. Buiu, and A. Avram, “RF magnetron sputtering deposition of TiO₂ thin films in a small continuous oxygen flow rate,” *Coatings*, vol. 9, no. 7, 2019.
- [13] S. Hönl, H. Hahn, Y. Baumgartner, L. Czornomaz, and P. Seidler, “Highly selective dry etching of GaP in the presence of Al_xGa_{1-x}P with a SiCl₄/SF₆ plasma,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 51, p. 185203, apr 2018.
- [14] A. L. Patterson, “The diffraction of X-rays by small crystalline particles,” *Physical Review*, vol. 56, pp. 972–977, Nov 1939.

Sinteza și caracterizarea filmelor subțiri

Atât filmele subțiri de GNC-compact, cât și cele de NPG obținute prin PECVD au un mecanism de creștere similar, cu excepții notabile în parametri (Tabela 2.1) ce le conferă morfologia unică. Sinteza acestor tipuri de filme se bazează pe plasmă pentru disocierea hidrocarburilor și pe o energie înaltă la suprafața substratului pentru hibridizarea sp^2 a carbonului (nucleația inițială și expansiunea laterală). Distincția evidentă în morfologiile acestora devine mai proeminentă după faza de nucleație datorită energiilor diferite atinse în faza de plasmă [1–4]. Creșterea NTC, pe de altă parte, este mai complexă, deoarece implică nu numai parametrii procesului în timpul creșterii materialului carbonic, ci și depunerea și tratarea stratului de catalizator [5]. După cum se precizează în scopul acestei teze de doctorat și în Capitolul 2, toți alotropii de carbon studiați direct aici sunt crescuți prin tehnica PECVD într-un reactor RF cuplat capacitiv.

3.1 Grafit nanocristalin compact

Pentru această lucrare, au fost crescute mai multe probe de GNC-compact pentru a fi testate piezoresistiv și electrochimic. Deoarece probele sunt crescute în principal pe Si sau SiO_2 , spectroscopia Raman a fost metoda de bază pentru a identifica tipul de film carbonic și pentru a observa asemănările / deosebirile dintre filmele crescute pe substraturi de diferite grosimi.

Probele de GNC-compact nedopate au o rată medie de creștere de $\approx 3.16 \text{ nm min}^{-1}$ [2, 4, 6], rezultată din investigații elipsometrice ale filmelor crescute pentru perioade de timp diferite [2, 6]. Rata este extrasă din reprezentarea grafică a grosimii filmelor în funcție de timpul de creștere. Adicional, prin reprezentarea grafică a ratei de creștere, calculată individual pentru fiecare probă, în funcție de timpul de creștere, se poate observa tranziția dintre etapa de nucleație și cea de creștere din timpul procesului (Figura 3.1a) [4, 6]. O evoluție similară, cu o eventuală saturație, poate fi observată și când se analizează relația dintre conductivitatea electrică și timpul de creștere (Figura 3.1b). După aproximativ 60 de minute de creștere în plasmă, echivalent cu $\approx 200 \text{ nm}$ grosime a filmelor de GNC, conductivitatea atinge un nivel de saturație [4].

Acest lucru arată unul dintre primele beneficii ale utilizării GNC-compact: ajustabilitatea proprietăților electrice prin simpla manipulare a timpului de creștere. Deoarece există un compromis între grosime și conductivitate electrică, filmele subțiri de GNC-compact pot fi adaptate pentru a se potrivi mai bine cerințelor de cercetare. După cum este explicat în această teză, mai multe ajustări pot fi făcute în timpul creșterii filmelor de GNC pentru a le rafina proprietățile finale.

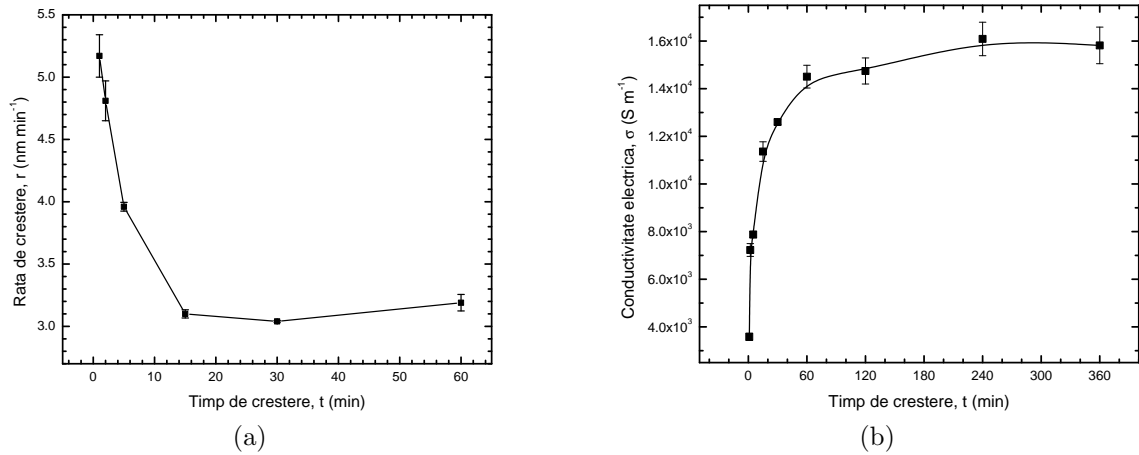


Figura 3.1: (a) Rata de creștere și (b) conductivitatea electrică a filmelor de GNC-compact în funcție de timpul de creștere. Subfigura (a) este reprodusă [6] sub o licență [CC BY 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/). Subfigura (b) este reprodusă cu permisiune [4] © 2020 Springer Nature Switzerland AG.

Tabela 3.1: Parametrii de creștere a filmelor de GNC-compact prin PECVD [2–4, 6–9].

Pas	Timp t (min)	Rată de încălzire (°C/min)	Temperatură T (°C)	Presiune p (Pa)	Putere RF P _{RF} (W)	Debit gaze (sccm)			
						Ar	H ₂	CH ₄	NH ₃ *
Încălzire	–	15	200 ↗	40	–	1500	200	–	–
Tratament	0.5	–	≈ 890 – 900	200	–	1500	200	–	–
Creștere în plasmă	0.5 – 120	–	≈ 890 – 900	200	100	–	75	60	0, 3, 5, & 7
Tratament	0.5	–	≈ 890 – 900	200	–	–	75	60	–
Răcire	–	9	↘ 200	200	–	1500	200	–	–

*NH₃ a fost utilizat doar în cazul dopării cu azot pentru senzorii electrochimici.

Pentru a adapta în continuare filmele de GNC pentru aplicații specifice, alți parametri de proces, cum ar fi debitul gazelor și temperatura substratului, pot fi ajustați pentru a modifica rezultatul depunerilor [10,11]. După cum s-a menționat în Tabela 3.1, CH₄ și H₂ au fost utilizate pentru etapa de creștere în plasmă a filmelor de GNC-compact prezentate în această teză. Pasul de plasmă constă în două procese concurente ce au loc simultan: depunere și corodare. O reprezentare calitativă a proceselor fundamentale care au loc în timpul creșterii PECVD a filmelor subțiri de GNC-compact este prezentată în Figura 3.2.

Metanul furnizează atomii de C necesari creșterii filmului subțire, în timp ce hidrogenul corodează o parte din carbonul amorf. Astfel, raportul CH₄:H₂ poate influența rata de creștere și cristalizarea filmului subțire. Un aflus mai mare de CH₄ furnizează mai mulți radicali de hidrocarburi la suprafața substratului, sporind astfel atât rata de creștere, cât și densitatea de nucleație. Temperatura substratului este un alt parametru cheie care induce o flexibilitate excelentă procesului de creștere prin controlul energiei de suprafață. O temperatură mai mare la nivelul substratului va facilita difuzia la suprafață a atomilor și a radicalilor, oferind în același timp mai multă energie pentru a servi la disocierea radicalilor de hidrocarburi. Astfel, atât rata de creștere, cât și densitatea de nucleație sunt augmentate. O densitate de nucleație mai mare, obținută dintr-o temperatură crescută sau un procent de CH₄ mai mare, va produce domenii cristaline mai dense și mai mici.

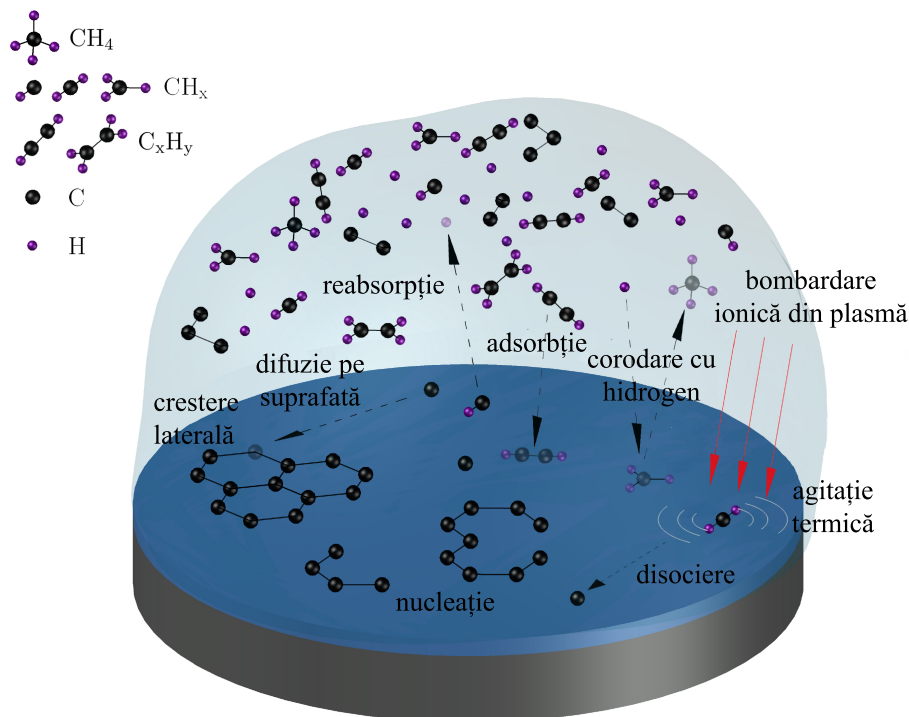


Figura 3.2: Reprezentare schematică a proceselor fundamentale din timpul creșterii PECVD a filmelor de GNC-compact.

Presiunea procesului și puterea de descărcare sunt, desigur, parametrii principali ai procesului de creștere, care pot influența semnificativ rezultatul depunerii. Rata de disociere a moleculelor poate fi crescută cu o putere RF mai mare, iar calea liberă medie a particulelor este influențată de presiunea totală. Dacă sunt substanțiale (vezi Tabela 2.1), modificările acestor doi parametri pot produce în mod nedorit o subclasă GNC diferită (*e.g.*, NPG în loc de GNC-compact). Prin urmare, dacă obiectul de studiu este o subclasă specifică a familiei GNC, proprietățile sale electrochimice pot fi reglate mai în siguranță prin raporturile gazelor, temperatura substratului și timpul de creștere, aducând doar modificări minore combinației presiune-putere.

O caracteristică foarte atractivă pentru senzori este o suprafață specifică mare, măbind astfel zona activă a dispozitivului și permițând în același timp miniaturizarea continuă. Ambii alotropi studiați în continuare și prezentați în această lucrare, filmele subțiri de NPG și NTC, excelează în acest domeniu datorită morfologiilor respective [4, 5, 12]. Deoarece creșterea NTC cuprinde mai multe procese interconectate și interdependente, a fost efectuată o analiză mai profundă a procesului de creștere [5].

