

MINISTERUL CERCETĂRII ȘI INOVARII INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU ELECTROCHIMIE ȘI MATERIE CONDENSATĂ – INCEMC – TIMIȘOARA 300569, Timișoara, str. Dr. Aurel Păunescu Podeanu, nr.144,

Tel./Fax: 0256 222119 / 0256 201382, e-mail: <u>incemc@incemc.ro</u>



Raport Științific și Tehnic

Contract de cercetare PED123/2017 "FOTOVOLTAICE CU GRAFENĂ-DUBLĂ FULLERENICĂ" Director de proiect: Prof. dr. dr.-habil. CS1 Mihai V. PUTZ Anul 2018

Contextul și Rezumatul Cercetării

Cercetarea post-modernă a secolului XXI are ca priorități în știința meterialelor optimizarea producerii și a stocării energiei obținută din surse sustenabile, regenerabile. In acest context, proiectul demonstrativ experimental prezent dezvoltă o cercetare aplicativă orientaă spre pentru conceperea și producerea fotovoltaicelor cu dublă grafenă (FG2PV) având la bază fulerena cu ajutorul facilităților de top în nano-științe oferite de către Laboratorul de Energii Regenerabile – Fotovoltaic (LERF) din cadrul INCEMC-Timișoara (Putz et al 2018a,b).

Proiectul, pe măsura desfășurării sale, și în special în a doua sa parte (finalul 2017 și la zi în 2018) a revelat existența unor microcurenți supraconductori locali pe straturile de grafenă. Acestia au fost multiplu confirmați prin studiile experimetale implicând tunelarea, ca fenomen specific cuantic nanoscopic, în particular prin microscopia electronică (TEM) și de forță atomică (AFM). Studiile Raman au fost corelate cu penetrarea cascadei Coulombiene, prin îmbrăștiere inelastică foton-bondon pe monostraturile de garfenă analizate, cu acumulare de sarcină viabilă în așa numiții bondiți inter-grafenici, pentru cuplare colectivă de tip bosonic la formare de hetero- sau homo- juncțiuni grafenice. În plus, studiile de fluorescență (absorbție-emisie) monografenică oferă un cadru potrivit pentru estimarea în logica binară in-in-out a tipului de comportament combinativ (nano-computațional cu straturi de grafene) așteptat la capsularea elulelor fotovoltaice cu bi- și multi subtrat, pe baza proprietaților in-in de monosubtrat și a regulilor cuantice de combinare ale acestora ca porți logice, nano-structurate.

Astfel, se apreciază că proiectul va oferi, prin dezvoltări post-proiect, continuu aflate în lucru, un salt științific și tehnologic în domeniul fotovoltaicelor cu puncte cuantice, orientat nu doar spre conversia energiei sustenabile, regenerabile, dar și spre controlarea inteligentă a acesteia, în nano-compuși de tipul bi- și multi- grafenelor, spre semiconductorul și tranzistorul cuantic, cu transmisia logică a micro-/nano-curenților electrici formați, generând plus-valoare în utilizare și lungind ciclul de viață al componetelor mol-ectronice astfel proiectate.

Principalele direcții de cercetare pentru 2018 (Putz et al 2018c,d,e,f)

- 1. Studii de Fluorescență pe straturi de grafen, cu logica binară;
- 2. Studii imagistice experimentale cu Atomic Force Microscopy (AFM), cu identificarea topografiei/hărților de densitate electronică de tip "treaptă";
- 3. Studii AFM cu tunelari cuantice pentru porți logice cuantice cu straturi de Grafenă;
- 4. Explorarea și exploatarea micro-/nano- curenților supraconductori pe straturi de grafenă, cu schimbarea de fază pentru tranzițiile inter-statistică fermioni-bosoni, cu formare de bondoni mono-strat de grafenă, respectiv de bondoți pentru bi-straturi în heterojoncțiuni de tip semiconductor și interacții "plastice" (van der Waals bosonice) de tip homojoncțiune.

Progresul Științific

Analiza AFM a materialelor pe baza de oxid de grafena dispersat in apa "graphenea" depozitate pe sticla ITO (Putz et al 2018e).

Prepararea materialelor pe baza de oxid de grafena dispersat în apa "graphenea": Toate materialele au fost preparate adăugând 50 μ L de oxid de grafenă dispersat în apă "grafenea" (GOWD) la soluția selectată (alcool izopropilic, etilenglicol, acetonă și apă) care au fost apoi lăsate la ultrasonat timp de 30 de minute. În scopul de a obține oxidul de grafenă redus, s-a adăugat vitamina C și amoniac la materialele descrise. În final au fost obținute trei categorii de materiale, după cum urmează:

- Prima categorie care conține *compusul 1* (GOWD în alcool izopropilic), *compusul 2* (GOWD în etilenglicol), *compusul 3* (GOWD în acetona), *compusul 4* (GOWD în apă).
- A doua categorie care conține *compusul 1v* (GOWD în alcool izopropilic și 0.010g vitamina C), *compusul 2v* (GOWD în etilenglicol și 0.010g vitamina C), *compusul 3v* (GOWD în acetonă și 0.010g de vitamina C), *compusul 4v* (GOWD în apă și 0.010g vitamina C).
- A treia categorie care conține *compusul 1va* (GOWD în alcool izopropilic, 0.010g vitamina C și amoniac), *compusul 2va* (GOWD în etilenglicol, 0,010g vitamina C și amoniac), *compusul 3va* (GOWD în acetonă, 0.010g vitamina C și amoniac), și *compusul 4va* (GOWD în apă, 0.010g vitamina C și amoniac).

Amoniacul a fost adăugat sub formă de soluție (2mL de amoniac în 5mL apă) la temperatura de 30°C sub ultrasonare. Ulterior, materialele au fost divizate după cum urmează: jumatate din materialele obținute au fost menținute sub formă de soluție pentru analizele de fluorescență, iar cealaltă jumatate a fost depozitată (30 μ L din fiecare) pe sticla ITO folosind o metodă inovativă de depunere prin centrifugare (spin coating method). După depunere, materialele au fost apoi tratate termic la 150°C timp de 2 ore.

Toate imaginile AFM au fost obținute cu Platforma Microscopie de Scanare cu Sondă (Scanning Probe Microscopy Platform, MultiView-2000 system, Nanonics Imaging Ltd., Izrael) folosind doar modul intermitent în condiții normale (24-25 °C). Vârfurile folosite au fost dopate cu crom, având raza de 20 nm și rezonanța între 30-40 KHz. Valorile calculate din imaginile AFM (Rugozitatea medie (Sa), Înălțimea medie a rădăcinii pătrate (Sq), Inălțimea maxima a vârfului (Sp), Adâncime maximă a văii (Sv), Înălțimea maximă dintre vârf și vale (Sy), Suprafața aplatizării (Sku), Asimetria de suprafață (Ssk)) sunt prezentate în *Tabelul 1 și Imaginile 1-20*.

