

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Tijana D. Tomašević-Ilić

Površinska modifikacija grafena eksfoliranog iz
tečne faze i deponovanog Langmir-
Blodžetovom metodom

DOKTORSKA DISERTACIJA

Beograd, 2019

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Tijana D. Tomašević-Ilić

Surface modification of liquid phase exfoliated
graphene deposited by Langmuir-Blodgett
method

DOCTORAL DISSERTATION

Belgrade, 2019

Mentor: dr Ivanka Holclajtner–Antunović, redovni profesor u penziji, Univerzitet u Beogradu-
Fakultet za fizičku hemiju

Rukovodilac izrade doktorske disertacije i mentor: dr Marko Spasenović, viši naučni saradnik,
Univerzitet u Beogradu-Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

Komisija:

1. dr Ivanka Holclajtner–Antunović, redovni profesor u penziji,

Univerzitet u Beogradu-Fakultet za fizičku hemiju

2. dr Marko Spasenović, viši naučni saradnik,

Univerzitet u Beogradu-Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

3. dr Ljiljana Damjanović-Vasilić, redovni profesor,

Univerzitet u Beogradu-Fakultet za fizičku hemiju

4. dr Igor Pašti, vanredni profesor,

Univerzitet u Beogradu-Fakultet za fizičku hemiju

Datum odbrane: _____2019. godine.

Istraživanja prikazana u ovoj disertaciji urađena su na Institutu za fiziku u Beogradu Univerziteta u Beogradu i na Institutu za hemiju, tehnologiju i metalurgiju Univerziteta u Beogradu. Sredstva za izradu rada obezbeđena su od strane projekta OI171005 „Fizika uređenih nanostruktura i novih materijala u nanofotonici“, finansiranog od strane Ministarstva za obrazovanje, nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, rukovodioca dr Radoša Gajića, naučnog savetnika Instituta za fiziku u Beogradu Univerzitet u Beogradu.

Zahvaljujem se dr Marku Spasenoviću, rukovodiocu izrade ove doktorske disertacije i mentoru na savetima, smernicama, a prvenstveno na izradi istraživačkog plana i sprovođenju ideje doktorske disertacije do samog cilja, njene odbrane.

Poštovanoj profesorki dr Ivanki Holclajtner–Antunović dugujem veliku zahvalnost što je kao mentor pristala da učestvuje u izradi ove doktorske disertacije. Zahvaljujem se na korisnim savetima prilikom pisanja doktorske disertacije kao i na celokupnoj podršci koju mi je pružala tokom osnovnih, master i doktorskih studija.

Poštovanoj profesorki dr Ljiljani Damjanović–Vasilić zahvaljujem se na interesovanju za ovu problematiku kao i na korisnim savetima i smernicama prilikom pisanja disertacije.

Poštovanom profesoru dr Igoru Paštiju zahvaljujem se na angažovanosti i savetima prilikom pisanja doktorske disertacije.

Posebnu zahvalnost želim da iskažem dr Aleksandru Matkoviću i dr Ivani Milošević na angažovanosti, savetima i smernicama oko obuke u eksfolijaciji grafena i dobijanju tankih filmova u izradi ove doktorske disertacije.

Zahvaljujem se i kolegama, dr Đorđu Jovanoviću na trudu uloženom oko merenja Ramanskih spektara, dr Borisavu Vasiću na trudu uloženom oko KPFM merenja, dr Radmili Panajotović na trudu uloženom oko XPS merenja i dr. Davoru Lončareviću za FTIR merenja.

Zahvaljujem se i dragim kolegama, dr Igoru Popovu, dr Jeleni Pešić, Msc Andrijani Šolajić i Msc Jasni Vujin, na saradnji i podršci.

Posebn se zahvaljujem svojoj porodici, ćerki Mariji, suprugu Aleksandru i majci Radmili, kojima i posvećujem svoju doktorsku disertaciju.

Površinska modifikacija grafena eksfoliranog iz tečne faze i deponovanog Langmir-Blodžetovom metodom

Sažetak

Metoda eksfolijacije iz rastvora praćena Langmir-Blodžetovom metodom depozicije predstavlja jednostavan i ekonomski isplativ postupak dobijanja tankih filmova 2D materijala. Međutim, ograničavajući faktor primene svih filmova koje se zasnivaju na samoorganizaciji nanostruktura za potrebe optoelektronskih uređaja je velika gustina defekata koja indukuje visoke vrednosti površinske otpornosti. S obzirom da primena u optoelektronskim uređajima zahteva visoku transparentiju i nižu površinsku otpornost od površinske otpornosti filmova grafena eksfoliranog iz tečne faze i deponovanog Langmir-Blodžetovom metodom, neophodna je odgovarajuća površinska modifikacija/funkcionalizacija ovih filmova, koja će njihova električna i optička svojstva prilagoditi zahtevima elektronske industrije. U cilju smanjenja površinske otpornosti filmova grafena primenjena je fotohemijaska oksidacija ozonom, funkcionalizacija azotnom kiselinom i termalno odgrevanje. Koja od metoda će biti primenjena prvenstveno zavisi od vrste podloge na koju se filmovi deponuju. Fotohemijaska oksidacija je primenjena na filmove na SiO₂/Si podlozi, a funkcionalizacija azotnom kiselinom na filmove nanete na polietilen teraftalat (PET), kao transparentnu podlogu od značaja za fleksibilnu elektroniku. Za termalno odgrevanje odabrana je temperature do 250°C, kako bi ova metoda mogla biti primenjena na uzorke nezavisno od podloge na koju su filmovi deponovani. Rezultati primenjenih fizičko-hemijaskih metoda karakterizacije, kao što su metode vibracione spektrometrije, fotoelektronske spektroskopije X-zracima, UV/VID spektrofotometrije, skenirajuće elektronske mikroskopije i mikroskopije sila Kelvinovom probom su pokazali da dolazi do površinske modifikacije ispitivanih filmova grafena pri fotohemijaskoj oksidaciji ozonom i funkcionalizaciji azotnom kiselinom u vidu dopiranja p-tipa kiseoničnim grupama i azotom. Dopiranje filmova grafena dovodi do višestrukog smanjenja površinske otpornosti filmova do nekoliko kΩ/sq, bez promene njihove visoke transparentije. Takođe, pokazano je da velika gustina ivica, kao dominantni tip defekata ovih filmova ima presudnu ulogu u efektima koje primenjene metode površinske modifikacije imaju na filmove.

Ključne reči: grafen, tanki film, eksfolijacija iz tečne faze, Langmir-Blodžet, površinska modifikacija

Naučna oblast: fizička hemija

Uža naučna oblast: fizička hemija materijala

UDK:

Surface modification of liquid phase exfoliated graphene deposited by Langmuir-Blodgett method

Summary

Liquid phase exfoliation followed by Langmuir-Blodgett assembly is a simple and cost-effective method for obtaining large surfaces of thin films of 2D materials. However, the limiting factor for the application of films obtained by self-organization of nanostructures in optoelectronic devices is the high density of defects that causes high sheet resistance. Since the application in optoelectronic devices requires high transmittance and lower sheet resistance then graphene films from liquid phase, deposited with Langmuir-Blodgett method have, it is necessary to apply appropriate surface modification/functionalization of these films, which will adapt their electrical and optical properties to the requirements of the electronic industry. In order to reduce the sheet resistance of the graphene thin films, photochemical ozone oxidation, nitric acid functionalization and thermal treatment were applied. Application of particular method depends primarily of the type of substrate on which the films are deposited. Photochemical oxidation was applied to films on SiO₂/Si substrates, and functionalization with nitric acid on PET films as a transparent substrate important for flexible electronics. During thermal heating, the temperature is set to 250°C, so that this method can be applied to samples independently from the substrate on which the films are deposited. The results of the applied physicochemical methods of characterization, such are vibration spectrometry, X-ray photoelectron spectroscopy, UV/VIS spectrophotometry, scanning electron microscopy and Kelvin probe force microscopy showed that surface modification of these films during photochemical oxidation with ozone and functionalization with nitric acid results in p-type doping by oxygen groups and nitrogen. Doping of these films results in a multifold reduction in sheet resistance of the films to a few kΩ/sq, without changing their high transmittance. Furthermore, it has been shown that a large density of edges, as the dominant type of defect of these films, plays a decisive role in the effect that the applied surface modification has on the films.

Keywords: graphene, thin film, liquid phase exfoliation, Langmuir-Blodgett, surface modification

Scientific area: Physical chemistry

Narrow scientific field: Physical chemistry of materials

UDC:

SADRŽAJ

1. Uvod.....	1
2. Opšti deo	4
2.1. Grafen.....	4
2.1.1. Struktura i osobine grafena.....	5
2.1.2. Defekti u grafenu i uticaj defekata na osobine i reaktivnost grafena	9
2.1.3. Sinteza grafena.....	13
2.1.3.1. Mikromehanička eksfolijacija	13
2.1.3.2 Hemijska depozicija iz parne faze	14
2.1.3.3. Epitaksijelni rast na silicijum-karbidu	15
2.1.3.4 Metoda eksfolijacije iz tečne faze	15
2.1.3.5. Metode deponovanja tankih filmova grafena eksfoliranog iz rastvora....	20
2.1.3.5.1 Nakapavanje.....	21
2.1.3.5.2 Spin-kouting	21
2.1.3.5.3 Sprej	21
2.1.3.5.4 Vakuumska filtracija	21
2.1.3.5.5 Ink-jet štampa	22
2.1.3.5.6 Langmir-Blodžetova metoda	22
2.1.4. Funkcionalizacija grafena.....	24
2.1.5. Primena grafena u optoelektronici.....	25
3. Cilj rada.....	27
4. Eksperimentalni deo	28
4.1. Materijal.....	28

4.2. Eksfolijacija grafena iz tečne faze.....	29
4.3. Tanki filmovi grafena	30
4.3.1. Depozicija grafena eksfoliranog iz tečne faze Langmir-Blodžetovom metodom.....	30
4.3.2. Tanki filmovi grafena dobijenog depozicijom iz parne faze.....	32
4.4. Metode površinske modifikacije.....	33
4.5. Metode karakterizacije.....	34
4.5.1. UV/VIS spektrofotometrija.....	35
4.5.2. Ramanska spektrometrija.....	35
4.5.3. Infracrvena spektrometrija sa Furijeovom transformacijom (FTIC).....	36
4.5.4. Spektrometrija fotoelektrona nastalih ozračivanjem rendgenskim zracima (XPS).....	37
4.5.5. Optička mikroskopija (OM).....	38
4.5.6. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM).....	38
4.5.7. Mikroskopija atomskih sila (AFM) i mikroskopija sila Kelvinovom probom (KPFM).....	39
2.2.8. Električna merenja.....	41
5. Rezultati i diskusija	42
5.1. Optimizacija uslova eksfolijacije grafena iz tečne faze.....	42
5.2. Tanki filmovi grafena eksfoliranog iz tečne faze i deponovani Langmir-Blodžetovom metodom.....	46
5.3. Površinska modifikacija tankih filmova grafena.....	51
5.3.1. Fotohemijska oksidacija tankih LBSA filmova grafena.....	51
5.3.2. Funkcionalizacija tankih LBSA filmova grafena azotnom kiselinom	61

5.3.3. Uticaj termalnog odgrevanja na tanke LBSA filmove grafena.....	72
6. Zaključak	76
7. Literatura.....	79
8. Biografija i Bibliografija	93
9. Prilozi.....	97
Prilog A	97
Prilog B.....	99
Prilog 1- Izjava o autorstvu.....	99
Prilog 2 - Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije.....	100
Prilog 3 – Izjava o korišćenju.....	101

1. Uvod

Transparentne provodne elektrode predstavljaju osnovni deo velikog broja optičkih uređaja. Mnogi, do sada korišćeni materijali, pokazuju niz nedostataka u vidu neuniformne apsorpcije u vidljivoj oblasti spektra, ili hemijske nestabilnosti ili oba [1-3]. Grafen, zahvaljujući osobinama kao što je visoka transparentcija, niska površinska električna otpornost, termalna stabilnost, dobre mehaničke osobine i lakoća u integraciji sa poluprovodnicima, predstavlja materijal izbora za izradu transparentnih provodnika u različitim optoelektronskim uređajima [4]. Međutim, pronalaženje jedinstvene, jednostavne, industrijski skalirane i ekonomski isplative procedure dobijanja tankih filmova grafena, transparentcije iznad 80 % i dovoljno niske površinske otpornosti za praktične primene, još uvek predstavlja izazov.

Metoda eksfolijacije iz tečne faze (*eng. Liquid phase exfoliation-LPE*) predstavlja metodu kojom se mogu dobiti velike količine disperzija grafena i koja je ekonomski isplativa [5-7]. Veliki broj radova posvećen je optimizaciji ove metode, tj. optimizaciji eksperimentalnih uslova, kao što su inicijalna koncentracija grafita, vreme soniranja [8], vrste prekursora, odabira rastvarača [9-13], sa ciljem dobijanja većih prinosa grafena boljeg kvaliteta. Ovako dobijene disperzije mogu biti upotrebljene za dobijanje tankih filmova različitim metodama, kao što su metode uranjanja, nakapavanja, nanošenje sprejom, vakuumska filtracija i ink-jet stampa [6, 7, 12, 14-16]. Međutim, sve metode koje se zasnivaju na dobijanju grafena iz rastvora zahtevaju posebne metode depozicije sa kontrolisanom (samo)organizacijom dobijenih nanoslojeva u tanak film zadovoljavajućih karakteristika za primenu u optoelektronskim uređajima [17]. Langmir-Blodžetova metoda, koja se zasniva na (samo)organizaciji nanostrukture na tečno-gasnoj međufazi indukovanoj površinskim naponom materijala, predstavlja najbolju metodu za dobijanje velikih površina (do nekoliko cm^2) grafenskog filma visoke transparentcije na različitim podlogama i daje mogućnost ponavljanja procedure u cilju dobijanja filmova željene debljine [18, 19]. Međutim, glavni nedostatak svih metoda koje se zasnivaju na samoorganizaciji nanostrukture u tanke filmove je velika gustina defekata koja direktno utiče na povećanje površinske otpornosti filmova. Nasuprot tome, upravo prisustvo velike gustine defekata omogućava da se na površini filmova, primenom odgovarajućih metoda površinske modifikacije, odvijaju različite fizičke interakcije i hemijske promene, koje doprinose smanjenju površinske

otpornosti ili izazvaju neki drugi željeni efekat. Mogućnost površinske modifikacije [20, 21] određenom metodom, kao i osnovna svojstva filmova određena su prirodom preovlađujućih defekata, kao i njihovom gustinom. Kako dosadašnja istraživanja pokazuju veću reaktivnost atoma smeštenih na ivici u odnosu na atome u grafenskoj ravni, upravo ovaj odnos gustine ivičnih atoma i atoma u ravni definiše faktor efikasnosti površinske modifikacije [22a]. U skladu sa navedenim, analiza prirode i gustine defekata tankih filmova grafena ima veliki značaj u istraživanju, posebno u slučaju uvođenja metoda površinske modifikacije sa ciljem poboljšavanja mogućnosti praktične primene ispitivanog materijala.

Postoji veliki broj naučnih radova fokusiranih na istraživanja u oblasti funkcionalizacije grafena sa ciljem poboljšanja njegovih svojstava ili prilagođavanja grafenskih materijala specifičnim primenama. S obzirom da tanki filmovi grafena dobijenog metodom tečne eksfolijacije podrazumevaju višeslojni grafen i veću gustinu defekata, može se očekivati oksidacija ivica, tj. funkcionalizacija grafena kiseonikom u uslovima fotohemijske oksidacije. Hemijska funkcionalizacija grafena se može postići i različitim rastvaračima, parama i polimerima [23-25, 28]. Postoji više radova koji prikazuju hemijsku funkcionalizaciju grafena dobijenog hemijskom depozicijom iz parne faze ili redukovano grafen-oksida azotnom kiselinom i mogućnosti njegove primene u optoelektronici [25, 26]. Takođe, termalno odgrevanje filmova grafena dobijenog metodom tečne eksfolijacije i nanešenog na podlogu metodom vakuumske filtracije, kao najčešće korišćene metode dobijanja tankih filmova iz disperzija grafena, predstavlja standardni postupak u otklanjanju zaostalog rastvarača, što ima direktan uticaj na provodnost filmova [7, 12].

U ovom radu određena je priroda i gustina defekata i ispitivan uticaj fotohemijske oksidacije, hemijske funkcionalizacije azotnom kiselinom i termalnog odgrevanja, kao metodama površinske modifikacije, na optoelektronska svojstva tankih filmova grafena, dobijenog metodom eksfolijacije iz tečne faze, deponovanih Langmir-Blodžetovom metodom. Promene na površini tankih filmova grafena koje nastaju kao posledica primenjenih metoda površinske modifikacije ispitivane su fizičkohemijskim metodama vibracione spektrometrije, ramanske spektrometrije, infracrvene spektrometrije sa Furijeovom transformacijom i spektrometrije fotoelektrona nastalih ozračivanjem rendgenskim zracima, UV/VID

spektrofotometrije, mikroskopije atomskih sila, mikroskopije sila Kelvinovom probom i skenirajuće elektronske mikroskopije.

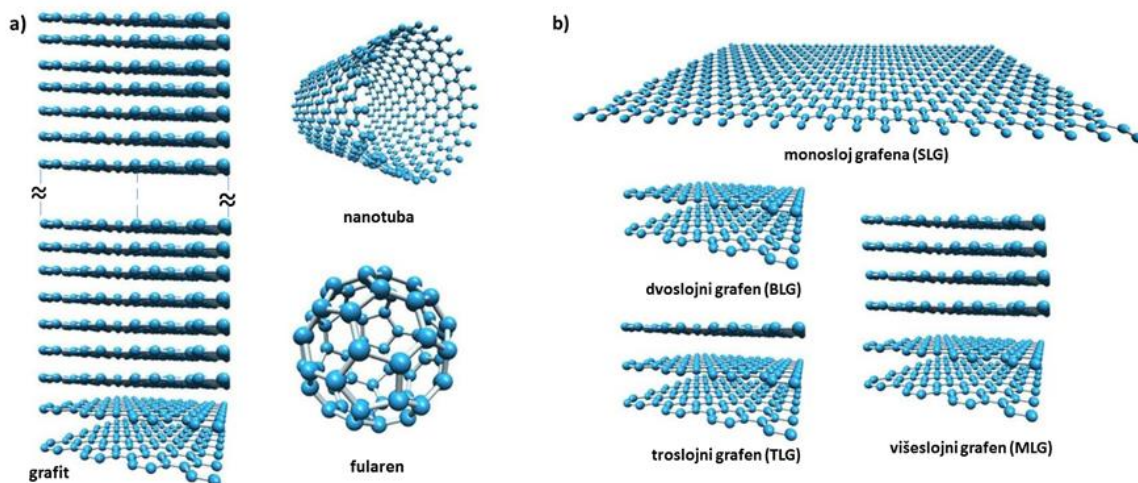
Navedene metode dobijanja grafena i filmova grafena kao i površinske modifikacije predstavljaju jednostavnu i ekonomski isplativu proceduru dobijanja tankih slojeva grafena, niske površinske otpornosti i visoke transparentije, kao materijala zadovoljavajućeg kvaliteta i kao takve predstavljaju imperativ izučavanja za potrebe elektronske industrije.

2. Opšti deo

2.1. Grafen

Grafen je alotropska modifikacija ugljenika i osnovna gradivna jedinica ugljeničnih materijala različitih dimenzija, kao što su grafit, fuleren i nanotube (Slika 1a). Predstavlja dvodimenzionalnu (2D) heksagonalnu strukturu kovalentno vezanih, sp^2 -hibridizovanih ugljenikovih atoma sa dužinom veze od 0,142 nm [29]. Iako se, striktno govoreći, termin grafen odnosi isključivo na jedan sloj, tj. monosloj (*eng. Single layer graphene-SLG*) planarno povezanih atoma ugljenika u obliku saća (*eng. honeycomb*), debljine 3,4 Å, sam termin grafen je proširen na materijal sastavljen od dva, tri i nekoliko slojeva grafena međusobno povezanih Van der Valsovima silama (Slika 1b) pod nazivom: dvoslojni (*eng. Bilayer graphene-BLG*), troslojni (*eng. Trilayer graphene-TLG*) i višeslojni grafen (*eng. Multilayer graphene-MLG*).

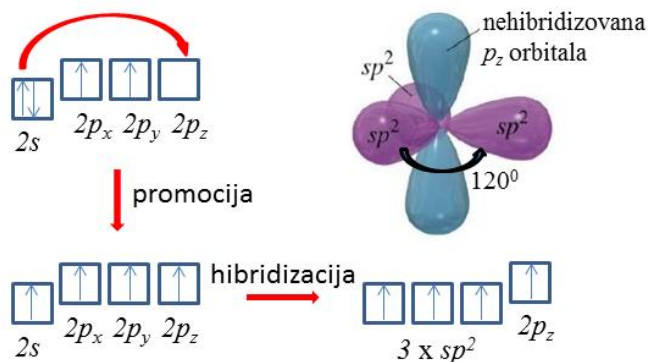
Grafen je eksperimentalno prvi put izolovan 2004. godine metodom mikromehaničke eksfolijacije visoko uredjenog pirolitičkog grafita (*eng. Highly oriented pyrolytic graphite-HOPG*) [30] i od tada se njegove osobine, načini njegove proizvodnje i mogućnosti primene u svim oblastima nauke i tehnologije intenzivno izučavaju.



Slika 1. a) Ugljenične strukture grafena: grafit, nanotuba i fuleren, b) monoslojni, dvoslojni, troslojni i višeslojni grafen. Slika adaptirana uz dozvolu iz ref. [31]: *Springer Nature, J. Infrared. Milli. Terahz. Waves, J. Lloyd-Hughes, T.-I. Jeon, A Review of the Terahertz Conductivity of Bulk and Nano-Materials, Copyright © 2012, Springer Nature.*

2.1.1. Struktura i osobine grafena

Specifičnost osobina grafena potiče od njegove jedinstvene kristalne strukture. Naime, planarna struktura grafena uslovljena je sp^2 hibridizacijom $2s$, $2p_x$ i $2p_y$ atomskih orbitala (AO) ugljenikovih atoma koji ulaze u njegov sastav (Slika 2). Unutar ravni grafena ove tri AO svakog atoma ugljenika su orijentisane u xy ravni pod uglom od 120° i preklapanjem sa AO tri susedna atoma ugljenika formiraju jake, kovalentne σ veze dužine od $0,142$ nm, pri čemu se uzima u obzir prosečna dužina C-C i C=C veze. Na ovaj način formira se 2D kristalna rešetka "honeycomb" strukture. Nagrađene σ veze (615 KJ mol^{-1}) su odgovorne za stabilnost rešetke i za elasticne osobine grafena. Preostale, nehibridizovane $2p_z$ AO su normalne na ravan grafena, i njihova međusobna interakcija dovodi do formiranja delokalizovanog π i π^* elektronskog oblaka, tj. valentne i provodne zone grafena, respektivno [32].



Slika 2. sp^2 hibridizacija atoma ugljenika i šematski prikaz odgovarajućih hibridizovanih i nehibridizovane orbitale.

Kako se za prikazivanje elektronske strukture materijala obično koristi recipročna rešetka, predstavljanjem zonske strukture duž određenih recipročnih pravaca unutar Brillouinove zone, u daljem tekstu će ukratko biti prikazana kristalna struktura grafena, odgovarajuća recipročna rešetka i elektronska struktura grafena.

Heksagonalna kristalna struktura grafena se može opisati preko trougaone rešetke sa bazisom od dva neekvivalentna ugljenikova atoma A i B (Slika 3a) [33]. Najbliži susedi su međusobno povezani vektorima $\vec{\delta}_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3})$, $\vec{\delta}_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3})$ i $\vec{\delta}_3 = -a(1, 0)$, pri čemu je $a=1,42 \text{ \AA}$, a bazisni vektori koji definišu elementarnu ćeliju u dekartovim koordinatama su:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) ; \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}). \quad (2.1.1.)$$

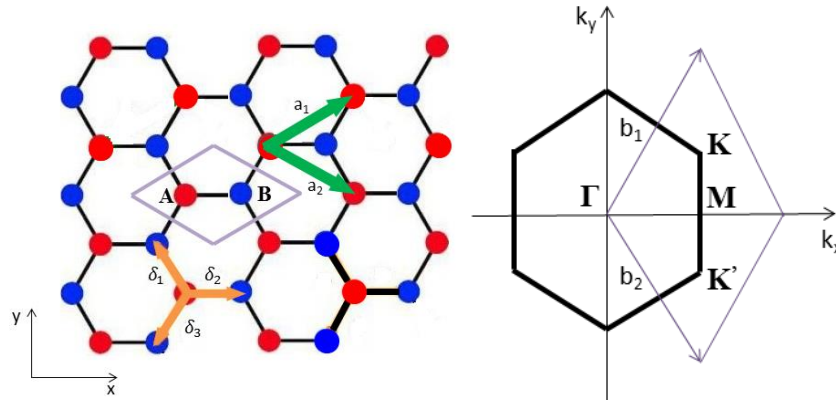
Slika 3b prikazuje odgovarajuću recipročnu rešetku, čiji su vektori:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) ; \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (2.1.2.)$$

dobijeni iz uslova da je:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}. \quad (2.1.3.)$$

Unutar prve Brillouinove zone monoslojnog grafena vidljive su tačke visoke simetrije: Γ tačka u centru zone, M tačke u sredini ivica šestougla i K tačke u uglovima šestougla.



Slika 3. Heksagonalna struktura grafena i prikaz realne jedinične ćelije grafena sa bazisom dva neekvivalentna atoma ugljenika A (crveno) i B (plavo) i odgovarajućim vektorima $\vec{a}_{i=1,2}$ i $\vec{\delta}_{i=1,2,3}$ (levo). Odgovarajuća recipročna ćelija, tj. prva Brillouin-ova zona sa centrom u Γ i dve neekvivalentne tačke K i K' (desno).

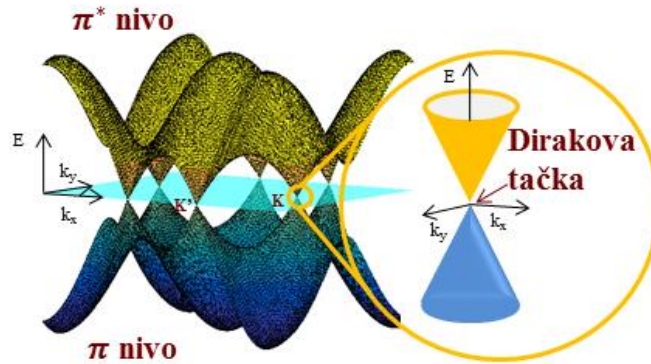
Materijali se u zavisnosti od položaja energetske zone i veličine energetske procepa između valentne i provodne zone, mogu podeliti na provodnike, poluprovodnike i izolatore. Grafen je poluprovodnik sa nultim energetske procepom, tj. polumetal kod kog se valentna i provodna zona ne preklapaju [34]. Valentna i provodna zona se dodiruju na uglovima Brillouinove zone u tzv. K tačkama (K i K' , direktno povezanih sa realnim podrešetkama A i B, respektivno), čije su pozicije:

$$K = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right) ; K' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right). \quad (2.1.4)$$

U okolini ovih tačaka nivoi imaju linearnu disperziju i zonska struktura monoslojnog idealnog grafena, adekvatno opisana u aproksimaciji metode jake veze najbližih suseda, podrazumevajući jedan elektron po atomu, se može posmatrati kao dva konusa koja se dodiruju u Dirakovoj tački. U slučaju grafena, Dirakova tačka se poklapa sa K tačkama. Može se reći da K tačke u grafenu obrazuju Fermijevu površ. Disperziona relacija u k prostoru, $E(\vec{k})$, koja opisuje zavisnost energije od talasnog vektora čestice, izražena relacijom:

$$E(k) = \pm\gamma_0\sqrt{1 + 4\cos^2\left(\frac{ak_y}{2}\right) + 4\cos\left(\frac{ak_x}{2}\right)\cos\left(\frac{ak_y\sqrt{3}}{2}\right)} \quad (2.1.5)$$

duž linija koje spajaju tačke visoke simetrije (Γ -M-K- Γ) prikazana je na slici 4. Pozitivan i negativan predznak u jednačini 2.1.5 odgovaraju provodnoj i valentnoj zoni, respektivno [32].



Slika 4. Disperziona relacija za grafen. Provodna i valentna zona se dodiruju u uglovima prve Brilluenove zone. Prikaz elektronske strukture u okolini K tačke.

U kompaktnim materijalima u kondenzovanom stanju, uključujući grafit, provodna i valentna zona se blago preklapaju i energija elektrona srazmerna je kvadratu impulsa. Preklapanje valentne i provodne zone sa smanjenjem broja slojeva grafita postaje sve manje i u slučaju monoslojnog grafena u potpunosti nestaje. U okolini K tačke, disperziona relacija je, nasuprot kvadratnoj disperzionoj relaciji kompaktnih materijala koja zavisi od efektivne mase, linearna i može se zapisati kao:

$$E = \pm\hbar v_F |\kappa| \quad (2.1.6)$$

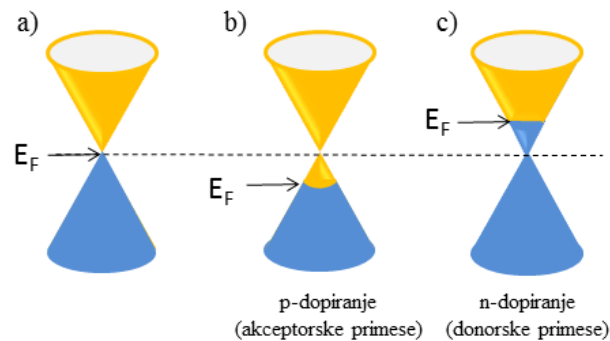
gde je $v_F = \sqrt{3}\gamma_0 a (2\hbar)^{-1} = 10^6 \text{ ms}^{-1}$ Fermijeva brzina, a κ talasni vektor u odnosu na odgovarajuću K tačku. Na osnovu relacije (2.1.6) može se reći da se nosioci naelektrisanja u grafenu, u okolini K

tačke, ponašaju pre kao relativističke čestice, opisane Dirakovom jednačinom, tj. kao elektroni bez mase mirovanja ili neutrini sa naelektrisanjem elektrona [33].

Fermijeva energija je funkcija nosilaca naelektrisanja, n , izražena relacijom:

$$E_F = \hbar v_F \sqrt{n\pi} \quad (2.1.7)$$

i svaka promena koncentracije nosilaca naelektrisanja, koja narušava njihovu ravnotežu, dovodi do promene Fermijeve energije i elektronske strukture grafena (Slika 5).



Slika 5. Šematski prikaz pomeranja Fermijevog nivoa u slučaju kada je: a) koncentracija elektrona i šupljina jednaka, b) koncentracija šupljina veća i c) koncentracija elektrona veća.

Specifična struktura grafena uslovljava niz izuzetnih osobina grafena kao materijala, od kojih će ovde biti navedene samo neke, kao što su odlična električna i termalna provodljivost, dobre mehaničke osobine i visoka transparentija, od značaja za primene u transparentnim provodnicima.

Grafen ima veliku slobodnu površinu sa teorijskom vrednošću od oko $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [35], visoku teorijsku pokretljivost naelektrisanja od oko $200\,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ koja uslovljava visoku električnu provodljivost [36] i visoku teorijsku termalnu provodnost i do 5000 W/mK na sobnoj temperaturi, koja je i do 20 puta veća od grafita [37]. Gusta mreža sp^2 veza uslovljava veliku čvrstoću grafena, sa Jangovim modulom od oko 1 TPa i veliki koeficijent elastičnosti ($1 - 5 \text{ Nm}^{-1}$), čineći grafen materijalom čvršćim od čelika, ali i izuzetno fleksibilnim [38]. Transparentija monoslojnog grafena je visoka, iznosi $97,7\%$ i opada linearno sa porastom broja slojeva, uzimajući u obzir da je apsorpcija jednog sloja u vidljivoj oblasti $2,3\%$ [39].

Svaka promena simetrije rešetke u ravni strukturnim i/ili hemijskim modifikacijama dovodi do promene energetskog procepa u grafenu, a samim tim i promene fundamentalnih osobina grafena [34]. Ovakve promene mogu podrazumevati prisustvo različitih defekata, sintezu višeslojnog grafena, kao i funkcionalizaciju grafena, koja podrazumeva slučajno ili indukovano uvođenje različitih donorskih ili akceptorskih primesa.

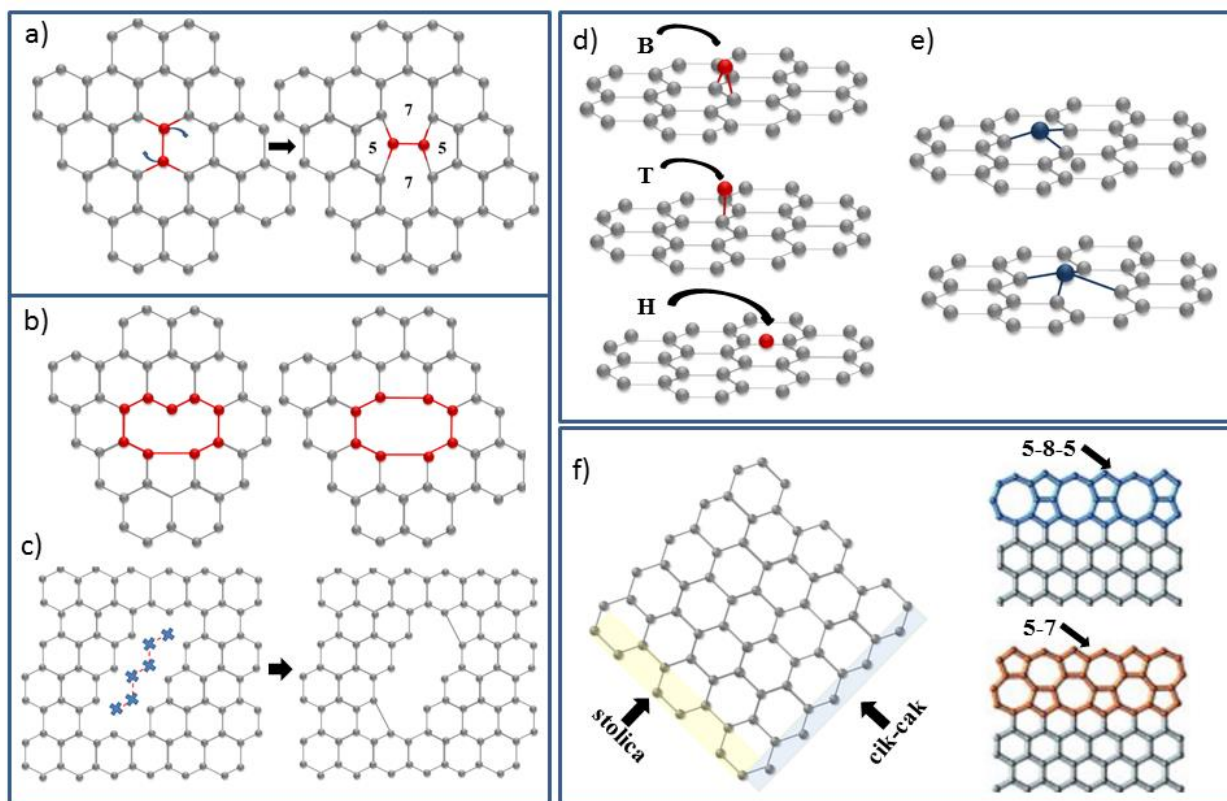
2.1.2. Defekti u grafenu i uticaj defekata na osobine i reaktivnost grafena

Prisustvo defekata u ravni grafena narušava simetriju grafenskog sloja i direktno utiče na mehaničke, električne i hemijske osobine materijala, ograničavajući mogućnosti njegove primene. Bitno je istaći da fizičko-hemijske osobine grafena zavise od gustine defekata, prirode defekata i njihovog rasporeda [40]. To je neuređenost u strukturi koja nastaje u procesu eksfolijacije i/ili sinteze grafena, a u zavisnosti od načina dobijanja grafena i filmova grafena zavisi stepen zastupljenosti određene vrste defekata. Defekti u grafenu se javljaju u vidu topoloških defekata, ivica, šupljina (vakancija), ad-atoma i supstituciono uvedenih heteroatoma i kovalentno vezanih funkcionalnih grupa [41]. Nakon formiranja defekata, u cilju postizanja stabilnog stanja, dolazi do rekonstrukcije rešetke rotacijom veza i/ili uvođenjem različitih nečistoća.