3.2 Nanopereteți de grafit

După cum a fost descris în capitolele anterioare, nanopereteții de grafit fac parte din clasa GNC și au implicat o structură internă similară ce constă în domenii de carbon sp^2 nanocristaline. Caracteristica lor exclusivă este orientarea perpendiculară față de substrat, *i.e.* axa grafitică c tinde spre o orientare paralelă cu substratul [4].

Tabela 3.2: Parametrii de creștere a filmelor de NPG prin PECVD [4, 12].

Pas	Timp t (min)	Rată de încălzire (°C/min)	Temperatură T (°C)	Presiune p (Pa)	Putere RF P _{RF} (W)	Debit gaze (sccm)		
						Ar	H ₂	CH ₄
Încălzire	–	15	650 ↗	40	–	1500	200	–
Tratament	1	–	700 – 850	40	300	200	–	–
Creștere în plasmă	60	–	700 – 850	40	300	190	–	10
Răcire	–	9	↘ 650	40	–	–	200	–

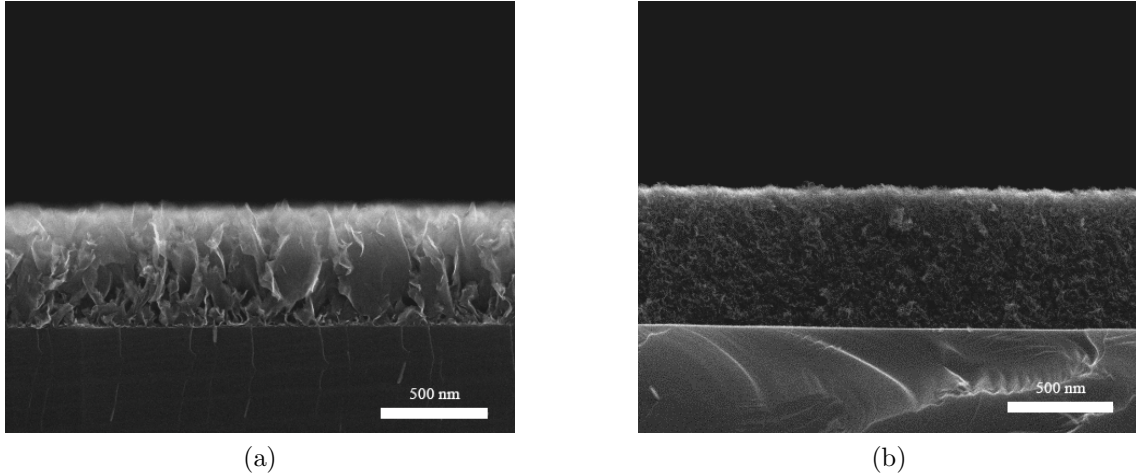


Figura 3.3: Micrografii SEM în secțiune transversală la o mărire $100 \text{ k}\times$ a NPG crescuți pe Si prin RF-PECVD la o temperatură a substratului de (a) $750 \text{ }^\circ\text{C}$ ($r \approx 9.3 \text{ nm min}^{-1}$) and (b) $850 \text{ }^\circ\text{C}$ ($r \approx 10.9 \text{ nm min}^{-1}$). Reproduse cu permisiune [4] © 2020 Springer Nature Switzerland AG.

Aceștia sunt cunoscuți în mare parte ca nanopereti de carbon în literatura științifică și, deși denumirea respectivă nu este incorectă, invocă doar informații morfologice despre materialul carbonic. O descriere mai detaliată, dar în același timp concisă, este cea de nanopereti de grafit (NPG), așa cum a fost propusă în Ref. [1], deoarece această descriere face referire și la structura lor moleculară. Un apelativ și mai cuprinzător este cel de nanopereti de grafit nanocristalin (NPG-nc), care oferă informații amănunțite despre structura lor inter- și intra-moleculară, punctând în același timp asocierea lor cu clasa GNC mai largă [1]. Pentru lucrarea de față, a fost folosit acronimul mai succint NPG.

Pentru a obține morfologia unică de NPG, care diferențiază aceste nanostructuri de celelalte subclase GNC (*e.g.* GNC-compact), sunt necesare câteva modificări considerabile ale parametrilor de creștere (Tabela 3.2). Expansiunea laterală / creșterea verticală accelerată poate fi observată în rata lor de depunere, care este substanțial mai mare în comparație cu cea a filmelor subțiri de GNC-compact. În funcție de temperatura substratului din timpul depunerii, care influențează viteza de difuzie pe suprafață și este un alt factor major în creșterea lor, filmele subțiri de NPG pot atinge rate de depunere de până la $\approx 8 - 13 \text{ nm min}^{-1}$ (Figura 3.3) [4, 12].

Având în vedere că filmele subțiri de NPG fac parte din clasa GNC, asemenea filmelor de GNC-compact, spectrele lor Raman sunt în mare parte asemănătoare, conținând benzile D, G, 2D și D + D', cu rapoarte de intensitate și lărgimi la semi-înălțime comparabile. Singura discrepanță vizibilă dintre spectrele Raman

respectiv este o deplasare minoră către numere de undă mai mici în cazul tuturor celor patru benzi ale filmelor subțiri de NPG. Benzile D, G, 2D și D + D' sunt situate la $\approx 1346 \text{ cm}^{-1}$, 1577 cm^{-1} , 2684 cm^{-1} , respectiv 2931 cm^{-1} . Mai mult, spectrele Raman ale filmelor subțiri de NPG crescute la temperaturi diferite ale substratului nu par să prezinte inițial diferențe mari. Acest lucru ar sugera că structura internă a planurilor grafitice nu este influențată sever de temperatura substratului [4, 12]. Cu toate acestea, creșterea temperaturii substratului promovează o densitate de nucleație mai mare, ceea ce are ca rezultat domenii nanocristaline mai mici și o calitate cristalină mai scăzută. Acest lucru poate fi observat în lărgimea la semi-înălțime (*eng.* full width at half maximum – FWHM) a benzii G, care arată o creștere constantă de la $\approx 41.7 \text{ cm}^{-1}$ la $700 \text{ }^\circ\text{C}$, la $\approx 52 \text{ cm}^{-1}$ la $750 \text{ }^\circ\text{C}$, $\approx 55.5 \text{ cm}^{-1}$ la $800 \text{ }^\circ\text{C}$ și $\approx 66.9 \text{ cm}^{-1}$ la $850 \text{ }^\circ\text{C}$ și sugerează o scădere a calității grafitice. De asemenea, deplasarea continuă a benzii G de la $\approx 1569 \text{ cm}^{-1}$ la $700 \text{ }^\circ\text{C}$, la $\approx 1571.6 \text{ cm}^{-1}$ la $750 \text{ }^\circ\text{C}$, $\approx 1578.9 \text{ cm}^{-1}$ la $800 \text{ }^\circ\text{C}$ și $\approx 1579 \text{ cm}^{-1}$ la $850 \text{ }^\circ\text{C}$, poate fi corelată cu o scădere a dimensiunii nanocristalitelor [13].

Deși temperatura substratului nu pare să provoace modificări semnificative în structura internă a filmelor subțiri de NPG, ea încă are o importanță considerabilă în producerea și ajustarea nanopereților. Mai mult, deoarece temperatura este un parametru convenabil de ajustat pentru a controla viteza de difuzie pe suprafața substratului și implicit rata și densitatea de nucleație, aceasta poate fi folosită pentru a regla rata de creștere, densitatea și separarea nanopereților. În cazul filmelor subțiri de NPG crescute la diferite temperaturi ale substratului ($700 - 850 \text{ }^\circ\text{C}$), în timp ce ceilalți parametri au fost menținuți la o valoare fixă, s-a observat că densitatea filmelor crește, iar nanopereții devin mai apropiați când se folosesc temperaturi mai ridicate (Figura 3.4). Prin controlul densității de nucleație în stadiile incipiente de creștere se poate gestiona suprafața specifică a filmelor subțiri, care este una dintre cele mai importante caracteristici ale acestora în majoritatea aplicațiilor [4, 12].

În ciuda faptului că au o ajustabilitate mai mică a structurii interne în stadiul de creștere, în comparație cu filmele de GNC-compact crescute prin PECVD, filmele subțiri de NPG produse prin PECVD oferă avantajul unei suprafețe specifice mari, reglabilă in-situ în timpul creșterii, care este, fără îndoială, una dintre caracteristicile lor cele mai căutate [4].

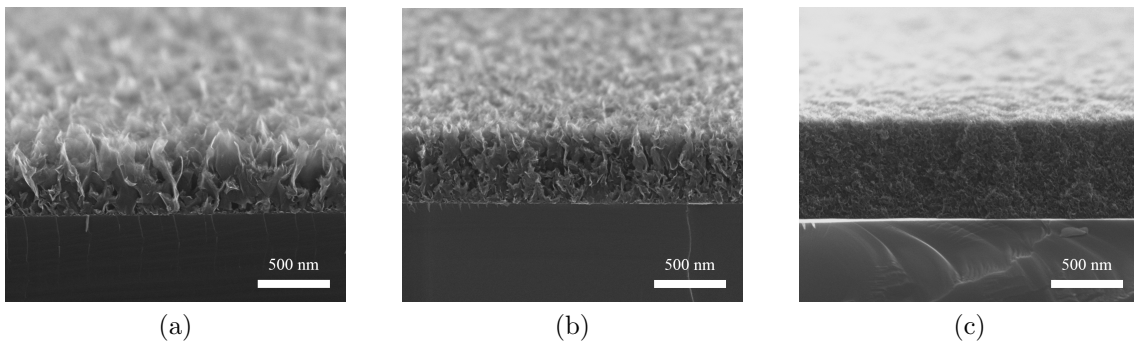


Figura 3.4: Micrografii SEM în secțiune transversală la o mărire $100 \text{ k}\times$ a NPG crescuți pe Si prin RF-PECVD la o temperatură a substratului de (a) $700 \text{ }^\circ\text{C}$, (b) $750 \text{ }^\circ\text{C}$ și (c) $850 \text{ }^\circ\text{C}$. Reproduse cu permisiune din Ref. [12].

3.3 Nanotuburi de carbon aliniate vertical

Asemănător filmelor subțiri de NPG, NTC și în special NTC-AV trezesc un interes major în comunitatea științifică datorită suprafeței specifice extrem de mari. Mai mult, NTC prezintă o conductivitate electrică superioară [14, 15] în funcție de chiralitatea lor și posedă un set foarte atractiv de proprietăți fizice per total [5]. Performanța îmbunătățită a NTC și a NTC-AV față de alte alotropi de carbon nu vine însă fără dezavantaje, deoarece, așa cum s-a menționat anterior, creșterea NTC prin PECVD implică un proces complex care încorporează mai multe etape separate și interdependente. Pentru această lucrare, dezvoltarea de NTC-AV pe substraturi de Si / SiO₂ este descrisă printr-o abordare pas-cu-pas, incluzând pregătirea substratului, depunerea și tratarea catalizatorului și, desigur, creșterea actuală de NTC [5].

Tabela 3.3: Parametrii de creștere a filmelor de NTC-AV prin PECVD. Reprodus [5] sub o licență [CC BY 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/) .

Tratament catalizator	Pas	Timp t (min)	Rată încălzire (°C/min)	Temperatură T (°C)	Presiune p (Pa)	Putere RF P _{RF} (W)	Debit gaze (sccm)			
							Ar	H ₂	CH ₄	NH ₃
NH ₃	Încălzire	–	15	650 ↗	133	–	200	–	–	50
	Tratament	5	–	700 – 900	133	–	–	–	–	100
H ₂	Încălzire	–	15	650 ↗	133	–	–	200	–	–
	Tratamen	2	–	700 – 900	133	200	–	200	–	–
	Creștere în plasmă	30 – 300	–	700 – 900	133	200	–	–	70 & 80	30 – 60
	Răcire	–	9	↘ 650	40	–	–	200	–	–

Sinteza PECVD a NTC-AV prezentate în această lucrare este realizată la temperaturi ridicate (vezi Tabela 3.3) cu ajutorul unui catalizator metalic. Deoarece creșterea se realizează pe plachete de Si sau SiO₂, este necesară o barieră antidifuzie (TiN) pentru a preveni difuzia catalizatorului în substrat datorită temperaturii ridicate.