Rezultatele legate de rugozitate pot fi calculate utilizand mai mulți parametri și funcții (parametrii de înălțime, parametrii lungimii de undă, parametrii de spațiere și parametrii hibrizi). În acest studiu s-au folosit doar parametrii de înălțime, după cum urmează:

$$Sa = \iint_{A} Z(x, y) dxdy$$

$$Sa = \inf_{A} Z(x, y) dxdy$$

$$Sa = \inf_{A} Z(x, y) dxdy$$

$$Sa = ste extensia lui Ra (inălțimea medie
aritmetică a unei linii) pe o suprafață. Aceasta
exprimă, ca și valoare absolută, diferența de
inălțime a fiecărui punct comparativ cu media
aritmetică a suprafeței. Acest parametru este
utilizat în general pentru a evalua rugozitatea
suprafeței
$$Sq = \sqrt{\iint_{A} Z(x, y)^{2} dxdy}$$

$$S_{p} = |maxZ(x)| \text{ for } 0 \le x \le A$$

$$S_{v} = |minZ(x)| \text{ for } 0 \le x \le A$$

$$S_{v} = S_{p} + S_{v}$$

$$Ssk = \frac{1}{Sq^{3}} \iint_{A} (Z(x, y))^{3} dxdy$$

$$Ssk = \frac{1}{Sq^{3}} \iint_{A} (Z(x, y))^{3} dxdy$$

$$S_{ku} = \frac{1}{Sq^{4}} \iint_{A} (Z(x, y))^{4} dxdy$$

$$S_{ku} = \frac{1}{Sq^{4}} \iint_{A} (Z(x, y))^{4} dxdy$$

$$Sa este extensia lui Ra (inălțimii este
inclinată deasupra planului mediu.
$$S_{ku} < \frac{1}{Sq^{4}} \iint_{A} (Z(x, y))^{4} dxdy$$

$$Sa este extensia lui Ra (inălțimii este
inclinată deasupra planului mediu.
$$S_{ku} < S_{ku} < 0: Distribuția înălțimii este
inclinată deasupra planului mediu.
$$S_{ku} < S_{ku} < 0: Distribuția înălțimii este
inclinată deasupra planului mediu.
$$S_{ku} < S_{ku} < 0: Distribuția înălțimii este
inclinată deasupra planului mediu.
$$S_{ku} < S_{ku} < 0: Distribuția înălțimii este
inclinată deasupra planului mediu.
$$S_{ku} < S_{ku} < 0: Distribuția înălțimii este
inclinată deasupra planului mediu.
$$S_{ku} < S_{ku} <$$$$$$$$$$$$$$$$$$

- Sku = 3: Distribuția înălțimii este normală. (Porțiunile ascuțite și porțiunile adâncite coexistă.)
- Sku> 3: Distribuția înălțimii mărită (predomina porțiuni ascuțite).



Img. 1 – Imaginile AFM ale compuşilor 1, 1v şi 1va.



Img. 2 - Imaginile 3D ale compuşilor 1, 1v şi 1va.



Img. 3 - Rugozitatea pe zona selectată a compusului 1.



Img. 4- Rugozitatea pe zona selectată a compusului 1v.



Img. 5 - Rugozitatea pe zona selectată a compusului Iva.



Img. 6 – Imaginile AFM ale compuşilor 2, 2v si 2va.





Img. 7 - Imaginile 3D ale compușilor 2, 2v si 2va.



Img. 8 - Rugozitatea pe zona selectată a compusului 2.



Img. 9 - Rugozitatea pe zona selectată a compusului 2v.



Img. 10 - Rugozitatea pe zona selectată a compusului 2va.



Img. 11 – Imaginile AFM ale compuşilor 3, 3v şi 3va.



Img. 12 - Imaginile 3D ale compuşilor 3, 3v si 3va.



Img. 13 - Rugozitatea pe zona selectată a compusului 3.



Img. 14 - Rugozitatea pe zona selectată a compusului 3v.



Img. 15 - Rugozitatea pe zona selectată a compusului 3va.



Img. 16 – Imaginile AFM ale compuşilor 4, 4v şi 4va.



Img. 17 - Imaginile 3D ale compuşilor 4, 4v şi 4va.



Img. 18 - Rugozitatea pe zona selectată a compusului 4.



Img. 19 - Rugozitatea pe zona selectată a compusului 4v.



Img. 20 - Rugozitatea pe zona selectată a compusului 4va.

Sample name	Area [ironed surface]	Sa [roughness average]	Sq [RMS roughness]	Sp [maximum value]	Sv [minimum value]	Sy [peak to peak]	Sku [surface kurtosis]	Ssk [surface
	(µm)	(nm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)		skewnessj
1	404.99	13.17	20.39	247.28	-79.95	327.24	27.78	2.91
1v	419.99	20.14	26.19	164.62	-105.39	270.01	4.36	0.67
1va	413.79	14.78	23.40	229.29	-63.28	292.57	18.21	2.86
2	417.81	45.04	69.41	414.62	-205.87	620.46	9.16	1.88
2v	411.24	33.20	42.92	146.08	-165.88	311.96	3.47	-0.03
2va	402.61	31.90	39.65	162.02	-111.72	273.74	2.97	0.27
3	427.29	39.26	66.99	437.93	-434.72	872.65	15.10	1.03
3v	402.39	31.82	42.52	193.97	-187.95	381.92	5.04	0.23
3va	411.24	9.68	14.52	166.01	-49.29	215.30	22.89	2.94
4	411.23	13.33	18.36	148.46	-54.55	203.01	9.17	1.55
4v	401.85	6.88	11.69	124.64	-34.18	158.81	27.21	3.58
4va	429.04	17.35	28.11	336.71	-144.53	481.24	29.48	3.15

Tabelul 1. - Datele obținute din imaginea AFM cu privire la rugozitatea compușilor din Imaginile 1-20.

Din imaginile AFM obținute (*Img. 1*) se poate observa diferența dintre *compuşi (1, 1v, 1va)*. Compusul 1 prezintă zone exfoliate. Când este tratat cu vitamina C, platitudinea este mai pronunțată în funcție de imaginea 3D (*Imag. 2*), care relevă valoarea Z mai mică. Cea mai mică rugozitate este prezentă în cazul compusului 1, fiind urmată de *Iva şi Iv*. Ultimul compus 1va prezintă formațiuni sferice care sunt vizibile în urma adăugarii amoniacului. În cazul compusului 1va (*Img. 3*) se poate observa că înălțimea suprafeței pe zona selectată este foarte mică, 10-15 nm, care corespunde condiților ideale în ceea ce privește depunerea grafenei. În schimb, adăugarea vitaminei C (*Img. 4*) și vitaminei C cu amoniac, mărește înălțimea compusului.