Topološki defekti nastaju rotacijom ugla između atoma ugljenika usled čega dolazi do formiranja pentagonalnih, septagonalnih i oktagonalnih prstenova i narušavanja heksagonalne strukture u ravni grafena. Najjednostavniji primer topoloških defekata je formiranje Stoun-Vejlsovog (55-77 ili SW) defekta (Slika 6a), koji nastaje rotacijom jedne C-C veze za 90° i podrazumeva transformaciju četiri šestougla u dva petougla i dva sedmougla [42]. U ovakvoj strukturi ne dolazi do promene ukupnog broja atoma, već samo rasporeda postojećih, usled čega nema formiranja slobodnih (nezasićenih) veza, ni dodatnih atoma.

Šupljine su defekti koji podrazumevaju izostajanje atoma ugljenika u ravni grafena. Šupljine u grafenu narušavaju sp^2 hibridizaciju. U slučaju izostajanja jednog atoma ugljenika, tzv. Jan-Telerovog defekta, dolazi do saturacije slobodnih veza ka atomu koji nedostaje i rekonstrukcije rešetke formiranjem petočlanih ili devetočlanih prstenova [22b]. Usled prisustva slobodnih elektrona sistem može preći u stabilnije stanje i popunjavanjem šupljina u rešetki

vezivanjem atoma nekih drugih elemenata i funkcionalnih grupa [43]. Uglavnom se javljaju kao jednostruke ili dvostruke šupljine (Slika 6b). Strukture koje nastaju nakon rekonstrukcije dvostrukih šupljina su stabilnije, usled odsustva slobodnih veza, ali je i njihova struktura kompleksnija. Javljaju se u više konfiguracija, kao što su npr. 5-8-5 i 555-777 defekti [44]. Generalno, sjedinjavanjem šupljina ili uklanjanjem više od dva atoma ugljenika nastaju kompleksnije i veće defektne konfiguracije, pri čemu spajanje više šupljina u jednom pravcu dovodi do formiranja linijskih defekata (Slika 6c) [45].



Slika 6. Šematski prikaz vrsta defekata u strukturi grafena: a) formiranje Stoun-Vejlsovog defekta, b) jednostruke i dvostruke šupljine, c) linijski defekt pre i nakon strukturne rekonstrukcije, d) ad-atom u B, T i H položaju, e) supstitucione nečistoće u najčešćoj konfiguraciji i f) ivice u cik-cak, stolica, 5-8-5 i 5-7 konfiguraciji.

Česta je pojava promene broja elektrona (višak ili manjak nesparenih elektronskih parova van aromatičnog π sistema) u elektronskoj strukturi grafena. Razlog može biti prisustvo atoma (ad-atoma) donora ili akceptora elektrona, koji učestvuju u građenju veza u grafenu. Kao ad-atom u strukturi grafena može se javiti atom ugljenika, koji može biti i atom izmešten iz rešetke

pri građenju šupljine, ali i atom nekog drugog elementa [41]. Javljaju se u trećoj dimenziji grafenske ravni, s obzirom da je interkalacija ovih atoma u grafensku ravan energetski nepovoljna. U zavisnosti od energije veze ad-atoma i C-atoma u grafenskoj ravni dolazi do fizisorpcije ili hemisorpcije ad-atoma na grafenu. Postoje tri energetski favorizovana položaja ovih atoma u odnosu na ravan grafena (Slika 6d) i to su: iznad centra C-C veze (*eng. Bridge site-B*), direktno iznad C atoma (*eng. Top site-T*) i iznad centra heksagonalnog prstena (*eng. Hexagonal site-H*). B položaj podrazumeva građenje dve, T građenje jedne nove kovalentne veze, dok se u slučaju H položaja atomi povezuju Van der Valsovim silama [46]. Teorijski proračuni pokazuju da je H položaj energetski povoljan (najstabilnija konfiguracija) za većinu atoma metala i prelaznih metala sa polupopunjenom d-orbitalom, B položaj za većinu atoma nemetala i prelaznih metala sa potpunom d-orbitalom i T položaj za atome vodonika i halogena [47]. Takođe, pri interakciji dva C ad-atoma, koji se nalaze u T položaju na suprotnim stranama istog heksagonalnog prstena grafena, moguće je građenje dimera i formiranja inverznog Stoun-Vejlsovog defekta (7557) [48].

Usled velike specifične površine, pri sintezi grafena može doći i do privlačenja različitih kontaminanata koji utiču na performanse materijala. Može doći do njihovog ugrađivanja u rešetku grafena, zamenom jednog ili dva C-atoma u zavisnosti od radijusa supsticionog atoma, i stvaranja defekata koji se nazivaju supsticione nečistoće [40, 41, 49, 50]. Interkalacija supsticionih nečistoća u rešetku grafena, dovodi do $sp^2 \rightarrow sp^3$ rehibridizacije, čime direktno utiče na promenu položaja Fermijevog nivoa i elektronsku strukturu grafena. Atomi B, N, S i Si su najčešće supsticione nečistoće. U opštem slučaju, postoje dve tipične konfiguracije supsticionih nečistoća u kojima je supsticioni atom blago izdignut iznad ravni grafena iz razloga njegovog većeg radijusa i veće dužine veze (Slika 6e). Struktura u kojoj su supsticioni atomi ugrađeni u ravan grafena je stabilna, usled oformljenih jakih kovalentnih veza, ali i aktivna usled mogućnosti postojanja slobodnog elektronskog para.

Nezavisno od načina dobijanja grafena, strukturni defekti grafena koji su uvek prisutni su ivice [41]. Mogu biti otvorene ili zatvorene u zavisnosti od toga da li su ugljenikovi atomi na ivicama nezasićeni ili zasićeni atomima H ili nekim drugim funkcionalnim grupama [22a], čije prisustvo takođe karakteriše kao poremećaj grafenske strukture i doprinosi povećanju broja defekata u grafenu. U zavisnosti od rasporeda i orijentacije atoma ugljenika u ravni, ivice

grafena mogu imati stoličastu ili cik–cak konfiguraciju ili obe, a mogu se javiti i defektne konfiguracije, posledice rekonstrukcije ivica prouzrokovanih izdvajanjem ivičnih C atoma. To su 5-7 i 5-8-5 ivice [51]. Cik-cak i stolica minimiziraju broj slobodnih veza i doprinose stabilnosti, usled čega predstavljaju favorizovane konfiguracije. Slika 6f prikazuje različite tipove ivica. Iako tip ivice grafena utiče na električne osobine grafenskog sloja [52], tanki filmovi višeslojnog grafena, koji su predmet istraživanja ove doktorske disertacije, podrazumevaju nasumičnu orijentaciju grafenskih slojeva i u skladu sa tim uticaj određenog tipa ivica je u odnosu na njihovu ukupnu koncentraciju na optoelektronske osobine zanemarljiv.

Osim ivica, koje su uvek prisutne kao sastavni deo grafena, ostale vrste defekata mogu nastati u samom procesu sinteze grafena, ozračivanjem grafena česticama visoke energije, elektronima ili jonima, ali i različitim hemijskim tretmanima. Visoka inertnost grafena (izuzev ivica) dozvoljava samo ograničen broj mogućih reakcija na sobnoj temperaturi. Jedna od njih je oksidacija u prisustvu jakog oksidacionog sredstva (HNO_3 ili H_2SO_4), pri čemu je moguće vezivanje hidroksilnih i karboksilnih grupa [41].

Nezasićene veze C atoma koje nastaju kao posledica prisustva defekata direktno povećavaju reaktivnost grafena. Postoji veliki broj radova koji pokazuju veliki afinitet hidroksilnih, karboksilnih i drugih funkcionalnih grupa ka defektima, kao što su šupljine i ivice [43, 53]. Teorijski proračuni pokazuju da, usled lokalne promene gustine elektronskog oblaka, nastale kao posledica zakrivljenosti ili nabiranja ravni grafena, rekonstruisane šupljine i SW defekti bez nezasićenih veza mogu povećati lokalnu reaktivnost grafena formirajući mesta koja deluju kao adsorpciona mesta za različite atome, molekule ili klastere [54, 55]. Sa druge strane, defekti kao što su ad-atomi i supstitucione nečistoće podrazumevaju postojeće nečistoće u heksagonalnoj strukturi grafena koje u daljem toku funkcionalizacije služe kao aktivna mesta za vezivanje različitih grupa [22a, 56, 57]. Generalno, lokalno narušavanje π elektronskog sistema vezivanjem određene grupe, kao u slučaju kiseoničnih grupa, dovodi do formiranja nezasićenih veza okolnih ugljenikovih atoma i čini ih reaktivnijim za vezivanje naredne grupe.

Iako uvođenje defekata narušava simetriju grafenske rešetke i značajno utiče na fundamentalna svojstva grafena, smanjujući električnu provodljivost i pokretljivost elektrona, termalnu provodljivost, kao i Jangov modul, upravo prisustvo defekata i povećanje reaktivnosti grafena daje mogućnost njegove funkcionalizacije/površinske modifikacije i prilagođavanje

materijala određenoj primeni [34, 40]. Odsustvo energetskog procepa u elektronskoj strukturi grafena ograničava njegovu primenu u elektronskim uređajima, ali uvođenje strukturnih defekata u vidu određenih dopanata dovodi do otvaranja energetskog procepa i povećanja koncentracije određenih nosilaca naelektrisanja (elektrona ili šupljina) [58]. Takođe, defektni grafen se može koristiti kao elektrodni materijal u sistemima za skladištenje energije, ali i kao efikasan sorbent ulja i različitih organskih rastvarača [59, 60].

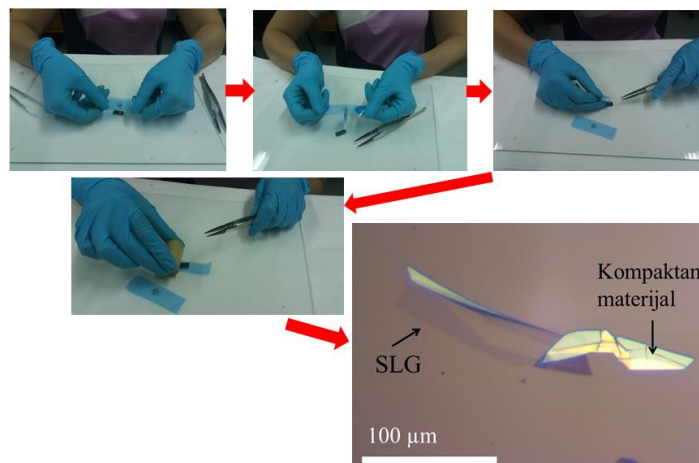
U skladu sa navedenim, analiza prirode i gustine defekata tankih filmova grafena ima veliki značaj u istraživanju, posebno u slučaju uvođenja metoda površinske modifikacije sa ciljem poboljšavanja mogućnosti praktične primene ispitivanog materijala. Prisustvo i vrsta defekata se eksperimentalno može potvrditi različitim metodama [61-63].

2.1.3. Sinteza grafena

U cilju pronalazjenja jednostavne i ekonomski isplative metode sinteze visoko-kvalitetnog grafena, razvijen je veliki broj načina dobijanja grafena, od kojih su najpoznatije: mikromehanička eksfolijacija, hemijska depozicija iz parne faze (*eng. chemical vapor deposition-CVD*), epitaksijalni rast na odgovarajućim supstratima i eksfolijacija iz tečne faze (*eng. liquid phase exfoliation-LPE*) [64]. U zavisnosti od primenjene metode sinteze dobija se grafen različitih svojstava, pa će se u skladu sa potrebama primene grafena i metode njegove sinteze razlikovati [65]. Pored detaljno objašnjene metode eksfolijacije iz tečne faze, kao metode kojom je dobijen grafen za potrebe istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji, ukratko će biti objašnjene samo neke, gore pomenute, najčešće korišćene tehnike.

2.1.3.1. Mikromehanička eksfolijacija

Mikromehanička eksfolijacija podrazumeva dobijanje monoslojnog grafena uzastopnim raslojavanjem grafita pomoću lepljive trake (*eng. Scotch tape*) i transfer eksfoliranog materijala sa trake na odgovarajuću podlogu (Slika 7) [66]. Ova metoda omogućava dobijanje visoko kvalitetnog, monoslojnog grafena, ali ograničene površine (do nekoliko μm^2), pri čemu identifikacija monoslojeva podrazumeva ručno traženje jednoslojnog grafena u mnoštvu višeslojnih i kompaktnih ljuspica pomoću optičkog mikroskopa.



Slika 7. Mikromehanička eksfolijacija grafena i slika jednoslojnog grafena dobijena optičkom mikroskopijom na SiO₂/Si podlozi.

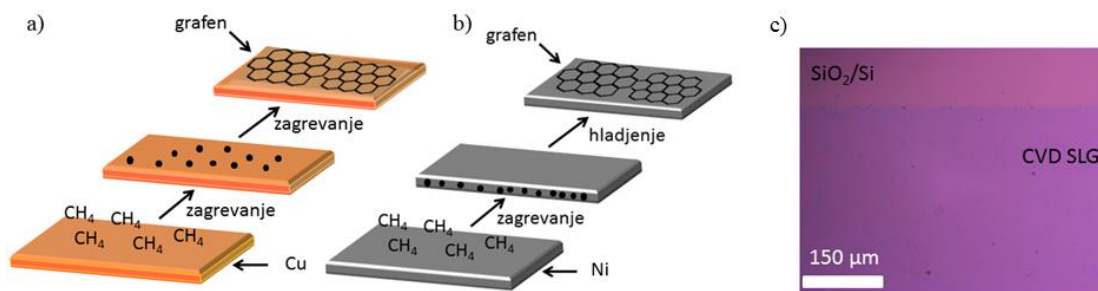
Iako se metodom mikromehaničke eksfolijacije dobija visoko kvalitetan, jednoslojan, skoro idealan grafen, ova metoda je korisna samo za ispitivanje fundamentalnih osobina 2D materijala i ne može se koristiti za praktične primene i komercijalne upotrebe.

Kako bi se prevazišli nedostaci mikromehaničke eksfolijacije u pogledu mogućnosti masovne proizvodnje razvijen je veliki broj metoda dobijanja grafena. Međutim, sve metode izuzev mikromehaničke eksfolijacije dovode do razbijanja simetrije ravni grafena u vidu uvođenja različitih defekata i/ili dobijanja višeslojnog grafena, što za posledicu ima promenu osobina grafena koja je utoliko veća ukoliko je gustina defekata veća i debljina tj. broj slojeva grafena veći [34].

2.1.3.2. Hemijska depozicija iz parne faze

Metoda hemijske depozicije iz parne faze predstavlja visoko-produktivnu metodu dobijanja kvalitetnog, tankoslojnog grafena na površini prelaznih metala (Ni, Pt, Cu) [67]. Zasniva se na deponovanju ugljeničnog prekursora iz parne faze (gas, npr. metan ili para tečnog izvora ugljenika, npr. alkoholi) na površinu metala. U zavisnosti od vrste podloge (rastvorljivosti ugljenika u metalu) postoje dva osnovna mehanizma sinteze grafena depozicijom iz parne faze. Ukoliko je rastvorljivost ugljenika u metalu niska (npr. Cu), na visokim temperaturama dolazi do adsorpcije ugljenika iz prekursora na površinu metala, dehidrogenizacije i stvaranja aktivnih centara, koji postaju centri nukleacije iz kojih dolazi do rasta monoslojeva po površini metala i

njihovog spajanja u kontinualan film. Za podloge kod kojih je rastvorljivost ugljenika u metalu visoka (npr. Ni), ugljenik iz prekursora na visokoj temperaturi difunduje u metal i rastvara se. Hlađenje dovodi do precipitacije ugljenika na površini metala i formiranja monoslojnog ili višeslojnog grafena (Slika 8).



Slika 8. Šematski prikaz sinteze grafena metodom depozicije iz parne faze na: a) Cu i b) Ni , c) slika dobijena optičkim mikroskopom monoslojnog CVD grafena prenetog na SiO₂/Si podlogu.

Nedostaci CVD metode su visoka cena podloge i posebna procedura prenošenja dobijenog sloja grafena na različite podloge, koja uglavnom zahteva nanošenje polimera na površinu grafena, nagrizanje podloge na kojoj je sintetisan grafen, kao i naknadno otklanjanje zaštitnog polimera po završetku transfera [68]. Prenosnje CVD grafena sa metala na odgovarajuću podlogu uglavnom dovodi do oštećenja strukture grafena i unošenja nečistoća.

2.1.3.3. Epitaksijelni rast na silicijum karbidu

Epitaksijelni rast na silicijum-karbidu (SiC) podrazumeva dobijanje grafena sublimacijom silicijuma na visokoj temperaturi (1200-1600 °C) sa grafitizacijom preostalog ugljenika u uslovima visokog vakuumu [69]. Metoda zahteva primenu visoke temperature i uglavnom rezultuje formiranjem diskontinualnih slojeva grafena, zbog malih domena i prisustva terasa u SiC.

2.1.3.4. Metoda eksfolijacije iz tečne faze

Metoda eksfolijacije iz tečne faze predstavlja metodu dobijanja grafena u rastvoru [5]. Iako je eksfolijacija grafita u rastvoru prvi put prijavljena 1859. godine [70], a zatim 2004. godine kao metoda sinteze kvantnih tačaka grafita soniranjem [71], tek 2008. godine Blejk i saradnici i Hernandez i saradnici, nezavisno jedni od drugih, uspešno primenjuju ovu metodu za

eksfolijaciju grafena [6, 7]. Od tada su mnogobrojna istraživanja posvećena optimizaciji ove metode u cilju dobijanja velikih količina kvalitetnog grafena [72, 73]. Iako postoje razlike u proceduri eksfolijacije 2D materijala LPE metodom, princip metode je uvek isti. LPE se zasniva se na raslojavanju 2D materijala molekulima rastvarača čije je prodiranje između slojeva kompaktnog materijala indukovano nekom metodom koja izaziva turbulentno kretanje rastvora [73, 66]. Prodiranje molekula rastvarača između slojeva grafita dovodi do njegove mehaničke deformacije u vidu fragmentacije, smicanja i razdvajanja. Kao metoda koja indukuje turbulentno kretanje molekula, može se koristiti:

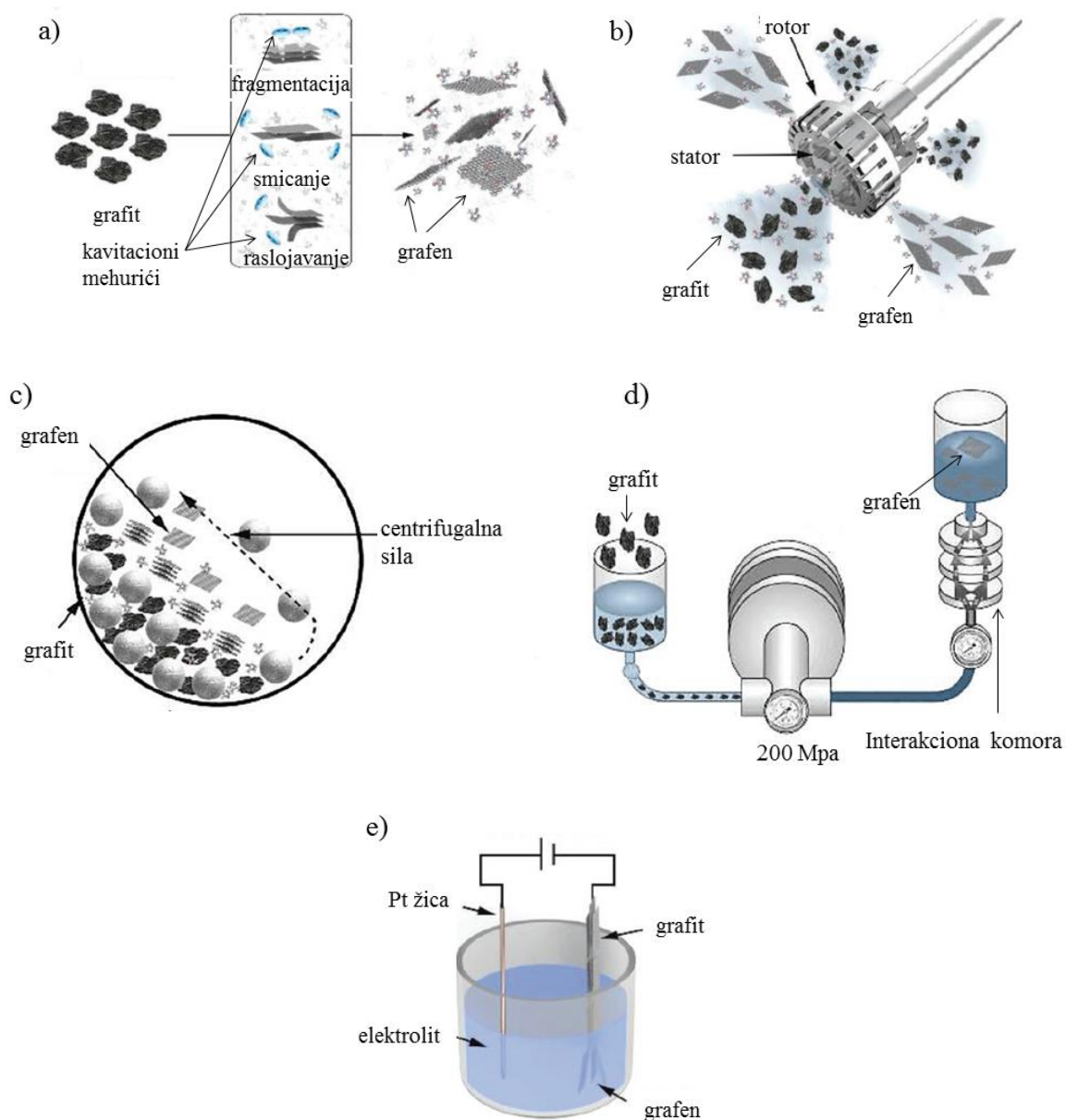
- *eksfolijacija indukovana ultrazvučnim talasom (ultrazvučno soniranje)*, koja se zasniva na kontinualnom propuštanju ultrazvučnih talasa male amplitude koji u tečnosti indukuju lokalne poremećaje, tj. kavitaciju. Proces rasta kavitacionih mehurića je intenzivniji od njihove kompresije i pri dostizanju rezonantne veličine kavitacionih mehurića dolazi do njihove eksplozije. Kavitacioni mehurići koji nastaju u tečno-čvrstim sistemima u blizini čvrste površine se deformišu do kolapsa što dovodi do stvaranja mikromlazeva tečnosti čiji talasi udaraju u čvrstu površinu materijala dovodeći do njenog oštećenja u vidu fragmentacije, smicanja i raslojavanja [74],

- *eksfolijacija mešanjem (smicanjem)*, koja podrazumeva primenu uređaja sastavljenog od rotora i statora u čijoj se okolini podešavanjem rotacione brzine za određeni dijametar rotora postiže visoki stepen smicanja i međusobnih sudara kompaktnog materijala, koji zajedno sa indukovanom kavitacijom i stvaranjem mikromlazeva tečnosti dovode do efikasne eksfolijacije 2D materijala [75],

- *eksfolijacija mlevenjem u raznim mlinovima*, koja podrazumeva dobijanje grafena kao posledicu kompresije i delaminacije grafita u kristalnom stanju,

- *mikrofluidnodinamička eksfolijacija*, koja podrazumeva eksfolijaciju kavitacijom i smicanjem do koje dolazi usled turbulentnog kretanja rastvora kroz mikrokanale, dijametra $< 100 \mu\text{m}$, u interakcionoj komori pod uticajem visokog pritiska. Nema pojave lokalizovanih područja eksfolijacije, već je eksfolijacija primenjena na celu zapreminu fluida, zahvaljujući sukcesivnom prolasku fluida kroz mikrokanale,

- *elektrohemijska eksfolijacija*, koja se zasniva na interkalaciji jonskih vrsta u kompaktni materijal, pri čemu se grafska folija ili kristal postavlja kao anoda ili katoda.



Slika 9. Šematski prikaz različitih metoda eksfolijacije grafena iz rastvora: a) ultrazvučno soniranje, b) eksfolijacija mešanjem (smicanje), c) eksfolijacija u mlinu, d) mikrofluidnodinamička eksfolijacija, e) elektrohemijska eksfolijacija. Slika adaptirana sa dozvolom iz ref. [73]. Copyright © 2019 Wiley, S. Witomska et al., *Production and Patterning of Liquid Phase-Exfoliated 2D, Sheets for Applications in Optoelectronics*, Adv. Funct. Mater., John Wiley and Sons.

Date metode (Slika 9) omogućavaju dobijanje višeslojnog grafena (broj slojeva 1-10), lateralnih veličina i do 100 μm , u slučaju elektrohemijske eksfolijacije, i koncentracija od 1,5 do 100 mg ml^{-1} [73].

Metodama koje podrazumevaju eksfolijaciju kavitacijom mogu se dobiti veće količine grafena, u kojima su kao defekti prisutne samo ivice i topološki defekti [76]. Međutim, proces se generalno može okarakterisati kao “grub“ jer dovodi do stvaranja „vrućih tačaka“, tj. lokalnog zagrevanja disperzija do visokih temperatura (nekoliko hiljada K) i pojavu oblasti sa ekstremnim pritiscima (nekoliko hiljada atm), što može uticati na oštećenje dobijenih monoslojeva grafena. Takođe, intenzitet kavitacije indukovane soniranjem zavisi od eksperimentalnih uslova, kao što su oblik i veličina suda i položaj suda u odnosu na izvor ultrazvučnih talasa, koji često dovode do lokalizovane kavitacije.

Nezavisno od toga koja od ovih metoda se koristi, metoda eksfolijacije podrazumeva tri postupka sinteze: dispergovanje materijala u rastvoru, eksfolijaciju i prečišćavanje, tj. razdvajanje eksfoliranog od neeksfoliranog materijala.

Uspešnost eksfolijacije i stabilnost dobijenih disperzija uslovljena je prvenstveno odabirom rastvarača. Osnovni uslov eksfolijacije je da mora postojati minimalna razlika površinskog napona grafena i korišćenog rastvarača.

Odabir rastvarača na osnovu površinske energije se može objasniti na osnovu Gibsove slobodne energije, date jednačinom:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (2.1.8)$$

gde je ΔG_{mix} Gibsova slobodna energija, ΔH_{mix} entalpija mešanja, T temperatura i ΔS_{mix} entropija mešanja. Pri mešanju dve komponente dolazi do promene entalpije i entropije sistema, pri čemu da bi rastvaranje bilo termodinamički povoljno ΔG_{mix} mora imati negativnu vrednost. S obzirom da mešanje komponenti utiče na povećanje neuređenosti sistema, ΔS_{mix} će uvek biti pozitivno. Međutim, kako je vrednost promene entropije mešanja za velike i krute čestice, kao što su ugljenični nanomaterijali, mala, ΔG_{mix} je određena vrednošću ΔH_{mix} . Bergin i saradnici su izveli izraz za ΔH_{mix} u jedinici zapremine na osnovu kog se može vršiti odabir pogodnih rastvarača za eksfolijaciju karbonskih nanotuba iz rastvora koji doprinose smanjenju Gibsove slobodne

energije [77]. Ovaj izraz je kasnije aproksimiran tako da važi za eksfolijaciju grafena i drugih 2D materijala iz rastvora [7, 78, 79]:

$$\frac{\Delta H_{mix}}{V_{mix}} \approx \frac{2}{T_{flake}} (\delta_G - \delta_{sol})^2 \phi \quad (2.1.9)$$

pri čemu izraz u zagradi predstavlja razliku kvadratnog korena površinske energije grafena i rastvarača, respektivno $\delta_i = \sqrt{E^i}$, T_{flake} predstavlja debljinu ljuspice (fleke) grafena, a ϕ zapreminski udeo grafita koji se eksfolira. Kompletno izvođenje relacije (2.1.9) dato je u prilogu A.

Na osnovu date relacije može se zaključiti da što je razlika površinske energije grafena i rastvarača manja, manja će biti vrednost ΔH_{mix} , što doprinosi smanjenju Gibsove slobodne energije i boljoj eksfolijaciji grafena i stabilnosti disperzija.

Površinska energija rastvarača se može izraziti preko površinskog napona, određenih referentnih vrednosti, na osnovu relacije:

$$\gamma = E^{sol} - TS^{sol} \quad (2.1.10)$$

pri čemu je S^{sol} svojstvo tečnosti, čije su vrednosti, na sobnoj temperaturi, u opsegu od 0.07-0.14 mJ/m²K.

Na osnovu literaturno dostupnih, referentnih vrednosti površinskog napona rastvarača, direktno se može odrediti koji rastvarači su „dobri“ za eksfolijaciju grafena i drugih 2D materijala. Eksfolijacijom grafena u velikom broju rastvarača, različitih površinskih napona i merenjem koncentracija grafena u dobijenim disperzijama, eksperimentalno je potvrđeno da je optimalna vrednost površinskog napona „dobrih“ rastvarača od 40-50 mJ m⁻². Rastvarači koji zadovoljavaju uslov eksfolijacije grafita i koji se najčešće koriste su N-metil-2-pirolidon (NMP), dimetil-acetamid (DMA) i N,N-dimetil-formamid (DMF), čiji površinski napon odgovara površinskom naponu grafena od 40 mJ m⁻². Nedostatak eksfolijacije grafena u ovim rastvaračima je njihova toksičnost i visoka tačka ključanja. Lotija i saradnici su pokazali mogućnost eksfolijacije grafena soniranjem u vodenim rastvorima, korišćenjem surfaktanata, koji mešanjem sa vodom dovode do snižavanja površinskog napona vode do vrednosti koja odgovara površinskom naponu grafena [12]. Surfaktanti su površinski aktivne supstance, strukture koja se sastoji od hidrofobnog (alifatičnog ugljikovodičnog lanca) i hidrofilnog (npr. karboksilna,

sulfatna, sulfonska, ortofosforna, amino grupa, sulfonamidna grupa) dela molekula. Svojom orijentacijom prema molekulima odgovarajuće hidrofilnosti omogućavaju solubilizaciju dve nemešljive supstance. Danas se za eksfolijaciju grafena koristi veliki broj surfaktanata, različitih vrsta, kao što su anjonski, katjonski, cviterjonski i nejonski [72].

Veliki broj radova posvećen je optimizaciji metode eksfolijacije iz tečne faze u vidu promene eksperimentalnih uslova, kao što su inicijalna koncentracija grafita, vreme eksfolijacije [9, 8], vrsta prekursora, odabir rastvarača [10-13], sve u cilju dobijanja većih prinosa grafena boljeg kvaliteta.

2.1.3.5 Metode deponovanja tankih filmova grafena eksfoliranog iz rastvora

Disperzije dobijene eksfolijacijom iz rastvora mogu biti upotrebljene za formiranje tankih filmova različitim metodama depozicije grafena iz rastvora na podloge, kao sto su metode nakapavanja, spin-kouting, nanošenje sprejom, vakuumska filtracija, ink-jet stampa i Langmir-Blodžetova metoda (Slika 10) [6,7, 12, 14-16].



Slika 10. Šematski prikaz različitih metoda depozicije 2D materijala. Slika adaptirana sa dozvolom iz ref. [73]. Copyright © 2019 Wiley, S. Witomska et al., *Production and Patterning of Liquid Phase-Exfoliated 2D, Sheets for Applications in Optoelectronics*, Adv. Funct. Mater., John Wiley and Sons.

2.1.3.5.1. Nakapavanje

Metoda nakapavanja (*eng. drop casting*) sastoji se u nanošenju disperzije na odgovarajuću podlogu u obliku kapljice. Nakon isparavanja rastvarača, koje može biti potpomognuto odgrevanjem, na površini podloge ostaje tanak film. Iako ova metoda zahteva najmanju količinu materijala, prekrivenost supstrata i morfologija filma uslovljeni su procesom sušenja koji uglavnom dovodi do “*coffee ring*” efekta. Takođe, pri nakapavanju grafena iz disperzija visoke tačke ključanja pri sušenju dolazi do vidljive aglomeracije materijala [80, 81].

2.1.3.5.2. Spin-kouting

Metoda podrazumeva nakapavanje rastvora na podlogu koja rotira velikom brzinom od 1000–10000 rpm, usled čega dolazi do raspršivanja rastvarača pod uticajem centrifugalne sile i formiranja tankog filma. Nedostatak metode je nehomogena pokrivenost supstrata, koja se može korigovati višestrukim nanošenjem filma, ali bez kontrole njegove debljine i uređenosti struktura. Češće se koristi za depoziciju pojedinačnih ljuspica grafena, nego za formiranje kontinualnog filma [82].

2.1.3.5.3. Sprej

Metoda podrazumeva formiranje filma na površini iz rastvora koji se raspršuje sprejom, pri čemu se mogu koristiti ultrazvučni ili elektrosprej raspršivači [83]. Zavisi od vrste rastvarača, veličine mlaznice i rastojanja mlaznice od supstrata [84, 85]. Iako predstavlja veoma ekonomičnu metodu, i daje mogućnost depozicije 2D materijala na površine različitih geometrijskih oblika, kao što su sferne površine [86], filmovi deponovani ovom metodom su znatno neujednačeni.

2.1.3.5.4. Vakuumska filtracija

Metoda se sastoji od tri koraka: vakuum filtriranja disperzije preko filtracione membrane što dovodi do formiranja filma, ispiranja i rastvaranja membrane u odgovarajućem rastvaraču, kako bi se omogućio transfer filma na odgovarajuću podlogu. Debljina filma se donekle može kontrolisati zapreminom koja se filtrira. Prednost metode je jednostavnost i visoka prekrivenost supstrata, ali nedostatak je velika količina zaostalog rastvarača, kompatibilnost rastvarača i filtera i transfer filma na odgovarajuću podlogu koji može dovesti do oštećenja grafena.

Međutim, iako filmovi koji su dobijeni ovom metodom depozicije imaju nisku transparentiju, do 50 %, koja je posledica velike debljine filmova i visoke površinske otpornosti i do nekoliko MOhm/sq, depozicija grafena ovom metodom se često koristi [7, 12].