Înainte de creșterea NTC-AV este depusă o peliculă subțire de Ni, cu rol de catalizator, prin pulverizare catodică cu magnetron. Rolul acesteia este de a permite difuzia carbonului și de a promova atât nucleația inițială, cât și creșterea NTC. Datorită depunerii peliculei continue pe suprafață, aceasta este supusă unei forme de tratament, astfel încât să se dezvolte în CC de dimensiuni adecvate pentru creșterea NTC. Stratul de Ni a fost tratat prin două metode: fie printr-un tratament termic într-o atmosferă care conține NH₃, fie prin expunerea la plasmă de H₂. Această acțiune reprezintă un pas important, deoarece dimensiunile și densitatea pe suprafață a centrilor de cataliză sunt transferate ulterior nanotuburilor de carbon. Grosimea filmelor subțiri de Ni inițiale trebuie să fie mult mai mică decât diametrul dorit al nanotuburilor, deoarece particulele de Ni vor difuza pe suprafața substratului și vor agrega în grupuri, rezultând centri de dimensiuni mai mari decât stratul inițial. Pentru probele prezentate a fost utilizat un strat de Ni de $\approx 2 - 3$ nm care produce centri de $\approx 20 - 30$ nm înălțime și cu un diametru de $\approx 10 - 35$ nm în urma tratamentului termic în atmosferă de NH₃ [5].

Pentru stadiul de creștere al NTC-AV se utilizează o plasmă de 200 W putere RF într-o atmosferă de CH₄:NH₃. Moleculele de CH₄ sunt o sursă de atomi de carbon pentru creșterea NTC, iar NH₃ este folosit pentru a preveni oxidarea CC de Ni, în timp ce ambii precursori furnizează hidrogen pentru a promova corodarea carbonului amorf. Rolul plasmei nu este doar de a disocia precursorii gazoși, ci și de a promova creșterea verticală. Pentru a stabili cel mai potrivit raport de gaze, debitul de CH₄ a

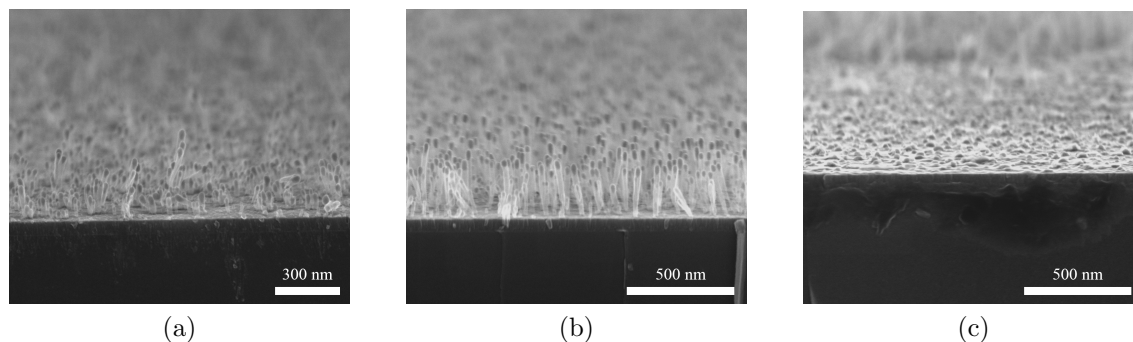



Figura 3.5: Micrografii SEM în secțiune transversală la o mărire $150 \text{ k}\times$ a NTC sintetizate la $750 \text{ }^\circ\text{C}$, un debit fix de 70 sccm CH_4 și un debit de NH_3 de (a) 25 sccm , (b) 50 sccm și (c) 100 sccm . Reproduse [5] sub o licență [CC BY 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/) .

fost setat la o valoare fixă (70 sccm), iar debitul de NH_3 a fost variat de la 25 la 100 sccm cu un increment de 25 sccm . Toate probele au fost crescute timp de o oră la o temperatură a substratului de $750 \text{ }^\circ\text{C}$, iar micrografiile SEM în secțiune transversală sunt prezentate în Figura 3.5. Raportul de $70:50$ ($\text{CH}_4:\text{NH}_3$) a fost determinat a fi cel mai favorabil (Figura 3.5b), deoarece menține un anumit echilibru între creștere și corodare.

În continuare, a fost investigată temperatura optimă a substratului în timpul creșterii. Au fost crescute mai multe probe cu un set fix de parametri, în timp ce temperatura substratului a fost variată cu $50 \text{ }^\circ\text{C}$ de la o probă la alta, începând de la $750 \text{ }^\circ\text{C}$ și terminând la $900 \text{ }^\circ\text{C}$. După cum se observă din micrografiile SEM (Figura 3.6), o temperatură adecvată a substratului pentru creșterea NTC-AV este cuprinsă între $750 \text{ }^\circ\text{C}$ și $800 \text{ }^\circ\text{C}$. La aceste temperaturi sunt produse nanotuburi cu o înălțime de $\approx 230 - 260 \text{ nm}$ (Figura 3.6a), respectiv $\approx 440 - 500 \text{ nm}$ (Figura 3.6b). În ambele cazuri, diametrele obținute sunt de $\approx 20 - 30 \text{ nm}$ [5].

Pentru utilizarea practică în aplicații, creșterea NTC-AV prin PECVD trebuie realizată local pe o matrice pre-modelată. Pentru a crește cu succes NTC-AV în zone preferențiale prin această metodă, stratul de catalizator trebuie să fie modelat înainte de etapa PECVD, deoarece aceasta implică temperaturi ridicate și ar limita utilizarea unor tehnici de mascare precum cele care utilizează fotoreziști. Prin urmare, un set preliminar de probe a fost realizat prin utilizarea unei metode prin care se depune un tipar prestabilit al peliculei de Ni. Creșterea localizată de NTC a fost realizată cu succes și poate fi observată chiar și printr-o inspecție vizuală, iar investigațiile SEM ale suprafeței substratului, mascată în timpul depunerii de Ni, nu prezintă nicio urmă de creștere de NTC [5].

Etapa finală a acestei investigații pas-cu-pas a creșterii NTC-AV prin PECVD implică extinderea creșterii pe o suprafață a substratului de $4''$. Mai mult, tratamentul termic al catalizatorului în atmosferă de NH_3 a fost înlocuit cu o etapă de tratament în plasmă de H_2 pentru a permite utilizarea unei temperaturi mai scăzute a substratului. Prin încorporarea plasmei în acest pas, o sursă suplimentară de energie este furnizată la suprafața substratului sub formă de energie cinetică transferată prin bombardament ionic, pentru a ajuta la difuzia pe suprafață a particulelor de Ni. Prin urmare, necesarul de energie la suprafață provenit din încălzirea substratului este diminuat și poate fi utilizată o temperatură de $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Datorită

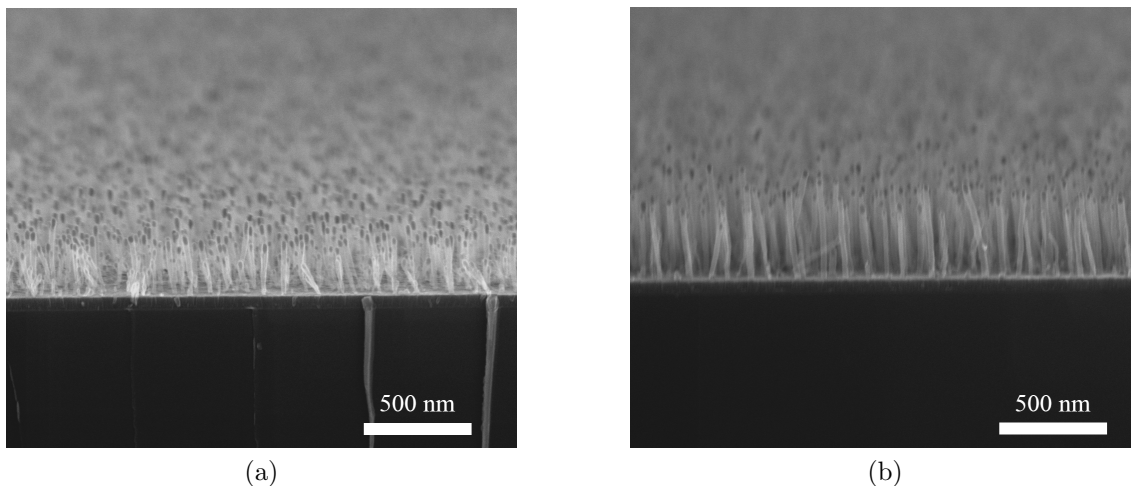



Figura 3.6: Micrografii SEM în secțiune transversală la o mărire $100 \times$ a NTC-AV crescute cu un debit fix $\text{CH}_4:\text{NH}_3=70:50$ sccm și o temperatură de (a) 750°C și (b) 800°C . Reproduse [5] sub o licență [CC BY 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/) .

extinderii semnificative a suprafeței substratului, raportul de gaz $\text{CH}_4:\text{NH}_3$ în timpul creșterii a fost ajustat suplimentar. În timpul testelor de creștere în plasmă timp de 30 de minute, cele mai bune rezultate au fost obținute pentru un raport de $80:40$ ($\text{CH}_4:\text{NH}_3$), cu NTC-AV înalte de ≈ 120 nm și cu un diametru de $\approx 15 - 30$ nm. După optimizarea raportului de gaze în faza de plasmă, procesele de creștere a NTC-AV la un timp de depunere crescut au evidențiat o progresie interesantă. Cu cât crește timpul, cu atât catalizatorul este acoperit mai mult de carbon și agentul de corodare devine insuficient. Acest lucru ar indica faptul că, pe măsură ce timpul este crescut, debitul precursorului care furnizează particulele corozive trebuie și el crescut treptat in-situ [5].

Prin aprofundarea proceselor și mecanismelor complexe care guvernează creșterea NTC-AV, proprietățile acestora pot fi controlate mai precis prin efectuarea de modificări in-situ ale parametrilor. De exemplu, densitatea pe suprafață a NTC-AV poate fi gestionată în timpul pasului de tratament al catalizatorului, regulând energia la suprafața substratului prin diferiți parametri de proces și / sau prin alegerea materialelor suport, eliminând necesitatea unei etape de modelare ulterioare. Astfel, prin adaptări in-situ, procesul de producție pe scară largă a dispozitivelor pe bază de NTC poate fi redus la mai puține etape de fabricație și costurile de producție pot fi reduse considerabil [5].

Bibliografie

- [1] O.-G. Simionescu, R. C. Popa, A. Avram, and G. Dinescu, “Thin films of nanocrystalline graphene/graphite: An overview of synthesis and applications,” *Plasma Processes and Polymers*, vol. 17, no. 7, p. 1900246, 2020.
- [2] O.-G. Simionescu, E. Anghel, R. Popa, C. Pachi, R. Gavrilă, F. Comănescu, A. Avram, and G. Dinescu, “Bulk nanocrystalline graphite thin films for piezoresistive sensing applications,” in *2019 International Semiconductor Conference (CAS)*, pp. 229–232, 2019.