Compuşii 2, 2v şi 2va arată cele mai dramatice schimbări în comparație cu restul probelor analizate. Din Img. 6 se poate observa formarea fractalilor în prezența vitaminei C și a cvasipicăturilor în prezența vitaminei C și a amoniacului. Formarea controlată a fractalilor grafenici sub influența temperaturii și presiunii ridicate a fost investigată de către Massicote 2013 et al. și Geng 2013. Pentru a confirma repetabilitatea rezultatelor obținute, depunerea acestui material se va repeta. S-a observat de asemenea că prezența vitaminei C cât si a vitaminei C cu amoniac scade înălțimea maximă și crește ordinea suprafeței.

Diferențe semnificative sunt observate și în cazul *compușilor 3, 3v și 3va*. Aspectul probei 3 este caracterizat prin prezența firelor dezordonate. După introducerea vitaminei C și a vitaminei C cu amoniac, aspectul și rugozitatea probei se schimbă drastic. Rugozitatea măsurată pe zona selectată (notată cu linie verde), arată că firele sunt plasate într-o manieră haotică, sub diferite unghiuri și având diferite lungimi, motiv din care înălțimea înregistrată este mult mai mare în comparație cu alte probe analizate.

Nu s-au observat schimbări mari la folosirea apei ca și soluție. Totuși, mai multe clustere au fost remarcate în absența vitaminei C și a vitaminei C cu amoniac. În contrast, cele mai mari clustere au fost observate în cazul probei 4va, care sunt separate de restul prin regiuni plate (10-20 nm) întinse, același lucru fiind întâlnit și la proba 4v.

De la Structura Fermionică la Reactivitatea Bondonică prin Rupere de Simetrie (Putz et al 2018e)

Pentru caracterizarea cuantic conceptuală a structurii și reactivității straturilor de Grafenă cu morfologia AFM de mai sus, se pornește de la potențialul bistabil cu electronegativitatea în ordinal pătratic (forța directoare) și tăria chimică în ordinul patru (pentru controlul stabilității, rugozității, inerției la reactivitate) pentru structura la echilibru global stabilă și în interacție (Putz 2008; Putz 2016; Putz & Ori 2015; Putz et al. 2016):

$$V(\phi) = \mu \phi^2 + \frac{1}{2} \eta \phi^4,$$
 (1)

Se modelează astfel un câmp chimic de legătură cu cuasi-particulele cuantice asociate, BONDONUL, aici generat prin ruperea de simetrie între potențialul dublu negativ (fermioni cu spin semi-întregi separați în starea de valență) și potențialul pozitiv al bosonilor ca noua stare de echilibru (noul "zero" al stării fundamentale colective) evoluând în potențial pătratic – parabolic al câmpului chimic ($\sim \phi^2$), Figura 1.



Figura 1. Reprezentarea potențialului din Eq. (1) cu +μ sau –χ pentru starea bosonică de conducție, de creare de particulă, pentru potențialul chimic pozitiv (în curba punctată) și cu potențialul chimic pozitiv și negativ, cu simetrie spațială dublu negativă în potențialul stabilității globale moleculare, pentru potențialul fermionic în stările de valență ale Grafenelor (curba continuă), ilustrând tranziția de fază (ruperea de simetrie între cele două tipuri de simetrii) pentru generarea de BONDONI în nivelul conductor din cuplarea fermionică din nivelul de valență din benzile energetice ale grafenului mono-strat (Putz 2008; Putz 2016; Putz & Ori 2015; Putz et al. 2016).

În aceste contiții, densitarea de stări BONDONICE generată de ruperea de simetrie/tranziția de fază a simetriei fermionice este de tipul generic reactiv (Putz 2017)

$$\rho_{|\chi,\eta\rangle}(\phi) \cong Z_{|\chi,\eta\rangle}^{-1} \exp\left[-\beta\left(-\chi\phi^2 + \eta\frac{\phi^4}{2}\right)\right]$$
(2)

cu funcția de partiție asociată, și respectiv calculată analtic pentru potențialul anarmonic (1) cu formalismul integralelor de drum, pentru orbite/stări ciclice, periodice, stabile

$$Z_{|\chi,\eta\rangle} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\beta}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\phi_0 \exp[-\beta W_1(\phi_0)]$$

= $\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\eta\beta - 4\chi}{\pi\eta\beta}} K_{\frac{1}{4}} \left[\frac{\beta(\eta\beta - 4\chi)^2}{64\eta} \right] \exp\left[\frac{\beta\left(48\chi^2 - 8\chi\eta\beta + \eta^2\beta^4\right)}{192\eta} \right]$ (3)

unde K[] este funcția Bessel modificată, de ordinul secund.

Cu această densitate cuantic-reactivă, se generează numărul de particule cuantice premise în stările $|\chi,\eta\rangle$, și anume (Putz 2017)

$$N_{|\chi,\eta\rangle}(\phi) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_{|\chi,\eta\rangle}(\phi) d\phi$$

= $2\sqrt{\frac{2\pi\beta\chi}{4\chi[Ha]^{-1} - \beta\eta}} \times \frac{K_{\frac{1}{4}}\left[\frac{\beta\chi^2}{4\eta}\right]}{K_{\frac{1}{4}}\left[\frac{\beta([Ha]\eta\beta - 4\chi])^2}{64\eta}\right]} \times \exp\left[-\frac{\beta^2[Ha]([Ha]\eta\beta - 8\chi)}{192}\right]$ (4)

Aici s-a introdus unitatea de energie Hartree în unități de electron-Volts, [Ha]=27.11 eV, pentru scalarea corespunzătoare în domeniul nano-scopic. De notat este faptul că sistemul este global controlat de parametrul termic al sistemului ca invers al energie termice associate (NIST 2015):

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \cong \frac{11604.505[K/eV]}{T[K]}.$$
(5)

Relevant este faptul că, prin cunoașterea și implementarea câmpului chimic ca funcție tripartită (dublu spațială – prin coordonata "r" și verticală prin tăria chimică η asociabilă gradului de rugozitate al sistemului chimic în observabilitate cuantică directă), vezi Refs. (Putz 2008; Putz 2016; Putz & Ori 2015; Putz et al. 2016)

$$\phi = e^{-\frac{r}{a_0}\sqrt{2\eta[Ha]^{-1}}} \left[1 + 3\beta\eta e^{-4\frac{r}{a_0}\sqrt{2\eta[Ha]^{-1}}} \right]$$
(6)

cu raza Bohr $\langle a_0 \rangle = 0.529$, se generează hărți de densitate fermionic-bondonică corespunzătoare și respectiv complementare celor observate prin tehnica AFM (de mai sus), prin dezvoltarea în serie corespunzătoare pentru rugozitate – tăria chimică, și cu posibilitatea identificării punctului critic de temperatură (β) la care tranziția fermioni-BONDONI are loc pe suprafețele (mono-) grafenice investigate. Nu e mai puțin adevărat că astfel de hărți cuantice reactive ale tranzițiilor de fază fermionic-bondonic pot fi folosite, respectiv pot fi confirmate, prin profilul întreg al densității electronice pentru parcurgerea unui cîmp de reactivitate $|\chi,\eta\rangle$ ~(HOMO, LUMO)~(lungimile de undă de fluorescență) respectiv pentru cuplările în homo- și heterojoncțiuni ale acestor straturi-suprafețe de Grafenă cu înregistrarea efectelor neliniare în cresterea "anomală" a numărului de cuasi-particule implicate în interacție (viz. apariția ruperii de simetrie fermioni-BONDONI și coexistența colectivă a acestora) prin spectrele Raman asociate (a se veda si secțiunea următoare).

