

Proiect 1 - Efecte piezorezistive in filme carbonice nanocristaline si aplicatii in senzori de tensiune mecanica (PIEZOCARB)

Etapa I-1: Definirea in detaliu a tipurilor si cerințelor tehnice pentru senzorii tensometrici industriali dezvoltati in proiect, utilizând ca materiale senzitive grafena nanocristalină (GNC), si aerogel carbonic (AGC). Proiectarea fluxului experimental si obținerea preliminară a materialelor funcționale

Grafena nanocristalină (GNC) este un material care poate fi crescut pe o varietate de substraturi și care prezintă conductivitate ohmică foarte bună și de asemenea proprietăți mecanice, chimice și optice care pot fi utilizate în aplicații diverse. Din punct de vedere morfologic, grafena nanocristalină reprezintă aparent o creștere compactă de nano-cristalite carbonice cu structura de rețea hexagonală - i.e., cu hibridizare sp^2 : nano-domenii grafice, grafenice - de dimensiuni (2-10 nm) și forme variate (planare, curbate, fibrilare, fragmente fulerenice) și orientări dezordonate, înconjurate de o matrice relativ nesemnificativă cantitativ de carbon amorf. Spectroscopia Raman și difractometria XRD confirmă estimările structurale și morfologice prin apariția și gradul acestora de definire - benzilor specifice nanografetului (D, G, umăr D', D, 2D), respectiv a maximelor de difracție C (0 0 2) și C (1 0 0). Mecanismul de conducție în filmele de nanografena este încă neelucidat. În ipoteza unui model morfologic care implică cristalite de grafenă de concentrație mare într-o matrice carbonică amorfă, contribuția dominantă la rezistența electrică în filmele GNC vine de la rezistența inter-conexiunilor între aceste cristalite sp^2 , ceea ce le conferă un potențial semnificativ pentru senzorialitatea piezorezistivă.

Aerogelurile carbonice (AGC) pe baza de grafena sunt structuri poroase obținute prin asamblarea nano-fulgiilor individuali de grafena în rețele macroscopice funcționale, prin metode de sinteză în soluție. Caracteristica definitorie este densitatea foarte mică (0.003-0.5 g/cm³), reflectată într-o porozitate și suprafață specifică foarte mari (porozități 90-99+%; suprafață specifică 300-1200 m²/g). Aceste arhitecturi nano-grafenice 3D prezintă un potențial aplicativ variat: materiale ultra-absorbante, senzori chimici, electromecanici, optici, electrozi de suprafață specifică ridicată pentru stocare de energie, izolare termică, fotocatalizatori, celule solare, aplicații biomedicale, etc. Morfologia poroasă 3D a monoliților AGC, în combinație cu conductivitatea electrică a rețelei complexe de fulgi grafenici (de ordinul 10³-10⁴ S/m), conferă materialului proprietăți foarte avantajoase pentru aplicații în senzorialitatea piezorezistivă, în special bazată pe deformări compresive.

Ca urmare a analizelor comparative au fost selectate următoarele două categorii de senzori care vor fi dezvoltati și testați în etapele următoare ale proiectului: 1) Senzori de strain tensil și vibrații - pe baza de filme de grafena nanocristalină GNC, depuse sau transferate pe suport flexibil și elastic; 2) Senzori de strain compresiv - pe baza de structuri 3D de aerogel carbonic AGC.

Senzori de strain tensil și vibrații - Senzori dedicați aplicațiilor de monitorizare a integrității structurale prin care se pot detecta nivele mici de strain tensil, cauzat de micro-deplasări (fisuri, vibrații). Stratul senzitiv va fi sub formă de film subțire de zeci-sute de nm, cu lățimi de zeci-sute de μ m, microstructurat în geometrii directionale simple sau de tip zigzag, fie depus pe material flexibil de tip siliciu subțiat sau Kapton, fie transferat sau prelevat - în urma unui tratament de amplificare a aderenței - pe suport polimeric.