2.1.3.5.5. Ink-jet štampa

Metoda omogućava prekrivanje fleksibilnih i polimernih podloga u štampačima koji umesto štamparske boje koriste disperzije grafena. Omogućava visoku prekrivenost supstrata i posebno je pogodna za primenu u fleksibilnoj optoelektronici [87, 88]. Upotrebom ove metode mogu se dobiti filmovi grafena visoke transparentije, preko 80 % i površinske otpornosti od nekoliko desetina kOhm/sq [14]. Nedostatak metode je ograničenost odabira rastvarača, koji moraju biti kompatibilni sa izgrađivačkom plastikom štampača i posebni zahtevi svojstava disperzija grafena, kao što je uzak raspon dozvoljene viskoznosti. Takođe, štampanje često zahteva višestruki prelazak preko određene površine supstrata, usled čega često dolazi do agregacije pri sušenju.

2.1.3.5.6. Langmir-Blodžetova metoda

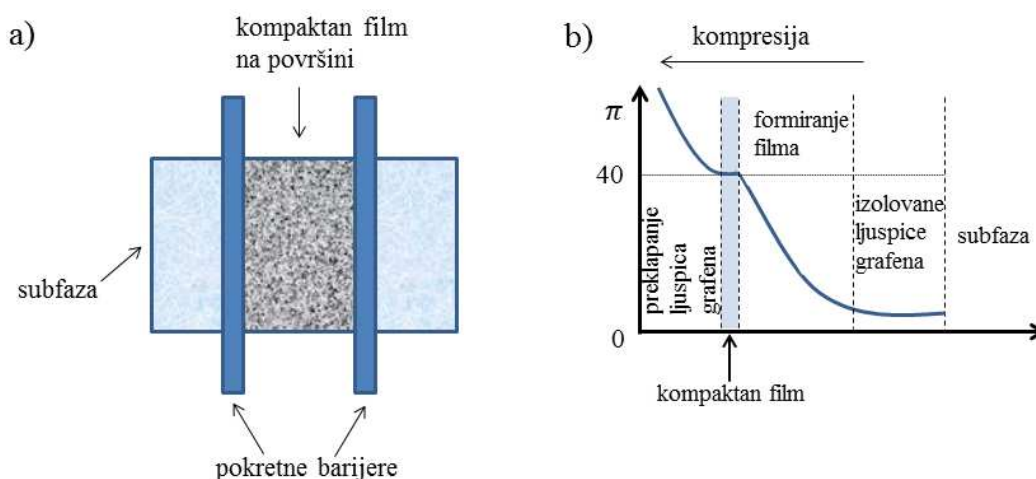
Prvobitno primenjena na amfilične molekule [89], Langmir-Blodžetova metoda omogućava formiranje kontinualnih filmova različitih nanomaterijala na različitim podlogama [90]. Kout i saradnici, Li i saradnici, a zatim Kim i saradnici su pokazali mogućnost primene ove metode za formiranje tankih, visoko transparentnih filmova grafen-oksida i grafena [91, 18, 92].

Tanki filmovi grafena Langmir-Blodžetovom metodom se formiraju na voda-vazduh međufazi i deponuju na odgovarajući supstrat. Formiranje filma na površini tečnosti uslovljeno je razlikom površinskih napona grafena i vode. Naime, uvođenje grafena na površinu tečne subfaze dovodi do smanjenja površinskog pritiska, koji se može definisati kao razlika površinskog napona čiste tečne subfaze (γ_0) i grafena (γ):

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (11)$$

Sistem teži da smanji razliku u površinskim naponima usled čega dolazi do samoorganizacije ljuspica grafena. Formiranje kompaktnog filma na površini subfaze (vode) se postiže kompresijom plutajućih, hidrofobnih, ljuspica grafena, pomoću dve pokretne barijere [91] ili kontinualnim dodavanjem disperzije sve do formiranja filma [93]. Sabijanjem ljuspica grafena

pokretnim barijerama, dolazi do porasta površinskog pritiska, koji je merljiva veličina i može se kontrolisati (Slika 11). U trenutku kada površinski pritisak postane jednak površinskom naponu grafena (40 mN/m) na površini vode je formiran kompaktni film. Dalje sabijanje filma dovodi do preklapanja ljuspica grafena, pojave nabora i zakrivljenja, što se direktno odražava na promenu strukture i osobina grafena.



Slika 11. a) Šematski prikaz filma na površini subfaze i b) tipična zavisnost površinskog pritiska od površine pri formiranju filma grafena na površini vode.

Nakon formiranja, film se deponuje na odgovarajuću podlogu podizanjem vertikalno (Langmir-Blodžet metoda) ili horizontalno postavljenog (odozdo nagore Langmir-Šefer metoda), već uronjenog supstrata ili zahvatanjem filma sa površine odgovarajućim supstratom ili tzv. metodom štampe, tj. prislanjanjem podloge na površinu filma (odozgo na dole Langmir-Šefer metoda) [93, 17].

U poređenju sa prethodno opisanim metodama depozicije grafena iz rastvora, Langmir Blodžetova metoda omogućava reproduktivnost i kontrolu formiranja kontinualnih filmova. Nakon kratkotrajnog sušenja filmova, proces se može višestruko ponavljati u cilju dobijanja filmova određene debljine ili formiranja heterostruktura 2D materijala.

Medjutim, glavni nedostatak svih metoda koje se zasnivaju na samoorganizaciji nanostruktura u tanke filmove je velika gustina defekata koja nastaje nasumičnim preklapanjem ljuspica grafena pri depoziciji koja direktno utiče na fizičko-hemijske osobine filma i povećanje površinske otpornosti filmova, a koja utiče na performanse uređaja u kojima se ovakav materijal

koristi [17]. Nasuprot tome, upravo prisustvo velike gustine defekata omogućava da se na površini filmova, primenom odgovarajućih metoda površinske modifikacije, odvijaju različite fizičke interakcije i hemijske promene, koje doprinose smanjenju površinske otpornosti ili izazvaju neki drugi željeni efekat.

2.1.4. Funkcionalizacija grafena

Interakcija grafena sa drugim molekulima tj. njegova funkcionalizacija (površinska modifikacija) se generalno može podeliti na kovalentnu i nekovalentnu funkcionalizaciju. Nekovalentna funkcionalizacija se zasniva na supramolekularnom udruživanju ravni grafena sa molekulima pomoću raznih interakcija, kao što su van der Waalove i π - π interakcije. Ovakav vid interakcije se izvodi bez uticaja na sp^2 hibridizovanu strukturu grafena, omogućavajući stvaranje veza bez promene strukture i osnovnih svojstava interagujućih vrsta. Kovalentna interakcija se zasniva na vezivanju molekula za defektna mesta grafena bez obzira na mesto interakcije, u ravni grafena ili na ivicama [20, 21]. Mogućnost površinske modifikacije određenom metodom, kao i osnovna svojstva filmova određena su prirodom preovlađujućih defekata, kao i njihovom gustinom. Kako dosadašnja istraživanja pokazuju veliku reaktivnost atoma smeštenih na ivici, kod tankih filmova, kod kojih je zanemarljivo prisustvo ostalih tipova defekata, upravo odnos gustine ivičnih atoma i atoma u ravni definiše faktor efikasnosti površinske modifikacije/funkcionalizacije tankih filmova [22a].

Osnovni cilj površinske modifikacije/funkcionalizacije grafena i ostalih ugljeničnih materijala je poboljšanje i/ili prilagođavanje svojstava grafena određenoj primeni [43]. Naime, u zavisnosti od prirode dopanta, da li je akceptor ili donor elektrona, dolazi do p ili n tipa dopiranja, respektivno. Funkcionalizacija grafena se može postići različitim rastvaračima, parama, polimerima, ali i nanočesticama [23-28, 94], pri čemu je jedan od najefikasnijih načina za smanjivanje površinske otpornosti grafena kovalentna funkcionalizacija azotnom kiselinom. Kasri i saradnici su ispitivali uticaj HNO_3 kiseline na višeslojni grafen dobijen CVD metodom i pokazali da azotna kiselina, kao p-tip dopanta, primenjena na grafen dovodi do pomeranja Fermijevog nivoa, porasta koncentracije nosilaca naelektrisanja i smanjenja površinske otpornosti [25]. Postoji više radova koji prikazuju hemijsku funkcionalizaciju CVD grafena ili redukovano grafen-oksida azotnom kiselinom i mogućnosti njegove primene u optoelektronici

[25, 26]. Jedan od najzastupljenijih načina površinske modifikacije ugljeničnih nanomaterijala je oksidacija, koja se može postići jakim oksidacionim sredstvima, kao što su mineralne kiseline ili kiseoničnim plazma tretmanom. Funkcionalizacija plazmom predstavlja efikasnu i atraktivnu metodu, zahvaljujući jednostavnosti njene primene, brzine i odsustva toksičnih rastvarača [95]. Na površini grafena pod uticajem O₂ plazme dolazi do formiranja kiseoničnih grupa, kao što su epoksi i hidroksilne grupe, pri čemu se modifikacija materijala odvija isključivo na površini, dok modifikacija mineralnim kiselinama može indukovati promene i u unutrašnjim slojevima materijala [96-98]. Termalno odgrevanje filmova grafena ne dovodi do funkcionalizacije materijala, ali u filmovima dobijenih depozicijom grafena iz rastvora može otkloniti zaostali rastvarač i eventualno prisutne adsorbovane vrste iz vazduha, što ima direktan uticaj na provodnost filmova, čineći ovu metodu efikasnom metodom površinske modifikacije [7, 12].

2.1.5. Primena grafena u optoelektronici

Grafen, zahvaljujući osobinama kao što su visoka transparentcija, niska površinska električna otpornost, termalna stabilnost, savitljivost i mehanička čvrstoća, lakoća u integraciji sa poluprovodnicima i netoksičnost, predstavlja materijal koji se u vidu transparentnog provodnika može integrisati u različite optoelektronske uređaje, kao što su ekrani osetljivi na dodir, solarne ćelije i tranzistori [99].

Ekran osetljivi na dodir zahtevaju površinsku otpornost do nekoliko kOhm/sq i transparentiju veću od 80 % [100]. Grafen u odnosu na komercijalno dostupan indijum–kalaj oksid (ITO) za primenu u ovim uređajima daje niz prednosti, kao što je fleksibilnost, vodootpornost, dostupnost i netoksičnost. Bej i saradnici su pokazali da grafen može biti sastavni deo ovih uređaja sa nizom prednosti u odnosu na ITO, između kojih je i otpornost na dvostruko veću silu naprezanja [94]. Blejk i saradnici su mikromehanički eksfolirali grafen u vidu jedne elektrode integrisali u vertikalnu heterostrukturu LCD (*eng. Liquid-crystal display*) uređaja [6]. Činjenica da promenom napona pod koji se stavljaju tečni kristali dolazi do uniformne promene kontrasta duž cele površine elektrode ukazuje na uniformnost primenjenog polja kroz čitavu površinu grafena i njegovu upotrebljivost u formi transparentne elektrode.

Postoji veliki broj radova vezan za istraživanje integracije grafena kao elektrodnog materijala u različitim tipovima solarnih ćelija, kao što su organske, perovskitne ili silicijumske solarne ćelije [2, 101, 102]. Takođe, Lu i saradnici su prikazali mogućnost upotrebe grafena u solarnim ćelijama na bazi perovskita i fleksibilnih polimernih supstrata, kao visoko transparentnih, tankih i fleksibilnih uređaja, koji se ne mogu realizovati sa konvencionalnim transparentnim elektrodama izrađenih od krutih i lomljivih provodnih oksida [103]. Efikasnost ovakvih uređaja je 11,5%, sa niskim stepenom degradacije uređaja pri njihovom savijanju.

Grafen se može primeniti i u tranzistorima sa efektom polja (*eng. field effect transistor-FET*), primarno u funkciji bioloških i hemijskih senzora. Funkcionalizacijom grafen se može prilagoditi određenom tipu (p ili n) FET uređaja [104]. Takođe, grafen se u tranzistorima može koristiti i u obliku elektroda, pri čemu kompatibilnost poluprovodničkih 2D materijala sa grafenskim elektrodama omogućava minimiziranje kontaktne otpornosti, što je velika prednost elektronskih uređaja izrađenih isključivo od 2D materijala nad konvencionalnim uređajima. Jang i saradnici su pokazali mogućnost izrade transparentnih i fleksibilnih FET-ova korišćenjem CVD grafena kao materijal elektroda, emitera (*eng. source*) i kolektora (*eng. drain*), i karbonskih nanotuba (*eng. carbon nanotube-CNT*) kao materijal aktivnog kanala na PET supstratima. Neznatna kontaktna otpornost grafena u CNT tranzistorima direktno utiče na povećanje pokretljivosti nosilaca naelektrisanja [105]. Li i saradnici su demonstrirali mogućnost izrade ultratankog, transparentnog i fleksibilnog FET-a, baziranog na organskim poluprovodnicima sa PEDOT:PSS-om kao bazom (*eng. gate*), polivinilfenolom kao dielektrikom, pentacenom kao aktivnim kanalom i CVD grafenom kao materijalom elektroda. Niža kontaktna otpornost između pentacena i grafena u odnosu na kontaktnu otpornost pentacena i Au, omogućava povećanje pokretljivosti nosilaca naelektrisanja i do 30 puta [106]. Li i saradnici su prikazali mogućnost izrade visoko transparentnog i fleksibilnog grafenskog FET-a na PET supstratima, pri čemu su sve komponente FET-a, elektrode, baza i aktivni kanal izrađeni od CVD grafena, a dielektrik baze od grafen-oksida kao izolatora deponovanog Langmir-Blodžetovom metodom [19].

Iako postoji više primera mogućnosti primene grafena u optoelektronskim uređajima, ekonomično dobijanje velikih količina visoko-kvalitetnog materijala je i dalje ograničavajući faktor komercijalne upotrebe u ovim uređajima.

3. Cilj rada

Eksfolijacija iz rastvora praćena Langmir-Blodžetovom metodom depozicije predstavlja jednostavan i ekonomski isplativ postupak dobijanja tankih filmova grafena. Međutim, ograničavajući faktor primene ovih filmova za potrebe optoelektronskih uređaja je velika gustina defekata koja indukuje visoke vrednosti površinske otpornosti. S obzirom da primena u optoelektronskim uređajima zahteva visoku transparentiju iznad 70 % i dovoljno nisku površinsku otpornost do nekoliko $k\Omega/sq$, neophodna je odgovarajuća površinska modifikacija/funkcionalizacija filmova grafena koja će električna i optička svojstva filmova prilagoditi zahtevima elektronske industrije.

Cilj rada je poboljšanje optoelektronskih svojstava filmova grafena eksfoliranog iz tečne faze i deponovanih Langmir-Blodžetovom metodom, različitim metodama površinske modifikacije: fotohemijском oksidacijom ozonom, hemijskom funkcionalizacijom azotnom kiselinom i termalnim odgrevanjem. U skladu sa navedenim, istraživanje podrazumeva:

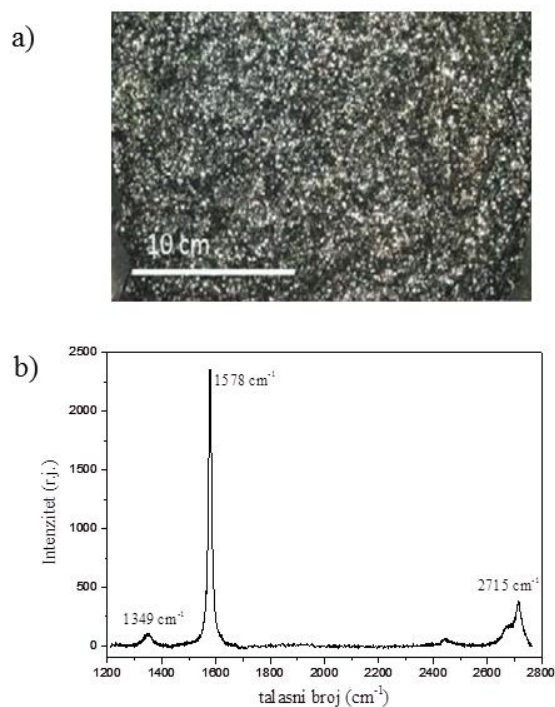
- optimizaciju uslova dobijanja grafena eksfolijacijom iz tečne faze i formiranja filmova na površini podloga različitog materijala Langmir-Blodžetovom metodom,
- analizu morfologije, prirode i gustine defekata, kao i optoelektronskih osobina dobijenih filmova grafena,
- površinsku modifikaciju i ispitivanje promena na površini grafena fizičkohemijским metodama: UV/VID spektrofotometrije, mikro-ramanske spektrometrije i infracrvene spektrometrije sa Furijeovom transformacijom (FTIC), spektroskopije fotoelektrona nastalih ozračivanjem rendgenskim zracima (*eng. X-ray photoelectron spectroscopy-XPS*), skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), mikroskopije atomskih sila (*eng. Atomic force microscopy-AFM*) i mikroskopije sila Kelvinovom probom (*eng. Kelvin probe force microscopy-KPFM*),
- uticaj primenjenih metoda površinske modifikacije na optoelektronske osobine filmova grafena dobijenih Langmir-Blodžetovom metodom.

Generalno, cilj rada je ispitivanje mogućnosti dobijanja tankih filmova grafena niske površinske otpornosti i visoke transparentije na različitim, čvrstim i fleksibilnim podlogama, jednostavnom i ekonomski isplativom metodom.

4. Eksperimentalni deo

4.1. Materijal

Hemikalije korišćene u ovom radu su komercijalni proizvodi najveće dostupne čistoće: N-metil-2-pirolidon (>99,5 %, anhidrovan, Sigma Aldrich), natrijum-dodecilbensulfonat (tehnički standard, Sigma Aldrich), triblokkopolimerpoli(etilenglikol)-blok-poli(propilenglikol)-blok-poli(etilenglikol) (Sigma Aldrich), koncentrovana azotna kiselina (HNO₃) (65 %, Merck) i gvožđe-hlorid (>97 %, Sigma Aldrich). Za vodene rastvore i depoziciju filmova Langmir-Blodžetovom metodom korišćena je voda dejonizovana Milli-Q Water sistemom sa tri jonoizmenjivačke kolone, otpornosti 18,2 MΩ. Kao kompaktn materijal za eksfolijaciju grafena odabrane su ljušpice grafita (veličine >149 mm, Sigma Aldrich), čije su fotografija i ramanski spektar prikazan na slici 12.



Slika 12. a) Fotografija i b) ramanski spektar ljušpica grafita.

U ovom radu je, radi poređenja, korišćen i komercijalno dostupan grafen dobijen depozicijom iz parne faze, kao monoslojni, transparentije oko 97,7 %, deponovan na Cu-foliju debljine 20 μm i

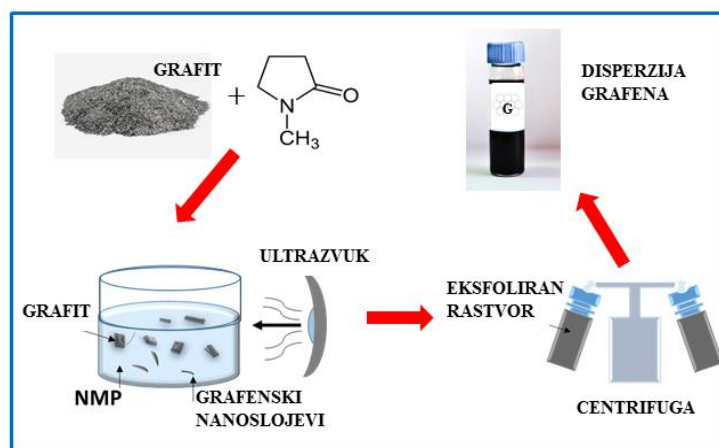
višeslojni grafen, debljine 105 nm (oko 300 slojeva), transparentije oko 10 % deponovan na Ni-foliju debljine 25 μm (Graphene Supermarket).

Kao supstrati, na koje su deponovani Langmir-Blodžet filmovi, korišćeni su monokristalni Si (n-tip, 0,0001-0,0005 Ωcm , 525 μm) sa 85 nm i 300 nm SiO_2 izolacionim slojem (IDB Technologies Ltd), prozirni Melinex poliestar film-PET (175 μm , Dupont Teijin Films), temperature topljenja 255 $^\circ\text{C}$ i mikroskopsko staklo (Isolab). Grafen dobijen depozicijom iz parne faze je prenešen na monokristalni Si (n-tip, 0,0001-0,0005 Ωcm , 525 μm) sa 300 nm SiO_2 izolacionim slojem (IDB Technologies Ltd).

Kao materijal kontakata za merenje površinske otpornosti korišćen je koloidni rastvor Ag u toluenu ($\mu\text{icroLux}$, 15 g) i 24 karatno Au.

4.2. Eksfolijacija grafena iz tečne faze

Grafen je eksfoliran metodom eksfolijacije iz tečne faze indukovane ultrazvukom, pri atmosferskim uslovima. Za generisanje ultrazvuka korišćena je ultrazvučna kada (Branson), niske izlazne snage od ~ 50 W i konstantne frekvencije od 50 kHz. Dobijene disperzije su u cilju odvajanja dobijenog grafena od neeksfoliranog materijala centrifugirane 60 min brzinom obrtaja od 3000 rpm. Za centrifugu korišćen je uređaj Force 1418 Microcentrifuge. Slika 13 prikazuje postupak eksfolijacije grafita u N-metil-2-pirolidonu (NMP).



Slika 13. Šematski prikaz sinteze grafena metodom eksfolijacije iz tečne faze indukovane ultrazvukom u rastvoru NMP-a.

Prinos grafena pri eksfolijaciji grafita u tečnoj fazi zavisi od eksperimentalnih uslova, kao što su snaga ultrazvučne kade, temperatura, vlažnost, i dr. U skladu sa pomenutim, neophodno je prilagođavanje uslova eksfolijacije grafita u vidu vremena eksfolijacije, odabira rastvarača i zapremine rastvora svakom pojedinačnom uređaju i spoljašnjim uslovima sredine. U tom cilju grafit je eksfoliran u rastvaračima visoke tačke ključanja i u vodenim rastvorima surfaktanata, različite koncentracije, u različitom vremenu i različitoj zapremini, pri istim uslovima snage ultrazvučne kade, spoljašnje temperature od 20 °C i vlažnosti vazduha od 35-40 %. Korišćene su različite početne koncentracije grafita od 0,5, 2, 12 i 18 mg ml⁻¹, rastvarač visoke tačke ključanja, NMP, i vodeni rastvori surfaktanata, natrijum-dodecilbensulfonat (SDBS) i triblokkopolimerpoli(etilenglikol)-blok-poli(propilenglikol)-blok-poli(etilenglikol) (P-123) u dejonizovanoj vodi (DI H₂O), koncentracije 10 mg ml⁻¹. Vreme eksfolijacije je podešeno na 30, 300, 720 i 840 min. Ispitivana je i eksfolijacija grafita u NMP-u u različitoj zapremini smeše od 10, 50 i 100 ml u periodu eksfolijacije od 840 min.

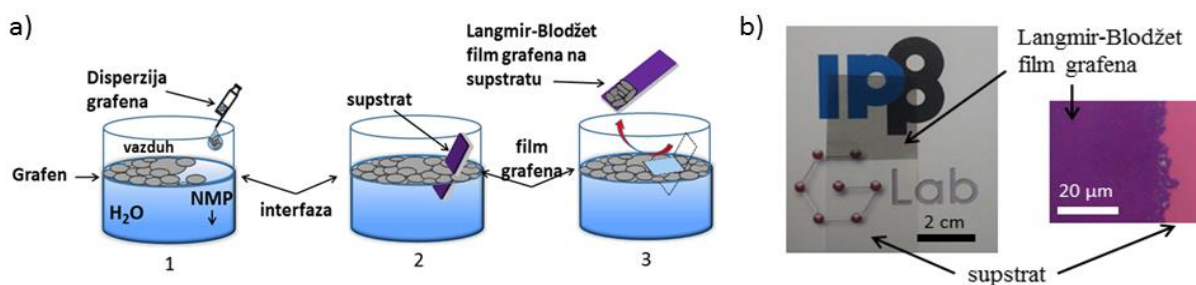
Koncentracije dobijenog grafena u rastvorima određene su iz apsorpcionih spektara, očitavanjem apsorpcija na talasnoj dužini od 660 nm i korišćenjem literaturnih vrednosti za apsorptivnost $a=13,90 \text{ ml mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ za rastvore surfaktanata [7, 12, 13] i $a = 24,60 \text{ mL mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ za NMP [7]. ApSORPCIONI spektri su dobijeni korišćenjem uređaja Perkin-Elmer Lambda 4B UV/VIS Spectrophotometer (uslovi snimanja dati su u odeljku 4.5).

4.3. Tanki filmovi grafena

4.3.1 Depozicija grafena eksfoliranog iz tečne faze Langmir-Blodžetovom metodom

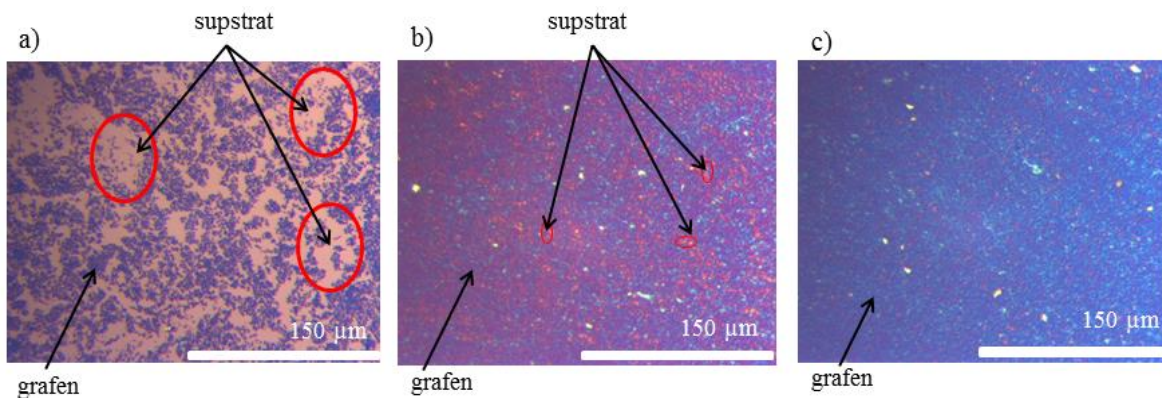
Za dobijanje tankih filmova grafena Langmir-Blodžetovom metodom samoorganizacije nanostruktura (eng. Langmuir-Blodgett self-assembly-LBSA) na voda-vazduh međufazi korišćene su disperzije grafena u NMP-u (Slika 14a). Filmovi su formirani kontinualnim uvođenjem disperzije grafena, niz ivicu suda, automatskom mikropipetom na površinu DI H₂O zapremine 7,5 ml u čaši od 10 ml. Zahvaljujući visokoj hidrofobnosti nefunkcionalizovanih grafenskih ljuspica eksfoliranih iz tečne faze, na površini vode dolazi do ekstrakcije grafena iz rastvora NMP-a, njegovog izdvajanja na površini vode i rastvaranja NMP-a u vodi [18]. U cilju smanjenja površinske energije međufaze, nakon dodavanja grafena, dolazi do reorganizacije

grafenskih ljuspica na površini vode, njihovog spajanja i međusobnog preklapanja, pri čemu se formira gusto pakovana struktura grafenskih ljuspica u vidu filma [107]. Nakon formiranja filma grafena na međufazi, film je deponovan na površinu supstrata, uranjanjem odgovarajuće podloge i laganim zahvatanjem filma sa površine vode (Slika 14b).



Slika 14. a) Šematski prikaz dobijanja tankih filmova grafena eksfoliranog iz tečne faze Langmir-Blodžetovom metodom: 1) formiranje filma na površini vode, 2) uranjanje supstrata, 3) nanošenje filma na podlogu, b) fotografija LBSA filma na PET-u i slika LBSA filma na SiO₂/Si supstratu sa debljinom izolacionog oksida od 300nm, dobijena optičkom mikroskopijom.

Postizanje dovoljnog površinskog pritiska koji omogućava potpuno zatvaranje filma na površini vode zavisi od dodate količine disperzije. Optimizacija formiranja filmova u pogledu količine rastvora neophodne za formiranje kompaktnog filma omogućena je praćenjem pokrivenosti supstrata optičkom mikroskopijom (Slika 15).



Slika 15. Slike filmova grafena, deponovanog na SiO₂/Si podlogu sa debljinom izolacionog oksida od 85 nm, formiranih dodavanjem različite zapremine: a) 50 µl, b) 75 µl i c) 100 µl, disperzije grafena na voda-vazduh međufazu. Slike su dobijene optičkom mikroskopijom. Mesta obeležena crvenim krugovima su neki od delova supstrata koji nisu pokriveni grafenom.

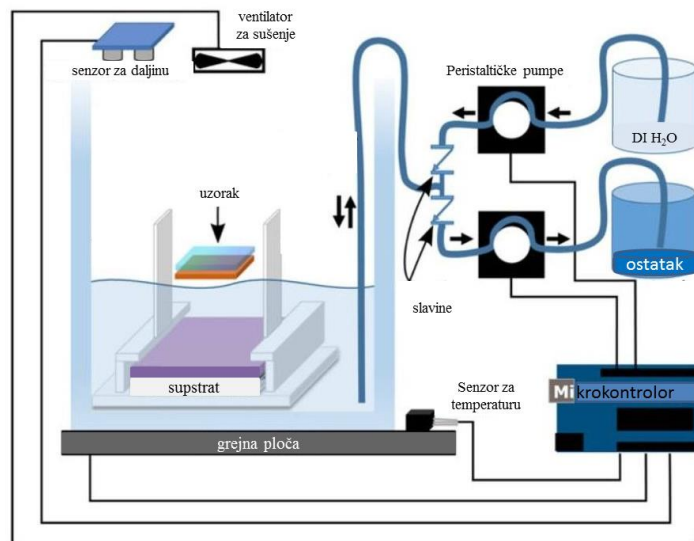
Dodatak manje količine rastvora od potrebne ne dovodi do postizanja površinskog napona koji je neophodan za zatvaranje filma na voda-vazduh međufazi, usled čega dolazi do formiranja ostrva grafena na površini vode. Ovako deponovan nekompletno zatvoren film je, u zavisnosti od dodate kolišine disperzije, više ili manje razuđen po površini supstrata i ne može se koristiti. Eksperimentalno je određeno da zapremina rastvora od 100 μl na površini međufaze od $\sim 4 \text{ cm}^2$ omogućava formiranje kontinualnog filma. Procedura je ponavljana više puta u cilju dobijanja filmova različitih debljina.

LBSA filmovi su za potrebe rada deponovani na različite supstrate: SiO_2/Si , PET, staklo i monokristalni Si. Za potrebe merenja otpornosti LBSA filmova na PET-u, filmovi su deponovani na podlogu nakon nanošenja Au-kontaktata na supstrat, dok su na svim ostalim podlogama kontakti nanošeni nakon depozicije filma.

4.3.2. Tanki filmovi grafena dobijenog depozicijom iz parne faze

Monoslojni grafen dobijen depozicijom iz parne feze (CVD SLG) je prenešen sa Cu-folije na SiO_2/Si podlogu pomoću ručno pravljenog i posebno prilagođenog automatskog sistema za transfer sa 0,3 M amonijum-persulfatom ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) kao nagrizajućim agensom Cu-folije. SLG na Cu-foliji zaštićen slojem poli-metilmetakrilat (PMMA) se uvodi u posudu u kojoj se nalazi sredstvo za nagrizanje folije, koje se u periodu nagrizanja zagreva do 60°C . Nakon oslobađanja grafena od folije sistemom peristaltičkih pumpi i slavina dolazi do izmene rastvora ispod uzorka sa DI vodom sve dok u posudi za nagrizanje ne ostane uzorak na površini čiste DI vode, nakon čega se DI voda ispumpava i grafen transferuje na željenu podlogu. Sukcesivnim ispiranjem acetonom zaštitni sloj PMMA se otklanja. Slika 16 prikazuje šemu uređaja, a princip rada datog sistema detaljno je opisan referencom [108].

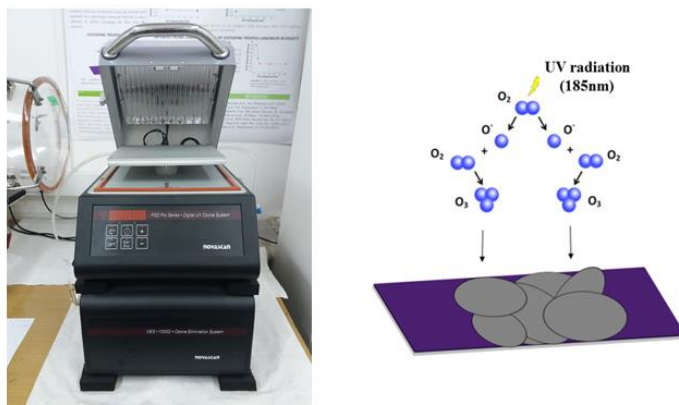
Transfer komercijalno dostupnog višeslojnog grafena sa Ni-folije na SiO_2/Si podlogu je omogućen postavljanjem uzorka na površinu 0,25 M rastvora FeCl_3 u DI vodi koji nagriza Ni-foliju, na sobnoj temperaturi tokom 4 h. Nakon nagrizanja folije, na površini rastvora ostaje film grafena, koji se nakon ispiranja FeCl_3 sa DI H_2O može sa površine rastvora zahvatiti odgovarajućim supstratom.



Slika 16. Šematski prikaz automatskog uređaja za transfer CVD grafena. Prilagođeno iz [108] u skladu sa *Creative Commons Attribution 4.0 International License*.

4.4. Metode površinske modifikacije

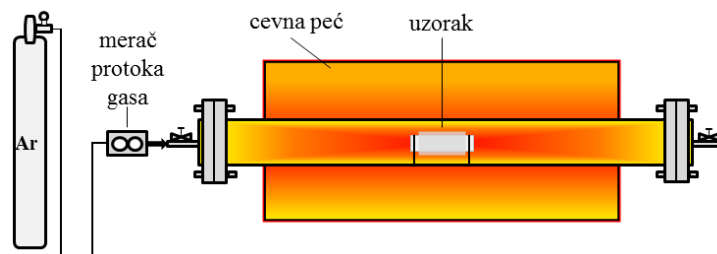
Za fotohemijску oksidaciju ozonom (UVO tretman) iz atmosfere LBSA i CVD filmova grafena na SiO_2/Si podlogama i mikroskopskom staklu korišćen je standardni, komercijalno dostupni uređaj Novascan UV/ozone Cleaner (Slika 17), sa živinom lampom visokog intenziteta kao izvorom UV zračenja. Uzorci su izloženi ultraljubičastom zračenju i ozonu 3, 5, 15 i 30 min, na atmosferskom pritisku, pri čemu je temperatura komore održavana na 50 °C.



Slika 17. Fotografija uređaja Novascan UV/ozone Cleaner (levo), šematski prikaz UVO tretmana u uređaju (desno).

U drugom delu eksperimenta, LBSA filmovi grafena na PET podlozi su hemijski funkcionalizovani direktnim izlaganjem uzoraka rastvoru koncentrovane azotne kiseline, metodom nakapavanja, u različitom vremenskom periodu do 10 min.

Poslednji način modifikacije LBSA filмова na PET-u i staklu se sastojao u termalnom odgrevanju LBSA filмова u cevnoj peći Heraeus (Slika 18) na temperaturi od 250 °C u atmosferi argona u periodu od 2 h.



Slika 18. Šematski prikaz cevnice peći za termalno odgrevanje.