Controlul Excitării Bondonice prin Analiza de Fluorescență pe Straturile de Grafenă (Putz et al 2018e)

Analizele de fluorescență au fost desfășurate prin intermediul spectrofluorimetrului Perkin Elmer LS55 în intervalul 400-700 nm, folosind lungimea de undă de 380 nm ca și sursă de excitare. Nu au fost folosite filtre. Fantele de emisie au fost $\lambda = 7,5$ nm și fanta de excitație $\lambda = 7,5$ nm. Conform literaturii, grafena este semiconductor cu banda interzisă a cărei valoare este zero eV, acest aspect creând dificultăți în ceea ce privește implementarea materialului grafenic în cadrul electronicelor convenționale (Eda et al. 2010). Lipsa benzii interzise se reflectă de asemenea în absența posibilității de a observa luminescența (Eda et al. 2010). Odată cu descoperirea oxidului de grafenă și a oxidului de grafenă redus au apărut și soluții pentru problemele anterior menționate. Oxidul de grafenă prezintă spectru larg de fluorescentă care se extinde de la regiunea vizibilă până la ifrarosu apropiat (NIR), cu intensităti maxime cuprinse între 500-800 nm (Shang et al. 2012; Chien et al. 2012). În cazul oxidului de grafenă redus, blueshift (deplasare spre UV) si redshift (deplasare spre IR) au fost observate (Eda et al. 2010; Shang et al. 2012; Chien et al. 2012). Apariția fluorescenței în cazul GO și r-GO are loc datorită distorsiunilor de legătură, mai precis, în timpul reducerii GO la r-GO, se formează noi domenii grafenice ale clusterelor sp² (Shang et al. 2012; Chien et al. 2012; Luo et al. 2009). Shang explică fluorescența ca și rezultat al recombinării perechilor de electroni-goluri din banda de conducție (CB) la banda de valență (VB), mai exact, prezența emisiilor în GO se datorează transmisiei de electroni între regiunile de

carbon neoxidat (- C = C -) și regiunile în are predomină legăturile de carbon oxidat (C - O, C = O și O = C - OH) (Shang et al. 2012).





Figura 2a - Fluorescența compușilor 1-4va.

Figura 2b - Fluorescența compușilor 1-4.



Figura 3b - Spectrul Raman al compuşilor 1-4va.

În cazul 1-4va (*Figura 2a*) se observă un pic distinctiv, pornind de la 380 nm (1va) și tranziționând la 460 nm (3va). Tranziția nu are loc în mod ordonat, caz care este vizibil și în Img. 2. Cel mai remarcabil pic a fost observat în cazul compusului 3 (*Figura 2b*), care se presupune că are loc datorită apariției mai multor grupe C - O, C = O și O = C - OH în prezența acetonei. Conform literaturii, maxima picului specific acetonei este în jur de 400-450 nm, tranziția fiind influențată de combinarea acetonei cu GO. Al doilea pic de emisie, mult mai mic a fost inregistrat între 500-600 nm (*Figurile 2a, 2b*), lungimea de undă fiind similară cu cea găsită în literatură (Chien et al. 2012; Luo et al. 2009; Tran et al. 2005).

Spectrele Raman ale materialelor analizate cu acid ascorbic (vitamina C) și amoniac sunt prezentate în *Figurile 3a, 3b*. Comparând spectrele Raman obținute cu rezultatele anterioare (Putz et al. 2018b), se poate conclude că s-a folosit o concetrație ridicată de acid ascorbic, rezultând picuri Raman imperceptibile. Chiar dacă excesul de acid ascorbic a influențat picurile Raman, din spectrul de absorbanță se observă diferența între compușii 1-4 și compușii 1-4va prin creșterea în intensitate a picurilor, indicând astfel reducerea GO, care este confirmată și de tranziția spre UV (blueshift) (Ruan et al. 2016). Datele de fluorescență rezultate indică de asemenea posibilitatea de a reduce GO la r-GO folosind acetona. Pentru a confirma această teorie este necesară efectuarea mai multor teste. Efectul amoniacului asupra materialului reprezintă alt aspect impoartant care trebuie investigat mai mult, deformarea structurii sau reducerea funcționalității oxigenului în GO fiind efectele propuse în literatură (Tadi et al. 2016). Pe lângă aspectele descrise, prezența acidului ascorbic și a acidului ascorbic împreună cu amoniac au fost investigate din punct de vedere morfologic folosind metoda AFM.

Progresul Tehnic: Spre Logica Binara cu Multistraturi Grafenice

Prepararea sticlei ITO (Putz et al 2018d)

Înainte de depozitarea materialului pe substrat, sticla ITO a fost spălată folosind 3 metode diferite.

1) În prima procedură, sticla ITO a fost imersată în acetonă și lăsată la ultrasonat timp de 15 minute. Apoi, sticla ITO a fost imersată în soluție de NaOH (1 g NaOH în 10 mL apă la 55°C), pasul final fiind clătirea cu apă și uscarea sub jet de aer.

2) A doua procedură presupune imersarea sticlei ITO în acetonă timp de 15 minute sub ultrasonare, urmând apoi imersarea în etanol, ultrasonare timp de 5 minute și uscare sub jet de aer.

3) A treia metodă s-a început prin imersarea sticlei ITO în soluție de acid clorhidric (0.5 mL HCl în 10 mL apă) și 15 minute de ultrasonare. Apoi a fost pusă în pahar cu acetona, dupa care în etanol. La sfârșit a fost spălată cu apă și uscată sub jet de aer.

Toate procedurile descrise au fost marcate cu 1,2,3 în plus față de numele original al grafenelor depuse (*Figura 4*).

Depunerea prin picurare (Putz et al 2018d)

Oxidul de grafenă dispersată în apă, grafena "Aldrich", oxidul de grafenă 105.30 și grafena "grafenea" au fost dispersate în apă (nemarcată) și alcool izopropilic (notate cu a), si lăsate la ultrasonare timp de 30 de minute. S-a observat că toate materialele s-au dizolvat mult mai repede în apă. După cele 30 de minute toate probele au fost complet dizolvate. Următorul pas consta în

depunerea soluțiilor pe ITO prin picurare și tratarea termică la 150°C în mediu de aer (Prosa 2017).