Senzori de strain compresiv - Senzori compresivi tactili, dedicați aplicațiilor robotice (touch-pressure sensing). Senzorii vor fi capabili să detecteze nivelul forței/presiunii de apăsare sau strângere tactilă a unui obiect. Materialul senzitiv va fi utilizat sub formă de straturi de 1-10 mm grosime, în funcție de nivelul forțelor utilizate.

Filmele de grafenă nanocristalină (GNC) se pot obține pe substraturi diferite folosind plasmă de metan generată într-un echipament de tip PECVD. Procesul are loc prin nucleația inițială și aglomerarea a hidrocarburilor generate din descompunerea metanului în plasmă, urmată de creșterea acestora prin legarea speciilor noi de carbon de acești centri inițiali de nucleație. Procesul dezvoltat în IMT funcționează la temperaturi înalte, de aproximativ 900°C, temperatura fiind esențială pentru a permite adsorbția și difuzia carbonului la suprafața substratului. Metanul este principalul precursor folosit pentru a genera speciile de carbon necesare creșterii filmului, în timp ce hidrogenul este adăugat pentru a îndepărta aglomerările de carbon amorf ce pot rezulta în timpul procesului de creștere. Procesul de depunere GNC s-a efectuat în echipamentul PECVD NANOFAB 1000 (Oxford Instruments, UK). Placheta de Si (sau Si/SiO₂) a fost introdusă în reactor la temperatura de 200 °C și a fost încălzită cu 15 °C/min până la temperatura de proces (500 – 900 °C) în atmosferă de Ar/H₂ (5%). După atingerea temperaturii de proces, placheta a fost menținută în aceleași condiții timp de 10 min. Acest pas este necesar pentru degazarea substratului și pentru a elimina potențiali contaminanți adsorbiți pe suprafață după

curățare. Depunerea NCG s-a făcut în plasmă de CH₄ și H₂ (raport 4:5). Timpul de creștere a fost variat între 1 min și 60 min. Pentru caracterizarea filmelor depuse s-a utilizat spectroscopia Raman (fig. 1), în timp ce grosimea filmelor a fost determinată prin elipsometrie (tabel 1), proprietățile electrice au fost determinate prin tehnica de măsură în patru puncte (tabel 2), iar structura internă a fost determinată prin caracterizări TEM de înaltă rezoluție (fig. 2).