- [3] O.-G. Simionescu, C. Romanitan, C. Albu, C. Pachiu, E. Vasile, N. Djourellov, O. Tutunaru, M. C. Stoian, M. Kusko, and A. Radoi, “[Properties of nitrogen-doped nanocrystalline graphite thin films and their application as electrochemical sensors](#),” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 167, p. 126510, sep 2020.
- [4] O.-G. Simionescu, E. Anghel, O. Tutunaru, C. Pachiu, R. Gavrilă, A. Avram, O. Buiu, and G. Dinescu, “[Correlation between the growth process and film properties of RF-PECVD grown nanocrystalline graphite/graphene](#),” in *Solar Energy Conversion in Communities* (I. Visa and A. Duta, eds.), (Cham), pp. 399–410, Springer International Publishing, 2020.
- [5] O.-G. Simionescu, O. Brîncoveanu, C. Romanițan, S. Vulpe, and A. Avram, “[Step-by-step development of vertically aligned carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition](#),” *Coatings*, vol. 12, no. 7, 2022.
- [6] O.-G. Simionescu, C. Pachiu, O. Ionescu, N. Dumbrăvescu, O. Buiu, R. C. Popa, A. Avram, and G. Dinescu, “[Nanocrystalline graphite thin layers for low-strain, high-sensitivity piezoresistive sensing](#),” *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 59, no. 1, pp. 306–313, 2020.
- [7] O.-G. Simionescu, C. Pachiu, G. Craciun, N. Dumbrăvescu, S. Vulpe, A. Avram, R. C. Popa, and O. Buiu, “[Piezoresistive sensing performance of ex-situ transferred nanocrystalline graphite on a flexible substrate](#),” 2021. Poster presented at the Graphene and 2DM Industrial Forum (GIF2021) Online Conference.
- [8] M. Aldrigo, M. Dragoman, S. Iordanescu, A. Avram, O.-G. Simionescu, C. Parvulescu, H. E. Ghanudi, S. Montori, L. Nicchi, S. Xavier, and A. Ziaei, “[Tunable 24-GHz antenna arrays based on nanocrystalline graphite](#),” *IEEE Access*, vol. 9, pp. 122443–122456, 2021.
- [9] M. Gartner, M. Anastasescu, H. Stroescu, J. M. Calderon-Moreno, S. Preda, O.-G. Simionescu, A. Avram, and O. Buiu, “[Evolution of nanocrystalline graphite’s physical properties during film formation](#),” *Coatings*, vol. 12, no. 9, 2022.
- [10] J. Sun, M. E. Schmidt, M. Muruganathan, H. M. H. Chong, and H. Mizuta, “[Large-scale nanoelectromechanical switches based on directly deposited nanocrystalline graphene on insulating substrates](#),” *Nanoscale*, vol. 8, pp. 6659–6665, 2016.
- [11] M. E. Schmidt, C. Xu, M. Cooke, H. Mizuta, and H. M. H. Chong, “[Metal-free plasma-enhanced chemical vapor deposition of large area nanocrystalline graphene](#),” *Materials Research Express*, vol. 1, p. 025031, may 2014.
- [12] O.-G. Simionescu, A. Avram, R. C. Popa, O. Tutunaru, C. Pachiu, and G. Dinescu, “[Morphology and structural investigations of graphene / graphite nanowalls grown by capacitively coupled RF-PECVD at various substrate temperatures](#),” 2019. Poster presented at the International Conference on Plasma Physics and Application (CPPA). DOI: 10.13140/RG.2.2.15154.56009.
- [13] A. C. Ferrari, “[Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy](#),” *Diamond and Related Materials*, vol. 11, no. 3, pp. 1053–1061, 2002.
- [14] P. McEuen, M. Fuhrer, and H. Park, “[Single-walled carbon nanotube electronics](#),” *IEEE Transactions on Nanotechnology*, vol. 1, no. 1, pp. 78–85, 2002.
- [15] H. Song, H. Jeon, D. Im, N. Çakmakçı, K.-Y. Shin, and Y. Jeong, “[Free-standing carbon nanotube film for high efficiency monopole antenna](#),” *Carbon*, vol. 187, pp. 22–28, 2022.

Aplicații

4.1 Senzori piezorezistivi

Materialele piezorezistive prezintă o variație a rezistenței electrice atunci când sunt supuse unei deformări mecanice. Factorul de proporționalitate dintre variația relativă a rezistenței electrice ($\frac{\Delta R}{R}$) și deformarea mecanică aplicată ($\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}$) este cunoscut ca factor de marcă (*eng.* gauge factor – GF) ($GF = \frac{\Delta R}{R} \cdot \frac{1}{\varepsilon}$) și este folosit ca o cuantificare a sensibilității [1]. Prin urmare, materialele piezoresistive au fost studiate de-a lungul timpului pentru diverse aplicații de detecție a mișcării [2–8], ca dispozitive electronice pentru supravegherea sănătății [2–5, 9], monitorizarea integrității structurale [2, 10, 11] și altele.

Structura internă a filmelor de GNC-compact prezintă atât avantaje, cât și dezavantaje pentru acest tip de aplicații. În timp ce modificarea distanței de tunelare intercristalină permite un răspuns de o sensibilitate ridicată a rezistenței electrice în timpul deformării mecanice, matricea de carbon amorf sp^3 care înglobează domeniile de carbon aromatic sp^2 limitează intervalul de deformare la $\approx 1 - 2$ % datorită unei anumite rigidități. Acest lucru restrânge domeniul de aplicații posibile, făcându-l un candidat ideal pentru aplicații cu deformare redusă care necesită o sensibilitate ridicată (*e.g.* detecția și monitorizarea micro-fisurilor și / sau vibrațiilor).

Atunci când sunt ajustate proprietățile electrice ale filmelor de GNC-compact pentru aplicații piezoresistive, compromisul discutat anterior între conductivitatea electrică și timpul de creștere / grosimea filmului (Figura 3.1b) afectează și nivelul semnalului măsurabil. Astfel, s-a convenit a folosi filme de GNC-compact de o grosime mai mare (timp de creștere > 1 h) pentru experimentele prezentate, iar stratul sensibil a fost încapsulat pentru a diminua pierderea de sensibilitate.

Temperatura substratului a fost setată la cea mai mare valoare recomandată de către producătorul echipamentului în faza de plasmă (≈ 900 °C). Dat fiind faptul că temperatura este cu mult peste limita care favorizează depunerea directă pe un polimer flexibil, a fost inclusă o etapă de transfer în fluxul de lucru tehnologic pentru a permite testarea mecano-electrică a materialului. Probele de GNC au fost transferate pe substraturi flexibile, precum $(C_2H_6OSi)_n$ (PDMS) sau poliimidă (Kapton) în scopul testării piezorezistive. Pentru a depăși unele dintre problemele care apar mai frecvent în timpul proceselor de transfer convenționale bazate pe corodarea chimică a unor straturi de sacrificiu (*e.g.* riduri și fisuri, reziduuri chimice) [12], a fost folosită o tehnică bazată pe corodare în plasmă pentru transferul filmului carbonic pe substratul de PDMS [1].

Deși s-au obținut valori bune ale factorului de marcă, între 50 și 250, din măsurătorile de îndoire în 3 puncte se observă un model neregulat între ciclurile individuale. Această inconsecvență a GF este prezentată în figura 4.1. După prelucrarea datelor

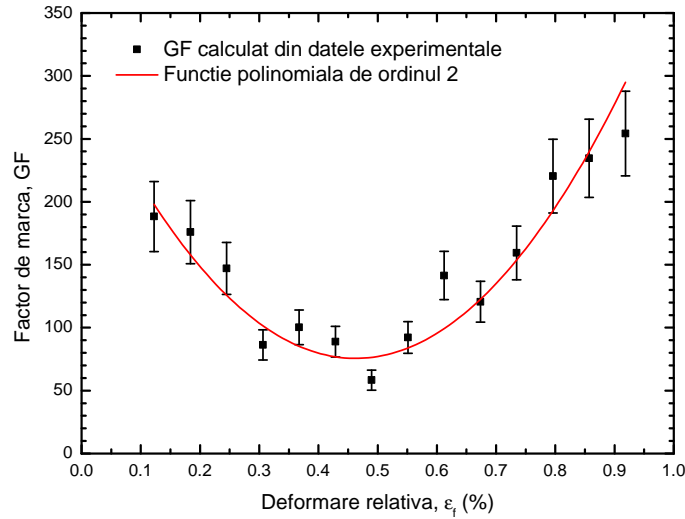


Figura 4.1: Evoluția factorului de marcă în funcție de deformarea relativă, ε_f . Adaptată [1], cu adăugarea barelor de erori și funcției polinomiale, sub o licență [CC BY 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

experimentale cu un polinom de ordinul doi, obținem o direcție generală a evoluției GF și observăm o curbă în formă de U cu un minimum în jurul unei deformări relative de $\approx 0.5\%$. Scăderea generală a GF de la deformarea de 0 la 0.5% se datorează cel mai probabil modificării fizice a structurii carbonice interne și a interfeței cu substratul, datorită deformării mecanice [1, 13]. După acest prag, factorul de marcă pare să se stabilizeze și prezintă o tendință ascendentă, odată cu creșterea suplimentară a tensiunii mecanice. Acest lucru indică cel mai probabil o saturație a deplasărilor inter-cristalite și inter-straturi. Pentru o consistență îmbunătățită a GF, probele viitoare sunt supuse la 200 de cicluri de deformare pentru a fi condiționate și ca deplasarea nanodomeniilor interne să ajungă la saturație.

Pentru descrierea conductivității electrice în material este folosit modelul de tunelare a sarcinii electrice prin compozite polimerice conductoare, unde următoarea ecuație [7, 13, 14] descrie rezistența electrică:

$$R = \frac{8\pi hL}{3A^2 X d N} \cdot e^{Xd}, \quad (4.1)$$

$$X = \frac{4\pi}{h} \sqrt{2m\varphi}, \quad (4.2)$$

unde L reprezintă numărul de particule dintr-o cale conductoare individuală, A^2 este secțiunea transversală de tunelare, X este un factor de atenuare dependent de structura materialului, d este distanța de tunelare dintre două nanodomenii adiacente, N este numărul total de căi conductoare, h este constanta lui Planck, m este masa electronului și φ reprezintă înălțimea barierei de potențial dintre două domenii alăturate [7, 13–15].

Pornind de la premisa că distanța de tunelare variază cu $\Delta d = d - d_0$ când materialul este supus unui stres mecanic, comportamentul piezorezistiv relativ poate fi descris prin:

$$\ln \frac{R}{R_0} = \ln(1 + \varepsilon) + X d_0 \varepsilon, \quad (4.3)$$

unde R și R_0 reprezintă rezistența electrică într-o stare deformată, respectiv relaxată, ε reprezintă deformarea finală în funcție de variația distanței de tunelare $(d-d_0)/d_0$ și d_0 este distanța inițială de tunelare dintre două nanodomenii adiacente (*i.e.* distanța dintre două nanodomenii alăturate, când stratul este într-o stare relaxată) [7,13,14]. În urma unei solicitări mecanice excesive trebuie luat în considerare și efectul de distrugere a căilor conductoare. Numărul acestora scade în funcție de deformarea aplicată conform:

$$N = N_0 e^{-(a_1 \varepsilon + a_2 \varepsilon^2 + \dots + a_k \varepsilon^k)}, \quad (4.4)$$

unde a_1, a_2, \dots, a_k sunt constante și $k \in \mathbb{N}^*$. Din ecuațiile (4.1), (4.3) și (4.4), modelul de corecție a distrugerii căilor de ordinul k [7,13] poate fi dedus ca:

$$\ln \frac{R}{R_0} = \ln(1 + \varepsilon) + a_1 \varepsilon + a_2 \varepsilon^2 + \dots + a_k \varepsilon^k, \quad (4.5)$$

unde $a_1 = X \cdot d_0$. Folosind modelul de tunelare din ecuațiile (4.3) și (4.5) [7,13], se estimează distanța medie inițială de tunelare dintre două domenii nanocristaline prin reprezentarea grafică a variației răspunsului piezorezistiv în funcție de deformarea mecanică și extragerea produsului $X \cdot d_0$. Polinomul de ordinul cel mai mic care se potrivește cel mai bine cu datele experimentale oferă o aproximare matematică precisă și ne permite să extragem valoarea d_0 . O distanță maximă de tunelare inițială este aproximată la $d_0 \approx 5.17 \pm 1.38$ nm pentru filmele subțiri de GNC-compact pe PDMS.