Figura 4- Schema preparării ITO urmată de depunerea materialelor.

De la Absorbanță la Activarea Digitală Multi-Strat Grafenic (Putz et al 2018d)

Spectrele în domeniul ultraviolet-vizibil (UV-vis) au fost obținute folosind spectrometrul JAZ (Ocean Optics, USA). Suspensia apoasă a oxidului de grafenă dizolvat în apă, a grafenei Aldrich, oxidului de grafena 105.30 și a grafenei "Graphenea" depuse pe sticla de ITO au fost folosite ca și probe de analiză UV-vis, iar ITO a fost folosit ca si referință. Lungimea de unda la care au fost măsurate probele se încadrează între 300-950 nm.

Conform literaturii două picuri distincte sunt caracteristice oxidului de grafenă, unul la 230-260 nm și al doilea mult mai mic sub forma unui umăr la 300 nm (Gurunathan et al. 2015). Acest pic este atribuit tranzițiilor aromatice de tip π - π * caracteristice legăturilor C=C, și tranziții $n-\pi^*$ caracteristice tranzitiilor C=O (Gurunathan et al. 2014, 2015; Wang et al. 2017). Rezultatele noastre au demonstrat deplasare partială spre infraroșu (red shift) a picului de absorbție, cu estimarea maximei între 230-260 nm, capacitatea de măsurare a aparatului fiind cuprinsă în intervalul 300-900 nm. Această deplasare spre infrarosu care totodată indică reducerea oxidului de grafenă (Liu et al. 2011), poate să însemne de asemenea și reconstituirea legăturilor de C=C prin reducere (Pham et al. 2010). Chiar și așa, rezultatele obținute arată că unele dintre probe prezintă parțial acest pic, în timp ce altele nu prezintă absorbanță semnificativă. De asemenea, picul la lungimi de undă mai mici de 300 nm se datorează stării de defect, fiind vizibil doar în cazul tranzitiilor n- π^* (Luo et al. 2017). Cele mai bune rezultate au fost obtinute de oxidul de grafenă dizolvat în apă 2a, iar cele cu absorbanța cea mai mică se incadrează probele grafena Aldrich 3 și grafena Aldrich 3a. Absența absorbției se poate atribui grosimii stratului depus pe sticla ITO. Trebuie mentionat că densitatea oxidul de grafenă dizolvat în apă a fost mult mai mare comparativ cu restul materialelor depozitate sub formă de soluție.



Figura 5 - Spectrul de absorbanță al sticlei ITO



Figura 6 - Spectrul de absorbanță al oxidului de grafenă dispersat în apă, redispersat în apă și depus pe ITO (preparată prin metoda 1,2 și 3)



Figura 7 - Spectrul de absorbanță al oxidului de grafenă dispersat în apă, redispersat în alcool izopropilic și depus pe ITO (preparată prin metoda 1,2 și 3)



Figura 8 - Spectrul de absorbanță al grafenei aldrich dispersată în apă în apa și depusă pe ITO (preparată prin metoda 1,2 și 3)



Figura 9 - Spectrul de absorbanță al grafenei Aldrich dispersată în alcool izopropilic și depusă pe ITO (preparată prin metoda 1,2 și 3)



Figura 10 - Spectrul de absorbanță al oxidului de grafenă 105.30 dispersat în apă și depus pe ITO (preparată prin metoda 1,2 și 3)



Figura 11 - Spectrul de absorbanță al oxidului de grafenă 105.30 dispersat în alcool izopropilic și depus pe ITO (preparată prin metoda 1,2 și 3)



Figura 12 - Spectrul de absorbanță al grafenei graphenea dispersată în apă și depusă pe ITO (preparată prin metoda 1,2 și 3)



Figura 13 - Spectrul de absorbanță al grafenei graphenea dispersată în apă și depusă pe ITO (preparată prin metoda 1,2 și 3)



Figura 14 - Spectrul de absorbanță al tuturor materialelor dispersate în apă și depuse pe ITO (preparată prin metoda 1,2 și 3)



Figura 15 - Spectrul de absorbanță al tuturor materialelor dispersate în alcool izopropilic și depuse pe ITO (preparată prin metoda 1,2 și 3).



Figura 16 – Paradigma răspunsului digital 0-1 de tip Stimul-Răspuns pentru explicarea profilelor absorbanță-frecvență în combinarea mono-substratelor de grafenă (Figurile 6-13) în multi-substrate.



Figura 17 – Schema logică pentru Absorbție în situația a trei straturi de grafenă în joncțiune (Input1, Input2, Input 3) cu rezultatul interacției "plastice" și a generării de noi bosoni intersubstrat, BONDOȚII în stările Permis (Output 1) și Inhibitor (Output 2), ca porți logice cuantice, din suprapunerea corespunzătoare multi-subtrat de grafen, viz. Figurile 14 și 15 de mai sus.

Curbele de absorbanță pe mono-straturile de Grafenă (Figurile 6-13) au in sine o structură de răspus digital binar (0-1), viz. Figura 16, și dau informații prețioase despre cum s-ar putea combina (Figurile 14 și 15) pentru a crea joncțiuni în homo- și heter-substate cu proprietăți aumentate de algebră cuantică prin generarea de porți cuantice (Input-Output), precum în Figura 17.

Rezultatele AFM pentru straturi de grafenă depuse pe ITO (Putz et al 2018f)

In continuare, toate imaginile AFM au fost obținute cu Platforma Microscopie de Scanare cu Sondă (Scanning Probe Microscopy Platform, MultiView-2000 system, Nanonics Imaging Ltd., Izrael) folosind doar modul intermitent în condiții normale (24-25 °C). Vârfurile folosite au fost dopate cu crom, având raza de 20 nm și rezonanța între 30-40 KHz.



Img. 21 - Imaginile AFM și 3D ale oxidului de grafenă dispersat în apă, redispersat în apă (sus), redispersat în alcool izopropilic (jos) și depus pe ITO (preparată prin metoda 1 din Figura 4)



Img. 22 - *Imaginile AFM şi 3D ale oxidului de grafenă dispersat în apă, redispersat în apă (sus), redispersat în alcool izopropilic (jos) şi depus pe ITO (preparată prin metoda 2 din Figura 4).*



Img. 23 - Imaginile AFM și 3D ale oxidului de grafenă dispersat în apă, redispersat în apă (sus), redispersat în alcool izopropilic (jos) și depus pe ITO (preparată prin metoda 3 din Figura 4).



Img. 24 - Imaginile AFM și 3D ale grafenei Aldrich dispersată în apa (sus), dispersata în alcool izopropilic (jos) și depusă pe ITO (preparată prin metoda 1 din Figura 4).