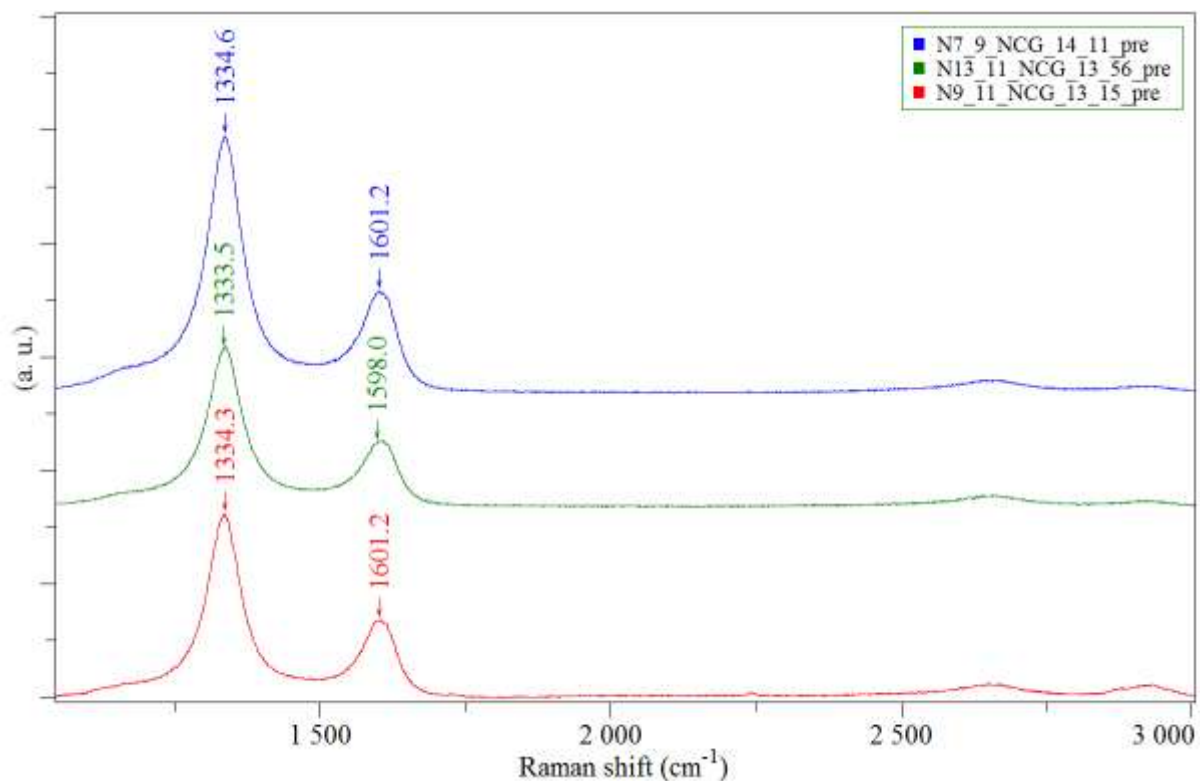


Fig. 1: Spectre achiziționate la lungimea de undă de 633 nm pentru filme de NCG cu grosimea de 46,5 nm (N7_9), 91 nm (N13_11) și 191,5 nm (N9_11). Se poate observa că banda D este poziționată în jurul valorii de 1334 cm⁻¹, în timp ce banda G este deplasată de la poziția normală 1580 cm⁻¹ la aproximativ 1603 cm⁻¹. Deplasarea benzii G și raportul I_D/I_G aflat în intervalul 1,5 – 2,5 indică prezența unui film de GNC. Apariția unei benzi D semnificative, ca și valorile de ~60 cm⁻¹ ale lărgimilor la semiînălțime (FWHM) aferente benzilor D și G indică un grad semnificativ de dezordine cristalină.

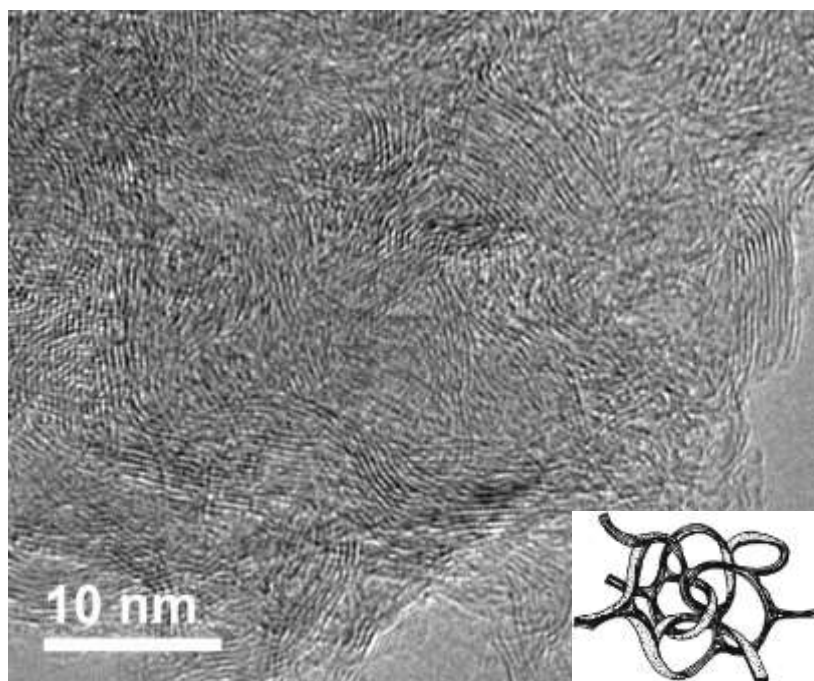


Fig. 2: Micrografie HR-TEM a filmelor de GNC. Inset: reprezentare grafica a modelului morfologic Jenkins-Kawamura, constand din benzi de carbon grafitic de forme fibrilare cu orientari dezordonate.