Pentru a evita parțial distrugerea căilor conductoare, cauzată de problemele la interfața filmului carbonic, următorul lot de probe este transferat pe substraturi mai subțiri (zeci—sute de μm) și mai rigide de Kapton. Aceste probe sunt inițial crescute pe folii de Cu de 35 μm grosime, cu aceeași rețetă ca cele crescute pe SiO_2 , iar pentru a confirma structura lor nanocristalină sunt realizate investigații Raman (Figura 4.2a).

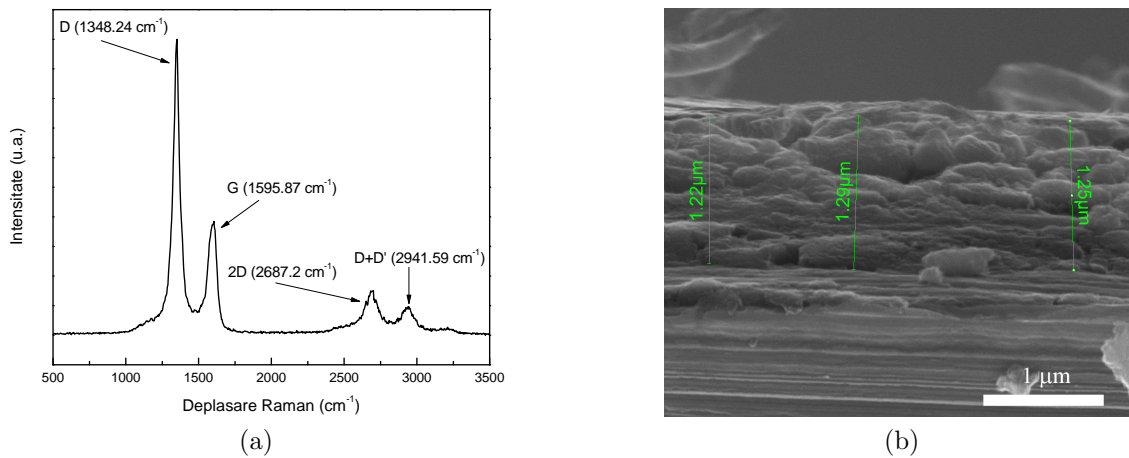


Figura 4.2: (a) Spectru Raman și (b) micrografie SEM în secțiune transversală a unui film de GNC-compact crescut timp de două ore pe o folie de Cu de 35 μm grosime. Reproduse cu permisiune din Ref. [16].

Probele sunt apoi transferate pe substraturile de poliimidă și sunt testate pentru o încărcare axială în plan, cu sistemul MultiTest 2.5-i. O distanță de 50 mm este setată între clemele de fixare și fiecare probă este caracterizată electric pentru o alungire de 0.5 mm a foliei flexibile. În plus, toate probele sunt supuse la 200 de cicluri de deformare pentru condiționare, după care se efectuează o altă măsurătoare finală, iar factorul de marcă este calculat asemănător probelor precedente. Se observă o îmbunătățire în ceea ce privește stabilitatea matricei amorfe și comportamentul histeretic al factorului de marcă în toate probele, datorată ciclurilor de condiționare. Cele mai bune rezultate se obțin pentru probele mai groase ($\approx 1.25 \mu\text{m}$), cu valori GF de ≈ 236 . Proba cu cele mai bune rezultate a fost investigată în continuare în ceea ce privește conformitatea sa cu modelul de tunelare, obținându-se o distanță de tunelare inițială de $d_0 = 8.5 \pm 2.9 \text{ nm}$.

Atât rezultatele d_0 obținute, cât și dimensiunea laterală, L_a , a cristalitelor par a fi în concordanță cu structura filmelor de GNC-compact sintetizate cu rețeta de creștere PECVD prezentată.

4.2 Senzori electrochimici

Efectul benefic asupra sensibilității electrochimice al defectelor multiple la suprafață face din GNC-compact un candidat ideal pentru detecția electrochimică [17]. Prin urmare, parte a acestui proiect de cercetare a fost dedicată studierii proprietăților și fezabilității filmelor de GNC-compact dopate cu azot (GNC-N) ca material de electrozi pentru sonde electrochimice. Filmele subțiri sunt crescute pe plachete de Si de tip p, cu un diametru de 4", în același mod ca filmele de GNC-compact prezentate anterior, cu o singură excepție: un flux de NH_3 este injectat în cameră în timpul etapei de creștere (Tabela 3.1) astfel încât, după disocierea în plasmă, atomii de azot necesari pentru dopaj sunt furnizați în camera de reacție. Heteroatomii sunt prin urmare încorporați în matricea carbonică in-situ, fie ca azot piridinic (N_{Py}), azot pirolic (N_{Pyrr}) sau azot grafitic (N_{G}), îmbunătățind astfel densitatea defectelor și eliminând necesitatea unei etape ulterioare de activare ex-situ. Debitul de amoniac a fost variat de la 3, la 5, la 7 sccm, iar probele rezultate au fost denumite în funcție de acest debit (*e.g.* GNC-N 3 a avut un debit de 3 sccm de NH_3 în timpul creșterii) [18].

Proprietățile morfologice ale probelor GNC-N au fost investigate prin AFM și SEM. Ambele investigații relevă o suprafață granulară cu limite bine definite. Peliculele subțiri se prezintă cu o dimensiune medie a granulelor de $\approx 60 \text{ nm}$, cu $\approx 62 \text{ nm}$ pentru GNC-N 3 și $\approx 58 - 59 \text{ nm}$ pentru GNC-N 5 & 7. Pentru rugozitatea suprafeței și grosime se observă o relație invers proporțională cu debitul de amoniac din timpul depunerii. Scăderea bruscă a grosimii, de la $\approx 284 \text{ nm}$ (GNC-N 3) la $\approx 135 \text{ nm}$ (GNC-N 5) și în cele din urmă la $\approx 99 \text{ nm}$ (GNC-N 7), prezentată în Figura 4.3, precum și reducerea rugozității suprafeței sunt consecințe directe a cantității crescute de hidrogen în camera de reacție, provenit din fluxul de NH_3 . De asemenea, analiza cu raze X cu dispersie energetică prezentată în figurile 4.3g, 4.3h și 4.3i arată că toate probele GNC-N au o distribuție omogenă de carbon, azot și oxigen în compoziția lor [18].

Din investigațiile Raman și parametrii asociați se observă o scădere a rapoartelor ariilor integrate ale benzilor D' și G ($A_{D'}/A_G$), și o creștere a A_{2D}/A_G , odată cu

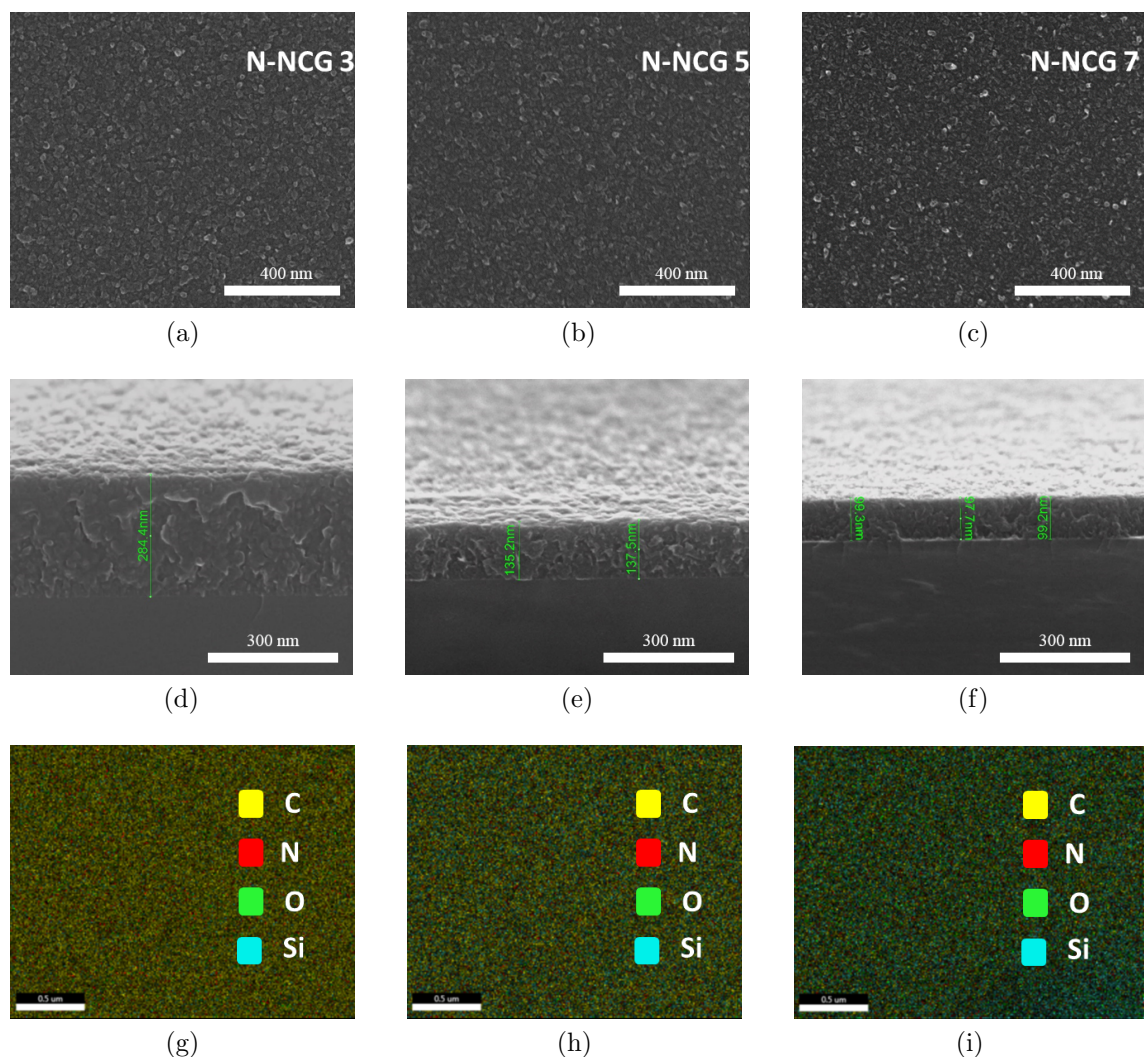



Figura 4.3: Micrografii SEM (a–c) a suprafeței (mărire 200 k \times) și (d–f) în secțiune transversală (mărire 300 k \times) a probelor GNC-N 3, 5 și 7 (de la stânga la dreapta) și (g–i) spectrele EDX respective (scala 0.5 μ m). Reproduse cu permisiune [18] sub o licență [CC BY-NC-ND 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/) .

creșterea debitului de NH_3 . În același timp, A_D/A_G scade. Scăderea raportului A_D/A_G odată cu creșterea debitului de NH_3 din timpul depunerii nu este atribuită unei densități descrescătoare a defectelor, ci mai degrabă unei creșteri în conținut a carbonului hibridizat sp^3 , deoarece probele GNC-N se află în a doua etapă a modelului lui Ferrari și Robertson [19].