Img. 25 - Imaginile AFM și 3D ale grafenei Aldrich dispersată în apă (sus), dispersată în alcool izopropilic (jos) și depusă pe ITO (preparată prin metoda 2 din Figura 4).



Img. 26 - *Imaginile AFM şi 3D ale grafenei Aldrich dispersată în apă (sus), dispersată în alcool izopropilic (jos) şi depusă pe ITO (preparată prin metoda 3 din Figura 4).*



Img. 27 - *Imaginile AFM și 3D ale oxidului de grafenă 105.30 dispersat în apă (sus), dispersat în alcool izopropilic (jos) și depus pe ITO (preparată prin metoda 1 din Figura 4).*



Img. 28 - *Imaginile AFM și 3D ale oxidului de grafenă 105.30 dispersat în apă (sus), dispersat în alcool izopropilic (jos) și depus pe ITO (preparată prin metoda 2 din Figura 4).*



Img. 29 - *Imaginile AFM și 3D ale oxidului de grafenă 105.30 dispersat în apă (sus), dispersat în alcool izopropilic (jos) și depus pe ITO (preparată prin metoda 3 din Figura 4).*



Img. 30 - Imaginile AFM și 3D ale grafenei "graphenea" dispersată în apă (sus), dispersată în alcool izopropilic (jos) și depusă pe ITO (preparată prin metoda 1 din Figura 4).



Img. 31 - Imaginile AFM și 3D ale grafenei "graphenea" dispersată în apă (sus), dispersată în alcool izopropilic (jos) și depusă pe ITO (preparată prin metoda 2 din Figura 4).



Img. 32 - Imaginile AFM și 3D ale grafenei "graphenea" dispersată în apă (sus), dispersată în alcool izopropilic (jos) și depusă pe ITO (preparată prin metoda 3 din Figura 4)

Valoriile calculate din imaginile AFM (Rugozitatea medie (Sa), Înălțimea medie a rădăcinii pătrate (Sq), Inaltime maxima a varfului (Sp), Adâncime maximă a văii (Sv), Înălțimea maximă dintre vârf și vale (Sy), Suprafata aplatizării (Sku), Asimetria de suprafață (Ssk)) sunt prezentate in Tabelul 2.

Denumirea	Area	Sa	Sq	Sp	Sv	Sy
probei	(μm^2)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)
Gowd1	402.69	0.011	0.015	0.097	-0.056	0.153
Gowd1a	407.78	0.055	0.078	0.438	-0.071	0.510
Gowd2	404.84	0.027	0.035	0.165	-0.142	0.307
Gowd2a	490.99	0.057	0.074	0.260	-0.244	0.505
Gowd3	403.28	0.013	0.020	0.181	-0.089	0.271
Gowd3a	408.41	0.039	0.050	0.233	-0.140	0.363
Galdrich1	410.79	0.008	0.011	0.230	-0.024	0.254
Galdrich1a	409.38	0.052	0.102	0.824	-0.021	0.845
Galdrich2	404.47	0.006	0.008	0.071	-0.020	0.092
Galdrich2a	402.88	0.006	0.013	0.271	-0.019	0.291
Galdrich3	412.90	0.009	0.012	0.169	-0.026	0.195
Galdrich3a	410.69	0.025	0.062	0.749	-0.023	0.773
GO105.301	416.13	0.032	0.079	0.725	-0.031	0.757
GO105.301a	445.36	0.152	0.234	1.290	-0.036	1.326
GO105.302	408.62	0.007	0.010	0.132	-0.030	0.162
GO105.302a	403.41	0.017	0.044	0.432	-0.020	0.453
GO105.303	406.67	0.009	0.016	0.272	-0.020	0.292
GO105.303a	406.86	0.009	0.028	0.417	-0.021	0.439
Ggraphenea1	423.11	0.020	0.038	0.505	-0.032	0.537
Ggrapheneala	408.44	0.013	0.026	0.309	-0.031	0.340
Ggraphenea2	408.51	0.013	0.034	0.432	-0.023	0.456
Ggraphenea2a	405.61	0.006	0.011	0.098	-0.022	0.121
Ggraphenea3	405.65	0.008	0.016	0.267	-0.021	0.289
Ggraphenea3a	403.98	0.007	0.010	0.094	-0.023	0.118

 Tabelul 2. - Datele obținute din imaginea AFM cu privire la rugozitatea compusilor din Imaginile 21-32.

Se observa că cele mai bune rezultate de absorbție au fost obținute de oxidul de grafenă dispersat în apă, atât redispersat în apă cât și în alcool izopropilic, cu excepția oxidului de grafenă dispersat în apă, redispersat în alcool izorpopilic și depus pe ITO (metoda 3 *din Figura 4*), în care z extras din imaginea AFM a avut cea mai mare inălțime. Celelate probe au avut valori z diferite, care însă nu au influențat absorbanța, dar s-a observat că probele în care aglomeratele nu au fost plasate aproape unele de altele, rezultatele au desfășurat absorbanță mai mică.



Figura 18 – Crearea BONDOTULUI (\mathcal{D}) – reprezentarea cu diagrama Feynman din combinarea dublă sau multiplă a bondonilor asociați cu punctele cuantice duble (QD_2) pe straturile de Grafenă cu defecte totpologice de tip rotații Stone-Wales.



Figura 19 – Porți logice cu două niveluri de intrari (Input1, Input 2) și două niveluri de ieșiri (Output 1, Output2).



Figura 20 – Poartă logică de tip multiplex – combinând trei niveluri de intrări (Input1, Input2, Input3) intr-un singur semnal de ieșire (Output); corespunde interacției total "plastice" a bondonilor grafenici în homo-joncțiuni multiple cu formare de bondot (Output).



Figura 21 - Poartă logică de tip demultiplex – combină și decombină semnale de intrare (Input 1, ...) într-unul sau mai multe semnale de ieșire (Otput 1, ...); corespunde condensării bondonice în bondoți ca fluid super-cuantic de bondoni în homo- și hetero- joncțiuni "plastice" de grafene.

Imaginile AFM 3D și în proiecție pentru depunerile monosubstrat de grafene pe sticla ITO, *Imaginile 21-32*, pot fi analizate prin "semnalele" – vârfurile de rugozitate asociate din Tabelul 2; de aici apare și posibilitatea combinării "inteligente" a acestora în homo- sau hetero- joncțiuni plastice (cu interacție van der Waals bosonică) generând BONDOTI (Figura 18) din cuplarea dublă sau multiplă a bondonilor (Figurile 19-21) la nivel de creare de porți logice cuantice, cu potențiale aplicații inovative în stocarea și controlarea energiei și a informație stocate în sau prin aceste joncțiuni, celulele fotovoltaice bi- și multi- grafenice incluse.