4.5. Metode karakterizacije

Disperzije grafena dobijenog metodom eksfolijacije iz tečne faze, filmovi grafena deponovani Langmir-Blodžetovom metodom, CVD grafen, kao i promene na površini filмова grafena indukovanе primenjenim metodama površinske modifikacije ispitivane su različitim fizičkohemijskim metodama. Disperzije grafena analizirane su metodom UV/VID spektrofotometrije. Za ispitivanje strukture i hemijskih promena na površini filмова koristile su se metode ramanske spektrometrije, infracrvene spektrometrije sa Furijeovom transformacijom i spektrometrije fotoelektrona nastalih ozračivanjem rendgenskim zracima. Za ispitivanje optičkih osobina korišćena je UV/VID transmisiona spektrofotometrija, za morfološka ispitivanja korišćena je optička mikroskopija, mikroskopija atomskih sila i skenirajuća elektronska mikroskopija i za ispitivanje elektronske strukture uzoraka korišćena je mikroskopija sila Kelvinovom probom. Električne osobine ispitivane su merenjem u konfiguraciji dve tačke.

4.5.1. UV/VID spektrofotometrija

UV/VID spektrofotometrija je metoda kod koje se informacije o analitu dobijaju merenjem intenziteta elektromagnetnog zračenja koju ispitivana supstanca apsorbira ili propušta. Spektrofotometrijom se mogu dobiti i apsorpcioni i transmisioni spektri. Merenjem apsorpcije, na osnovu Lamber-Berovog zakona, mogu se dobiti informacije o koncentraciji grafena u rastvoru.

Za ispitivanje optičkih osobina disperzija grafena i grafena deponovanog Langmir-Blodžetovom metodom, pre i nakon površinske modifikacije, korišćena je UV/VID spektrofotometrija. Spektri su snimani u VID oblasti od 350 do 750 nm u atmosferskim uslovima na sobnoj temperaturi. Za snimanje apsorpcije disperzija korišćene su kvarcne kivete dimenzija 1cm x 1cm x 4,5 cm, a za potrebe snimanja transparentije filmova, dati filmovi su deponovani na mikroskopsko staklo. Korišćeni su dvoznačni uređaji Perkin-Elmer Lambda 4B ULJ/VIS spektrometar i SUPER SCAN Varian spektrometar, pri čemu su svi dobijeni spektri automatski korigovani u odnosu na referentni rastvor, odnosno referentni supstrat u slučaju filmova.

4.5.2. Ramanska spektrometrija

Ramanska spektrometrija je metoda vibracione spektrometrije koja se zasniva na merenju promene frekvencije upadne monohromatske laserske svetlosti do koje dolazi usled rasejanja na molekulima ispitivanog materijala. Za datu upadnu frekvenciju ova veličina predstavlja karakteristiku materijala. Predstavlja brzu i nedestruktivnu metodu, koja je u širokoj upotrebi za karakterizaciju grafenskih nanomaterijala. Na osnovu prisustva, položaja i odnosa intenziteta karakterističnih vibracionih traka grafena, G traka (1582 cm^{-1}), 2D traka (2700 cm^{-1}), D traka ($1250\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$) i D' traka (1620 cm^{-1}) mogu se dobiti informacije o gustini i vrsti defekata u grafenu, debljini grafena, kao i o stepenu njegove dopiranosti [109].

U ovom radu mikro-ramanska spektrometrija primenjena je za strukturnu karakterizaciju tankih filmova grafena deponovanih Langmir-Blodžetovom metodom na SiO_2/Si , staklu i PET podlozi, kao i CVD monoslojnih i višeslojnih filmova grafena na SiO_2/Si podlozi, pre i nakon površinske modifikacije. Spektri su snimljeni uređajem TriVista 557 S&I GmbH Micro Raman spektrometrom (Slika 19), sa talasnom dužinom pobude 532 nm Nd:YAG lasera, snage 15 mW i

vremenom ekspozicije od 300 s, difrakcionom rešetkom sa 335 ureza/mm i uređajem sa spregnutim naelektrisanjima kao detektorom (*eng. charge-coupled device - CCD*), hlađenim tečnim azotom. Spektri su snimani na sobnoj temperaturi.



Slika 19. Fotografija mikro-ramanskog spektrometra TriVista 557.

4.5.3. Infracrvena spektrometrija sa Furijeovom transformacijom (FTIC)

Infracrvena spektrometrija sa Furijeovom transformacijom je nedestruktivna metoda vibracione spektrometrije koja daje informacije o hemijskom sastavu uzorka na osnovu analize zračenja koje apsorbuju molekuli uzorka. Pogodna je za ispitivanje kiseoničnih funkcionalnih grupa, koje nastaju kao posledica oksidacije grafena.

Za identifikaciju hemijske promene grafena na SiO_2/Si podlozi indukovane fotohemijom oksidacijom, korišćena je infracrvena spektrometrija sa Furijeovom transformacijom u srednjoj IC oblasti $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Spektri su snimljeni uređajem Thermo Scientific Nicolet 6700 FTIC spektrometrom u modu difuzione refleksije (*eng. Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform-DRIFT*), pogodnom za snimanje hrapavih uzoraka na netransparentnim podlogama (Slika 20). Merenja su vršena u atmosferskim uslovima na sobnoj temperaturi. Rezolucija je iznosila 2 cm^{-1} .



Slika 20. Fotografija Thermo Scientific Nicolet 6700 FTIC spektrometra sa uvećanim prikazom dodatka za merenja u DRIFT modu.

4.5.4. Spektrometrija fotoelektrona nastalih ozračivanjem rendgenskim zracima (XPS)

Spektrometrija fotoelektrona nastalih ozračivanjem rendgenskim zracima je metoda koja se zasniva na merenju energije fotoelektrona koji se emituju sa površine ozračene X-zracima. Svaki element daje karakterističan skup XPS signala, koji imaju karakteristične vrednosti energija koje odgovaraju elektronskoj konfiguraciji elektrona unutar atoma. Usled formiranja hemijske veze dolazi do promene elektronske strukture, što se na spektru odražava u vidu hemijskog pomaka. Ova metoda omogućava detaljan uvid u hemijsku strukturu posmatranog materijala i posebno je pogodna za identifikaciju funkcionalnih grupa koje se na materijalu uvode metodama površinske modifikacije. Odnos inteziteta dobijenih signala daje udeo prisutnih elemenata, a položaj i odnos dekonvoluiranih traka daje precizne podatke o vrsti i udelu pojedinačnih veza.

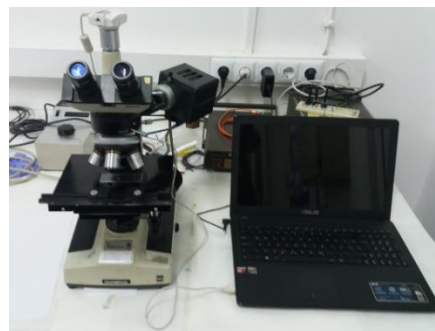
U cilju dobijanja informacije o elementarnoj i hemijskoj strukturi LBSA filmova na PET-u pre i nakon hemijske funkcionalizacije uzoraka azotnom kiselinom izvršena je analiza uzoraka korišćenjem uređaja Thermo Scientific Theta Probe XPS (Slika 21) u ultra-visokom vakuumu korišćenjem Al K α (1486,58 eV) monohromatskog rendgenskog zračenja, na sobnoj temperaturi. Rezultati dobijeni XPS metodom karakterizacije analizirani su pomoću Avantage softvera.



Slika 21. Fotografija Thermo Scientific Theta Probe XPS spektrometra.

4.5.5. Optička mikroskopija

Praćenje pokrivenosti površine supstrata nakon depozicije filma na SiO_2/Si podlogama vršeno je refleksionim optičkim mikroskopom Olympus (Slika 22).



Slika 22. Fotografija Optičkog mikroskopa Olympus.

4.5.6. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Skenirajuća elektronska mikroskopija je metoda koja omogućava analizu morfologije uzorka na osnovu slika koje se dobijaju skeniranjem površine uzorka snopom elektrona visoke energije. Informacije o površini uzorka se dobijaju na osnovu interakcije elektrona upadnog snopa sa atomima uzorka. Pri elastičnom rasejanju dolazi do promene putanje elektrona upadnog snopa, ali ne i njihove energije, pri čemu nastaju reflektovani elektroni koji reprezentuju dubinu

uzorka. Neelastičnim rasejavanjem deo energije elektroni predaju uzorku, pri čemu nastaju sekundarni elektroni, koji daju pravu sliku površine uzorka. Slika uzorka se formira od reflektovanih i sekundarnih elektrona koji se sa površine uzorka hvataju odgovarajućim detektorima i daju signal na ekranu koji će biti svetliji ili tamniji u zavisnosti od broja reflektovanih ili sekundarnih elektrona koji stižu do detektora.

Površinska morfologija LBSA filmova u cilju određivanja prosečne lateralne veličine ljuspica grafena u filmu, praćenja pokrivenosti odgovarajućeg supstrata i analiza promena morfologije filmova pri termalnom odgrevanju ispitivana je skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Analiza je izvršena pomoću uređaja Tescan MIRA3 field-emission gun skenirajućeg elektronskog mikroskopa (Slika 23) na 15 kV u visokom vakuumu. Za potrebe ove analize, uzorci su deponovani na provodne podloge (monokristalni Si).



Slika 23. Slika Tescan MIRA3 field-emission gun SEM.

4.5.7. Mikroskopija atomskih sila (AFM) i mikroskopija sila Kelvinovom probom (KPFM)

Mikroskopija atomskih sila i mikroskopija sila Kelvinovom probom pripadaju grupi tehnika koje se zajedničkim imenom nazivaju skenirajuća mikroskopija sondom. Mikroskopija atomskih sila se zasniva na merenju intenziteta međumolekularnih sila koji zavisi od rastojanja na kome se nalaze čestice uzorka u odnosu na vrh sonde. Na osnovu izmerene vrednosti intenziteta sile rekonstruiše se rastojanje od uzorka i to je osnova za formiranje slike. Metoda je

posebno pogodna za ispitivanje topografije nanomaterijala, dajući informaciju o njihovoj debljini i organizaciji struktura u uzorku.

Topografija uzoraka je ispitivana metodom mikroskopije atomskih sila, uređajem AFM NTEGRA Spectra (Slika 24), u naizmeničnom (*eng. tapping*) modu, u vazduhu i sobnoj temperaturi. Za snimanje su kao probe korišćene standardne silicijumske iglice prevučene slojem Au ili Pt (NT-MDT). Za AFM merenja LBSA filmovi sudeponovani na SiO₂/Si podlogu zbog niske hrapavosti ovih supstrata.

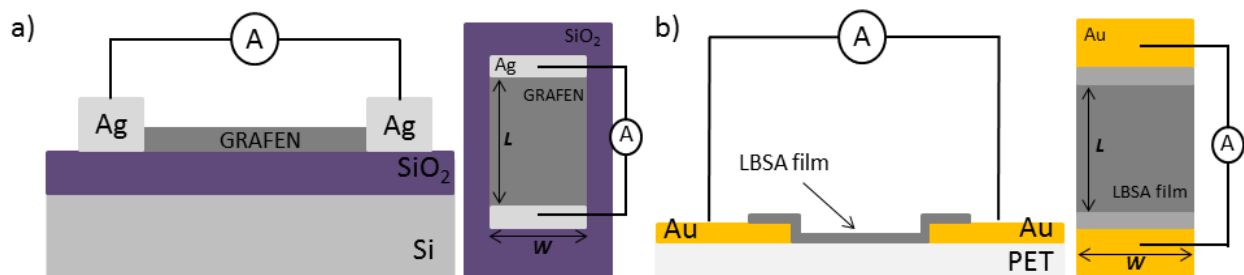
Za ispitivanje položaja Fermijevog nivoa uzoraka pre i nakon primenjenih metoda površinske modifikacije, primenjena je mikroskopija sila Kelvinovom probom, uređajem KPFM, NTEGRA Spectra u bezkontaktnom modu. Razlika električnog potencijala između probe i uzorka je dobijena tako što je prvobitno u tapping modu skenirana topografija, nakon čega je iglica podignuta 30 nm, primenjena superpozicija naizmeničnog i jednosmernog napona između probe i uzorka i izvršeno ponovno skeniranje iste površine. Vrednosti potencijalne razlike uzoraka pre i nakon dopiranja određene su iz histograma dobijenih mapa fitovanih Gausovom funkcijom. U cilju određivanja izlaznog rada uzoraka, na osnovu izmerenih vrednosti potencijalne razlike između probe i uzorka neophodno je poznavanje izlaznog rada probe. Izlazni rad probe je određen snimanjem KPFM mapa visoko-orijentisanog pirolitičkog grafita, čiji je izlazni rad poznat i iznosi 4,6 eV [110, 111]. Rezultati dobijeni AFM i KPFM metodama karakterizacije analizirani su pomoću Gwyddion softvera.



Slika 24. Fotografija NTEGRA Spectra mikroskopa atomskih sila.

4.5.8. Električna merenja

Promena električnih svojstva koja nastaje kao posledica površinske modifikacije LBSA filmova praćena je merenjem otpornosti (Slika 25 a i b) u konfiguraciji dve tačke. Površinska otpornost filmova preračunata je iz izmerene ukupne otpornosti filmova uzimajući u obzir geometrijski faktor, tj. dužinu kanala između kontakata (L) i širinu kontakata (W). Srebrna pasta je korišćena kao materijal kontakta za uzorke na SiO₂/Si podlozi, a za uzorke na PET-u kao materijal kontakta korišćeno je zlato. Ag kontakti su nanešeni direktno na uzorak iz koloidnog rastvora. Au kontakti su na čiste podloge nanešeni ručno pravljenim sistemom za termalno naparavanje. Volframova nit na koju je nanešeno Au se propuštanjem struje zagreva do usijanja, pri čemu dolazi do desorpcije Au sa niti i njegovog raspršivanja u komori u koju su unešeni uzorci prekriveni kontaktnom maskom. Vakuum u komori iznosi 10⁻⁶ mbar. Variranjem vremena ekspozicije (zagrevanjem niti) postiže se željena debljina kontakata. Može se smatrati da je kontaktna otpornost Ag i Au, koja u odnosu na CVD grafen iznosi ~ 1,4 Ω μm i ~ 0,5 Ωμm [112], u odnosu na ukupnu površinsku otpornost LBSA filmova i promenu površinske otpornosti zanemarljiva.



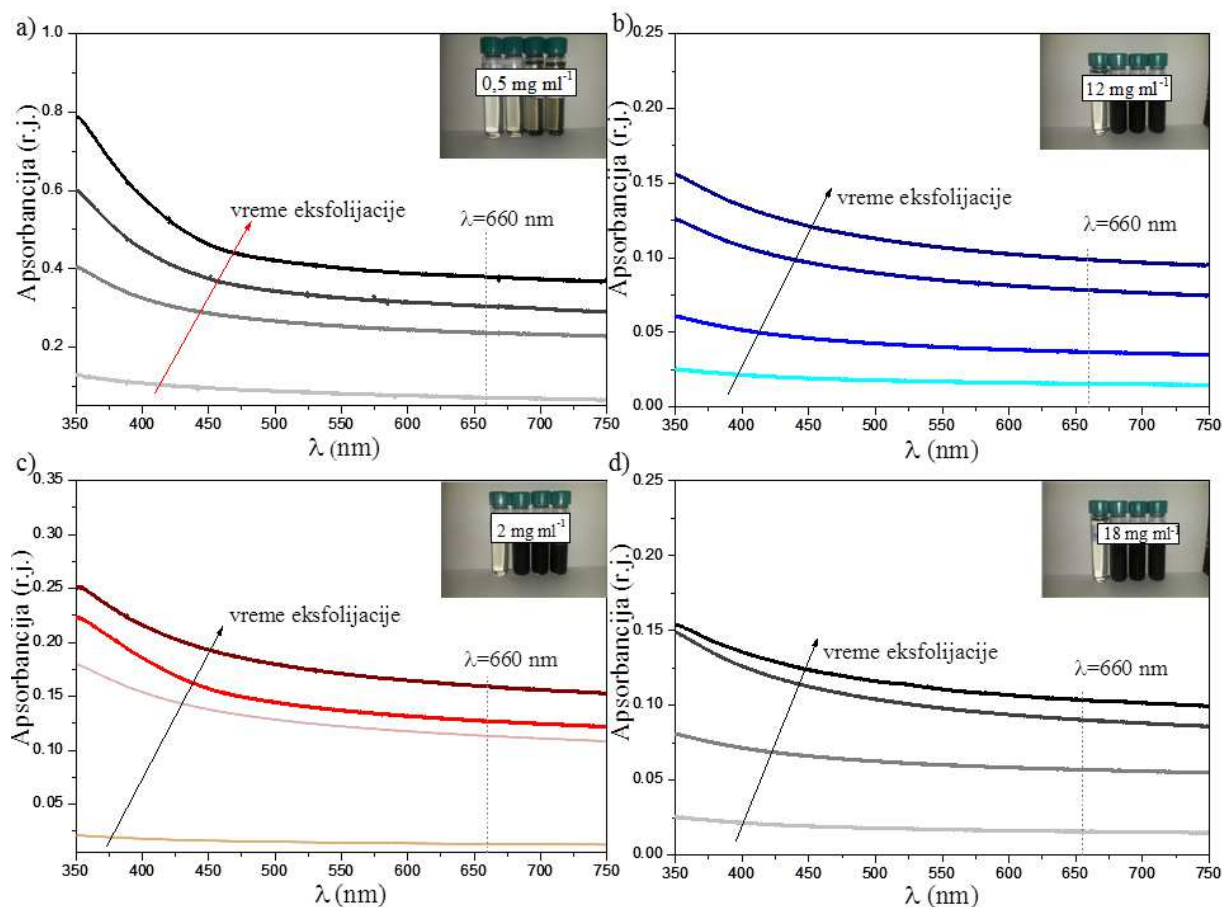
Slika 25. Šematski prikaz merenja otpornosti u konfiguraciji dve tačke za a) uzorke na SiO₂/Si supstratima i b) uzorke na PET-u, pogled sa strane i odozgo. L i W su dužina kanala i širina kontakata, respektivno.

5. Rezultati i diskusija

5.1. Optimizacija uslova eksfolijacije grafena iz tečne faze

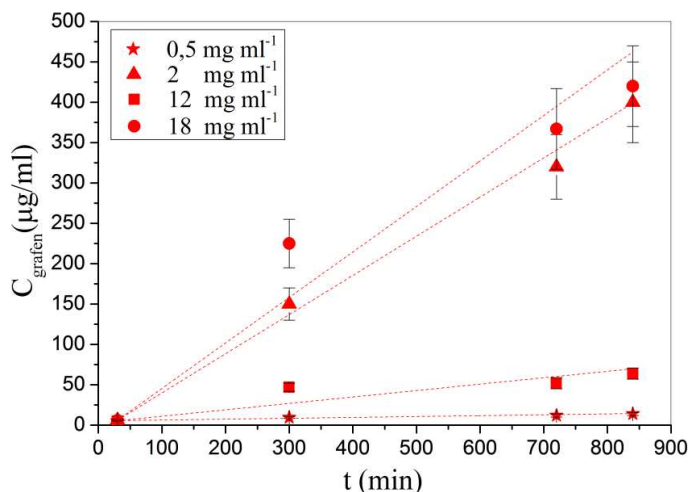
U ovom delu rada prikazani su rezultati optimizacije eksperimentalnih uslova eksfolijacije grafena iz tečne faze, sa ciljem dobijanja adekvatnih koncentracija grafena u rastvorima koje se mogu koristiti za depoziciju filmova Langmir-Blodžetovom metodom.

Optimalne koncentracije eksfoliranog grafena određene su na osnovu apsorpcionih spektara, očitavanjem apsorbcija na talasnoj dužini od 660 nm, dobijenih za različite početne koncentracije grafita i različita vremena eksfolijacije koji su prikazani na slici 26.



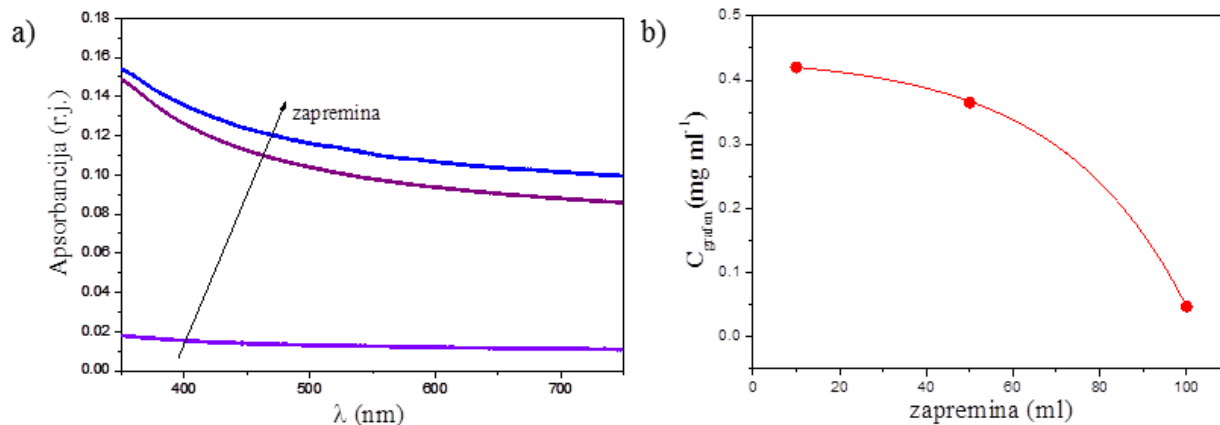
Slika 26. Apsorpcioni spektri disperzija grafena u NMP-u eksfoliranih u periodu od 30, 300, 720 i 840 min, za inicijalnu koncentraciju grafita od: a) $0,5 \text{ mg ml}^{-1}$, b) 2 mg ml^{-1} , c) 12 mg ml^{-1} , d) 18 mg ml^{-1} . Spektri b) su spektri rastvora razblaženih 10 puta, a spektri c) i d) su spektri rastvora razblaženih 100 puta.

Slika 27 prikazuje koncentracije grafena u zavisnosti od različitog vremena eksfolijacije, za različite početne koncentracije grafita u N-metil-2-pirolidonu (NMP). Može se primetiti da se sa povećanjem početne koncentracije grafita i perioda eksfolijacije prinos grafena u disperzijama povećava, što je u skladu sa do sada objavljenim rezultatima [7, 12, 13]. Za dalji tok istraživanja odabrani su rastvori sa najvećim prinosom grafena dobijenog eksfolijacijom iz rastvora grafita početne koncentracije 18 mg ml^{-1} i vremena soniranja od 14 h.



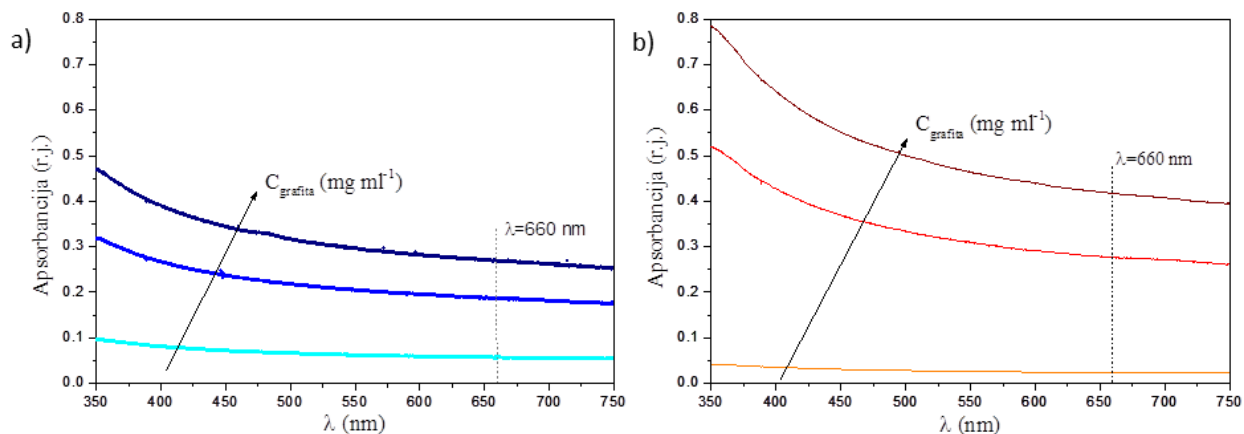
Slika 27. Koncentracija grafena u disperziji grafena u NMP-u, dobijena za različite početne koncentracije i za različito vreme soniranja. Greške predstavljaju standardnu devijaciju određenu iz pet merenja.

Kako na prinos grafena, pri istim uslovima vremena eksfolijacije i početne koncentracije grafita, utiče i zapremina rastvora, to je ispitana i ova zavisnost i prikazana na slici 28. U manjim zapreminama prodiranje mikromlazeva u kompaktni materijal je intenzivnije i dolazi do povećanja prinosa grafena. Ovo povećanje nije linearno, već nakon velikog porasta prinosa sa smanjenjem zapremine, sa 100 ml na 50 ml, daljim smanjenjem zapremine prinos sporije raste usled zasićenja rastvora i nemogućnosti ravnomernog dispergovanja čestica u rastvoru. Rastvori zapremine 50 ml su odabrani za dalje istraživanje s obzirom da količina dobijenog rastvora, u ovom slučaju, ima veći značaj u odnosu na razliku u prinosu grafena pri manjim zapreminama rastvora od 50 ml.



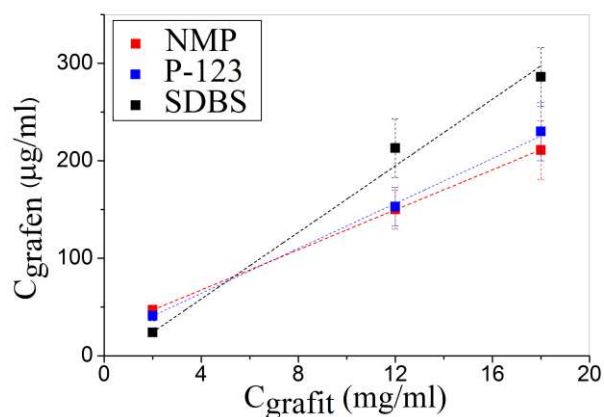
Slika 28. a) Apsorpcioni spektri disperzija grafena u NMP-u (razblaženih 100 puta), pri istim uslovima početne koncentracije grafita od 18 mg ml^{-1} i periodu eksfolijacije od 14 h, za različite zapremine rastvora od 10, 50 i 100 ml, b) odgovarajuće koncentracije grafena u disperzijama.

Da bi se ispitaio uticaj rastvarača na prinos dobijenog grafena eksfolijacijom iz rastvora, kao rastvarači su, pored NMP, korišćeni i rastvori natrijum-dodecilbensulfonata (SDBS) i triblokkopolimerpoli(etilenglikol)-blok-poli(propilenglikol)-blok-poli(etilenglikola) (P-123) u vodi, koncentracije 10 mg ml^{-1} , koji dovode do snižavanja površinskog napona vode i omogućavaju eksfolijaciju grafena u vodenim rastvorima. Apsorpcioni spektri disperzija nakon eksfolijacije grafena u rastvorima surfaktanata od 5 h, za različite početne koncentracije grafita, prikazani su na slici 29.



Slika 29. Apsorpcioni spektri grafenskih disperzija (razblaženih 10 puta) dobijenih eksfolijacijom od 5h za različite početne koncentracije grafita od 2, 12 i 18 mg ml^{-1} . Grafen je dispergovan u vodenom rastvoru surfaktanata koncentracije 10 mg ml^{-1} : a) P-123 i b) SDBS.

Efikasnosti eksfolijacije grafena za različite rastvarače i početne koncentracije grafita prikazane su na slici 30.



Slika 30. Koncentracija grafena u disperzijama dobijena eksfolijacijom iz NMP i rastvora surfaktanta P-123 i SDBS, pri različitim početnim koncentracijama grafita i vremenu soniranja od 5 h. Greške predstavljaju standardnu devijaciju određenu iz pet merenja. Prilagođeno iz rada kandidata [113] u skladu sa autorskim pravima.

Iako rezultati prikazani na slici 30 pokazuju da su prinosi grafena iz vodenih rastvora surfaktanata, za sve inicijalne koncentracije grafita, veći u odnosu na prinos grafena u disperzijama na bazi organskih rastvarača visoke tačke ključanja, ekstrakcija grafena iz ovih rastvora na površini vode nije moguća usled prisustva surfaktanata. Shodno tome, ove disperzije se, bez izmene rastvarača u njima, ne mogu koristiti za formiranje filmova Langmir-Blodžetovom metodom. Tanki filmovi grafena iz ovih disperzija se mogu dobiti metodom vakuumske filtracije i zahtevaju naknadno otklanjanje zaostalih molekula surfaktanata odgrevanjem, koje često dovodi do nepoželjne agregacije ljuspica grafena. Filmovi formirani na ovaj način su na osnovu dosadašnjih istraživanja velike površinske otpornosti (nekoliko stotina kΩ) i transparentije manje od 60 % [12] i u skladu sa tim nisu bili predmet istraživanja ove doktorske disertacije.

Na osnovu prikazanih rezultata optimizacije eksperimentalnih uslova, za dobijanje tankih filmova LBSA grafena odabrane su disperzije grafena u NMP-u, inicijalne koncentracije grafita od 18 mg ml⁻¹, zapremine 50 ml, dobijene ultrazvučnim soniranjem u periodu od 14 h i centrifugirane na 3000 rpm u periodu od 1 h.

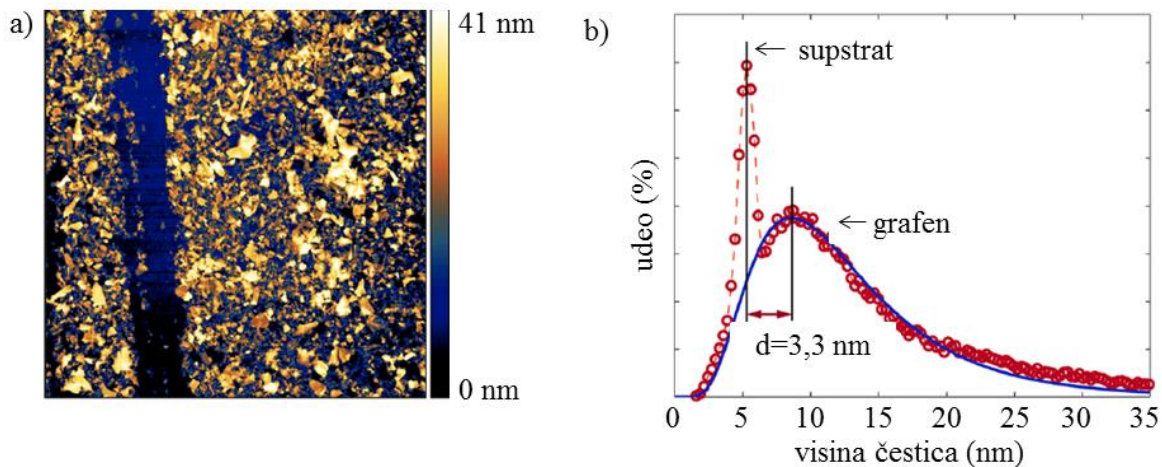
5.2. Tanki filmovi grafena eksfoliranog iz tečne faze i deponovanog Langmir-Blodžetovom metodom

U ovom delu prikazani su rezultati karakterizacije tankih filmova grafena, eksfoliranog iz rastvora NMP-a, deponovanih Langmir-Blodžetovom metodom. Morfologija dobijenih filmova ispitivana je AFM i SEM metodama, strukturne karakteristike su ispitivane ramanskom spektroskopijom, a optoelektronske osobine ispitivane su merenjem transparentcije filmova UV/VID spektrofotometrijom i merenjem otpornosti.

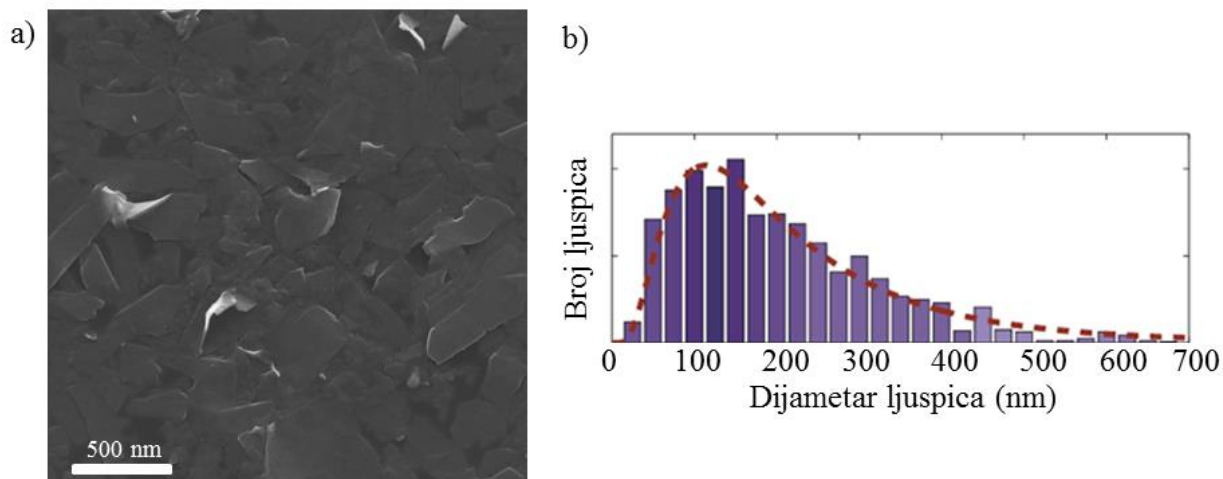
Slika 31a prikazuje topografiju ivice filma, formiranog jednom LBSA depozicijom na SiO₂/Si supstratu, dobijenu AFM merenjima. Slika 31b prikazuje histogram visine ljuspica grafena u filmu određen na osnovu više AFM slika ivice LBSA filma na kojima se jasno može razlikovati film i supstrat. Ovaj histogram raspodele visine čestica korišćen je za procenu debljine LBSA filmova. Na svakom histogramu su jasno razdvojeni maksimumi koji potiču od uzorka i supstrata. Poluširina pika koji odgovara supstratu je uvek mala, zbog njegove niske hrapavosti, dok pik koji odgovara LBSA filmovima ima široku distribuciju. Pik koji odgovara filmu je fitovan log-normalnom raspodelom. Prosečna debljina filma koja odgovara razlici položaja maksimuma pikova filma i supstrata iznosi $(3,3 \pm 0,7)$ nm. Na osnovu teorijske vrednosti debljine jednoslojnog grafena od 0,3 nm, može se smatrati da je prosečna debljina LBSA filma oko 10 slojeva grafena, sa širokom raspodelom debljine filma.

Sa slike 32. a dobijene SEM metodom može se videti karakteristično preklapanje grafenskih ljuspica u LBSA filmu grafena. Na osnovu ovih rezultata može se odrediti lateralna veličina grafenskih ljuspica u filmu. Na osnovu histograma, dobijenih analizom više SEM slika površine $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (softverskom analizom veličine pojedinačnih ljuspica) fitovanih log-normalnom funkcijom, može se reći da je prosečna lateralna veličina grafenskih ljuspica (fleka) u LBSA filmovima 120 nm (Slika 32b).

Obe tehnike AFM i SEM su potvrdile visoku pokrivenost supstrata LBSA grafenom od preko 90%.



Slika 31. (a) $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ AFM slika LBSA filma grafena, (b) histogram visine čestica preračunat iz topografskog prikaza a), fitovan log-normalnom raspodelom. Prilagođeno iz rada kandidata [113] u skladu sa autorskim pravima.