Tabel 1: Măsurători elipsometrice pentru determinarea grosimii filmelor de GNC și a constantelor optice n și k

	Grosime (nm)	n	k
Oxid inițial	297,39	1,4748	
GNC 1 min	5,17 +/- 0,17	1,9868	0,5122
GNC 2 min	9,61 +/- 0,32	1,9868	0,5122
GNC 5 min	19,81 +/- 0,18	1,9054	0,5688
GNC 15 min	46,57 +/- 0,5	1,9795	0,712
GNC 30 min	91,23 +/- 0,2	1,99	0,768
GNC 60 min	191,5 +/- 4	2	0,8

Tabel 1.2.2: Caracterizare electrică în 4 puncte

Probă	Rezistență de suprafață ($k\Omega/\square$)	Rezistență de volum ($k\Omega \cdot cm$)
GNC 1 min (~5 nm)	54	28
GNC 2 min (~9,5 nm)	14,4	13,8
GNC 5 min (~20 nm)	6,41	12,7
GNC 15 min (~46,5 nm)	1,89	8,8
GNC 30 min (~91 nm)	0,87	7,9
GNC 60 min (~191,5 nm)	0,36	6,9

Au fost realizate teste preliminare de transfer al filmelor GNC de pe Si/SiO₂ pe un strat de polidimetilsiloxan (PDMS). Pentru aceasta, peste stratul de SiO₂ crescut termic, a fost depus un film de sacrificiu de hydrogen silsesquioxane (HSQ), care a fost tratat termic la temperatura de 900 oC timp de 15 minute pentru a degaza contaminanții organici, după care a fost depus un film de GNC. Soluția de PDMS a fost turnată peste filmul de GNC și a fost lăsată să polimerizeze la temperatura camerei timp de 48 ore în vid la presiunea de 100 Torr. Pentru a elibera filmul de GNC împreună cu suportul de PDMS, placheta a fost introdusă în soluție BHF (NH₄F : HF : H₂O, în raport 6 : 5 : 14) timp de 72 ore. Măsurătoarea electrică în 4 puncte indică faptul că filmul

transferat pe PDMS are rezistența de suprafață aproximativ $1 \text{ k}\Omega/\square$, indicând o calitate bună a procesului de transfer.

Aerogelurile carbonice au fost obținute prin metoda sol-gel, urmată de un tratament hidrotermal. Inițial au fost preparate gelurile umede plecând de la soluții de oxid de grafenă (GO) și o dispersie poliuretanică pe baza de izocianat aromatic (PU) prin amestecarea celor două soluții în diferite rapoarte masice. Morfologia aerogelurilor a fost studiată folosind microscopia cu baleiaj de electroni (fig. 3).

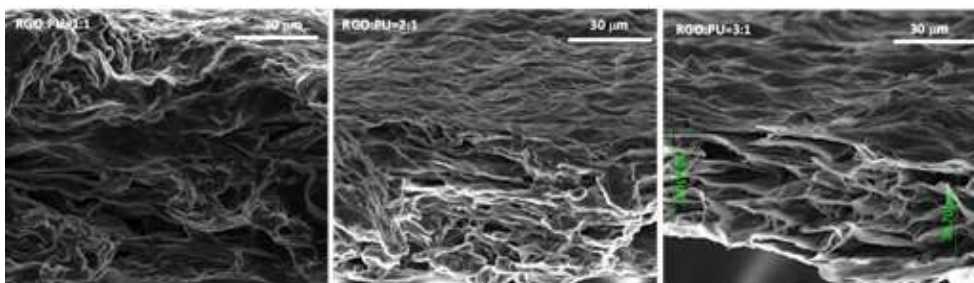


Fig. 4: Imagini SEM ale aerogelurilor nanocompozit grafenă/poliuretan (GO/PU) preparate la diferite rapoarte masice: 1:1, 2:1, 3:1. Filmele de aerogeluri au grosimi cuprinse între 40 - 90 micrometri. Structura poroasă a aerogelurilor este dezvăluită în secțiunea filmelor tăiate