Încorporarea cu succes a azotului în structura peliculelor de GNC-N este validată suplimentar prin analiza XPS, unde benzile energetice corespunzătoare C 1s, N 1s și O 1s sunt detectate la 284.63 ± 0.08 eV, 400.7 ± 0.74 eV, respectiv 532.8 ± 0.25 eV [20]. Spectrele XPS de rezoluție înaltă pentru C 1s și N 1s au fost obținute prin deconvoluția în semnale distincte în funcție de energiile de legătură specifice. Concentrația atomică relativă a carbonului calculată din datele XPS a fost de 97.7%, 94.7% și 94.4%, iar cea a azotului a fost de 0.2%, 1.2% și 1.5% pentru GNC-N 3, GNC-N 5, respectiv GNC-N 7 [18].

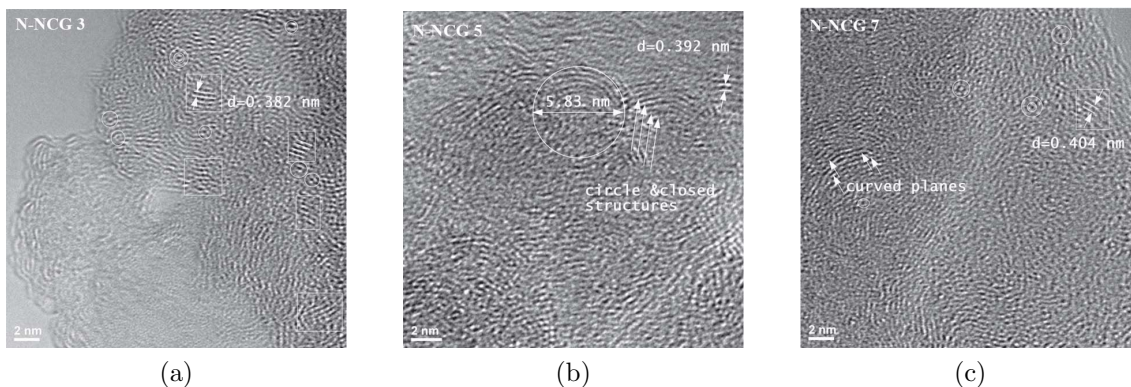



Figura 4.4: Micrografii TEM (scala 2 nm) a probelor (a) GNC-N 3, (b) GNC-N 5 și (c) GNC-N 7. Reproduse [18] sub o licență [CC BY-NC-ND 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/) .

Din analiza GIXRD reiese că adățiia de amoniac în timpul etapei de creștere în plasmă provoacă trei dezvoltări majore în rețeaua de carbon: (i) inhibă orientarea grafitică C(002), (ii) promovează orientarea C(004) și (iii) duce la o abatere a vârfulor de difracție, care, de asemenea, par să se lărgească odată cu aflulul de NH_3 , întrucât caracterul turbostratic al filmelor subțiri este mai proeminent [18].

Parametrii rețelei cristaline pentru orientarea C(002) sunt extrași și din investigații TEM, care sunt prezentate în Figura 4.4. Valorile măsurate sunt următoarele: 3.82 Å pentru GNC-N 3, 3.93 Å pentru GNC-N 5 și 4.04 Å pentru GNC-N 7. Investigațiile TEM au relevat structuri sp^2 stratificate, ordonate pe distanțe scurte, precum și unele structuri asemănătoare fullerenei pentru probele GNC-N 3 (Figura 4.4a). Micrografiile pentru probele GNC-N 5 (Figura 4.4b) au dezvăluit o structură similară, dar cu un raport invers între structurile stratificate sp^2 și structurile curbate. Micrografiile TEM pentru GNC-N 7 (Figura 4.4c) au arătat o prezență majoritară de planuri curbate și nanostructuri asemănătoare fullerenei, cu foarte puține structuri stratificate sp^2 [18].

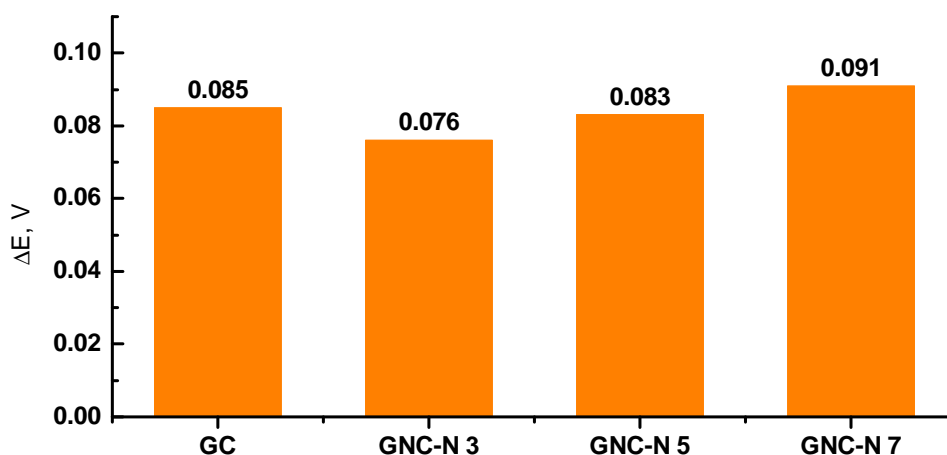



Figura 4.5: Diferența de potențial (ΔE) dintre vârfulurile redox pentru electrozii măsurate prin CV în $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Reprodusă [18] sub o licență [CC BY-NC-ND 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/) .

Probele de GNC dopate cu azot au fost testate electrochimic pentru a confirma capacitățile lor redox și catalitice. Datorită dopajului in-situ în timpul creșterii, probele GNC-N se prezintă cu o densitate crescută a defectelor de margini, așa cum demonstrează și analiza structurală [18] și prezintă o performanță electrochimică îmbunătățită, fără necesitatea de preactivare. Toate măsurătorile CV pentru probele de GNC-N în fericianură de potasiu ($K_3[Fe(CN)_6]$) dezvăluie un comportament redox reversibil. De asemenea, se observă o îmbunătățire a diferenței de potențial dintre vârfurile redox în cazul probelor GNC-N 3 (76 mV) și GNC-N 5 (83 mV) în comparație cu un electrod comercial de carbon (85 mV) (Figura 4.5). Probele GNC-N 3 și GNC-N 5 par să aibă, de asemenea, o reactivitate catalitică mai bună pentru $C_{14}H_{10}$ comparativ cu GNC-N 7 [18].

Bibliografie

- [1] O.-G. Simionescu, C. Pachiu, O. Ionescu, N. Dumbrăvescu, O. Buiu, R. C. Popa, A. Avram, and G. Dinescu, “[Nanocrystalline graphite thin layers for low-strain, high-sensitivity piezoresistive sensing](#),” *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 59, no. 1, pp. 306–313, 2020.
- [2] S. Luo, P. T. Hoang, and T. Liu, “[Direct laser writing for creating porous graphitic structures and their use for flexible and highly sensitive sensor and sensor arrays](#),” *Carbon*, vol. 96, pp. 522–531, 2016.
- [3] C. Pang, G.-Y. Lee, T.-i. Kim, S. M. Kim, H. N. Kim, S.-H. Ahn, and K.-Y. Suh, “[A flexible and highly sensitive strain-gauge sensor using reversible interlocking of nanofibres](#),” *Nature Materials*, vol. 11, pp. 795–801, Sep 2012.
- [4] S. W. Lee, J. J. Park, B. H. Park, S. C. Mun, Y. T. Park, T. S. Seo, W. J. Hyun, and O. O. Park, “[Enhanced sensitivity of patterned graphene strain sensors used for monitoring subtle human body motions](#),” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 12, pp. 11176–11183, 2017. PMID: 28233491.
- [5] L.-Q. Tao, D.-Y. Wang, H. Tian, Z.-Y. Ju, Y. Liu, Y. Pang, Y.-Q. Chen, Y. Yang, and T.-L. Ren, “[Self-adapted and tunable graphene strain sensors for detecting both subtle and large human motions](#),” *Nanoscale*, vol. 9, pp. 8266–8273, 2017.
- [6] X. Wang, L. Dong, H. Zhang, R. Yu, C. Pan, and Z. L. Wang, “[Recent progress in electronic skin](#),” *Advanced Science*, vol. 2, no. 10, p. 1500169, 2015.
- [7] J. Zhao, G. Wang, R. Yang, X. Lu, M. Cheng, C. He, G. Xie, J. Meng, D. Shi, and G. Zhang, “[Tunable piezoresistivity of nanographene films for strain sensing](#),” *ACS Nano*, vol. 9, pp. 1622–1629, Feb 2015.
- [8] S. Chen, Y. Wei, X. Yuan, Y. Lin, and L. Liu, “[A highly stretchable strain sensor based on a graphene/silver nanoparticle synergic conductive network and a sandwich structure](#),” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 4, pp. 4304–4311, 2016.
- [9] A. F. Carvalho, A. J. S. Fernandes, C. Leitão, J. Deuermeier, A. C. Marques, R. Martins, E. Fortunato, and F. M. Costa, “[Laser-induced graphene strain sensors produced by ultraviolet irradiation of polyimide](#),” *Advanced Functional Materials*, vol. 28, no. 52, p. 1805271, 2018.
- [10] R. Smerd, S. Winkler, C. Salisbury, M. Worswick, D. Lloyd, and M. Finn, “[High strain rate tensile testing of automotive aluminum alloy sheet](#),” *International Jour-*

- nal of Impact Engineering*, vol. 32, no. 1, pp. 541 – 560, 2005. Fifth International Symposium on Impact Engineering.
- [11] G. Kouroussis, C. Caucheteur, D. Kinet, G. Alexandrou, O. Verlinden, and V. Moeyaert, “[Review of trackside monitoring solutions: From strain gages to optical fibre sensors](#),” *Sensors*, vol. 15, no. 8, pp. 20115–20139, 2015.
- [12] L.-P. Ma, W. Ren, and H.-M. Cheng, “[Transfer methods of graphene from metal substrates: A review](#),” *Small Methods*, vol. 3, no. 7, p. 1900049, 2019.
- [13] F. R. Al-solamy, A. A. Al-Ghamdi, and W. E. Mahmoud, “[Piezoresistive behavior of graphite nanoplatelets based rubber nanocomposites](#),” *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 23, no. 3, pp. 478–482, 2012.
- [14] J. Zhao, C. He, R. Yang, Z. Shi, M. Cheng, W. Yang, G. Xie, D. Wang, D. Shi, and G. Zhang, “[Ultra-sensitive strain sensors based on piezoresistive nanographene films](#),” *Applied Physics Letters*, vol. 101, no. 6, p. 063112, 2012.
- [15] R. E. Holmlin, R. Haag, M. L. Chabinye, R. F. Ismagilov, A. E. Cohen, A. Terfort, M. A. Rampi, and G. M. Whitesides, “[Electron transport through thin organic films in metal-insulator-metal junctions based on self-assembled monolayers](#),” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, no. 21, pp. 5075–5085, 2001. PMID: 11457338.
- [16] O.-G. Simionescu, C. Pachiu, G. Craciun, N. Dumbravescu, S. Vulpe, A. Avram, R. C. Popa, and O. Buiu, “[Piezoresistive sensing performance of ex-situ transferred nanocrystalline graphite on a flexible substrate](#),” 2021. Poster presented at the Graphene and 2DM Industrial Forum (GIF2021) Online Conference.
- [17] C. Albu, S. A. Eremia, M. L. Veca, A. Avram, R. C. Popa, C. Pachiu, C. Romanitan, M. Kusko, R. Gavrilă, and A. Radoi, “[Nano-crystalline graphite film on SiO₂: Electrochemistry and electro-analytical application](#),” *Electrochimica Acta*, vol. 303, pp. 284 – 292, 2019.
- [18] O.-G. Simionescu, C. Romanitan, C. Albu, C. Pachiu, E. Vasile, N. Djourellov, O. Tutunaru, M. C. Stoian, M. Kusko, and A. Radoi, “[Properties of nitrogen-doped nanocrystalline graphite thin films and their application as electrochemical sensors](#),” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 167, p. 126510, sep 2020.
- [19] A. C. Ferrari and J. Robertson, “[Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon](#),” *Physical Review B*, vol. 61, pp. 14095–14107, May 2000.
- [20] Y. Liu, C. Yang, Q. Pan, Y. Li, G. Wang, X. Ou, F. Zheng, X. Xiong, M. Liu, and Q. Zhang, “[Nitrogen-doped bamboo-like carbon nanotubes as anode material for high performance potassium ion batteries](#),” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, pp. 15162–15169, 2018.