Concluzii și Perspective Post-proiect (Putz et al 2018a,b,c,d,e,f)

Datorită proprietăților sale unice, materialele grafenice au devenit candidați promitători în ceea ce privește aplicațiile optice, magnetice, electronice, medicale, catalitice și altele. Oxidul de grafenă este un material cu un singur strat de carbon având legăturile specifice sp² și fiind obținut din grafit prin diverse metode (Liu et al. 2011; Mak et al. 2012). Este de asemenea bine cunoscut faptul că un număr mare de grupări funcționale hidrofile sunt prezente pe straturile de oxid de grafenă, precum grupările carboxil și hidroxil pe planul bazal, și grupările epoxi pe margini (Liu et al. 2011). Functionalitătile de oxigen existente facilitează dispersia oxidului de grafenă în mediu apos, deschizând astfel posibilitatea diferitor metode de depunere a materialelor grafenice, precum și posibilitatea de noi aplicații (Wang et al. 2017; Karim et al. 2017). Datorită electronului suplimentar în orbitalii pz, suprapunerea orbitalilor existenți are ca și consecință apariția stărilor de bonding și antibonding, respectiv, apariția benzilor de grafenă π extinse (Mak et al. 2012). Acest fenomen poate fi explicat pornind de la configurația electronică a grafenei $1s^2$, $2s^2$, $2p^2$. În starea normală 2s este ocupat de 2 electroni iar p_z este liber. Odată cu oxidarea are loc și tranziția celor 2s electroni la p_z , creându-se astfel un electron liber π în stare excitată, rezultând legăturile C-O care duc la conversia hibridizării de la sp² la sp³ și totodată cauzând reducerea conductivității electrice cu câteva ordine de mărime (Gupta et al. 2017). Starea p_z poate reflecta comportamentul grafenei, având în vedere că în cazul formării legăturilor dintre electronii liberi de carbon p_z si grupările care conțin oxigen, oxidul de grafenă se comportă ca si izolator. Mai exact, conductivitatea oxidului de grafenă este dependentă de gradul de oxidare, rezultând comportament diferit, de conductor, semniconductor sau izolator (Gupta et al. 2017). O altă proportionalitate legată de concentratia atomilor de oxigen este banda interzisă, care odată cu creșterea gradului de oxidare, se mărește cu câțiva electroni volți și astfel grafena se comportă ca un izolator (Gupta et al. 2017).



Figura 22 – Proiectul conceptual și experimental demonstrativ al sporirii efectului foto-voltaic pe baza combinării-cuplării bondonilor mono-grafenici în cuasi-particula cuantică BONDOT specifică sistemelor dublu grafenice și a celulelor solare bazate pe acest mecanism (FG2PV).

În acest context, prezentul proiect reuşeşte saltul conceptual și tehnic de la modelarea cu cuasi-particulele cuantice de tip bondoni a mono-straturilor de grafenă la înțelegerea și justificarea posibilității cuplării prin interacție a acestora, prin interacție "plastică" – bosonică de tip van der Waals, în particule colective de tip superfluidic, BONDOȚI, specifici atât sistemelor bi-substrat, dar și în joncțiuni homo- sau hetero- substrat (Figura 22). Efectele primare la nivelul celulelor solare sunt promițătoare. Față de starea bondonică de bază pe straturile mono-grafenice cu defecte topologice (cu cele de tip de rotație Stone-Wales 66-75 cele mai frecvente), stările BONDOTICE se caracterizează prin relațiile directe:

$$\varsigma_m(\mathcal{D}) = \frac{m_{\mathcal{D}}}{m_0} = 15.7496 \varsigma_m(\mathcal{B}) \tag{7}$$

$$\varsigma_{\nu}(B) = \frac{v_{B}}{c} [\%] = \varsigma_{\nu}(B)$$
(8)

$$\varsigma_e(\mathcal{D}) = \frac{e_{\mathcal{D}}}{e} = \varsigma_e(\mathcal{B}) \tag{9}$$

$$t_{\mathcal{P}} = \frac{0.0257618}{\varsigma_m(\mathcal{P})\varsigma_v^2(\mathcal{P})} \times 10^{-15} [s]_{SI} = \frac{1}{15.7496} t_{\mathcal{P}}$$
(10)

Din relațiile (7)-(10) se observă că sarcina și viteza de deplasare a informației Bondoților (bigrafenici) nu este schimbată față de cea a Bondonilor (mono-grafenici), în schimb transmit o masă și deci o informație mult mai mare (de cca. 15-16 ori mai mare), într-un timp de atâtea ori mai scurt! Astfel sporirea efectelor de randament cuantic pentru sistemele fotovoltaice cu cel puțin bi-strat de grafenă este demonstrată și experimental (indirect) indicată prin măsurătorile și rezultatele nano-scopice observate, aici raportate. În plus, această caracteristică cuantică face bondoții candidații ideali la dezvoltări ulterioare pentru ceea ce se numește algebră cuantică moleculară, aici cu straturi de grafen, în joncțiuni și combinații logice care să permită obținerea de semnale filtrate (Figura 23), inteligente, controlate, și în final integrabile în moletronica cuantică (Figurile 24, 25), viz. semiconductorul, dioda, tranzistorul cuantic și aplicațiile acestora.



Figura 23 – Schema general tripartită a unui sistem de poartă logică de tip Dublu-Input:Singur –Output, ca prototip pentru cuplarea colectivă, "plastică", a cuasi-particulelor bondonice ce se formează pe dublu straturile grafenice în Bondoții globali (ca masă și informație) reprezentativi.



Figura 24 – Corespondența tripartită din Figura 23 cu semnalele de intrare dublu-Bondonice vs. semnalul de ieșire Bondotic în semiconductorii grafenici încorporați în diodele grafenice.



Figura 25 – Schema logică corespunzătoare bondonilor dubli ca semnale de intrare (Input 1, Input 2), cu generare de bondoți dubli corespunzători stărilor joase ocupate (bondoți de tip AND) și a celor înalte, excitate (anti-bondoți de tip XOR), prin interacție "plastică" interbosonică în cuasi-fluidul cuantic format prin poarta logică cu Tabla de adevăr din Tablelul 3 dintr-o homo-joncțiune grafenică tipică.

"A"	"B"		
Bondonic-In ₁	Bondonic-In ₂	BONDOTIC-Out ₁	BONDOTIC-Out ₂
0	0	0	0
0	1	0	$1(1 \times 1 + 0 \times 0)$
1	0	0	$1(0 \times 1 + 1 \times 1)$
1	1	1	$0(0 \times 1 + 0 \times 1)$

 Tabelul 3. Tabla de adevăr pentru poarta logică din Figura 25.