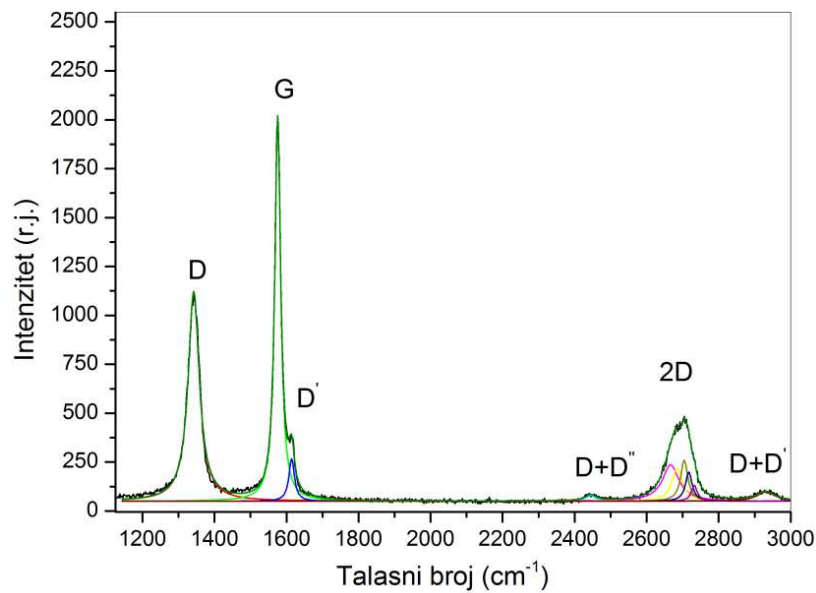
Slika 32. a) SEM slika LBSA filma, b) histogram raspodele dijametra ljuspica LBSA filma.

Strukturne karakteristike LBSA filmova ispitivane su ramanskom spektrometrijom. Slika 33 prikazuje ramanski spektar LBSA filmova i odgovarajuću dekonvoluciju. Na spektru LBSA filma se jasno mogu videti trake karakteristične za grafen eksfoliran iz tečne faze: D traka na $\sim 1343 \text{ cm}^{-1}$, G na $\sim 1578 \text{ cm}^{-1}$, D' na $\sim 1614 \text{ cm}^{-1}$ i 2D na $\sim 2691 \text{ cm}^{-1}$, kao i nekoliko njihovih kombinacija: D + D'' na $\sim 2447 \text{ cm}^{-1}$ i D + D' na $\sim 2929 \text{ cm}^{-1}$. Sve trake su po položaju, relativnom intenzitetu i obliku karakteristične za višeslojni grafen dobijen eksfolijacijom iz rastvora [76]. U spektru se može zapaziti visok intenzitet trake koja odgovara D modu (I_D), koji direktno ukazuje

na prisustvo defekata u grafenu. Odnos intenziteta dekonvoluiranih profila trake D moda i trake koja odgovara G modu (I_G), koji se u istraživanjima često koristi za praćenje defekata u grafenu [76], u slučaju LBSA filmova grafena iznosi 0,64. Iz odnosa I_D/I_G se može izračunati rastojanje između defekata (L_D), za datu talasnu dužinu lasera [63], na osnovu sledeće relacije:

$$L_D^2 (nm)^2 = (1.8 \pm 0.5) \times 10^{-9} \lambda_L^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (1)$$

Za izračunat odnos I_D/I_G za LBSA film grafena dobija se interdefektno rastojanje od 15 nm. Ovo interdefektno rastojanje u LBSA filmovima je znatno manje u odnosu na prosečnu lateralnu veličinu ljuspica u filmu od 120 nm, što ukazuje na mogućnost postojanja tačkastih defekata grafena koji se ne mogu zapaziti pomoću AFM-a i SEM-a ili je prouzrokovano ivicama slojeva grafena u filmovima koje nastaju njihovim preklapanjem pri depoziciji.

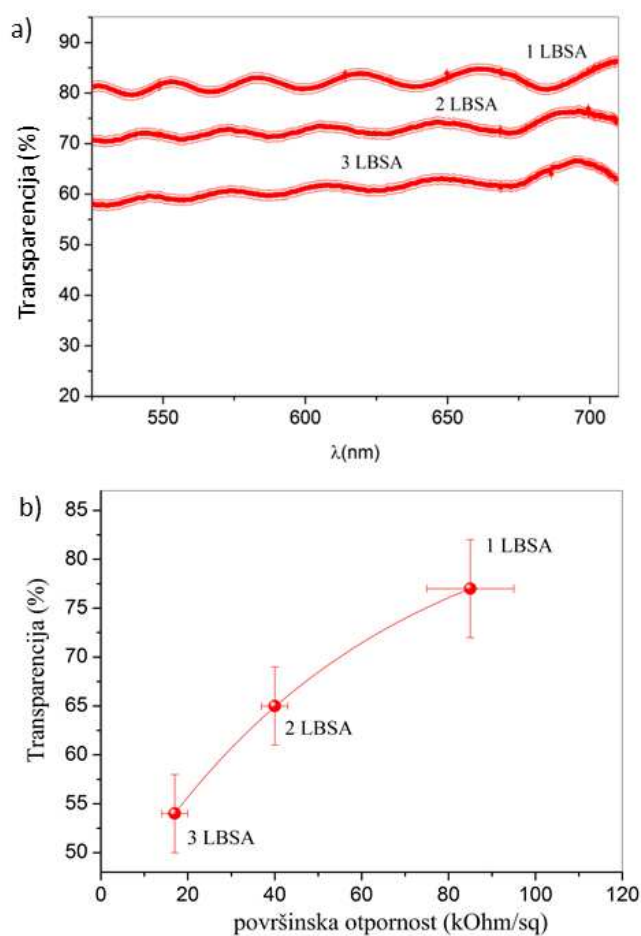


Slika 33. Ramanski spektar LBSA filma grafena eksfoliranog iz tečne faze i odgovarajuća dekonvolucija.

U literaturi je pokazano da je odnos intenziteta traka D i D' moda vrlo osetljiv na tip defekata koji se javlja u grafenu i ima vrednosti 3,5 za ivice, 7 za šupljine, 7-13 za supstitucione nečistoće i 13 za sp^3 defekte [63, 114, 115]. Na osnovu ovog odnosa može se odrediti priroda defekata u deponovanim LBSA filmovima. Analiza prirode i gustine defekata tankih filmova grafena ima veliki značaj u istraživanju, posebno u slučaju uvođenja metoda površinske modifikacije sa ciljem poboljšavanja mogućnosti praktične primene ispitivanog materijala.

Topološki defekti imaju najnižu energiju formiranja [46], pa se može smatrati da su uvek prisutni u grafenu eksfoliranom iz tečne faze, kao rezultat procesa kavitacije [76]. Vrednost izračunatog I_D/I_D' odnosa od $(5,2 \pm 0.4)$ ukazuje da su ivice dominantan tip defekata LBSA filmova, što je u saglasnosti sa literarnim podacima za grafen eksfoliran iz tečne faze (LPE) [76]. Ovo ukazuje na činjenicu da pri depoziciji filmova Langmir-Blodžetovom metodom ne dolazi do formiranja novih defekata, već su prisutni samo postojeći, nastali u procesu ultrazvučne eksfolijacije.

Transparencija LBSA filmova ispitivana je UV/VID spektrofotometrijom. Na slici 34. a se može videti da u VID oblasti spektra transparencija LBSA filmova opada sa porastom broja depozicija.



Slika 34. a) VID spektar grafena na PET-u, za jednu (1LBSA), dve (2LBSA) i tri (3LBSA) depozicije Langmir-Blodžetovom metodom, čija je početna transparencija (za 1LBSA depoziciju) iznosila 82 %, b) transparencija (na 650 nm) u funkciji površinske otpornosti za jednu, dve i tri depozicije. Greške predstavljaju standardnu devijaciju određenu iz deset merenja.

Slika 34b prikazuje prosečne vrednosti transparentije i površinske otpornosti filmova za različit broj LBSA depozicija. Za jednu LBSA depoziciju transparentija je visoka i na 650 nm iznosi (77 ± 5) %. Za film nanešen dva puta na istu podlogu, tj. za dve LBSA depozicije, transparentija je (65 ± 4) %, dok je za tri LBSA depozicije transparentija oko (54 ± 4) %. Iako je transparentija LBSA filmova u odnosu na transparentiju SLG, koja iznosi 97,7 %, znatno niža, može se smatrati zadovoljavajućom jer potiče od kontinualnih, tankih filmova grafena eksfoliranog iz tečne faze.

Visoka površinska otpornost LBSA filmova od nekoliko desetina $k\Omega/sq$ se može objasniti velikom gustinom defekata, procenjenom na osnovu ramanske spektroskopije i karakterističnom za sve filmove dobijene metodama koje se zasnivaju na samoorganizaciji nanostruktura u tanke filmove. Površinska otpornost opada sa porastom debljine filmova i za tri LBSA depozicije iznosi oko $20 k\Omega/sq$. Redukovanje površinske otpornosti povećanjem debljine filmova za posledicu ima smanjenje transparentije filma. U daljem toku rada biće prikazane metode koje površinskom modifikacijom/funkcionalizacijom ivica grafena doprinose smanjenju površinske otpornosti 1 LBSA filmova do reda veličine 3 LBSA filmova, pri zadržanoj visokoj vrednosti transparentije od preko 70 %.

5.3. Površinska modifikacija tankih filmova grafena

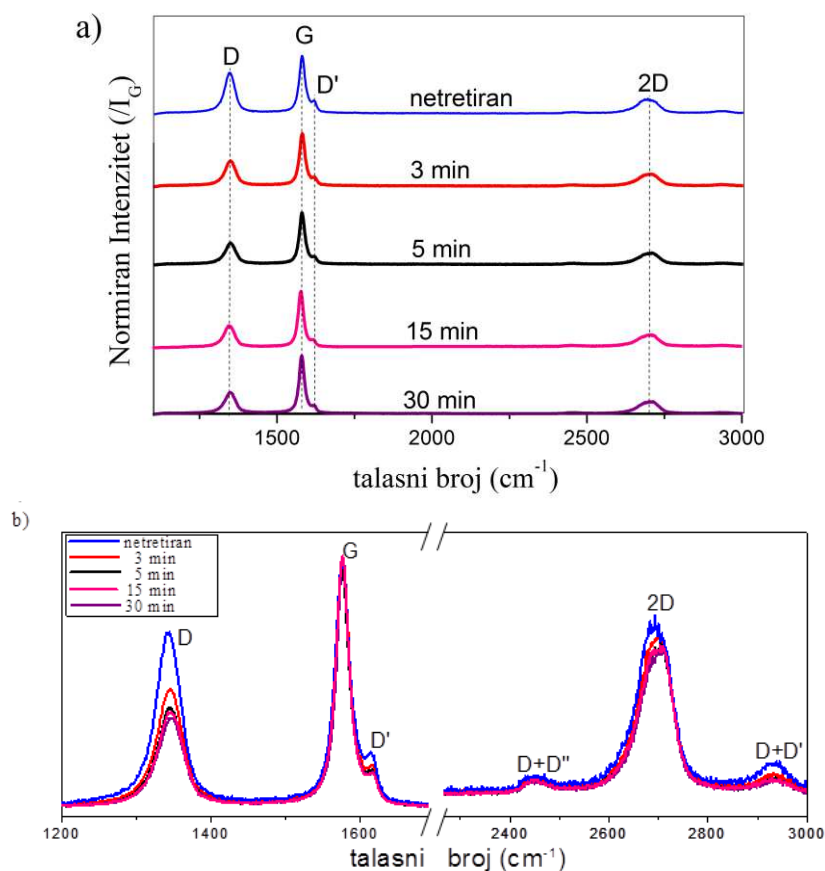
5.3.1. Fotohemijska oksidacija tankih LBSA filmova grafena

Ozon, kao jako oksidaciono sredstvo značajno utiče na osobine materijala direktno menjajući performanse uređaja u kome se dati materijali koriste [116-118]. Ukoliko se mehanički eksfoliran ili grafen dobijen hemijskom depozicijom iz parne faze (CVD) izloži dejstvu ozona dolazi do generisanja novih defekata u bazalnoj ravni grafena i povećanja površinske otpornosti [119, 120]. Reakcija započinje funkcionalizacijom ivica, do tačke zasićenja, kada započinje oksidacija bazalne ravni grafena, njegova funkcionalizacija, supstitucija ugljenikovih atoma i stvaranje vakancija [121]. U strukturi tankih LBSA filmova grafena su dominantne ivice, za razliku od visoko-kvalitetnog grafena dobijenog mikromehaničkom ili CVD metodom kod kojih su ograničavajući faktori transporta naelektrisanja kovalentno vezani ad-atomi i supstitucione nečistoće. Shodno tome, može se očekivati da u slučaju filmova ispitivanih u ovom radu, u uslovima fotohemijske oksidacije ozonom iz vazduha postizanje tačke zasićenja bude odloženo i da oksidacija ivica, odnosno funkcionalizacija grafena bude dominantna u vremenskom periodu pri kom dolazi do destrukcije CVD SLG, tj. očekuje se da fotohemijska oksidacija ozonom (UVO tretman) ima pre dopirajući nego degradirajući efekat.

U ovom delu rada biće prikazan i objašnjen uticaj fotohemijske oksidacije ozonom na strukturne i optoelektronske osobine LBSA filmova. U cilju poređenja, praćen je i uticaj fotohemijske oksidacije na strukturu i površinsku otpornost jednoslojnog i višeslojnog CVD grafena na SiO_2/Si supstratu.

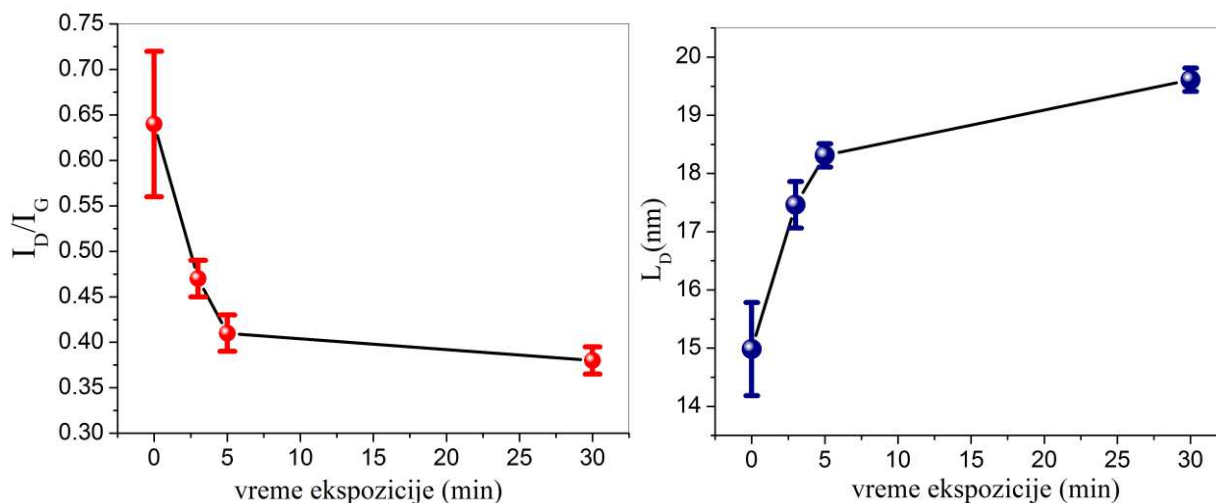
Promene u strukturi grafena pri fotohemijskoj oksidaciji ispitivane su ramanskom spektroskopijom. Slika 35 a i b prikazuje ramanske spektre LBSA filma pri različitom vremenu izlaganja fotohemijskoj oksidaciji. U svim spektrima se javljaju sve karakteristične trake za LBSA filmove grafena: D traka na $\sim 1343 \text{ cm}^{-1}$, G na $\sim 1578 \text{ cm}^{-1}$, D' na $\sim 1614 \text{ cm}^{-1}$, 2D na $\sim 2691 \text{ cm}^{-1}$, D + D'' na $\sim 2450 \text{ cm}^{-1}$ i D + D' na $\sim 2935 \text{ cm}^{-1}$. Može se primetiti da u spektrima tretiranih LBSA filmova, u odnosu na spektre netretiranih LBSA filmova, dolazi do pomeraja položaja 2D trake do 10 cm^{-1} ka većim talasnim brojevima sa povećanjem vremena UVO

ekspozicije, što na osnovu literaturnih podataka [109], ukazuje na p-funkcionalizaciju tretiranih filmova. Promena položaja G trake nije uočena.



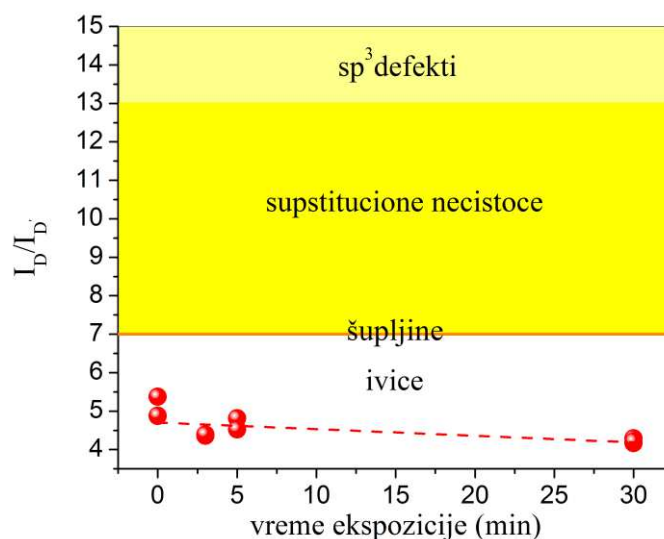
Slika 35. a) Ramanski spektar LBSA filmova grafena za različito vreme fotohemijske oksidacije, b) uvećani prikaz preklopljenih spektara prikazanih pod (a). Prilagođeno iz rada kandidata [122] u skladu sa autorskim pravima.

U svim spektrima, prikazani na slici 35 dolazi do značajne promene intenziteta trake D moda pri UVO ekspoziciji. Slika 36 prikazuje odnos intenziteta trake D moda u odnosu na intenzitet trake G moda svih uzoraka i može se uočiti da dolazi do značajnog smanjenja ovog odnosa pri fotohemijskoj oksidaciji LBSA filmova, ukazujući na smanjenje gustine defekata. Odnos I_D/I_G je određen iz odnosa intenziteta dekonvoluiranih profila. I_D/I_G odnos pokazuje naglu promenu u okviru prvih 5 min, praćenu dostizanjem relativno konstantne vrednosti sa daljim UVO izlaganjem. Iz odnosa I_D/I_G izračunato je rastojanje između defekata (L_D), za datu talasnu dužinu lasera od 532 nm. Slika 35 prikazuje i da UVO tretman dovodi do porasta L_D od 15 nm to 19.5 nm, takođe ukazujući na smanjenje gustine defekata.



Slika 36. Odnos intenziteta D i G moda (levo), promena rastojanja između defekata (desno). Prilagođeno iz rada kandidata [122] u skladu sa autorskim pravima.

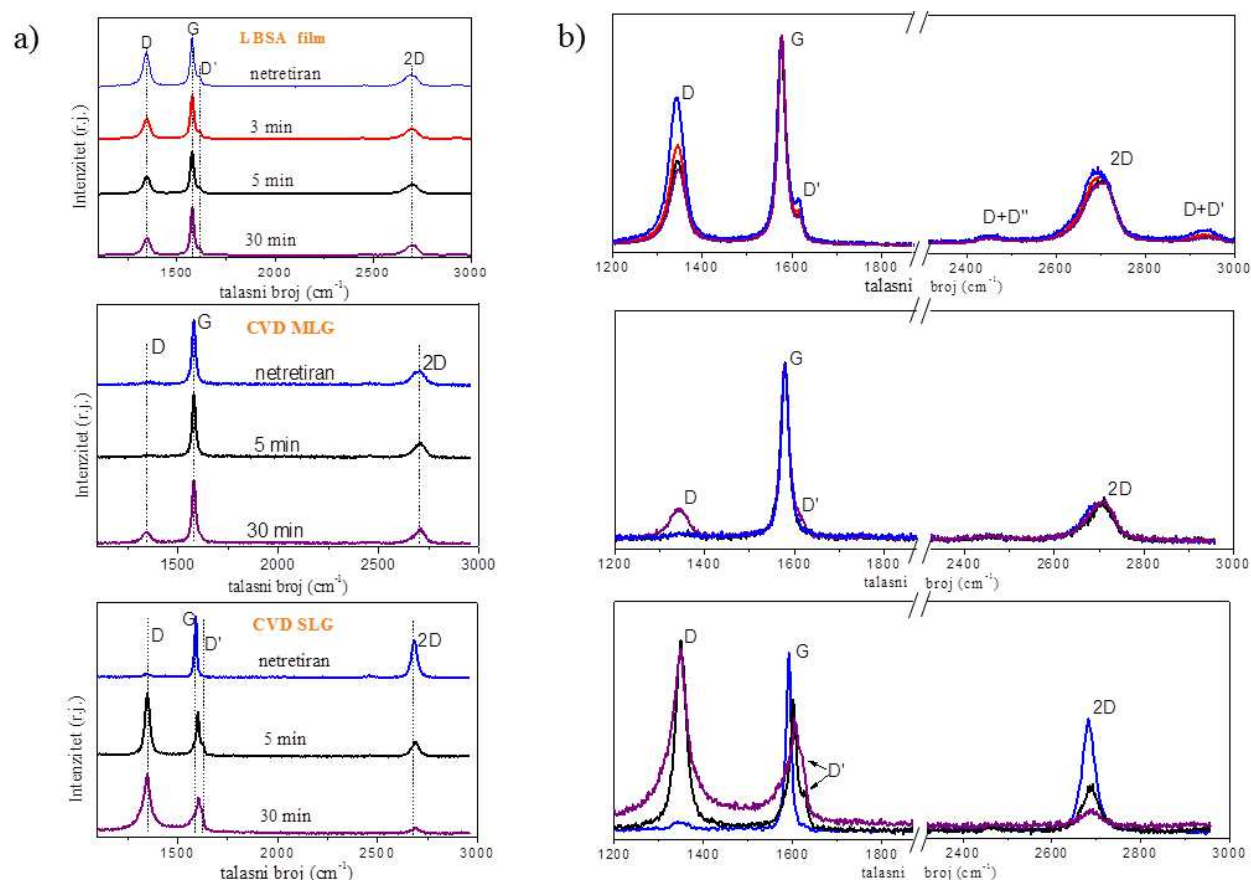
Na osnovu izračunatog $I_D/I_{D'}$ odnosa pokazano je da su ivice dominantan tip defekata LBSA filmova. Iz razloga velike osetljivosti odnosa $I_D/I_{D'}$ na tip defekata u grafenu, određivanje $I_D/I_{D'}$, osim uvida u prirodu defekata LBSA filmova, omogućava i analizu njihove promene izazvane primenom metoda površinske modifikacije.



Slika 37 Odnos intenziteta traka D i D' moda u funkciji vremena izlaganja filmova UVO tretmanu, predstavljen u odnosu na vrednosti $I_D/I_{D'}$ iz literature za odgovarajuće vrste defekata [63, 114, 115]. Prilagođeno iz rada kandidata [122] u skladu sa autorskim pravima.

Slika 37 pokazuje da je odnos $I_D/I_{D'}$ relativno konstantan sa prosečnom vrednošću (4.8 ± 0.5), nezavisno od UVO izlaganja, što ukazuje na činjenicu da pri fotohemijskoj oksidaciji ne dolazi do formiranja novih defekata, već samo interakcije sa već postojećim ivicama.

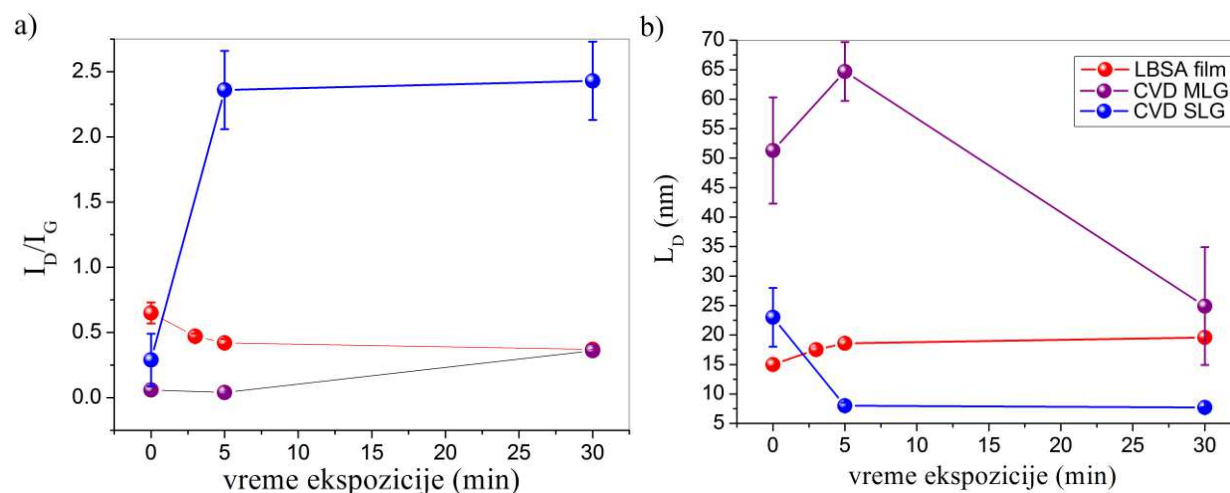
Promene u strukturi LBSA filmova indukovane UVO tretmanom razlikuju se od strukturnih promena koje ista metoda modifikacije indukuje u CVD grafenu.



Slika 38. a) Ramanski spektri LBSA filma, CVD MLG i SLG u zavisnosti od vremena UVO ekspozicije, b) uvećani prikaz modova spektra za pojedine vrste filmova prikazanih pod a). Preuzeto iz rada kandidata [122] u skladu sa autorskim pravima.

Slika 38 daje uporedni prikaz ramanskih spektara LBSA filmova, CVD MLG i SLG u zavisnosti od vremena UVO ekspozicije. U odnosu na netretirane uzorke, ramanska spektroskopija pokazuje da dolazi do značajne promene u strukturi svih uzoraka grafena pri površinskoj modifikaciji ozonom, što se manifestuje pojavom novog i/ili porastom ili smanjenjem intenziteta postojećeg D moda u spektrima. Iako u spektrima LBSA filmova dolazi do smanjenja intenziteta

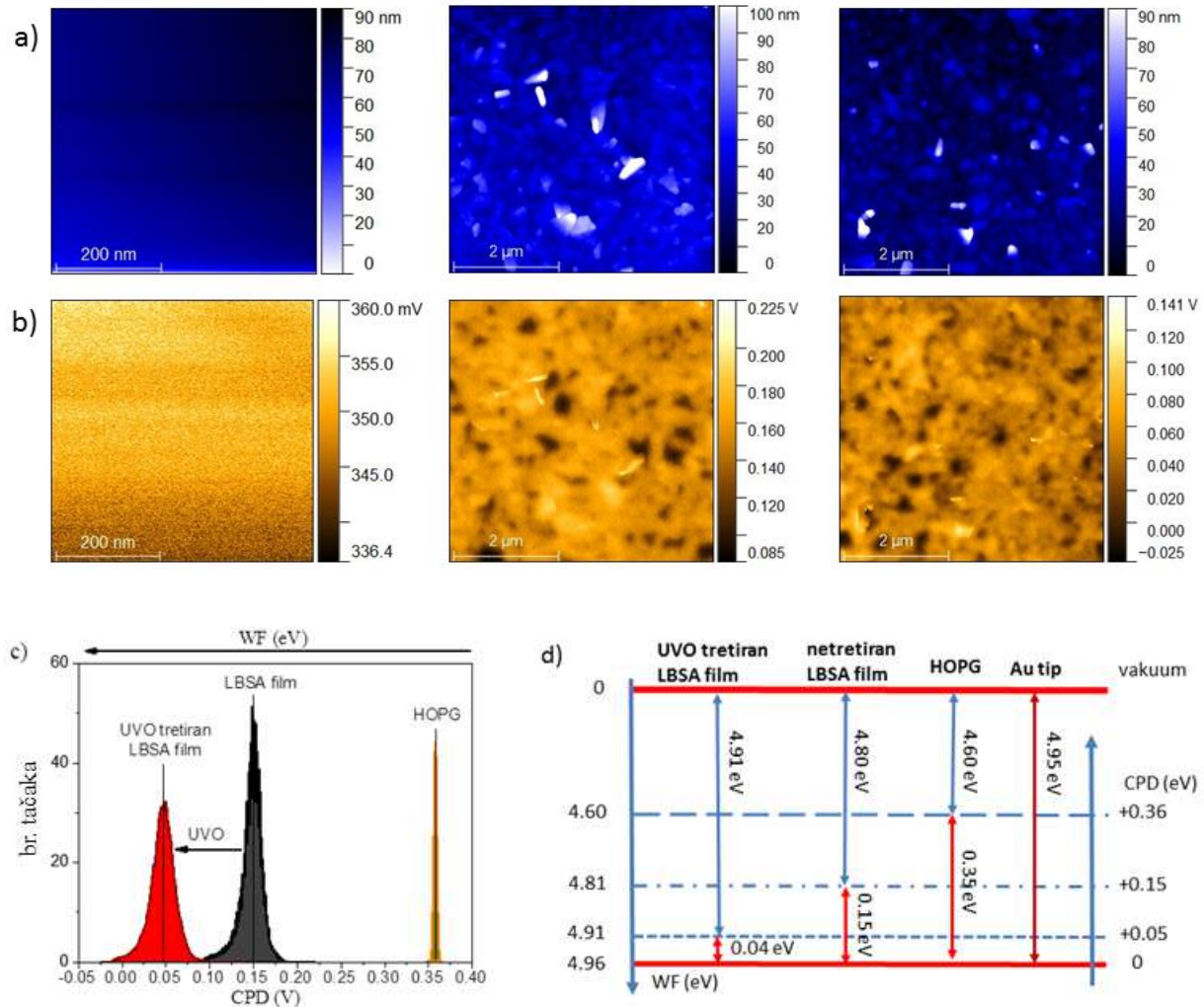
D moda, u spektrima CVD SLG, za koje nije karakteristična pojava D moda, već nakon UVO ekspozicije u periodu od 5 min dolazi do njegove pojave i daljeg porasta njegovog intenziteta pri dužim UVO izlaganjima. Takodje se pri intezivnijoj ekspoziciji može primetiti značajno smanjenje 2D moda, širenje traka G i D moda i pojava D' moda, što direktno ukazuje na degradaciju i oksidaciju ovih uzoraka. Kod CVD filma MLG, D mod se pojavljuje nakon UVO ekspozicije od 30 min, što se može objasniti velikom debljinom uzoraka koja više podseća na strukturu grafita, nego grafena i činjenicom da uočeni modovi potiču od nižih, a ne od površinskih slojeva. Slika 39 prikazuje I_D/I_G odnos i promenu L_D pre i nakon UVO tretmana LBSA filma, CVD SLG i MLG. Kao što je već pomenuto u slučaju LBSA filmova dolazi do smanjenja I_D/I_G odnosa i povećanja L_D , nasuprot tome u slučaju CVD filma grafena dolazi do porasta I_D/I_G odnosa i smanjenja L_D , pri istom vremenu površinske modifikacije UVO tretmanom.



Slika 39. a) I_D/I_G odnos LBSA filmova (crvena), CVD SLG (plava) i MLG (ljubičasta) u funkciji vremena ekspozicije UVO tretmana. b) Rastojanje između defekata u odgovarajućim materijalima prikazanim pod a) u funkciji vremena ekspozicije. Greške predstavljaju standardnu devijaciju pet merenja. Preuzeto iz rada kandidata [122] u skladu sa autorskim pravima.

Na osnovu analize površinske modifikacije ramanskom spektroskopijom može se zaključiti da fotohemijaska oksidacija, koja indukuje destrukciju CVD grafena, ne dovodi do formiranja novih defekata u LBSA filmovima, već nasuprot tome, dovodi do smanjenja gustine prisutnih ivica i povećanja interdefektnog rastojanja.

Promena u strukturi grafena, kao što je objašnjeno u poglavlju 2.2., direktno utiče na njegove elektronske osobine. U cilju analize elektronskih osobina LBSA filmova grafena, ispitivana je promena izlaznog rada (*eng. work function-WF*) metodom KPFM.

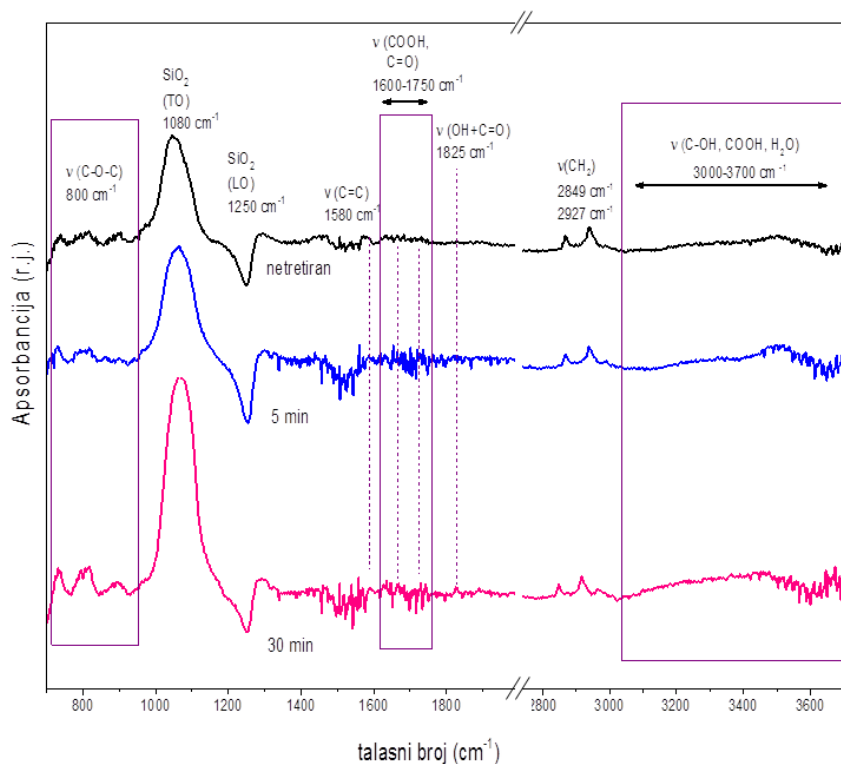


Slika 40. a) AFM slike HOPG-a, netretiranog i UVO tretiranog LBSA filma s leva na desno, b) odgovarajuće KPFM mape površina navedenih uzoraka prikazanih pod a), c) KPFM histogrami pre (sivo) i nakon (crveno) UVO tretmana, d) šematski prikaz odnosa CPD i odgovarajuće WF. Prilagođeno iz rada kandidata [122] u skladu sa autorskim pravima.