Concluzii și perspective de viitor

Obiectivul principal al acestei teze de doctorat a fost de a investiga beneficiile depunerii chimice din fază de vapori asistată de plasmă a anumitor materiale carbonice. Principalul material carbonic studiat, pentru care s-au efectuat și studii de cercetare aplicativă, a fost grafitul nanocristalin compact, dar au fost investigate și materiale alternative precum nanopereții de grafit nanocristalin și nanotuburile de carbon aliniate vertical [1–9].

Mecanismul de creștere al filmelor de GNC este discutat în detaliu, iar semnificația fiecărui parametru de proces și interdependența acestora sunt explicate [2–6]. Întrucât structura internă a filmelor de GNC este compusă din nanodomenii cristaline sp^2 delimitate de diferite defecte, este investigat un model de conducție bazat pe tunelare. S-au obținut filme foarte conductive ($\approx 14 \times 10^3$ S/m) cu grosimea de ≈ 380 nm care au fost transferate pe substraturi de PDMS printr-o tehnică originală pe bază de plasmă. În ceea ce privește factorul de marcă, senzori comparabili au fost obținuți și pe folii de Kapton prin creșterea PECVD pe folii de Cu și transfer ulterior prin ancorare epoxidică și corodare chimică. Au fost realizați senzori cu sensibilitate foarte bună, de până la 250, la o rezistență electrică inițială scăzută și o deformare mecanică remarcabil de mică ($< 1\%$) [2, 3, 6].

Pentru a le îmbunătăți performanța ca senzori electrochimici, filmele de GNC-compact au fost dopate in-situ cu heteroatomi de azot. Toate investigațiile efectuate au coroborat aceleași rezultate. Deoarece defectele induse de dopajul cu azot implică mai multe zone active predispuse la reacții redox, probele de GNC-N au demonstrat performanțe electrochimice îmbunătățite în comparație cu echivalentul lor nedopat și au manifestat rezultate comparabile cu cele ale unui electrod de carbon comercial preactivat [4].

Pe lângă peliculele de GNC-compact, a fost investigat și un alt material din clasa GNC ca alternativă pentru aplicații de detecție. Sunt prezentate pe larg modificările efectuate asupra parametrilor de proces pentru a obține morfologia distinctă de NPG și modul prin care fiecare dintre acestea afectează dezvoltarea filmelor subțiri. Astfel, este prezentat și contrastul dintre mecanismul de creștere al NPG și cel al GNC-compact. În cele din urmă, filmele subțiri de NPG crescute prin metoda PECVD sunt o alternativă foarte promițătoare pentru aplicațiile de detecție datorită abilității de reglaj fin in-situ al suprafeței specifice [5, 7].

A fost investigată creșterea nanotuburilor de carbon aliniate vertical ca o a doua alternativă de material cu o suprafață specifică mare. Procesul elaborat necesar pentru creșterea NTC-AV a fost descris și analizat pas cu pas datorită complexității sale. După ce a fost observată o creștere satisfăcătoare a nanotuburilor din investigațiile SEM, a fost demonstrată o creștere localizată a nanotuburilor și procesul a fost ajustat pentru a permite utilizarea plachetelor de 4". O relație interesantă

între timpul de creștere și raportul de gaze este descoperită și ulterior examinată. Similar cu cazul filmelor subțiri de NPG obținute prin PECVD, NTC-AV sintetizate prin această tehnică pot avea suprafața specifică adaptată prin ajustarea in-situ a parametrilor de proces [8].

Tehnica PECVD a dovedit o versatilitate imensă prin producerea tuturor acestor alotropi de carbon și a fost demonstrat cum această metodă ar putea fi utilizată pentru a efectua un reglaj fin a proprietăților filmelor subțiri in-situ. În general, toate materialele carbonice prezentate aici demonstrează proprietăți remarcabile și au o maleabilitate și aplicabilitate foarte promițătoare în domenii legate de senzori și nu numai.

Efortul depus pentru această teză de doctorat a pus bazele unei viitoare cariere științifice și a deschis mai multe oportunități de cercetare pentru proiecte viitoare. Acestea vor presupune în primul rând îmbunătățirea fluxului de lucru tehnologic pentru dezvoltarea senzorilor. Vor fi testate straturi mai subțiri de PDMS cu un proces de transfer reevaluat și va fi investigată posibilitatea de a crește sensibilitatea materialului prin ajustarea raportului $\text{CH}_4:\text{H}_2$ din timpul creșterii.

Alte posibilități interesante de cercetare descoperite pe parcursul acestei teze de doctorat includ filmele subțiri de NPG, care pot fi o opțiune bună pentru senzorii piezoresistivi. Filmele subțiri de NPG pot fi utilizate împreună cu structuri de GNC-compact în rețele pre-modelate pentru detecția deformațiilor tridimensionale. Suprafața lor specifică mare ar putea de asemenea constitui o calitate excelentă și pentru senzorii electrochimici. Cercetările privind utilizarea filmelor subțiri de NPG ca material pentru electrozii unui micro-supercapacitor reprezintă, de asemenea, o oportunitate bună de cercetare. Rezultate promițătoare au fost deja prezentate de diferite grupuri [10]. Ar putea fi obținută o performanță crescută prin reglarea suprafeței specifice a filmelor de NPG pentru a se adapta mai bine acoperirilor cu diverși oxizi metalici de tranziție.

Integrarea nanotuburilor în senzori se dovedește a fi mai dificilă datorită anumitor restricții și a unui grad de incompatibilitate între diferitele tehnici implicate în fluxul de lucru tehnologic. Cu toate acestea, rezultate preliminare au fost obținute și sunt în așteptarea aprobării unui brevet. Datorită gradului ridicat de complexitate și numărului mare de pași interdependenți, creșterea nanotuburilor de carbon efectuată pentru această teză de doctorat presupune mai multe posibilități de cercetare viitoare. Lucrările viitoare vizează inițial optimizarea integrării nanotuburilor în senzori și a producției pe scară largă, precum și îmbunătățirea procesului de creștere pentru perioade mai mari.

Bibliografie

- [1] O.-G. Simionescu, R. C. Popa, A. Avram, and G. Dinescu, “[Thin films of nanocrystalline graphene/graphite: An overview of synthesis and applications](#),” *Plasma Processes and Polymers*, vol. 17, no. 7, p. 1900246, 2020.
- [2] O.-G. Simionescu, E. Anghel, R. Popa, C. Pachiu, R. Gavrilă, F. Comănescu, A. Avram, and G. Dinescu, “[Bulk nanocrystalline graphite thin films for piezoresistive sensing applications](#),” in *2019 International Semiconductor Conference (CAS)*, pp. 229–232, 2019.

- [3] O.-G. Simionescu, C. Pachiu, O. Ionescu, N. Dumbrăvescu, O. Buiu, R. C. Popa, A. Avram, and G. Dinescu, “[Nanocrystalline graphite thin layers for low-strain, high-sensitivity piezoresistive sensing](#),” *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 59, no. 1, pp. 306–313, 2020.
- [4] O.-G. Simionescu, C. Romanitan, C. Albu, C. Pachiu, E. Vasile, N. Djourellov, O. Tutunaru, M. C. Stoian, M. Kusko, and A. Radoi, “[Properties of nitrogen-doped nanocrystalline graphite thin films and their application as electrochemical sensors](#),” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 167, p. 126510, sep 2020.
- [5] O.-G. Simionescu, E. Anghel, O. Tutunaru, C. Pachiu, R. Gavrilă, A. Avram, O. Buiu, and G. Dinescu, “[Correlation between the growth process and film properties of RF-PECVD grown nanocrystalline graphite/graphene](#),” in *Solar Energy Conversion in Communities* (I. Visa and A. Duta, eds.), (Cham), pp. 399–410, Springer International Publishing, 2020.
- [6] O.-G. Simionescu, C. Pachiu, G. Craciun, N. Dumbrăvescu, S. Vulpe, A. Avram, R. C. Popa, and O. Buiu, “[Piezoresistive sensing performance of ex-situ transferred nanocrystalline graphite on a flexible substrate](#),” 2021. Poster presented at the Graphene and 2DM Industrial Forum (GIF2021) Online Conference.
- [7] O.-G. Simionescu, A. Avram, R. C. Popa, O. Tutunaru, C. Pachiu, and G. Dinescu, “[Morphology and structural investigations of graphene / graphite nanowalls grown by capacitively coupled RF-PECVD at various substrate temperatures](#),” 2019. Poster presented at the International Conference on Plasma Physics and Application (CPPA). DOI: 10.13140/RG.2.2.15154.56009.
- [8] O.-G. Simionescu, O. Brîncoveanu, C. Romanițan, S. Vulpe, and A. Avram, “[Step-by-step development of vertically aligned carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition](#),” *Coatings*, vol. 12, no. 7, 2022.
- [9] M. Aldrigo, M. Dragoman, S. Iordanescu, A. Avram, O.-G. Simionescu, C. Parvulescu, H. E. Ghanudi, S. Montori, L. Nicchi, S. Xavier, and A. Ziaei, “[Tunable 24-GHz antenna arrays based on nanocrystalline graphite](#),” *IEEE Access*, vol. 9, pp. 122443–122456, 2021.
- [10] T. M. Dinh, A. Achour, S. Vizireanu, G. Dinescu, L. Nistor, K. Armstrong, D. Guay, and D. Pech, “[Hydrous RuO₂/carbon nanowalls hierarchical structures for all-solid-state ultrahigh-energy-density micro-supercapacitors](#),” *Nano Energy*, vol. 10, pp. 288–294, 2014.

Contribuții personale

A.1 Cereri de brevet

1. A2/00173/15.04.2021, A. Avram, O. -G. Simionescu, G. Crăciun, *Procedeu de fabricare a unei celule electrochimice cu număr variabil de electrozi fabricați din nanofire de carbon*;
2. A2/00363/24.06.2021, A. Avram, O. -G. Simionescu, S. Vulpe, R. C. Popa, O. Buiu, N. Dumbrăvescu, *Senzor tensiometric piezorezistiv fabricat cu grafit nanocristalin*.