Privind spre viitorul apropiat, microscopia de forță atomică (AFM) în special și fenomenele de tunelare cuantică în general sunt învederate, explorate și exploatate pentru a combina mono-substraturile de grafene (și de nano-sisteme), prin cuasi-particulele bosonice (BONDONII) formați pe și prin structura lor inerent defectivă (cel puțin la nivel topologic, viz. rotațiile Stone-Wales), cu formare de nano-curenți, prin cuplare și interacție "plastică" (cum am numit-o în acest proiect) în cuasi-particulele compuse (BONDOȚII), prin condensare colectivă de tip Bose-Einstein, cu formare de micro-curenți, integrabili în circuite moletronice, și în scheme de calcul algebric molecular, cu formare de porți logice cuantice, aumentând capacitatea de conversie, dar și de stocare și filtrare inteligentă a informației, pentru care celulele solare cu dublu-strat de grafenă, obiectul de studiu al prezentului proiect, sunt doar primul pas.

Referințe

- Chien C.T., et al., Tunable photoluminescence from graphene oxide, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 1–6.
- Eda G. et al., Blue photoluminescence from chemically derived graphene oxide, *Adv. Mater.* 22 (2010) 505–509.
- Gupta V., Sharma N., Singh U., Arif M., Singh A., Higher oxidation level in graphene oxide, *Optik* 143 (2017) 115–124.
- Gurunathan S., Han J.W., Park J.H., Eppakayala V., Kim J.H., Ginkgo biloba: a natural reducing agent for the synthesis of cytocompatible graphene, *International Journal of Nanomedicine* 9 (**2014**) 363–377.
- Gurunathan S., Han J.W., Park J.H., Kim E., Choi Y.J., Kwon D.N., Kim J.H., Reduced graphene oxide–silver nanoparticle nanocomposite: a potential anticancer nanotherapy, *International Journal of Nanomedicine* 10 (**2015**) 6257–6276.
- Karim N., Afroj S., Tan S., He P., Fernando A., Carr C., Novoselov K.S., Scalable Production of Graphene-Based Wearable E-Textiles, *ACS Nano* 11 (**2017**) 12, 12266-12275.
- Liu S., Zeng T.H., Hofmann M., Burcombe E., Wei J., Jiang R., Kong J., Chen Y., Antibacterial Activity of Graphite, Graphite Oxide, Graphene Oxide, and Reduced Graphene Oxide: Membrane and Oxidative Stress, *ACS Nano 5* (2011) 9, 6971–6980.
- Luo P., Guan X., Yu Y., Li X., New insight into electrooxidation of graphene into graphene quantum Dots, *Chemical Physics Letters* 690 (**2017**) 129–132.
- Luo Z., Vora P.M., Mele E.J., Johnson A.T.C., Kikkawa J.M., Photoluminescence and band gap modulation in graphene oxide, *Appl. Phys. Lett.* 94 (**2009**) 111909.
- Mak K.F., Ju L., Wang F., Heinz T. F., Optical spectroscopy of graphene: From the far infrared to the ultraviolet, *Solid State Communications* 152 (**2012**) 1341–1349.
- Pham V.H., Cuong T.V., Nguyen-Phan T.D., Pham H.D., Kim E.J., Hur S.H., Shin E.W., Kim S., Chung J. S., One-step synthesis of superior dispersion of chemically converted graphene in organic solvents, *Chemical Communications* 46 (**2010**) 24, 4375–4377.
- Prosa M., Performance, Stability and Environmental Impact of Organic Solar Cells: Towards Technology Scale-up, *Phd. Thesis*, Alma Mater Studiorum – Università di Bologna, **2017**.
- Putz M.V., Buzatu D.L., Mirica M.C., Ori O., Quantum particles on graphenic systems. Part 1. Quantum particles on graphenic systems. Part 1. Roadmap for semiconductor based graphenes, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 26:5 (2018a) 303-314.
- Putz M.V., Svera P., Putz A.M., Cataldo F., Quantum particles on graphenic systems. Part 2. Bondons by absorption Raman spectra, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 26:6 (2018b) 330-341.
- Putz M.V., Țăranu B., Balcu I., Cataldo F., Quantum particles on graphenic systems. Part 3. Bondons by TEM Morphology, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* (2018c) in preparation (to be submitted).

- Putz M.V., Iorga M., Svera P., Novaconi Ş., Cataldo F., Quantum particles on graphenic systems. Part 4. Metrological Bondots, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* (2018d) in preparation (to be submitted).
- Putz M.V., Iorga M., Svera P., Cataldo F., Quantum particles on graphenic systems. Part 5. Bondonic vs. Atomic Force Microscopy Maps, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* (2018e) in preparation (to be submitted).
- Putz M.V., Buzatu D.L., Svera P., Cataldo F., Quantum particles on graphenic systems. Part 6. Bondotic Logics by Atomic Force Microscopy Gates, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* (2018f) in preparation (to be submitted).
- Putz M.V., Chemical Field Theory: The Inverse Density Problem of Electronegativity and Chemical Hardness for Chemical Bond, *Current Physical Chemistry* 7(2) (2017) 133 – 146.
- Putz M.V., Ori O., Diudea M.V., Szefler B., Pop R. In: *Distances, Symmetry and Topology in Carbon Nanomaterials*; Ashrafi A.R.; Diudea M.V. Eds.; Springer Verlag: Dorderecht, **2016**; Chapter 20.
- Putz M.V., Ori O., Predicting bondons by goldstone mechanism with chemical topological indices. *Int. J. Quantum Chem.* 115(3) (2015) 137–143.
- Putz M.V., *Quantum Nanochemistry. A Fully Integrated Approach: Vol. III. Quantum Molecules and Reactivity*; Apple Academic Press & CRC Press: Toronto-New Jersey, Canada-USA, **2016**.
- Putz M.V., The chemical bond: spontaneous symmetry-breaking approach. *Symmetry: Cult. Sci.* 19(4) (2008) 249-262.
- Ruan Y., Ding L., Duan J., Ebendorff-Heidepriem H., Monro T.M., Integration of conductive reduced graphene oxide into microstructured optical fibres for optoelectronics applications, *Scientific Reports* 6: 21682 (**2016**) 1-8.
- Shang J., Ma L., Li J., Ai W., Yu T., Gurzadyan G.G., The Origin of Fluorescence from Graphene Oxide, *Scientific Reports 2*, 792 (2012) 1-8.
- T. Tran, Y. Kochar, J. Seitzman, Measurements of Liquid Acetone Fluorescence and Phosphorescence for Two-Phase Fuel Imaging, 43rd Aerospace Sciences Meeting and *Exhibit*, Reno, Nevada, 10-13 January, 2005
- Tadi K.K., Pal S., Narayanan T.N., Fluorographene based Ultrasensitive Ammonia Sensor, *Scientific Reports* 6:25221 (2016) 1-8.
- The National Institute for Science and Technology (NIST) on Constants, Units, and Uncertainty. http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html (Accessed April 25, **2015**).
- Wang Z., Sun L., Lou X., Yang F., Feng M., Liu J., Chemical instability of graphene oxide following exposure to highly reactive radicals in advanced oxidation processes, *Journal of Colloid and Interface Science* 507 (**20** 17) 51–58.