Slika 40b prikazuje KPFM mape lokalnih promena potencijala između vrha i uzorka (*eng. contact potential difference-CPD*), pre i nakon fotohemijske oksidacije uzorka, čija je topografija prikazana na slici 40a. Razlika u gradijentu boje na mapama ukazuje na nižu vrednost CPD za tretirane u odnosu na netretirane uzorke. U cilju određivanja prosečne vrednosti CPD

snimljenih površina korišćeni su histogrami KPFM mapa fitovani Gausovom funkcijom (Slika 40c). Apsolutna vrednost WF iz dobijenih CPD vrednosti je određena na osnovu CPD vrednosti HOPG-a, čija referentna (tabelarna) vrednost WF iznosi 4,6 eV [110,111]. Vrednost WF tipa, HOPG-a, netretiranog i tretiranih uzoraka u odnosu na vakuum je predstavljena na slici 40d. Vrednost WF netretiranih uzoraka u odnosu na WF HOPG-a ukazuje da je u uzorcima već prisutan određeni stepen p-dopiranja. Ovo je u skladu sa literaturnim podacima za 2D materijale dobijene eksfolijacijom iz rastvora i deponovane na SiO₂/Si podlogu [123,124]. Fotohemijska oksidacija indukuje porast WF sa 4,8 eV na 4,9 eV, ukazujući na pomeranje Fermijevog nivoa naniže za ~100 meV u zonskoj strukturi grafena i dodatno p-dopiranje.

Za analizu dopiranja LBSA filmova u vidu identifikacije mogućih kiseoničnih funkcionalnih grupa na površini filmova, kao što su karbonilne (C=O), karboksilne (–COOH), epoksi (C-O-C) i hidroksilne (–OH), indukovanih fotohemijskom oksidacijom primenjena je FTIC metoda [125]. Na slici 41 prikazani su refleksioni FTIC spektri netretiranog i tretiranih uzoraka na SiO₂/Si podlozi za vreme UVO ekspozicije od 5 i 30 min.



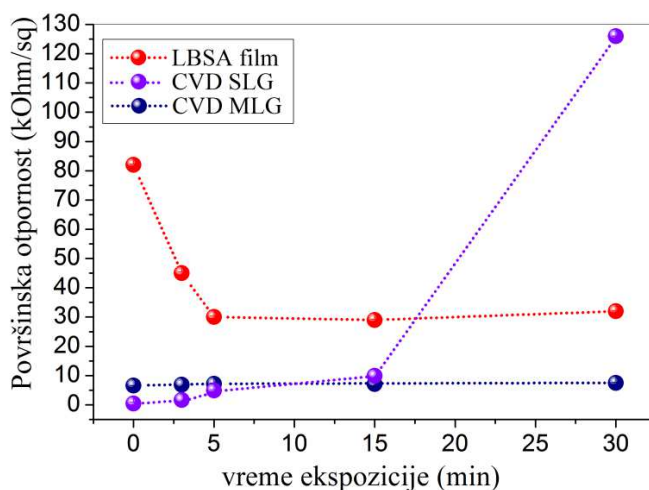
Slika 41. Refleksioni FTIC spektri netretiranog LBSA filma i LBSA filmova izloženih 5 i 30 min UVO tretmanu. Prilagođeno iz rada kandidata [122] u skladu sa autorskim pravima.

U spektrima se mogu konstatovati: široka traka u spektralnoj oblasti od 3000–3700 cm^{-1} , koja potiče od valentnih vibracija hidroksilnih grupa, trake u spektralnoj oblasti od 1600-1750 cm^{-1} koje potiču od vibracija karboksilne na 1650 cm^{-1} i karbonilne grupe na 1725 cm^{-1} , kao i traka slabog intenziteta na 1825 cm^{-1} koja potiče od grupnih vibracija OH i C=O grupe koja se javlja u spektru filmova izloženih UVO tretmanu u periodu od 30 min. Trake u oblasti oko 800 cm^{-1} potiču od savijajućih vibracija C–O–C grupe, pri čemu se, na osnovu literaturnih podataka, pojava ove trake u spektru pri oksidaciji grafena pripisuje formiranju epoksida na ivicama grafena [126]. Vibracione trake karboksilne, epoksi i hidroksilne grupe se mogu javiti i na talasnim brojevima od 1000–1300 cm^{-1} , kao što su traka na 1372 cm^{-1} koja potiče od deformacionih vibracija O–H grupe i istežućih vibracija C–O grupe, zatim traka na 1062 cm^{-1} koja potiče od valentnih vibracija C–O grupe. Međutim, intenzivna traka koja potiče od vibracija SiO_2 podloge na 1250 cm^{-1} i 1080 cm^{-1} onemogućava interpretaciju spektara u ovoj oblasti i otežava interpretaciju celokupnih spektara. Takođe, promena intenziteta ovih traka u različitim spektrima potiče od različite pokrivenosti SiO_2/Si supstrata grafenskim ljuspicama.

Na osnovu rezultata dobijenih ramanskom spektrometrijom, KPFM i FTIC, može se zaključiti da se pri fotohemijskoj oksidaciji ivice prisutne u LBSA filmovima funkcionalizuju kiseonikom.

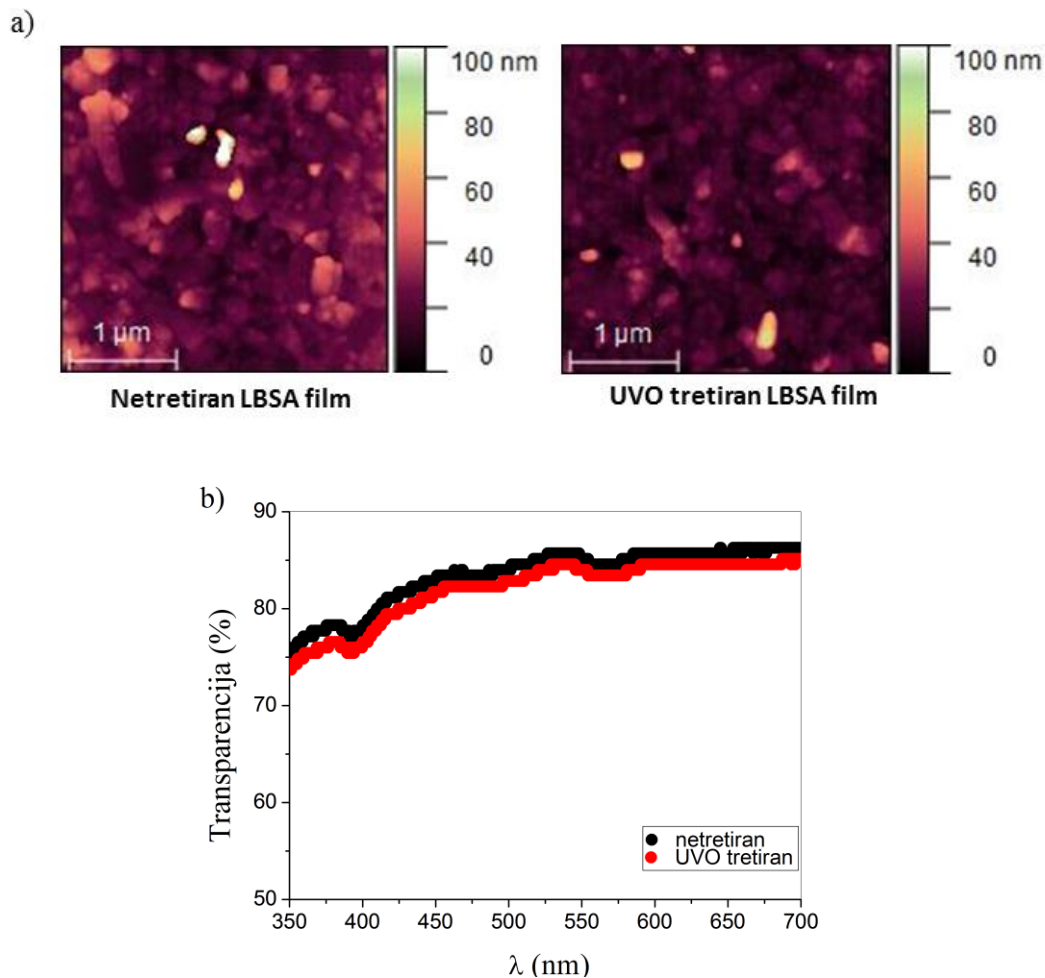
Slika 42 prikazuje zavisnost površinske otpornosti LBSA filma u zavisnosti od vremena UVO ekspozicije. Pre površinske modifikacije površinska otpornost je nešto iznad 80 $\text{k}\Omega/\text{sq}$. Nakon izlaganja filma UVO tretmanu, površinska otpornost naglo opada za vreme ekspozicije do 5 min, dostižući vrednost ispod 30 $\text{k}\Omega/\text{sq}$. Dužim izlaganjem UVO tretmanu, oksidacija dostiže određeni nivo saturacije i ostaje stabilna i pri dužim vremenima ekspozicije. Promena površinske otpornosti CVD grafena pri fotohemijskoj oksidaciji je potpuno drugačija. CVD SLG ima nisku površinsku otpornost pre ekspozicije, koja sa kraćim vremenima UVO ekspozicije sporo raste do nekog vremena, kada počinje drastično da se menja dostižući izuzetno visoke vrednosti nekarakteristične za CVD grafen, ove vrednosti su i do 4 puta veće od vrednosti površinske otpornosti za LBSA film grafena. Ovakva razlika u promeni površinske otpornosti sa površinskom modifikacijom UVO tretmanom između LBSA filma i CVD SLG posledica je različite strukture grafena u filmovima, tj. uslovljena je prisustvom, tipom i promenom gustine defekata. Kako fotohemijaska oksidacija dovodi do degradacije uzorka CVD SLG, nasuprot

smanjenju gustine defekata (ivica), koji deluju kao centri rasejanja pri transportu nosilaca naelektrisanja, dopiranjem LBSA filma, očekivano je da pri istom vremenu date površinske modifikacije dolazi do smanjenja provodljivosti SLG i povećanja provodljivosti LBSA filma. Fotohemijska oksidacija CVD MLG dovodi do neznatne promene njegove površinske otpornosti od $\sim 8 \text{ k}\Omega/\text{sq}$, čak i pri dužim vremenima ekspozicije. Razlog ovome je što molekuli ozona reaguju samo sa površinskim slojem grafena, a transport nosilaca naelektrisanja se odvija duž unutrašnjih slojeva grafena. Iako MLG ima nižu površinsku otpornost, niska transparentcija u VID oblasti spektra od samo 10 % ograničava njegove mogućnosti za primenu u transparentnim provodnicima.



Slika 42. Površinska otpornost LBSA filma, CVD SLG i MLG u funkciji vremena ekspozicije UVO tretmana. Prilagođeno iz rada kandidata [122] u skladu sa autorskim pravima.

Kako su za primenu grafena u transparentnim provodnicima, neophodni materijali visoke transparentcije, bitno je da i nakon površinske modifikacije filmova njegova transparentcija ostane visoka. AFM slike površine LBSA filmova pokazuju da pre i nakon UVO tretmana ne dolazi do značajnih morfoloških promena uzoraka (Slika 43a). Slika 43b prikazuje transparentciju LBSA filmova u VID oblasti pre i nakon UVO tretmana. UVO tretman ima zanemarljiv uticaj na transparentciju LBSA filmova u VID oblasti spektra, koja je visoka i iznosi 80–85 %. Iako CVD SLG na osnovu visoke transparentcije od 97,7 % i visoke električne provodljivosti pokazuje najbolje performace za izradu transparentnih provodnika, visoka cena sinteze CVD SLG, kao i posebna procedura prenošenja dobijenog sloja grafena na različite podloge i dalje predstavlja ograničavajući faktor njegove komercijalne primene.



Slika 43. a) $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ AFM slika netretiranog i 5 min UVO tretiranog LBSA filma na SiO_2/Si podlozi, b) Transparencija netretiranog i 5 min UVO tretiranog LBSA filma na mikroskopskom staklu u vidljivoj oblasti. Prilagođeno iz rada kandidata [122] u skladu sa autorskim pravima.

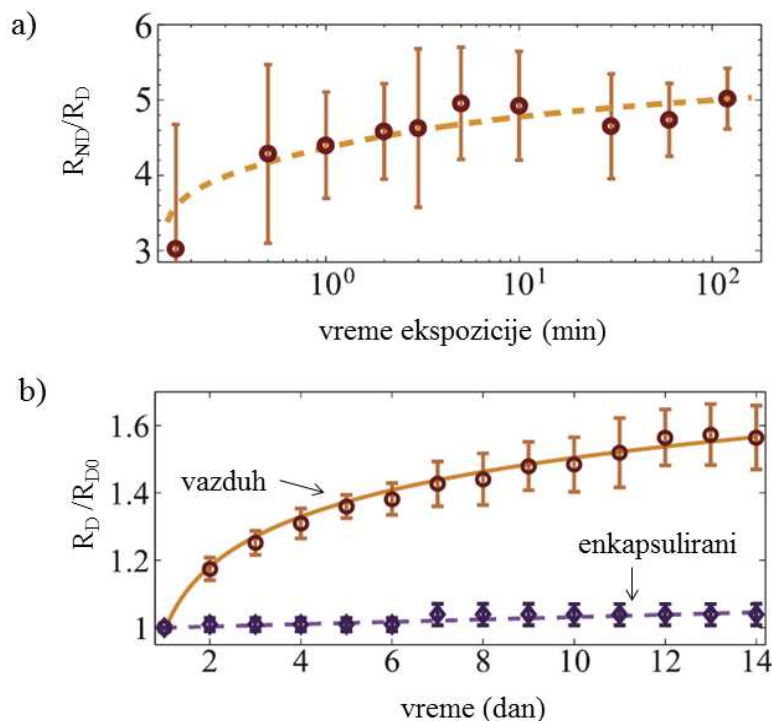
Na osnovu izloženog može se smatrati da UVO tretman predstavlja efikasnu metodu površinske modifikacije filmova dobijenih samoorganizacijom nanostrukture, koja dopiranjem grafena i smanjenjem gustine prisutnih ivica dovodi do smanjenja površinske otpornosti filmova, ne utičući na njihovu visoku transparenciju, što uključujući ekonomsku isplativost njihovog dobijanja doprinosi tehnološkom prihvatanju LBSA filmova za izradu transparentnih provodnika na bazi grafena.

5.3.2. Funkcionalizacija tankih LBSA filmova grafena azotnom kiselinom

Langmir-Blodžetova metoda omogućava depoziciju filmova i na supstratima koji odgovaraju zahtevima fleksibilne elektronike. Međutim, primena metoda površinske modifikacije, u cilju smanjenja površinske otpornosti LBSA filmova, prvenstveno zavisi od njihovog uticaja na date podloge. Poznato je da u uslovima fotohemijske oksidacije ozonom iz vazduha dolazi do promena na PET podlogama, koje se prvenstveno odražavaju na njihova mehanička i elastična svojstva, ali i na hrapavost podloge na nanometarskom nivou [127, 128]. U cilju površinske modifikacije filmova na fleksibilnim, transparentnim i polimernim podlogama, koje degradiraju se pod uticajem fotohemijske oksidacije ozonom, primenjena je hemijska funkcionalizacija. Naime, ove podloge usled jake adhezije grafena omogućavaju funkcionalizaciju LBSA filmova “vlažnom hemijom“ (*eng.wet chemistry*) jakim oksidativnim sredstvima, kao što je azotna kiselina, bez rizika gubitka materijala njegovim spiranjem sa supstrata. U literaturi je pokazano da hemijska funkcionalizacija/dopiranje mineralnim kiselinama utiče na elektronske osobine grafena menjajući koncentraciju nosilaca naelektrisanja [129]. Azotna kiselina je akceptor elektrona, tj. predstavlja p-tip dopanta, koja osim površinske modifikacije gornjih slojeva uzrokuje promene i na unutrašnjim slojevima višeslojnih grafenskih materijala [130].

Hemijska funkcionalizacija azotnom kiselinom, primenjena je na LBSA filmove grafena na PET-u kao supstratu. U ovom delu rada biće prikazan i objašnjen uticaj ove površinske modifikacije na morfološke, strukturne i optoelektronske osobine LBSA filmova.

Optimizacija uslova hemijskog dopiranja, u pogledu vremena izlaganja uzoraka azotnoj kiselini, izvršena je merenjem promene površinske otpornosti LBSA filmova koji su izloženi direktnom kontaktu sa azotnom kiselinom u periodu od 10 s do 2 h. Slika 44a prikazuje promenu površinske otpornosti (R_{ND}/R_D), gde su R_{ND} i R_D površinske otpornosti izmerene pre i nakon izlaganja LBSA filma dejstvu HNO_3 , u funkciji vremena izlaganja, respektivno. Može se primetiti da već nakon 30 s izlaganja površinska otpornost filma opada oko 4 puta i nakon nekoliko minuta odnos R_{ND}/R_D ostaje konstantan sa prosečnom vrednošću od (5 ± 1) i ne menja se pri daljem izlaganju filmova azotnoj kiselini. Stoga je za ispitivanje hemijskog dopiranja LBSA filmova izabrano vreme ekspozicije od 5 min.

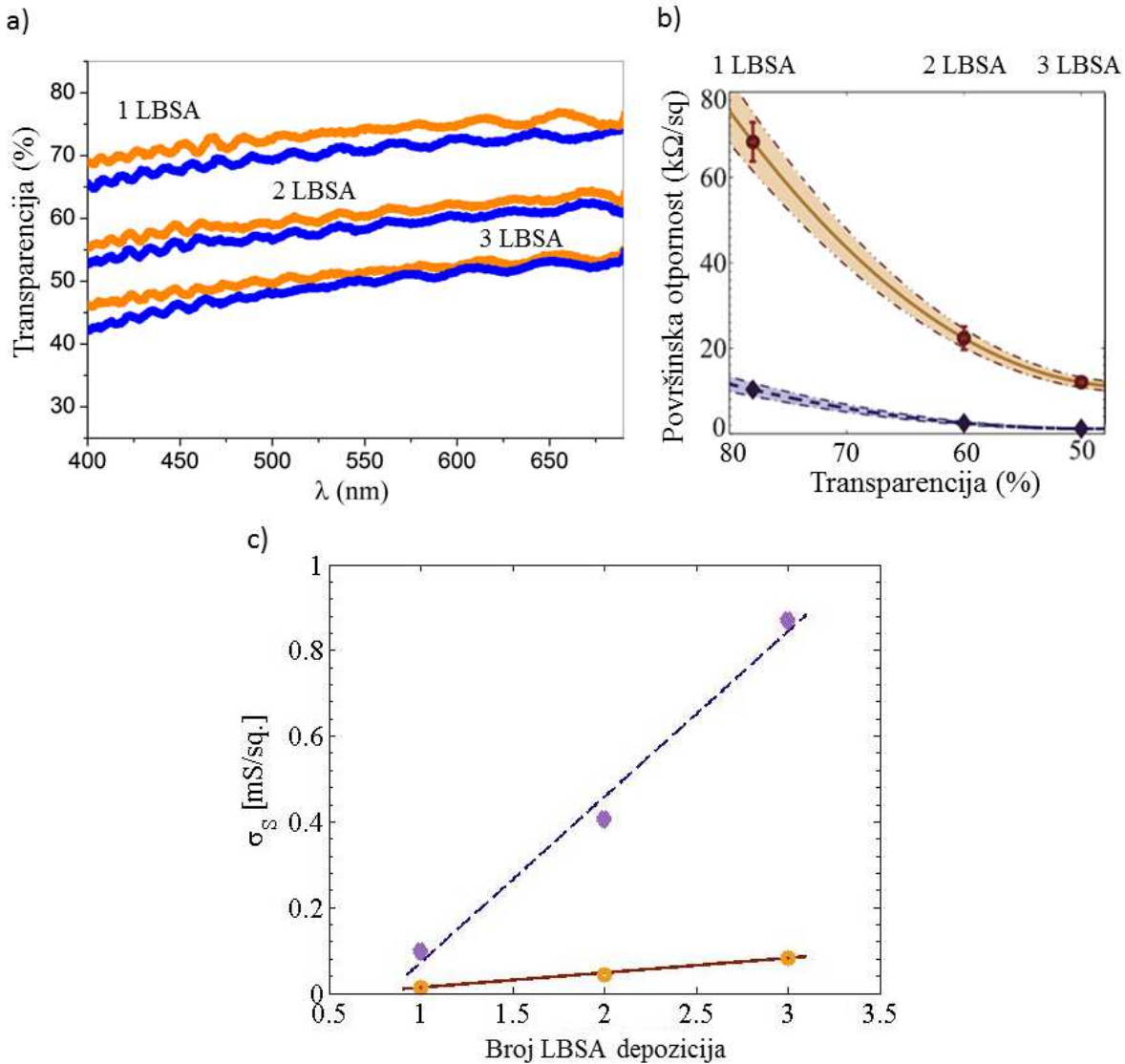


Slika 44. a) Promena površinske otpornosti LBSA filmova u zavisnosti od vremena izlaganja azotnoj kiselini, b) stabilnost u vremenu dopiranih uzoraka, koji su izloženi atmosferskim uslovima (vazduh) ili enkapsulirani. Prilagođeno iz rada kandidata [93] uz dozvolu izdavača. Copyright © 2016, IOP Publishing.

Uzimajući u obzir mogućnost desorpcije nagrađenih grupa, kao i dalje funkcionalizacije u prisustvu atmosferskog kiseonika i vode, stabilnost hemijski modifikovanih LBSA filmova u pogledu površinske otpornosti, ispitivana je u periodu od 14 dana. Slika 44b prikazuje promenu površinske otpornosti (R_D/R_{D0}) dopiranih filmova u vremenu izlaganja atmosferskim uslovima kao i filmova koji su enkapsulirani prekrivanjem lepljivom trakom (Scotch tape) odmah nakon hemijskog dopiranja. R_{D0} predstavlja inicijalnu površinsku otpornost nakon tretmana. Površinska otpornost uzoraka u ambijentalnim uslovima se sa vremenom povećava i postaje stabilna tek nakon 12 dana, što je u saglasnosti saliteraturnim podacima za dugoročnu stabilnost hemijski dopiranih uzoraka [99]. Za razliku od toga, enkapsulirani uzorci su pokazali izuzetnu vremensku stabilnost, sa manje od 5 % promene površinske otpornosti tokom 15 dana.

Promena transparentije LBSA filmova je, za svaki pojedinačan broj LBSA depozicija, pri hemijskom dopiranju azotnom kiselinom manja od 5 % (Slika 45a) i može se smatrati

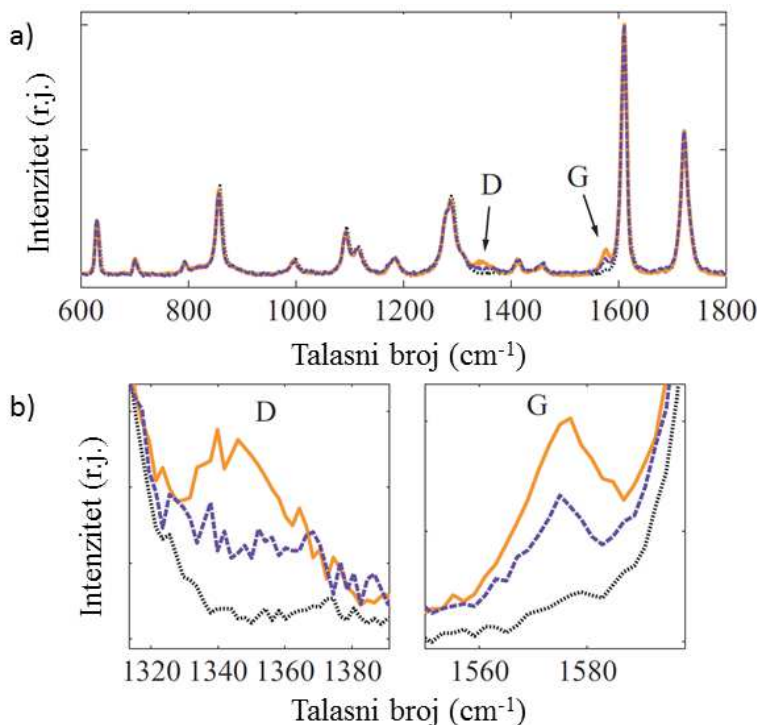
neznatnom, s obzirom da dobijene vrednosti ulaze u okvir greške koja odgovara varijaciji rezultata individualnih uzoraka. Slika 45b prikazuje površinsku otpornost i transparentiju filmova u zavisnosti od broja depozicija Langmir-Blodžetovom metodom, pre i nakon tretiranja azotnom kiselinom.



Slika 45. a) Transparentija LBSA filma na PET-u: netretiranog (žuta linija) i tretiranog sa HNO_3 (plava linija) u vidljivoj oblasti, b) Zavisnost površinske otpornosti od transparentije LBSA filmova grafena pre (žuta linija) i nakon dopiranja (plava linija) azotnom kiselinom za različit broj LBSA depozicija, c) odgovarajuća električna provodljivost filmova preračunata na osnovu vrednosti površinske otpornosti predstavljenih pod b). Prilagođeno iz rada kandidata [93] uz dozvolu izdavača. Copyright © 2016, IOP Publishing.

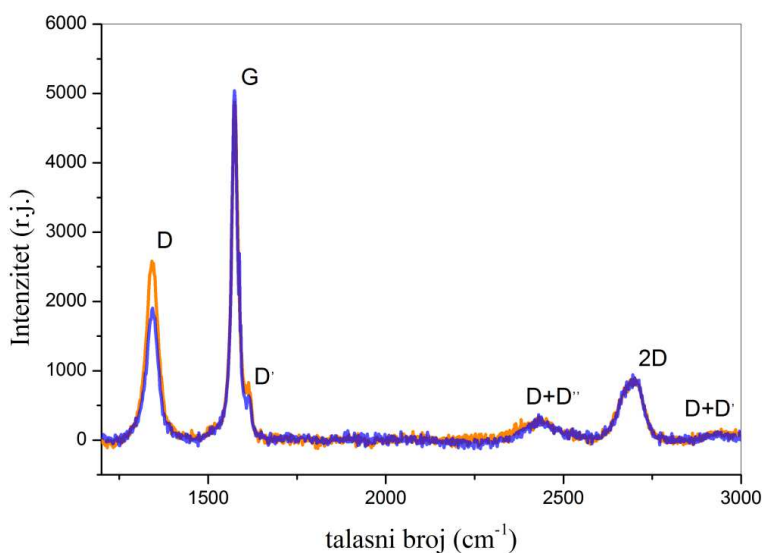
Površinska otpornost LBSA filmova na PET-u za jednu LBSA depoziciju od (70 ± 6) $\text{k}\Omega/\text{sq}$ se nakon hemijske funkcionalizacije smanjuje 5-6 puta do vrednosti od (12 ± 3) $\text{k}\Omega/\text{sq}$. Faktor smanjenja površinske otpornosti je u ovom slučaju do dva puta veći od faktora smanjenja površinske otpornosti CVD grafena nakon dopiranja HNO_3 [24, 25, 94, 131], i može se objasniti prisustvom velikog broja ivica LBSA filmova, slobodnih za funkcionalizaciju nitratnim i hidroksilnim grupama [28]. Površinska otpornost filmova sa 2LBSA depozicije nakon dopiranja iznosi oko (3 ± 2) $\text{k}\Omega/\text{sq}$, a sa 3LBSA depozicije oko $(0,8 \pm 0,1)$ $\text{k}\Omega/\text{sq}$. Činjenica da dopiranje utiče na ceo film, a ne samo na njegove površinske slojeve, može se povezati sa interkalacijom dopanta između slojeva grafena [25]. Linearna zavisnost površinske provodljivosti ($\sigma_s = 1/R_s$), pri čemu je R_s površinska otpornost filmova, pre i nakon dopiranja, data na slici 45. c pokazuje da različiti slojevi filmova imaju ulogu dodatnih transportnih kanala i da je prolazak struje kroz film homogeno distribuiran kroz ceo film [25].

Slika 46 prikazuje ramanski spektar 1 LBSA filma na PET-u, pre i nakon dopiranja, kao i čistog PET-a.



Slika 46. Ramanski spektar LBSA filmova grafena na podlozi od PET-a pre (žuta linija) i nakon dopiranja HNO_3 (plava linija), kao i PET-a (crna linija), b) uvećan prikaz D i G moda spektra a). Prilagođeno iz rada kandidata [93] uz dozvolu izdavača. Copyright © 2016, IOP Publishing.

U spektru dominiraju modovi PET-a, koji se javljaju na karakterističnim talasnim brojevima: 626 cm^{-1} , 701 cm^{-1} , 857 cm^{-1} , 1096 cm^{-1} , 1119 cm^{-1} , 1310 cm^{-1} , 1615 cm^{-1} i 1730 cm^{-1} [132]. Nakon dopiranja ne dolazi do promene položaja, oblika i inteziteta ovih modova u spektru PET-a, usled čega se može zaključiti da interakcija azotne kiseline i LBSA filmova grafena ne dovodi do strukturne promene podloge. Jedine uočljive promene u ramanskom spektru su promene intenziteta G i D moda grafena usled tretmana (Slika 46). S obzirom da ramanskim spektrom dominiraju modovi supstrata i da bi se detaljnije ispitaio uticaj hemijske funkcionalizacije na strukturne karakteristike LBSA filmova, snimljeni su ramanski spektri 1 LBSA filmova na staklu, pre i nakon površinske modifikacije azotnom kiselinom. (Slika 47). U ramanskim spektrima se javljaju sve trake karakteristične za LBSA filmove grafena: D traka na $\sim 1342\text{ cm}^{-1}$, G na $\sim 1575\text{ cm}^{-1}$, D' na $\sim 1614\text{ cm}^{-1}$, 2D na $\sim 2694\text{ cm}^{-1}$, D + D'' na $\sim 2434\text{ cm}^{-1}$ i D + D' na $\sim 2935\text{ cm}^{-1}$.

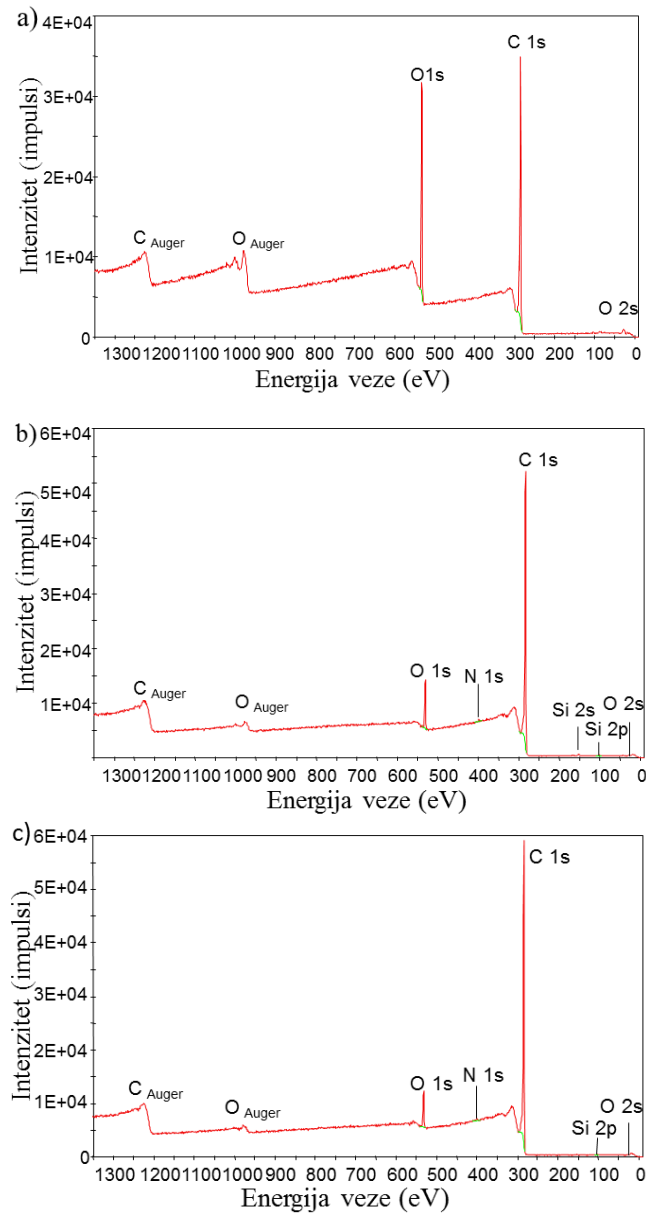


Slika 47. Ramanski spektar LBSA filmova grafena, pre (žuta linija) i nakon tretiranja azotnom kiselinom (plava linija).

Nakon izlaganja filmova azotnoj kiselinu ne dolazi do promene položaja traka u ramanskim spektrima, ali dolazi do promene odnosa intenziteta D moda u odnosu na intenzitet G moda za $\sim 25\%$. Pre hemijske funkcionalizacije, I_D/I_G odnos, prepačunat iz odnosa intenziteta dekonvoluiranih profila odgovarajućih traka, iznosi $(0,60 \pm 0,05)$, a nakon površinske modifikacije se smanjuje do vrednosti od $(0,42 \pm 0,05)$, ukazujući na smanjenje efekta ivica u 1 LBSA filmovima nakon dopiranja. Odnos intenziteta $I_D/I_{D'}$ od 5,3 u netretiranim filmovima ne

predviđa prisustvo drugih defekata osim ivica i topoloških defekata i ostaje konstantan nezavisno od tretiranja filмова azotnom kiselinom.

Elementarni sastav LBSA filмова na PET-u i uticaj površinske modifikacije azotnom kiselinom na hemijsku strukturu uzoraka ispitan je XPS metodom. U XPS spektrima (Slika 48) za široko energijsko područje netretiranih i dopiranih LBSA filмова uočljivi su pikovi C 1s na 284 eV, O 1s na 530 eV, N 1s na 399 eV i Si 2p na 102 eV.



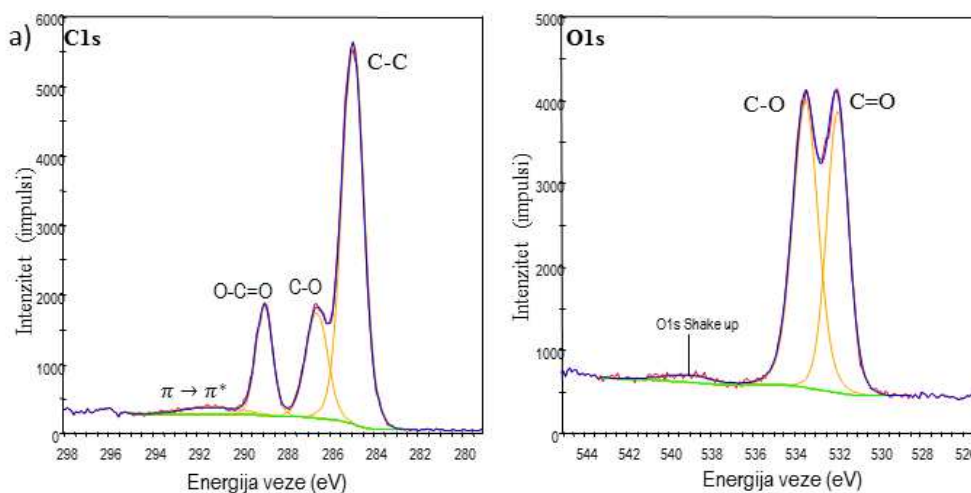
Slika 48. XPS spektar: a) PET-a, b) LBSA filмова grafena, c) LBSA filмова tretiranih azotnom kiselinom, sa obeleženim položajima najintenzivnijih linija.

Silicijum predstavlja površinsku kontaminaciju i analiza linija Si neće biti dalje razmatrana. Azot je prisutan u netretiranom grafenu usled prisustva zaostalog NMP rastvarača. Iz odnosa intenziteta ovih signala može se odrediti udeo prisutnih elemenata u uzorku, dok se na osnovu dekonvolucije odgovarajućih pikova mogu dobiti informacije o vrstama i udelu pojedinačnih veza, kao što su C-C, C-O i C=O [133]. Udeo prisutnih elemenata u uzorku dat je u tabeli 1.