A.2 Articole publicate în reviste de specialitate

A.2.1 Articole publicate în reviste cotate ISI

1. O. -G. Simionescu, C. Romanițan, O. Tutunaru, V. Ion, O. Buiu, A. Avram, *RF Magnetron Sputtering Deposition of TiO₂ Thin Films in a Small Continuous Oxygen Flow Rate*, *Coatings* **2019**, vol. 9(7), 442 (13 pp.); DOI: [10.3390/coatings9070442](https://doi.org/10.3390/coatings9070442)
IF: 2.436 / 2.718 (2019 / 5 ani); AIS: 0.376 (2019)
2. O.-G. Simionescu, R. C. Popa, A. Avram, G. Dinescu, *Thin Films of Nanocrystalline Graphene/ Graphite: An Overview of Synthesis and Applications*, *Plasma Processes and Polymers* **2020**, vol. 17(7), e1900246; DOI: [10.1002/ppap.201900246](https://doi.org/10.1002/ppap.201900246)
IF: 3.872 / 3.448 (2020 / 5 ani); AIS: 0.573 (2020)
3. O. -G. Simionescu, C. Pachiu, O. Ionescu, N. Dumbrăvescu, O. Buiu, R. C. Popa, A. Avram, G. Dinescu, *Nanocrystalline graphite thin layers for low-strain, high-sensitivity piezoresistive sensing*, *Reviews on Advanced Materials Science* **2020**, vol. 59(1), pp. 306 - 313; DOI: [10.1515/rams-2020-0031](https://doi.org/10.1515/rams-2020-0031)
IF: 3.364 / 2.792 (2020 / 5 ani); AIS: 0.405 (2020)
4. O. -G. Simionescu, C. Romanițan, C. Albu, C. Pachiu, E. Vasile, N. Djourellov, O. Tutunaru, M. C. Stoian, M. Kusko, A. Rădoi, *Properties of Nitrogen-Doped Nano-Crystalline Graphite Thin Films and Their Application as Electrochemical Sensors*, *Journal of The Electrochemical Society* **2020**, vol. 167(12), 126510 (10 pp.); DOI: [10.1149/1945-7111/abb1d4](https://doi.org/10.1149/1945-7111/abb1d4)
IF: 4.316 / 4.364 (2020 / 5 ani); AIS: 0.794 (2020)

5. M. Aldrigo, M. Dragoman, S. Iordănescu, A. Avram, O. -G. Simionescu, C. Părvulescu, H. El Ghannudi, S. Montori, L. Nicchi, S. Xavier, A. Ziaei, *Tunable 24-GHz Antenna Arrays Based on Nanocrystalline Graphite*, IEEE Access **2021**, vol. 9, pp. 122443 - 122456; DOI: [10.1109/ACCESS.2021.3109420](https://doi.org/10.1109/ACCESS.2021.3109420)
IF: 3.476 / 3.758 (2021 / 5 ani); AIS: 0.613 (2021)
6. O. -G. Simionescu, O. Brîncoveanu, C. Romanițan, S. Vulpe, A. Avram, *Step-By-Step Development of Vertically Aligned Carbon Nanotubes by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*, Coatings **2022**, vol. 12(7), 943 (13 pp.); DOI: [10.3390/coatings12070943](https://doi.org/10.3390/coatings12070943)
IF: 3.236 / 3.312 (2021 / 5 ani); AIS: 0.410 (2021)
7. M. Gartner, M. Anastasescu, H. Stroescu, J. M. Calderon-Moreno, S. Preda, O. -G. Simionescu, A. Avram, O. Buiu, *Evolution of Nanocrystalline Graphite's Physical Properties during Film Formation*, Coatings **2022**, vol. 12(9), 1274 (14 pp.); DOI: [10.3390/coatings12091274](https://doi.org/10.3390/coatings12091274)
IF: 3.236 / 3.312 (2021 / 5 ani); AIS: 0.410 (2021)

IF cumulat: 23.936/23.704 (anul publicării / 5 ani); **AIS** cumulat: 3.581

A.2.2 Articole publicate în reviste indexate BDI

1. E. M. Mihai, A. -I. Istrate, O. -G. Simionescu, C. Banciu, C. Romanițan, F. Comănescu, A. Banu, L. M. Veca, *Synthesis of TiO₂/GF-Ni hybrid materials by a combined chemical vapor deposition / RF magnetron sputtering approach*, U.P.B. Sci. Bull., Series B **2021**, Vol. 83(4), pp. 65 - 74.

A.3 Selecție de lucrări prezentate la conferințe științifice internaționale

A.3.1 Contribuții ca prim-autor

1. O.-G.Simionescu, A. Avram, R. C. Popa, O. Tutunaru, C. Pachiu, G. Dinescu, *Morphology and structural investigations of graphene / graphite nanowalls grown by capacitively coupled RF-PECVD at various substrate temperatures*, International Conference on Plasma Physics and Application(CPPA), Iași, România, 20 – 22 iunie 2019 (poster);
2. O.-G. Simionescu, E. Anghel, R. Popa, C. Pachiu, R. Gavrilă, F. Comănescu, A. Avram, G. Dinescu, *Bulk nanocrystalline graphite thin films for piezoresistive sensing applications*, International Semiconductor Conference (CAS), 7 – 10 octombrie 2019, În: IEEE 2019 Conference Proceedings (poster); DOI: [10.1109/SMICND.2019.8923644](https://doi.org/10.1109/SMICND.2019.8923644)
3. O.-G. Simionescu, E. Anghel, O. Tutunaru, C. Pachiu, R. Gavrilă, A. Avram, O. Buiu, G. Dinescu, *Correlation Between the Growth Process and Film Properties of RF-PECVD Grown Nanocrystalline Graphite/Graphene*. Solar Energy

Conversion in Communities 2020, pp. 399 - 410, Part of the Springer Proceedings in Energy book series (SPE), Proceedings of the Conference for Sustainable Energy (CSE) (prezentare orală);
DOI: [10.1007/978-3-030-55757-7-27](https://doi.org/10.1007/978-3-030-55757-7-27)

4. O.-G. Simionescu, C. Pachiu, G. Craciun, N. Dumbrăvescu, S. Vulpe, A. Avram, R. C. Popa, O. Buiu, *Piezoresistive sensing performance of ex-situ transferred nanocrystalline graphite on a flexible substrate*, Graphene and 2DM Industrial Forum (GIF2021) Online Conference, 26 – 27 ianuarie 2021 (poster presentation).

A.3.2 Alte contribuții

1. E. Anghel, A. Avram, O.-G. Simionescu, O. Tutunaru, C. Pachiu, I. Demetrescu, *Synthesis and characterization of vertical graphene (VG) on SiO₂ substrate*, 21st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Constanta-Mamaia, Romania, 4 – 7 septembrie 2019;
2. E. Anghel, O.-G. Simionescu, C. Pachiu, O. Tutunaru, C. Mihăilescu, A. Avram, *Vertical graphene based biosensor for biological fluids analysis*, International Semiconductor Conference (CAS), În: IEEE 2019 Conference Proceedings;
DOI: [10.1109/SMICND.2019.8923745](https://doi.org/10.1109/SMICND.2019.8923745)
3. M. C. Stoian, O.-G. Simionescu, C. Romanițan, C. Pachiu, N. Djourellov, O. Tutunaru, M. Kusko, A. Rădoi, *Electrochemical Sensor Based on Nitrogen-Doped Nano-Crystalline Graphite for Anthracene*, International Semiconductor Conference (CAS), Romania, 7 – 9 octombrie 2020.

Acronime utilizate

Limba română

CC – centri de cataliză

GNC – grafit nanocristalin

GNC-N – grafit nanocristalin dopat cu azot

NPC – nanopereti de carbon

NPG – nanopereti de grafit / grafenă

NPG-nc – nanopereti de grafit nanocristalin

NTC – nanotuburi de carbon

NTC-AV – nanotuburi de carbon aliniate vertical

PDMS – polidimetilsiloxan

RF – radiofrecvență

Limba engleză

AACVD – aerosol-assisted chemical vapor deposition

AFM – atomic force microscopy

APPD – atmospheric-pressure plasma deposition

CCP – capacitively coupled plasma

CNT – carbon nanotube

CNW – carbon nanowall

CV – cyclic voltammetry

CVD – chemical vapor deposition

DPV – differential pulse voltammetry

EDS – energy dispersive spectroscopy

EDX – energy dispersive X-ray

EIS – electrochemical impedance spectroscopy

FWHM – full width at half maximum

GF – gauge factor

GIXRD – grazing incidence X-ray diffraction

GNW – graphene / graphite nanowall

ICP – inductively coupled plasma

MBE – molecular beam epitaxy

MWCNT – multi-walled carbon nanotube

NCG – nanocrystalline graphite

PBS – phosphate buffered saline

PDMS – polydimethylsiloxane

PECVD – plasma-enhanced chemical vapor deposition

PLD – pulsed laser deposition

RF – radio frequency

RIE – reactive ion etching

SAXS – small-angle X-ray scattering

SEM – scanning electron microscopy

SNOM – scanning near-field optical microscope

SWCNT – single-walled carbon nanotube

TCVD – thermal chemical vapor deposition

TEM – transmission electron microscopy

TLD – Through Lens Detector

UHR – ultra-high-resolution

VA-CNT – vertically aligned carbon nanotube

VG – vertical graphene

XPS – X-ray photoelectron spectroscopy

XRD – X-ray diffraction

XRR – X-ray reflectivity

Listă de figuri

2.1	Schema camerei de reacție a sistemului PECVD folosit pentru depunerea materialelor carbonice.	7
2.2	Reprezentare schematică a unui sistem (a) ICP RIE și (b) CCP RIE.	9
3.1	(a) Rata de creștere și (b) conductivitatea electrică a filmelor de GNC-compact în funcție de timpul de creștere.	14
3.2	Reprezentare schematică a proceselor fundamentale din timpul creșterii PECVD a filmelor de GNC-compact.	15
3.3	Micrografii SEM în secțiune transversală la o mărire 100 k× a NPG crescuți pe Si prin RF-PECVD la o temperatură a substratului de (a) 750 °C ($r \approx 9.3 \text{ nm min}^{-1}$) and (b) 850 °C ($r \approx 10.9 \text{ nm min}^{-1}$).	16
3.4	Micrografii SEM în secțiune transversală la o mărire 100 k× a NPG crescuți pe Si prin RF-PECVD la o temperatură a substratului de (a) 700 °C, (b) 750 °C și (c) 850 °C.	17
3.5	Micrografii SEM în secțiune transversală la o mărire 150 k× a NTC sintetizate la 750 °C, un debit fix de 70 sccm CH ₄ și un debit de NH ₃ de (a) 25 sccm, (b) 50 sccm și (c) 100 sccm.	19
3.6	Micrografii SEM în secțiune transversală la o mărire 100 k× a NTC-AV crescute cu un debit fix CH ₄ :NH ₃ =70:50 sccm și o temperatură de (a) 750 °C și (b) 800 °C.	20
4.1	Evoluția factorului de marcă în funcție de deformarea relativă, ε_f	24
4.2	(a) Spectru Raman și (b) micrografie SEM în secțiune transversală a unui film de GNC-compact crescut timp de două ore pe o folie de Cu de 35 μm grosime.	25
4.3	Micrografii SEM (a–c) a suprafeței (mărire 200 k×) și (d–f) în secțiune transversală (mărire 300 k×) a probelor GNC-N 3, 5 și 7 (de la stânga la dreapta) și (g–i) spectrele EDX respective (scala 0.5 μm).	27
4.4	Micrografii TEM (scala 2 nm) a probelor (a) GNC-N 3, (b) GNC-N 5 și (c) GNC-N 7.	28
4.5	Diferența de potențial (ΔE) dintre vârfurile redox pentru electrozii măsurați prin CV în fericianură de potasiu.	28

Listă de tabele

2.1	Parametrii de creștere PECVD.	8
3.1	Parametrii de creștere a filmelor de GNC-compact prin PECVD.	14
3.2	Parametrii de creștere a filmelor de NPG prin PECVD.	16
3.3	Parametrii de creștere a filmelor de NTC-AV prin PECVD.	18