Tabela 1. Elementarni sastav PET-a i LBSA filmova na PET-u pre i nakon hemijske funkcionalizacije azotnom kiselinom, određen na osnovu signala XPS spektra prikazanih na slici 48. a, b i c.

uzorak	C 1s (at %)	O 1s (at %)	N 1s (at %)	Si 2p (at%)
PET	74,33	25,67	-	-
Netretiran grafen	91,79	7,3	0,47	0,44
Grafen dopiran HNO ₃	92,86	5,87	1,01	0,27

Slika 49 a i b prikazuje C 1s i O 1s signale XPS spektra PET-a. Na spektrima se mogu uočiti pikovi na 284,8 eV, 286,6 eV, 288,8 eV, 531,9 eV i 533,5 eV, koji se mogu pripisati C-C, C-O i C=C-O vezama, respektivno [134].



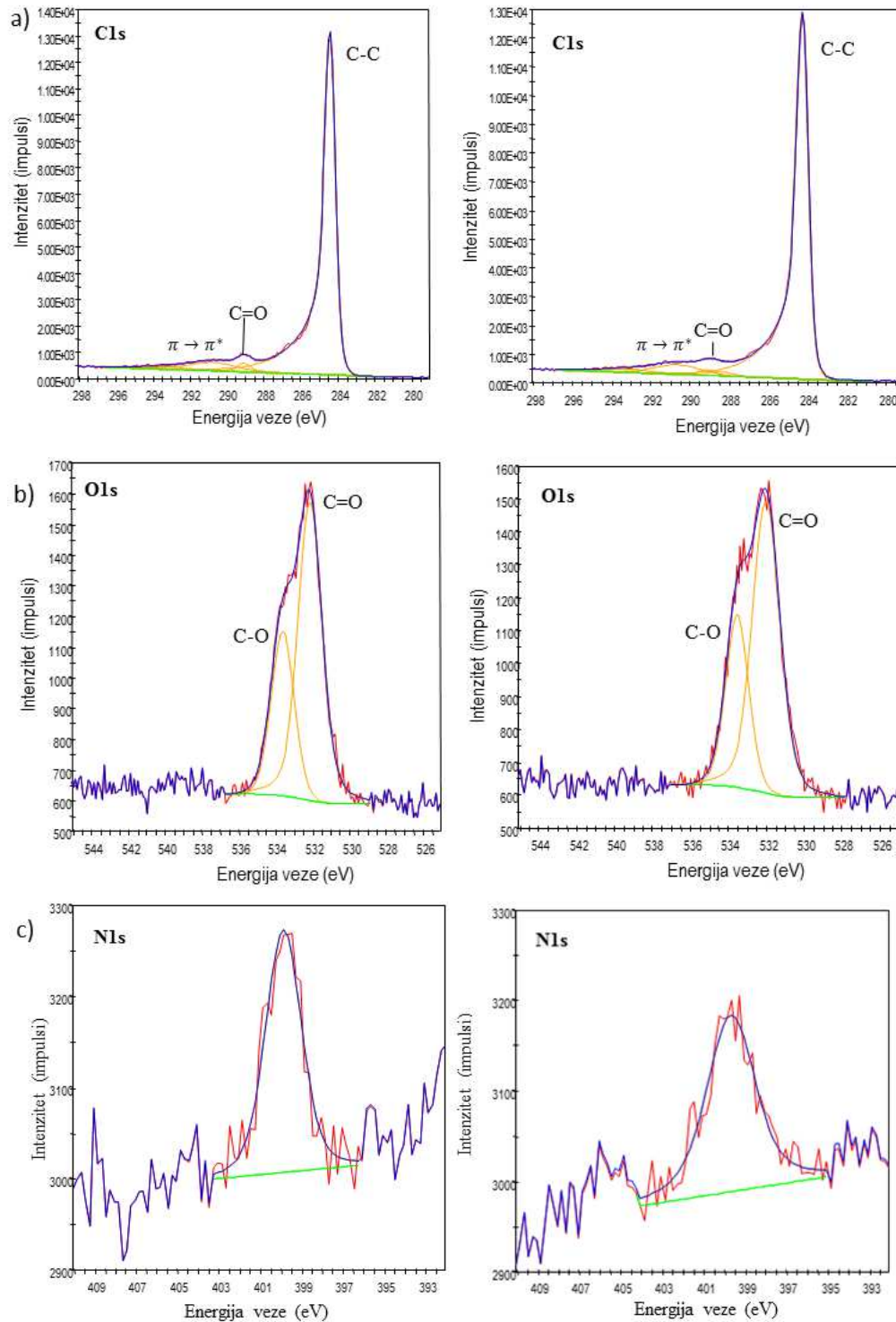
Slika 49. Dekonvolucija a) C 1s i b) O 1s signala u XPS spektru visoke rezolucije za PET.

Dekonvolucijom C 1s signala XPS spektra netretiranih LBSA filmova i LBSA filmova dopiranih HNO₃ (Slika 50a), može se identifikovati C=C veza na 284,4 eV koja odgovara sp² hibridizovanim atomima ugljenika u grafenu. Položaj i intenzitet pika na 284,4 eV u C 1s piku

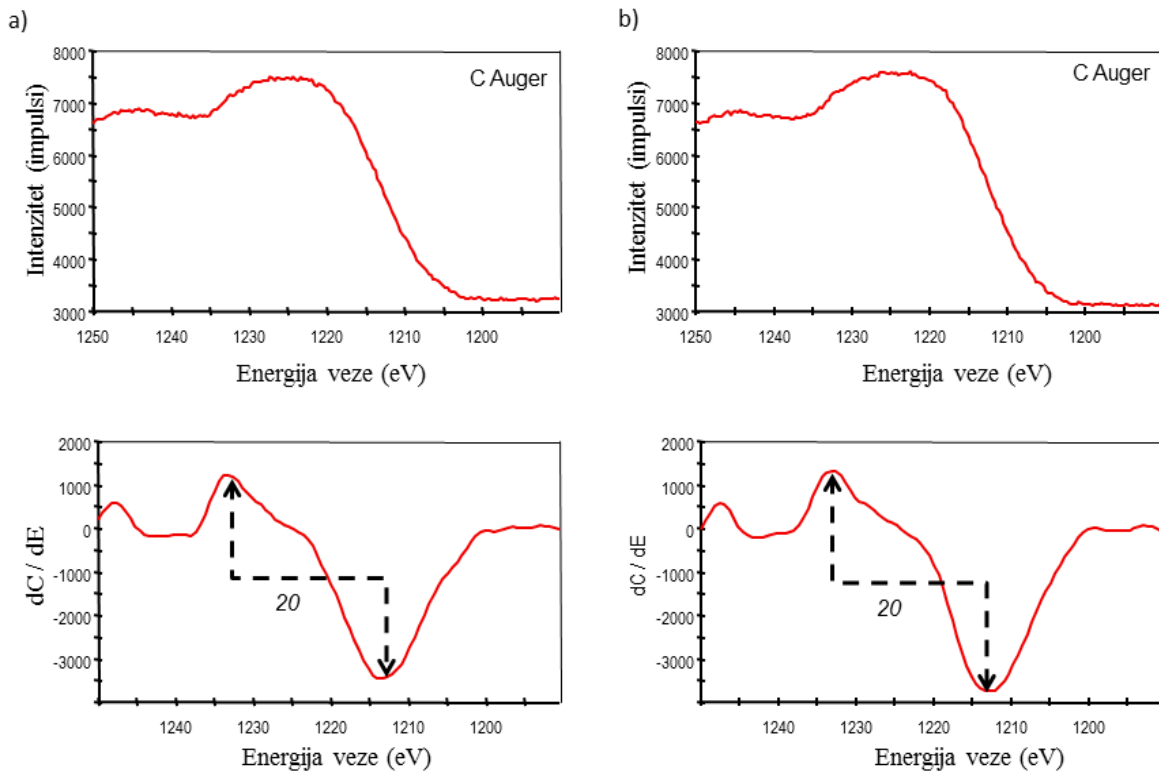
XPS spektra grafena, netretiranog i dopiranog, kao i vrednost D-parametra dobijenog diferenciranjem C Auger-ovog signala ukazuju na dominantnu sp^2 hibridizaciju u odnosu na sp^3 hibridizaciju (Slika 51), što je u skladu sa rezultatima ramanske spektroskopije, koja na osnovu I_D/I_G odnosa ne predviđa prisustvo sp^3 defekata. U spektrima se može identifikovati i doprinos C=O veze na 288,6 eV koji se može pripisati efektu podloge ili zarobljenim molekulima vode između ljuspica grafena. Dati pikovi prisutni su u svim uzorcima i nakon dopiranja ispitivanih LBSA filmova ne dolazi do promene njihovog položaja i intenziteta, kao ni pojave novih pikova.

Dekonvolucijom O 1s signala XPS spektra, svih uzoraka, ustanovljeno je prisustvo C=O i C-O kiseoničnih funkcionalnih grupa (Slika 50b). Iako se u svim O 1s pikovima XPS spektara mogu konstatovati doprinosi C=O grupe na 532,0 eV i C-O na 533,6 eV, ne može se sa sigurnošću tvrditi da li oni potiču od površinske adsorpcije i funkcionalizacije iz vazduha ili od procesa formiranja filmova kod netretiranih filmova, ili od funkcionalizacije kod dopiranih filmova ili su efekat podloge. Takođe, mala promena intenziteta signala u slučaju O 1s spektralne linije između netretiranih i dopiranih LBSA filmova može biti posledica varijacije debljine uzorka i smanjenja (povećanja) efekta podloge, a ne stvaran doprinos kiseonično vezanih grupa na površini LBSA filma.

Intenzitet signala N 1s (399,8 eV) od ~0,5 at% u netretiranom uzorku (Slika 48b) ukazuje na posledicu određenog stepena dopiranja uzoraka koje nastaje eksfolijacijom grafena u NMP-u [7]. Literaturni podaci pokazuju da se N može ugraditi u grafensku strukturu u vidu supstituciono ugrađenog dopanta u bazalnoj ravni sa karakterističnom energijom veze u oblasti od 401,1 do 402,7 eV, kao i pirolsko ili piridinsko vezanog N za slobodne veze C, sa karakterističnim oblastima energije veze od 399,8 eV do 401,2 eV i od 398,1 eV do 399,3 eV, respektivno [135]. U XPS spektrima netretiranog i dopiranog LBSA filma se na osnovu dekonvolucije N 1s signala i literaturnih podataka, za dopiranje LPE grafena azotnom kiselinom [129], može identifikovati pirolsko vezani N na 399,8 eV (Slika 50c). Nakon dopiranja sa HNO_3 sadržaj azota u uzorcima se povećava do 1,01 at %, pri čemu ne dolazi do promene položaja pika. Ovo povećanje se može pripisati povećanju udela pirolsko vezanog N za ivice grafenske ravni [129], koje na osnovu literaturnih podataka dovodi do p-tipa dopiranja grafenskih filmova [136].



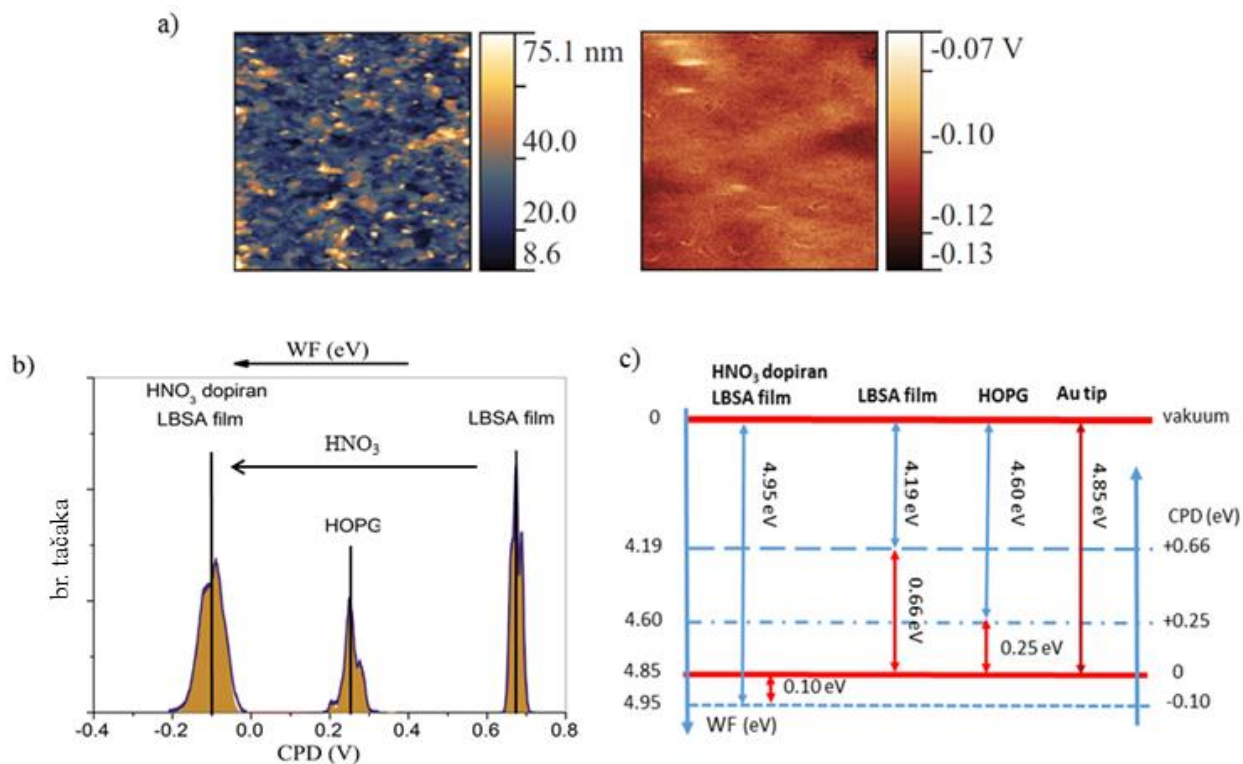
Slika 50. Dekonvolucija a) C 1s, b) O 1s i c) N 1s signala u XPS spektru visoke rezolucije za netretirani (levo) i HNO₃ dopirani (desno) LBSA film grafena na PET-u.



Slika 51. XPS C Auger spektri i odgovarajući spektri nakon diferenciranja sa prikazom vrednosti D parametra: a) netretiranih i b) HNO₃ dopiranih LBSA filmova.

Uticaj funkcionalizacije azotnom kiselinom na elektronsku strukturu LBSA filmova ispitan je mikroskopijom sila Kelvinovom probom (KPFM). Histogrami dobijenih KPFM mapa fitovanih Gausovom funkcijom i vrednosti izlaznog rada (WF), netretiranih i dopiranih LBSA filmova, dobijeni na osnovu izmerenih CPD vrednosti za uzorke u odnosu na CPD vrednost HOPG-a, referentnog uzorka sa vrednošću izlaznog rada od 4,6 eV [110,111] predstavljani su na slici 52. Vrednost WF netretiranih LBSA filmova na PET-u u odnosu na WF HOPG-a ukazuje na n-tip dopiranja i iznosi 4,19 eV. Ovakav položaj Fermijevog nivoa u netretiranim uzorcima se razlikuje od vrednosti za uzorke dobijene na isti način, ali nanešenih na SiO₂/Si podlogu, koji ukazuju na određeni stepen dopiranja p-tipa. Razlika u položaju Fermijevog nivoa netretiranih uzoraka se može pripisati efektu podloge na elektronske osobine grafena, koja nije predmet proučavanja ove doktorske disertacije. Izlaganje uzoraka azotnoj kiselinu dovodi do porasta WF sa 4,19 eV na 4,95 eV, ukazujući na pomeranje Fermijevog nivoa naniže za ~76 meV u zonskoj strukturi grafena i p-dopiranje, što je u skladu sa rezultatima dobijenim XPS-om, koji ukazuju na mogućnost postojanja pirolsko-vezanog N za ivice

grafenske ravni u tretiranim LBSA filmovima i koji na osnovu literaturnih podataka indukuje porast WF grafena [136].



Slika 52. a) AFM tretiranog LBSA filma i odgovarajuća KPFM mapa površine, b) KPFM histogrami pre i nakon dopiranja HNO₃, c) šematski prikaz odnosa CPD i odgovarajućih WF. Prilagođeno iz rada kandidata [93] uz dozvolu izdavača. Copyright © 2016, IOP Publishing.

Na osnovu izloženog može se zaključiti da izlaganje LBSA filmova na PET-u direktnom kontaktu sa 65 % HNO₃ predstavlja efikasnu metodu povećanja provodljivosti filmova, bez uticaja na visoku transparentiju filmova. Rezultati dobijeni ramanskom spektroskopijom su pokazali da nema formiranja novih defekata u uzorku i da dolazi do slabljenja efekta ivica i u skladu sa tim potvrdili rezultate dobijene električnim merenjima. XPS analiza je potvrdila rezultate ramanske spektrometrije, odnosno potvrđeno je da pri dopiranju ne dolazi do formiranja sp³ defekata i ukazala na mogućnost pirolskog ugrađivanja N u malim količinama, koji na osnovu literaturnih podataka povećava izlazni rad filmova grafena. KPFM je potvrdila dopiranje p-tipa LBSA filmova nakon izlaganja azotnoj kiselini.

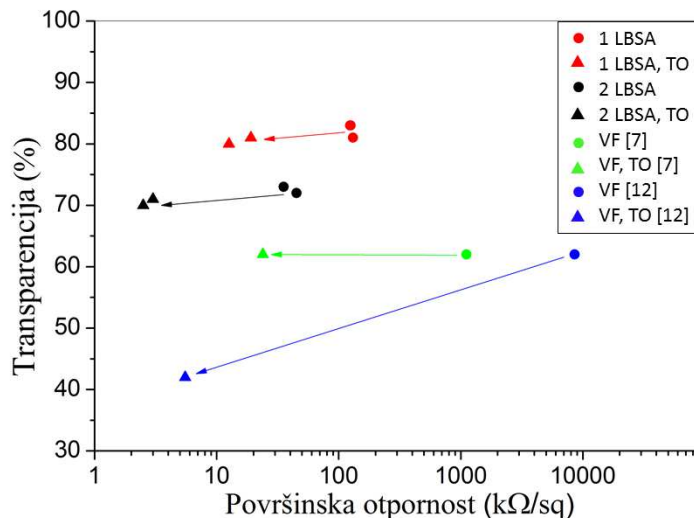
5.3.3. Uticaj termalnog odgrevanja na tanke LBSA filmove grafena

Električna površinska otpornost filmova direktno je uslovljena veličinom, rasporedom i povezanošću grafenskih fleka. Grafen dobijen metodom eksfolijacije iz tečne faze se na odgovarajuću podlogu, u vidu kontinualnog filma, može deponovati različitim metodama (odjeljak 2.3.), koje najčešće rezultuju prisustvom zaostalih molekula rastvarača između grafenskih slojeva i/ili grafena i supstrata. U cilju otklanjanja eventualno zaostalog rastvarača zarobljenog između grafenskih slojeva, koji može uticati na transport naelektrisanja duž filma, većina pomenutih metoda depozicije, zahteva post-tretman uzoraka metodom termalnog odgrevanja.

U ovom delu rada biće prikazan i objašnjen uticaj termalnog odgrevanja na optoelektronske osobine LBSA filmova grafena deponovanih na mikroskopsko staklo. Za termalno odgrevanje LBSA filmova odabrana je temperatura od 250 °C, koja je viša od tačke ključanja svih rastvarača korišćenih za pripremu LBSA filmova, ali dovoljno niska kako bi se mogla primeniti i na termalno nestabilnijim podlogama. Dobijeni rezultati su upoređeni sa literaturnim podacima dobijenim za depoziciju filmova metodom vakuumske filtracije (VF), kao metode koja se najčešće koristi za depoziciju grafena eksfoliranog iz tečne faze.

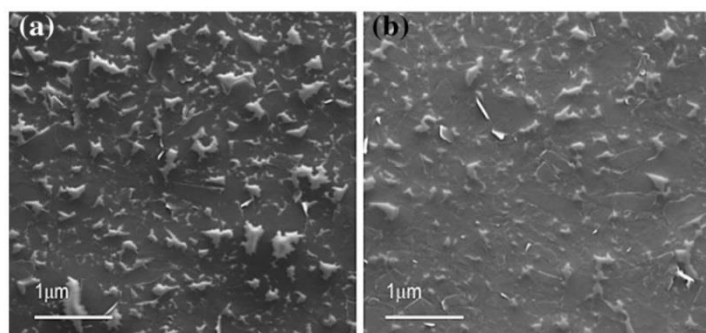
Površinska otpornost LBSA filmova nakon termalnog odgrevanja opada do šest puta dostižući vrednost od 3 za 2LBSA depozicije do 20 k Ω /sq za 1LBSA depoziciju, pri čemu ne dolazi do značajne promene transparentije filmova, koja iznosi od 70 do 80 %, u zavisnosti od toga da li su filmovi dobijeni sa jednom ili dve LBSA depozicije. Ovi rezultati su upoređeni sa literaturnim podacima za površinsku otpornost i transparentija filmova deponovanih metodom VF grafena iz rastvora dobijenog istom procedurom eksfolijacije u istom rastvaraču [7] i vodenim rastvorima surfaktanata [12] i nakon termalnog odgrevanja. Nakon termalnog odgrevanja dolazi do nagle promene površinske otpornosti svih filmova, nezavisno od načina depozicije i korišćenog rastvarača (Slika 53). U slučaju LBSA filmova ova promena iznosi do šest puta, dok u slučaju vakuumske filtracije može iznositi i hiljadu puta. Međutim, uporedni prikaz predstavljen na slici 53 pokazuje da je nakon termalnog odgrevanja površinska otpornost svih filmova približno jednaka i iznosi od 2 do 20 k Ω /sq. Nasuprot tome razlika u transparentiji filmova je značajna i u slučaju LBSA filmova iznosi od 70 do 80 %, što je od 20 do 40 % veća vrednost u odnosu na transparentiju filmova dobijenih VF. Na osnovu ovoga se može zaključiti

da Langmir-Blodžet metoda depozicije, u odnosu na najčešće korišćenu metodu VF, predstavlja metodu izbora depozicije transparentnih filmova grafena iz rastvora NMP-a i ostalih rastvarača sličnih fizičko-hemijskih osobina.



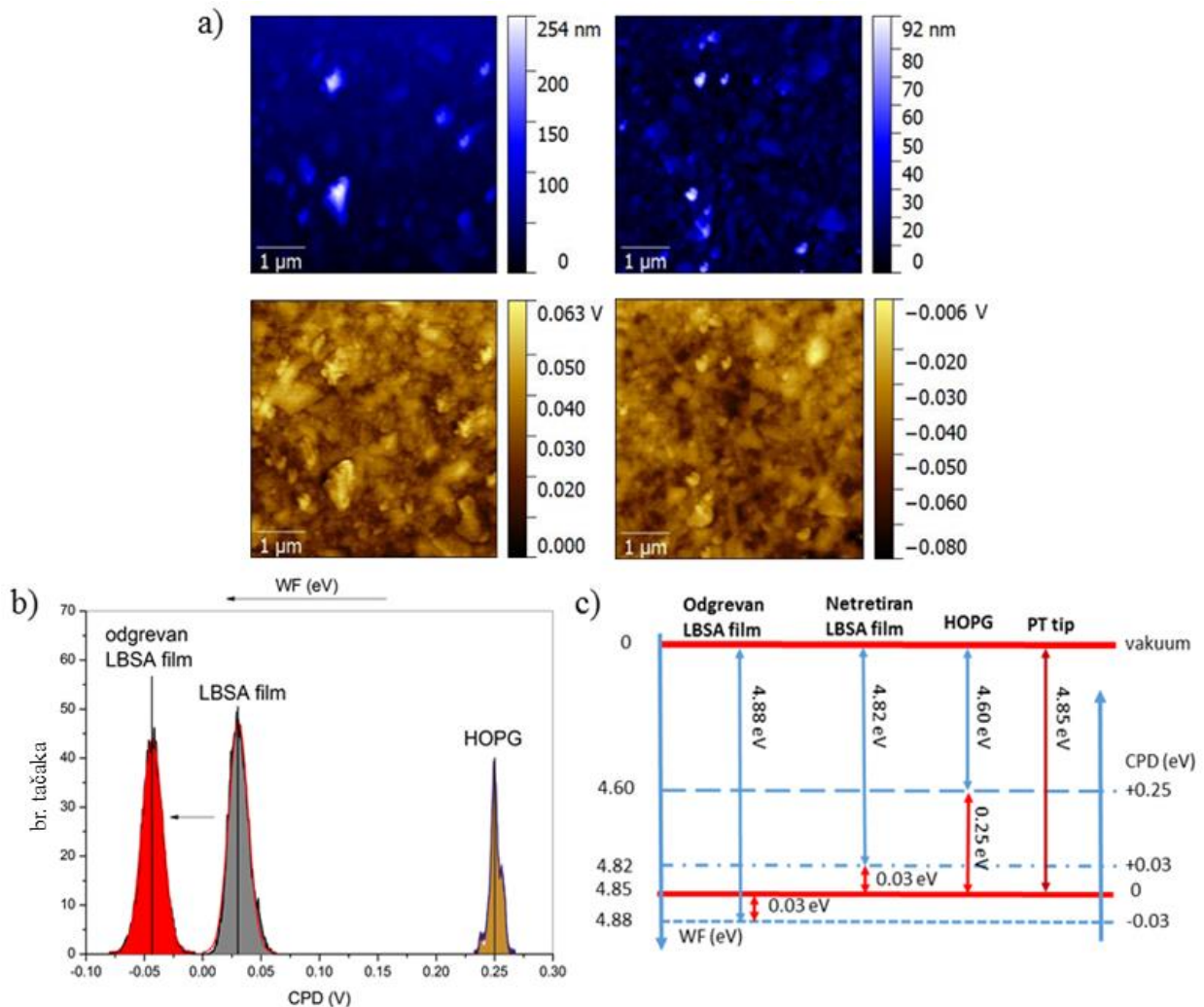
Slika 53. Uporedni prikaz transparencije i površinske otpornosti LBSA filmova ispitivanih u ovom radu za jednu ili dve Langmir-Blodžetove depozicije i literaturnih podataka za filmove deponovane metodom VF iz istog rastvarača [7] i iz vodenih rastvora surfaktanata [12], pre i nakon termalnog odgrevanja (TO).

Uticaj termalnog odgrevanja na morfologiju LBSA filmova ispitivan je SEM tehnikom. Slika 54 prikazuje da nakon termalnog odgrevanja ne dolazi do značajne promene u morfologiji filmova koje bi bile uočljive na SEM mikrografima.



Slika 54. SEM slike: a) LBSA filma, b) LBSA filma nakon termalnog odgrevanja, na staklu. Prilagođeno iz rada kandidata [113] u skladu sa autorskim pravima.

Uticaj termalnog odgrevanja na elektronsku strukturu filmova grafena ispitivan je metodom KPFM. Slika 55a prikazuje AFM slike netretiranog i termalno odgrevanog LBSA filma i odgovarajuće KPFM mape površina. Histogrami iz dobijenih KPFM mapa predstavljeni su na slici 55. b i fitovani su Gausovom funkcijom. Vrednosti izlaznog rada netretiranih i termalno odgrevanih filmova dobijenih na osnovu izmerenih CPD vrednosti u odnosu na CPD vrednost HOPG-a, referentne vrednosti WF od 4,6 eV [105,106] predstavljeni su na slici 55. c. Pri termalnom odgrevanju dolazi do promene WF za 0,06 eV. Na osnovu dobijenih rezultata, može se zaključiti da pri termalnom odgrevanju ne dolazi do značajne promene u zonskoj strukturi grafena.



Slika 55. a) AFM netretiranog i termalno odgrevanog LBSA filma i odgovarajuće KPFM mape površine, b) KPFM histogrami pre i nakon termalnog odgrevanja, c) šematski prikaz odnosa CPD i odgovarajućih WF.

Na osnovu rezultata dobijenih električnim merenjima i KPFM analize može se zaključiti da je smanjenje površinske otpornosti pri termalnom odgrevanju na zadatoj temperaturi posledica gubitka zaostalih molekula rastvarača između grafenskih slojeva i/ili grafena i supstrata koji deluju kao centri rasejanja nosilaca naelektrisanja i onemogućavaju homogenu distribuciju prolaska struje kroz film. Termalno odgrevanje indukuje bolju povezanost ljuspica grafena u filmu povećavajući provodnost LBSA filmova bez uticaja na njihovu transparentiju, što je od značaja za njihovu praktičnu primenu.

6. Zaključak

U okviru ove disertacije ispitivan je uticaj površinske modifikacije grafena eksfoliranog iz tečne faze i deponovanog Langmir-Blodžetovom metodom, sa ciljem poboljšanja optoelektronskih osobina. Kao metode površinske modifikacije primenjene su fotohemijaska oksidacija ozonom, hemijska funkcionalizacija azotnom kiselinom i termalno odgrevanje. Ispitivana je promena morfoloških, strukturnih, optičkih i elektronskih osobina u cilju boljeg razumevanja promene električnih svojstava do kojih dolazi nakon površinske modifikacije ispitivanih filmova grafena.

Eksperimentalnih uslovi eksfolijacije grafena iz tečne faze, u vidu inicijalne koncentracije grafita, odabira rastvarača, zapremine rastvarača i vremena soniranja su optimizovani sa ciljem dobijanja adekvatnih koncentracija grafena u rastvorima koje se mogu koristiti za depoziciju filmova Langmir-Blodžetovom metodom. Formiranje kompaktnih filmova na voda-vazduh međufazi je optimizovano dodavanjem različite količine disperzije grafena u NMP-u na površinu vode i praćenjem pokrivenosti supstrata optičkom mikroskopijom. Dobijeni kompaktni filmovi okarakterisani su mikroskopijom atomskih sila, skenirajućom elektronskom mikroskopijom, ramanskom spektroskopijom, UV/VID spektrofotometrijom i merenjem površinske otpornosti. Dobijeni su filmovi velike pokrivenosti supstrata od preko 90 %, lateralne veličine grafenskih ljuspica od 120 nm i prosečne debljine filma oko 3,3 nm. Ramanskom spektrometrijom je ispitivana priroda defekata dobijenih LBSA filmova. Potvrđena je karakteristična struktura grafena dobijenog eksfolijacijom iz rastvora i utvrđeno je da su dominantan tip defekata u LBSA filmovima ivice, što je u skladu sa defektima koji nastaju pri procesu dobijanja grafena eksfolijacijom iz rastvora i što ukazuje da Langmir-Blodžetova metoda depozicije ne utiče na postojeće i ne dovodi do formiranja novih tipova defekata prilikom depozicije. UV/VID spektrofotometrijom je potvrđena visoka transparentija filmova od preko 70 %. Površinska otpornost dobijenih filmova iznosi oko 70 k Ω /sq.

U cilju smanjenja površinske otpornosti filmova primenjene su metode površinske modifikacije, fotohemijaska oksidacija ozonom, funkcionalizacija azotnom kiselinom i termalno odgrevanje. Izbor metode je uslovljen vrstom podloge na koju se filmovi deponuju. Fotohemijaska oksidacija ozonom može dovesti do degradacije podloge od PET-a, kao najčešće

korišćenog supstrata za potrebe fleksibilne elektronike, a hemijska funkcionalizacija azotnom kiselinom može dovesti do spiranja filmova sa podloga od SiO₂/Si i stakla. Iz ovih razloga fotohemijska oksidacija je primenjena na filmove na SiO₂/Si podlozi, a funkcionalizacija azotnom kiselinom je primenjena na filmove nanete na PET. Za termalno odgrevanje odabrana je niska temperature do 250 °C, kako bi ova metoda mogla biti primenjena na uzorke nezavisno od podloge na koju su filmovi deponovani.

Ramanskom spektroskopijom je pokazano da nasuprot degradacionom efektu koji fotohemijska oksidacija ozonom ima na grafen dobijen depozicijom iz parne faze (CVD), fotohemijska oksidacija ozonom dovodi do smanjenja ukupne gustine ivica u filmovima grafena dobijenih LBSA metodom. Infracrvena spektrometrija sa Furijeovom transformacijom i mikroskopija sila Kelvinovom probom su potvrdile dopiranje p-tipa, koje zajedno sa smanjenjem gustine ivica poboljšava električne performanse LBSA filmova, u vidu smanjene površinske otpornosti filmova do tri puta u odnosu na početnu, što je neophodan uslov za upotrebu ovih materijala u uređajima, naročito onima koji su direktno izloženi dejstvu UV zračenja i ozonu.

Za potrebe fleksibilne elektronike, LBSA filmovi su deponovani na PET supstrate i izloženi direktnom kontaktu sa koncentrovanom azotnom kiselinom. Nakon površinske modifikacije azotnom kiselinom dolazi do povećanja provodljivosti filmova, pet do šest puta u odnosu na početnu, bez uticaja na visoku transparentiju filmova. Na osnovu rezultata dobijenih ramanskom spektrometrijom, može se zaključiti da ova metoda površinske modifikacije ne dovodi do formiranja novih defekata u uzorku, već dovodi do slabljenja efekta ivica, što je u skladu sa rezultatima dobijenim električnim merenjima. Spektrometrija fotoelektrona nastalih ozračivanjem rendgenskim zracima je potvrdila rezultate dobijene ramanskom spektrometrijom, ukazujući da pri dopiranju ne dolazi do formiranja sp³ defekata i ukazala na mogućnost pirolskog ugrađivanja N u malim količinama, što je u skladu sa rezultatima dobijenim KPFM-om, koji ukazuje na dopiranje p-tipa LBSA filmova nakon izlaganja dejstvu azotne kiseline.

Termalno odgrevanje dovodi do smanjenja površinske otpornosti. Dostizanje vrednosti površinske otpornosti od nekoliko kΩ/sq pri nižim temperaturama u odnosu na uobičajno primenjene više temperature koje omogućavaju postizanje ovakvih vrednosti za druge vidove depozicija pokazuje da pri Langmir-Blodžetovoj depoziciji nema velike količine zaostalog

rastvarača. Ovo potvrđuju i rezultati skenirajuće elektronske mikroskopije, koja je pokazala da je morfologija filmova pre i nakon termalnog tretmana bez značajne promene.

Rezultati ove doktorske disertacije pokazuju da se primenom agresivnih metoda površinske modifikacije, kao što su fotohemijska oksidacija, hemijska funkcionalizacija azotnom kiselinom i termalno odgrevanje, površinska otpornost tankih filmova grafena eksfoliranog iz tečne faze i deponovanog Langmir-Blodžetovom metodom može višestruko smanjiti do vrednosti od nekoliko $k\Omega/sq$, pri čemu nijedna od pomenutih metoda ne dovodi do značajne promene visoke transparentije filmova. Takođe je pokazano da velika gustina ivica, kao dominantni tip defekata filmova grafena eksfoliranog iz rastvora, ima presudnu ulogu u efektima koje primenjene metode modifikacije imaju na filmove.

Prikazane metode površinske modifikacije, kao i sama metoda dobijanja grafena i filmova grafena predstavljaju jednostavnu i ekonomičnu proceduru za dobijanje materijala zadovoljavajućeg kvaliteta. Stoga se očekuje se da će rezultati ove disertacije doprineti tehnološkom prihvatanju tankih filmova koji su dobijeni depozicijom 2D materijala iz rastvora i uopšteno, zahvaljujući fizičkohemijskoj analizi strukture, hemijskih promena i elektrostatičkih svojstava površinski modifikovanih filmova grafena deponovanih Langmir-Blodžetovom metodom, doprineti boljem razumevanju interakcije različitih dopanata sa samoorganizovanim strukturama 2D materijala eksfoliranih iz tečne faze.

6. Literatura

- [1] C. G. Granqvist, Transparent conductors as solar energy materials: a panoramic review, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91 (2007) 1529–1598.
- [2] J. M. Phillips, J. Kwo, G. A. Thomas, S. A. Carter, R. J. Cava, S. Y. Hou, J. J. Krajewski, J. H. Marshall, W. F. Peck, D. H. Rapkine, R. B. van Dover, Transparent conducting thin films of GaInO_3 , *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 115–117.
- [3] J. C. Scott, J. H. Kaufman, P. J. Brock, R. DiPietro, J. Salem, J. A. Goitia, Degradation and failure of MEH-PPV light-emitting diodes, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 2745–2751.
- [4] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, A. C. Ferrari, Graphene photonics and optoelectronics, *Nat. Photonics* 4 (2010) 611–622.
- [5] C. Backes, T. M. Higgins, A. Kelly, C. Boland, A. Harvey, D. Hanlon, J. N. Coleman, Guidelines for exfoliation, characterization and processing of layered materials produced by liquid exfoliation, *Chem. Mater.* 29 (2017) 243–255.
- [6] P. Blake, P. D. Brimicombe, R. R. Nair, T. J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, S. V. Morozov, H. F. Gleeson, E. W. Hill, A. K. Geim, K. S. Novoselov, Graphene-based liquid crystal device, *Nano Lett.* 8 (2008) 1704–1708.
- [7] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. N. Coleman, High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 563–568.
- [8] U. Khan, A. O'Neill, M. Lotya, S. De, J. N. Coleman, High-concentration solvent exfoliation of graphene, *Small* 6 (2010) 864–871.
- [9] A. O'Neill, U. Khan, P. N. Nirmalraj, J. Boland, J. N. Coleman, Graphene dispersion and exfoliation in low boiling point solvents, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 5422–5428.
- [10] A. B. Bourlinos, V. Georgakilas, R. Zboril, T. A. Steriotis, A. K. Stubos, Liquid-phase exfoliation of graphite towards solubilized graphenes, *Small* 5 (2009) 1841–1845.

- [11] Y. Hernandez, M. Lotya, D. Rickard, S. D. Bergin, J. N. Coleman, Measurement of multicomponent solubility parameters for graphene facilitates solvent discovery, *Langmuir* 26 (2010) 3208–3213.
- [12] M. Lotya, Y. Hernandez, P. J. King, R. J. Smith, V. Nicolosi, L. S. Karlsson, F. M. Blighe, S. De, Z. Wang, I. T. McGovern, G. S. Duesberg, J. N. Coleman, Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 3611–3620.
- [13] L. Guardia, M. J. Fernández-Merino, J. I. Paredes, P. Solís-Fernández, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants, *Carbon* 49 (2011) 1653–1662.
- [14] F. Torrisci, T. Hasan, W. Wu, Z. Sun, A. Lombardo, T. S. Kulmala, G.-W. Hsieh, S. Jung, F. Bonaccorso, P. J. Paul, D. Chu, A. C. Ferrari, Inkjet-Printed Graphene Electronics, *ACS Nano* 6 (2012) 2992–3006.
- [15] E. B. Secor, P. L. Prabhumirashi, K. Puntambekar, M. L. Geier, M. C. Hersam, Inkjet Printing of High Conductivity, Flexible Graphene Patterns, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 1347–1351.
- [16] S. K. Del, R. Bornemann, A. Bablich, H. Schäfer-Eberwein, J. Li, T. Kowald, M. Östling, P. Bolívar, M. C. Lemme, Optimizing the optical and electrical properties of graphene ink thin films by laser-annealing, *2D Mater.* 2 (2015) 011003.
- [17] J. Zhu, M.C. Hersam, Assembly and electronic applications of colloidal nanomaterials, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1603895.
- [18] X. Li, G. Zhang, X. Bai, X. Sun, X. Wang, E. Wang, H. Dai, Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films, *Nat. Nanotech.* 3 (2008) 538–542.
- [19] S.-K. Lee, H. Y. Jang, S. Jang, E. Choi, B. H. Hong, J. Lee, S. Park, J.-H. Ahn, All graphene-based thin film transistors on flexible plastic substrates, *Nano Lett* 12 (2012) 3472–3476.

- [20] E. M. Perez, N. Martin, π - π Interactions in Carbon Nanostructures, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 6425-6433.
- [21] L. Rodriguez-Perez, M. A. Herranz, N. Martin, The chemistry of pristine graphene, *Chem Comm* 49 (2013) 3721-3735.
- [22] a) M. R. Axet, R. R. Bacsa, B. F. Machado, P. Serp, Adsorption on and Reactivity of Carbon Nanotubes and Graphene, b) H. P. Pinto, J. Leszczynski, Fundamental Properties of Graphene, in: F. D'Souza, K.M. Kadish (Eds.), *Handbook of Carbon Nano Materials, Volume 5: Graphene — Fundamental Properties*, World Scientific, Singapore, 2014, pp. 39–183, pp. 1-32.
- [23] X. Miao, S. Tongay, M. K. Petterson, K. Berke, A. G. Rinzler, B. R. Appleton, A. F. Hebard, High efficiency graphene solar cells by chemical doping, *Nano Lett.* 12 (2012) 2745–2750.
- [24] Y. Wu, X. Zhang, J. Jie, C. Xie, X. Zhang, B. Sun, Y. Wang, P. Gao, Graphene Transparent Conductive Electrodes for Highly Efficient Silicon Nanostructures-Based Hybrid Heterojunction Solar Cells, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 11968–11976.
- [25] A. Kasry, M. A. Kuroda, G. J. Martyna, G. S. Tulevski, A. A. Bol, Chemical Doping of Large-Area Stacked Graphene Films for Use as Transparent, Conducting Electrodes, *ACS Nano* 4 (2010) 3839–3844.
- [26] D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, G. Yu, Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties, *Nano Lett.* 9 (2009)1752–1758.
- [27] S. Das, P. Sudhagar, E. Ito, D. Lee, S. Nagarajan, S. Y. Lee, Y. S. Kang, W. Choi, Effect of HNO₃ functionalization on large scale graphene for enhanced tri-iodide reduction in dye-sensitized solar cells, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 20490–20497.
- [28] Q. Zheng, W. H. Ip, X. Lin, N. Yousefi, K. K. Yeung, Z. Li, J.-K. Kim, Transparent Conductive Films Consisting of Ultralarge Graphene Sheets Produced by Langmuir–Blodgett Assembly, *ACS Nano* 5 (2011) 6039–51.
- [29] A. K. Geim, K. S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat. Mater.* 6 (2007) 183–191.

- [30] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* 306 (2004) 666-669.
- [31] J. Lloyd-Hughes, T.-I. Jeon, A Review of the Terahertz Conductivity of Bulk and Nano-Materials, *J. Infrared. Milli. Terahz. Waves* 33 (2012) 871-925.
- [32] J. H. Warner, F. Schaffel, M. H. Rummeli, A. Bachmatiuk, *Graphene: fundamentals and emergent applications*, Elsevier, Amsterdam, 2013.
- [33] A. H. Castro-Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, The electronic properties of graphene, *Rev. Mod. Phys.* 81 (2009) 109–162.
- [34] G. Lu, K. Yu, Z. Wena, J. Chen, Semiconducting graphene: converting graphene from semimetal to semiconductor, *Nanoscale* 5 (2013) 1353-1368.
- [35] A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R. R. Bacsá, A. Rousset, Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes, *Carbon* 39 (2001) 507–514.
- [36] D. R. Cooper, B. D’Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway, V. Yu, Experimental Review of Graphene, *ISRN Condens. Matter Phys.* 2012 (2012) 501686.
- [37] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Z. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau, Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano Lett* 8 (2008) 902-907.
- [38] C. Lee, X. D. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science* 321 (2008) 385-388.
- [39] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim, Fine structure constant defines visual transparency of graphene, *Science* 320 (2008) 1308–1308.
- [40] T. Xu, L. Sun, Structural defects in graphene in: J. Stehr, I. Buyanova, W. Chen (Eds.), *Defects in Advanced Electronic Materials and Novel Low Dimensional Structures*, Elsevier Ltd, Chennai, 2018, pp 137-160.

- [41] F. Banhart, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, Structural Defects in Graphene, *ACS Nano* 5 (2011) 26–41.
- [42] J. Ma, D. Alfe, A. Michaelides, E. Wang, Stone-Wales defects in graphene and other planar sp²-bonded materials, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 033407.
- [43] V. Georgakilas, M. Otyepka, A. B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K. C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, K. S. Kim, Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications, *Chem. Rev.* 112 (2012) 6156-61214.
- [44] G.-D. Lee, C. Wang, E. Yoon, N.-M. Hwang, D.-Y. Kim, K. Ho, Diffusion, coalescence, and reconstruction of vacancy defects in graphene layers, *Phys Rev Lett* 95 (2005) 205501.
- [45] B. W. Jeong, J. Ihm, G.-D. Lee, Stability of dislocation defect with two pentagon-heptagon pairs in graphene, *Physical Rev B* 78 (2008) 165403.
- [46] L. Li, S. Reich, J. Robertson, Defect energies of graphite: density-functional calculations, *Phys Rev B* 72 (2005) 184109.
- [47] K. Nakada, A. Ishii, DFT calculation for adatom adsorption on gra-phene in: J. R. Gong (Eds.), *Graphene Simulation*, InTech, Rijeka (2011) pp 3-20.
- [48] M. T. Lusk, L. D. Car, Nanoengineering Defect Structures on Graphene. *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 175503.
- [49] A. H. Nevidomskyy, G. Csanyi, M. C. Payne, Chemically Active Substitutional Nitrogen Impurity in Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 105502.
- [50] E. J. G. Santos, A. Ayuela, D. Sanchez-Portal, First-Principles Study of Substitutional Metal Impurities in Graphene: Structural, Electronic and Magnetic Properties, *New J. Phys.* 12 (2010) 053012.
- [51] X. Jia, J. Campos-Delgado, M. Terrones, V. Meunier, M. S. Dresselhaus, Graphene edges: a review of their fabrication and characterization, *Nanoscale* 3 (2011) 86–95.
- [52] K. A. Ritter, J. W. Lyding, The influence of edge structure on the electronic properties of graphene quantum dots and nanoribbons, *Nat Mater* 8 (2009) 235-242.

- [53] D. W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, Chemical Functionalization of Graphene with Defects, *Nano Lett.* 8 (2008) 4373–4379.
- [54] L. Chen, H. Hu, Y. Ouyang, H. Z. Pan, Y. Y. Sun, F. Liu, Atomic chemisorption on graphene with Stone Throwing Wales defects, *Carbon* 49 (2011) 3356-3361.
- [55] O. Cretu, A. V. Krasheninnikov, J. A. Rodriguez-Manzo, L. Sun, R. Nieminen, F. Banhart, Migration and Localization of Metal Atoms on Graphene, *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010) 196102.
- [56] A. S. Dobrota, I. A. Pašti, S. V. Mentus, N. V. Skorodumova, DFT study of the interplay between dopants and oxygen functional groups over graphene basal plane – implications in energy-related applications, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 8530-8540.
- [57] B. C. Wood, S. Y. Bhide, D. Dutta, V. S. Kandagal, A. D. Pathak, S. N. Punnathanam, K. G. Ayappa, S. Narasimhan, Methane and carbon dioxide adsorption on edge-functionalized graphene: A comparative DFT study, *J. Chem. Phys.* 137 (2012) 054702.
- [58] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, Controlling the electronic structure of bilayer graphene, *Science* 313 (2006) 951-951.
- [59] S. Yin, Y. Zhang, J. Kong, C. Zou, C. M. Li, X. Lu, J. Ma, F. Yin, C. Boey, X. Chen, Assembly of graphene sheets into hierarchical structures for high-performance energy storage, *ACS Nano* 5 (2011) 3831-3838.
- [60] H. Bi, X. Xie, K. Yin, Y. Zhou, S. Wan, L. He, F. Xu, F. Banhart, L. Sun, R. S. Ruoff, Spongy graphene as a highly efficient and recyclable sorbent for oils and organic solvents, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 4421-4425.
- [61] Y. Shen, L. Sun, Setting up a nanolab inside a transmission electron microscope for twodimensional materials research, *J. Mater. Res.* 30 (2015) 3153-3176.
- [62] H. Yan, C.-C. Liu, K.-K. Bai, X. Wang, M. Liu, W. Yan, L. Meng, Y. Zhang, Z. Liu, R.-F. Dou, J.-C. Nie, Y. Yao, L. He, Electronic structures of graphene layers on a metal foil: The effect of atomic-scale defects, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 143120.

- [63] A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko, L. Britnell, R. Krupke, K.S. Novoselov, C. Casiraghi, Probing the nature of defects in graphene by raman spectroscopy, *Nano Lett.* 12 (2012) 3925–3930.
- [64] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, Y. S. Kang, Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 35 (2010) 52–71.
- [65] K. S. Novoselov, V. I. Falko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, K. Kim, A roadmap for graphene, *Nature* 490 (2012) 192-200.
- [66] M. Yi, Z. Shen, A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 11700- 11715.
- [67] Y. Zhang, L. Zhang, C. Zhou, Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 2329-2339.
- [68] H. C. Lee, W.-W. Liu, S.-P. Chai, A. R. Mohamed, A. Aziz, C.-S. Khe, N. M. S. Hidayaha, U. Hashima, Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene, *RSC Adv.* 7 (2017) 15644- 15693.
- [69] I. Forbeaux, J.-M. Themlin, J.-M. Debever, High-temperature graphitization of the 6H-SiC (0001) face, *Surf Sci* 442 (1999) 9-18.
- [70] B. C. Brodie, On the Atomic Weight of Graphite, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* 149 (1859) 12.
- [71] J. S. Bunch, Y. Yaish, M. Brink, K. Bolotin, P. L. McEuen, Coulomb Oscillations and Hall Effect in Quasi-2D Graphite Quantum Dots, *Nano Lett.* 5 (2005) 287–290.
- [72] A. Ciesielski, P. Samorì, Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 381-398.
- [73] S. Witomska, T. Leydecker, A. Ciesielski, P. Samorì, Production and Patterning of Liquid Phase–Exfoliated 2D, Sheets for Applications in Optoelectronics, *Adv. Funct. Mater.* 29 (2019) 1901126.
- [74] S. Pilli, P. Bhunia, S. Yan, R. J. LeBlanc, R. D. Tyagi, R. Y. Surampalli, Ultrasonic pretreatment of sludge: A review, *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 1–18.

- [75] K. R. Paton, E. Varrla, C. Backes, R. J. Smith, U. Khan, A. O'Neill, C. Boland, M. Lotya, O. M. Istrate, P. King, T. Higgins, S. Barwich, P. May, P. Puczkarski, I. Ahmed, M. Moebius, H. Pettersson, E. Long, J. Coelho, S. E. O'Brien, E. K. McGuire, B. M. Sanchez, G. S. Duesberg, N. McEvoy, T. J. Pennycook, C. Downing, A. Crossley, V. Nicolosi, J. N. Coleman, Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids, *Nat Mater.* 13 (2014) 624-30.
- [76] M.V. Bracamonte, G. I. Laccon, S. E. Urreta, L. E. F. Foa Torres, On the nature of defects in liquid-phase exfoliated graphene on the nature of defects in liquid-phase exfoliated graphene, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 15455-15459.
- [77] S. D. Bergin, V. Nicolosi, P. V. Streich, S. Giordani, Z. Sun, A. H. Windle, P. Ryan, N. P. P. Niraj, Z. T. Wang, L. Carpenter, W. J. Blau, J. J. Boland, J. P. Hamilton, J. N. Coleman, Towards Solutions of Single-Walled Carbon Nanotubes in Common Solvents, *Adv. Mater.* 20 (2008) 1876-1881.
- [78] G. Cunningham, M. Lotya, C. S. Cucinotta, S. Sanvito, S. D. Bergin, R. Menzel, M. S. P. Shaffer, J. N. Coleman, Solvent Exfoliation of Transition Metal Dichalcogenides: Dispersibility of Exfoliated Nanosheets Varies Only Weakly between Compounds, *ACS Nano* 6 (2012) 3468–3480.
- [79] L. A. Girifalco, R. J. Good, A Theory for the Estimation of Surface and Interfacial Energies. I. Derivation and Application to Interfacial Tension, *J. Phys. Chem.* 61 (1957) 904-909.
- [80] D. Soltman, V. Subramanian, Inkjet-Printed Line Morphologies and Temperature Control of the Coffee Ring Effect, *Langmuir* 24 (2008) 2224-2231.
- [81] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten, Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops, *Nature* 389 (1997) 827-829.
- [82] S. Yang, K. Zhang, A. G. Ricciardulli, P. P. Zhang, Z. Q. Liao, M. R. Lohe, E. Zschech, P. W. M. Blom, W. Pisula, K. Müllen, X. L. Feng, A Delamination Strategy for Thinly Layered Defect-Free High-Mobility Black Phosphorus Flakes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 57 (2018) 4677-4681.

- [83] M. Eslamian, Spray-on Thin Film PV Solar Cells: Advances, Potentials and Challenges, *Coatings* 4 (2014) 60-84.
- [84] J. W. Owen, N. A. Azarova, M. A. Loth, M. Paradinas, M. Coll, C. Ocal, J. E. Anthony, O. D. Jurchescu, Effect of Processing Parameters on Performance of Spray-Deposited Organic Thin-Film Transistors, *J. Nanotechnol.* 2011 (2011) 914510.
- [85] H. Assadi, T. Schmidt, H. Richter, J.-O. Kliemann, K. Binder, F. Gärtner, T. Klassen, H. Kreye, On Parameter Selection in Cold Spraying, *J. Therm. Spray Technol.* 20 (2011) 1161-1176.
- [86] T. Carey, C. Jones, F. Le Moal, D. Deganello, F. Torrasi, Spray-Coating Thin Films on Three-Dimensional Surfaces for a Semitransparent Capacitive-Touch Device, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10, 19948-19956.
- [87] A. G. Kelly, T. Hallam, C. Backes, A. Harvey, A. S. Esmaily, I. Godwin, J. Coelho, V. Nicolosi, J. Lauth, A. Kulkarni, S. Kinge, L. D. A. Siebbeles, G. S. Duesberg, J. N. Coleman, All-printed thin-film transistors from networks of liquid-exfoliated nanosheets, *Science* 356 (2017) 69-73.
- [88] J. Li, M. C. Lemme, M. Östling, Inkjet Printing of 2D Layered Materials, *Chem. Phys. Chem.* 15 (2014) 3427-3434.
- [89] K. B. Blodgett, Monomolecular films of fatty acids on glass, *J. Am. Chem. Soc.* 56 (1934) 495.
- [90] K. Ariga, Y. Yamauchi, T. Mori, J. P. Hill, 25th Anniversary Article: What Can Be Done with the Langmuir-Blodgett Method? Recent Developments and its Critical Role in Materials Science, *Adv. Mater.* 25 (2013) 6477-6512.
- [91] L. J. Cote, Langmuir-Blodgett assembly of graphite oxide single layers, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 1043-1049.
- [92] H. K. Kim, C. Mattevi, H. J. Kim, A. Mittal, K. A. Mkhoyan, R. E. Riman, M. Chhowalla, Optoelectronic properties of graphene thin films deposited by a Langmuir-Blodgett assembly, *Nanoscale* 5 (2013) 12365-12374.

- [93] A. Matković, I. Milošević, M. Milićević, T. Tomašević-Ilić, J. Pešić, M. Musić, M. Spasenović, D. Jovanović, B. Vasić, C. Deeks, R. Panajotović, M. R. Belić, R. Gajić, Enhanced sheet conductivity of Langmuir-Blodgett assembled graphene thin films by chemical doping, *2D Mater.* 3 (2016) 015002.
- [94] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, S. Iijima, Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes *Nat. Nanotechnol.* 5 (2010) 574–578.
- [95] J. P. Boudou, J. I. Paredes, A. Cuesta, A. Martinez-Alonso, J. M. D. Tascon, Oxygen plasma modification of pitch-based isotropic carbon fibres, *Carbon* 41 (2003) 41–56.
- [96] A. Nourbakhsh, M. Cantoro, A. V. Klekachev, G. Pourtois, T. Vosch, J. Hofkens, M. H. van der Veen, M. M. Heyns, S. De Gendt, B. F. Sels, Single layer vs bilayer graphene: A comparative study of the effects of oxygen plasma treatment on their electronic and optical properties, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 16619–16624.
- [97] M. Braket, S. G. Walton, E. H. Lock, J. T. Robinson, F. K. Perkins, The functionalization of graphene using electron-beam generated plasmas, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 231501–231503.
- [98] M. V. Naseh, A. A. Khodadadi, Y. Mortazavi, O. A. Sahraei, F. Pourfayaz, S. M. Sedghi, Functionalization of carbon nanotubes using nitric acid oxidation and DBD plasma, *Int. J. Chem. Biomol. Eng.* 2 (2009) 66–68.
- [99] Q. Zheng, J.-K. Kim, *Graphene for Transparent Conductors Synthesis, Properties, and Applications*, Springer, New York, 2015.
- [100] D. S. Hecht, L. B. Hu, G. Irvin, Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures, *Advanced Materials* 23 (2011) 1482–1513.
- [101] K. Petridis, G. Kakavelakis, M. M. Stylianakis, E. Kymakis, Graphene-Based Inverted Planar Perovskite Solar Cells: Advancements, Fundamental Challenges, and Prospects, *Chem. Asian J.* 13 (2018) 240 – 249.

- [102] Y. Yu, L. Dai, Graphene-based Schottky junction solar cells, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 24224- 24229.
- [103] Z. Liu, P. You, C. Xie, G. Tang, F. Yan, Ultrathin and Flexible Perovskite Solar Cells with Graphene Transparent Electrodes, *Nano Energy* 28 (2016) 151-157.
- [104] X. Wang, X. Li, L. Zhang, Y. Yoon, P. K. Weber, H. Wang, J. Guo, H. Dai, N-Doping of Graphene Through Electrothermal Reactions with Ammonia, *Science* 324 (2009) 768-771.
- [105] S. Jang, H. Jang, Y. Lee, D. Suh, S. Baik, B. H. Hong, J.-H. Ahn, Flexible, transparent single-walled carbon nanotube transistors with graphene electrodes, *Nanotech.* 21 (2010) 425201.
- [106] W. H. Lee, J. Park, S. H. Sim, S. B. Jo, K. S. Kim, B. H. Hong, K. Cho, Transparent Flexible Organic Transistors Based on Monolayer Graphene Electrodes on Plastic, *Adv. Mater.* 23 (2011) 1752–1756.
- [107] S. Biswas, L. T. Drzal, A novel approach to create a highly ordered monolayer film of graphene nanosheets at the liquid-liquid interface, *Nano Lett.* 9 (2008) 167–172.
- [108] A. Bosca, J. Pedros, J. Martínez, T. Palacios, F. Calle, Automatic graphene transfer system for improved material quality and efficiency, *Sci. Reports* 6 (2016) 21676.
- [109] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*, Wiley-VCH, Singapur, 2011.
- [110] Y.-J. Yu, Y. Zhao, S. Ryu, L. E. Brus, K. S. Kim, P. Kim, Tuning the graphene work function by electric field effect, *Nano Lett.* 9 (2009) 3430–3434.
- [111] T. Takahashi, H. Tokailin, T. Sagawa, Angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy of the unoccupied band structure of graphite, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 8317.
- [112] F. Giubileo, A. D. Bartolomeo, The role of contact resistance in graphene field-effect devices, *Prog. Surf. Sci.* 92 (2017) 143-175.
- [113] T. Tomašević-Ilić, J. Pešić, I. Milošević, J. Vujin, A. Matković, M. Spasenović, R. Gajić, Transparent and conductive films from liquid phase exfoliated graphene, *Opt. Quant. Electron.* 48 (2016) 319.

- [114] A. Eckmann, A. Felten, I. Verzhbitskiy, R. Davey, C. Casiraghi, Raman study on defective graphene: effect of the excitation energy, type, and amount of defects, *Phys. Rev. B* 88 (2013) 035426.
- [115] Z. Wu, Z. Ni, Spectroscopic investigation of defects in two-dimensional materials, *Nanophotonics* 6 (2017) 1219–1237
- [116] I. Nasrallah, K. K. Banger, Y. Vaynzof, M. M. Payne, P. Too, J. Jongman, J. E. Anthony, H. Siringhaus, Effect of ozone on the stability of solution-processed anthradithiophene-based organic field-effect transistors, *Chem. Mater.* 26 (2014) 3914–3919.
- [117] P. J. D. Peterson, A. Aujla, K. H. Grant, A. G. Brundle, M. R. Thompson, J. V. Hey, R. J. Leigh, Practical use of metal oxide semiconductor gas sensors for measuring nitrogen dioxide and ozone in Urban environments, *Sensors* 17 (2017) 1653.
- [118] Y. Xia, Y. Pan, H. Zhang, J. Qiu, Y. Zheng, Y. H. Chen, W. Huang, Graphene oxide by UV-Ozone treatment as efficient hole extraction layer for highly efficient and stable polymer solar cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 26252–26256.
- [119] E. X. Zhang, A. K. M. Newaz, B. Wang, C. X. Zhang, D. M. Fleetwood, K. I. Bolotin, R. D. Schrimpf, S. T. Pantelides, M. L. Alles, Ozone-exposure and annealing effects on graphene-on-SiO₂ transistors, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 121601.
- [120] S. Zhao, P. Sumedh, S. P. Surwade, Z. Li, H. Liu, Photochemical oxidation of CVD grown single layer graphene, *Nanotechnology* 23 (2012) 355703.
- [121] J. P. Froning, P. Lazar, M. Pykal, Q. Li, M. Dong, R. Zboril, M. Otyepka, Direct mapping of chemical oxidation of individual graphene sheets through dynamic force measurements at the nanoscale, *Nanoscale* 9 (2017) 119-127.
- [122] T. Tomašević-Ilić, Đ. Jovanović, I. Popov, R. Fandan, J. Pedrós, M. Spasenović, R. Gajić, Reducing sheet resistance of self-assembled transparent graphene films by defect patching and doping with UV/ozone treatment, *Appl. Surf. Sci.* 458 (2018) 446–453.
- [123] J. Li, M. M. Naiini, S. Vaziri, M. C. Lemme, M. Östling, Inkjet Printing of MoS₂, *Adv. Fun. Mater.* 24 (2014) 6524–6531.

- [124] Z. Zeng, Z. Yin, X. Huang, H. Li, Q. He, G. Lu, F. Boey, H. Zhang, Single-Layer Semiconducting Nanosheets: High-Yield Preparation and Device Fabrication, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 11093–11097.
- [125] M. Yi, W. Zhang, Z. Shen, X. Zhang, X. Zhao, Y. Zheng, S. Ma, Controllable functionalization and wettability transition of graphene-based films by atomic oxygen strategy, *J. Nanopart. Res.* 15 (2013) 1811
- [126] M. Acik, G. Lee, C. Mattevi, A. Pirkle, R. M. Wallace, M. Chhowalla, K. Cho, Y. Chabal, The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 19761–19781.
- [127] M. Day, D. M. Wiles, Photochemical Degradation of Poly(ethylene Terephthalate). III. Determination of Decomposition Products and Reaction Mechanism, *J. Appl. Polym. Sci.* 16 (1972) 203-215.
- [128] T. Kasahara, S. Shoji, J. Mizuno, Surface Modification of Polyethylene Terephthalate (PET) by 172-nm Excimer Lamp, *Transactions of The Japan Institute of Electronics Packaging* 5 (2012) 47-54.
- [129] Z. Sun, J. Masa, P. Weide, S. M. Fairclough, A. W. Robertson, P. Ebbinghaus, J. H. Warner, S. C. E. Tsang, M. M. W. Schuhmann, High-quality functionalized few-layer graphene: facile fabrication and doping with nitrogen as a metal-free catalyst for the oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 15444–15450.
- [130] M. V. Naseh, A. A. Khodadadi, Y. Mortazavi, O. A. Sahraei, F. Pourfayaz, S. M. Sedghi, Functionalization of carbon nanotubes using nitric acid oxidation and DBD plasma, *Int. J. Chem. Biomol. Eng.* 2 (2009) 66–68.
- [131] S. Lee S, J.-S. Yeo, Y. Ji, C. Cho, D.-Y. Kim, S.-I. Na, B. H. Lee, T. Lee, Flexible organic solar cells composed of P3HT:PCBM using chemically doped graphene electrodes, *Nanotechnology* 23 (2012) 344013.
- [132] F. J. Boer, S. K. Bahlj, Vibrational Analysis of Polyethylene Terephthalate and Its Deuterated Derivatives, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 14 (1976) 1029-1046.

- [133] S. Y. Toh, K. S. Loh, S. K. Kamarudin, W. R. W. Daud, Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation, *Chem. Eng. J.* 251 (2014) 422-434.
- [134] A. Doren, M. J. Genet, P. G. Rouxhet, Analysis of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) by XPS, *Surf. Sci. Spectra* 3 (1994) 337.
- [135] R. Yadav, C. K. Dixit, Synthesis, characterization and prospective applications of nitrogen-doped graphene: A short review, *J. Sci. Adv. Mater. Devices* 2 (2017) 141-149.
- [136] K. Akada, T. Terasawa, G. Imamura, S. Obata, K. Saiki, Control of work function of graphene by plasma assisted nitrogen doping, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 131602.

8. Biografija i bibliografija

Tijana (Dragan) Tomašević-Ilić rođena je 19. 10. 1982. godine u Beogradu. Osnovne studije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu završila je 2011. godine, odbranom diplomskog rada „Ispitivanje glazura vizantijske keramike primenom mikro-ramanske spektroskopije”. Tokom 2011. i 2012. godine bila je učesnik programa „Prva šansa” u Centralnom institutu za konzervaciju. Master akademske studije Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu završila je 2015. godine, odbranom master rada „Srebrni filmovi na nanokristalnoj TiO₂ podlozi: sinteza, karakterizacija i antimikrobna aktivnost”. Doktorske studije upisala je na Fakultetu za fizičku hemiju 2015. godine. Iste godine započela je svoj naučno-istraživački rad kao volonter na Institutu za fiziku Univerzitet u Beogradu, u Laboratoriji za grafen, druge 2D materijale i uređene nanostrukture, Centra za čvrsto stanje i nove materijale. U Institutu za fiziku zaposlena je od novembra 2016. godine, a odlukom Naučnog veća Instituta za fiziku u julu 2019. godine izabrana je u zvanje istraživač-saradnik. Angažovana je na projektu OI 171005 „Fizika uređenih nanostrukture i novih materijala u nanofotonici”, finansiranim od strane Ministarstva za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, sa fokusom istraživanja tankih filmova 2D materijala dobijenih metodom eksfolijacije iz tečne faze. Učestvovala je u projektu bilateralne saradnje Srbija-Hrvatska „Podešavanje višečestične interakcije u grafenu interkalacijom cezijuma” (2016-2017) i projektu Saradnje nauke i privrede „Snimanje iz vazduha izvora buke i implementacija u GIS-u” (2017-2018), finansiranim od strane Fonda za inovacionu delatnost. Autor/koautor je šest radova objavljenih u časopisima sa SCI liste i više saopštenja sa međunarodnih naučnih skupova.

Radovi u međunarodnim časopisima izuzetnih vrednosti (M21a)

1. Tijana Tomašević-Ilić, Đorđe Jovanović, Igor Popov, Rajveer Fandan, Jorge Pedrós, Marko Spasenović and Radoš Gajić, Reducing sheet resistance of self-assembled transparent graphene films by defect patching and doping with UV/ozone treatment, Applied Surface Science 458 (2018) 446–453.
2. Aleksandar Matković, Ivana Milošević, Marijana Milićević, Tijana Tomašević-Ilić, Jelena Pešić, Milenko Musić, Marko Spasenović, Djordje Jovanović, Borislav Vasić, Christopher Deeks, Radmila Panajotović, Milivoj R. Belić, and Radoš Gajić, Enhanced sheet conductivity of Langmuir-Blodgett assembled graphene thin films by chemical doping, 2D Materials 3 (2016) 015002.

Radovi u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21)

3. Ivana D Vukoje, Tijana D Tomašević-Ilić, Aleksandra R Zarubica, Suzana Dimitrijević, Milica D Budimir, Mila R Vranješ, Zoran V Šaponjić and Jovan M. Nedeljković, Silver film on nanocrystalline TiO₂ support: photocatalytic and antimicrobial ability, Materials Research Bulletin 60 (2014) 824-829.

Radovi u istaknutim međunarodnim časopisima (M22)

4. S. Djurić, G. Kitić, J. Dubourg, R. Gajić, T. Tomašević-Ilić, V. Minić and M. Spasenović, Miniature graphene-based supercapacitors fabricated by laser ablation, Microelectronic Engineering 182 (2017) 1-7.
5. Tijana Tomašević-Ilić, Jelena Pešić, Ivana Milošević, Jasna Vujin, Aleksandar Matković, Marko Spasenović and Radoš Gajić, Transparent and conductive films from liquid phase exfoliated graphene, Optical and Quantum Electronics 48 (2016) 319.

Radovi u međunarodnim časopisima (M23)

6. Jelena Pešić, Jasna Vujin, Tijana Tomašević-Ilić, Marko Spasenović and Radoš Gajić, DFT study of optical properties of MoS₂ and WS₂ compared to spectroscopic results on liquid phase exfoliated nanoflakes, Optical and Quantum Electronics 50 (2018) 291.

Saopštenja sa međunarodnog skupa štampana u izvodu (M34)

1. Djordje Jovanović, Tijana Tomašević-Ilić, Nikola Tasić, Aleksandar Matković, Marko Spasenović and Radoš Gajić, Emmanuel Kymakis, Silicon going indoors, NanoBio 2018, 24-28 September, 2018, Heraclion, Crete.
2. Tijana Tomašević-Ilić, Aleksandar Matković, Jasna Vujin, Radmila Panajotović, Marko Spasenović and Radoš Gajić, P-type field-effect transistors based on liquid phase exfoliated MoS₂, Graphene 2017, 28-31 March, 2017, Barcelona, Spain.
3. T. Tomašević-Ilić, Dj. Jovanović, J. Pešić, A. Matković, M. Spasenović and R. Gajić, Enhancing conductivity of self-assembled transparent graphene films with UV/Ozone Treatment, Photonica 2017, 28. Aug - 1. Sep, 2017, Belgrade, Serbia.
4. J. Pešić, J. Vujin, T. Tomašević-Ilić, M. Spasenović and R. Gajić, Ab-initio study of optical properties of MoS₂ and WS₂ compared to spectroscopic results of liquid phase exfoliated nanoflakes, Photonica 2017, Aug - 1. Sep, 2017, Belgrade, Serbia.
5. T. Szabó, J. Vujin, T. Tomašević, R. Panajotović, A. E. Sarrai, Sz. Zsolt, G. Váró, K. Hajdu, M. Botond, K. Hernádi and L. Nagy, Possible applications of carbon based bio-nanocomposites in optoelectronics, XXVIst Congress of the Hungarian Biophysical Society, August 22-25 2017, Szeged, p.54.
6. T. Szabó, T. Tomašević, R. Panajotović, J. Vujin, A. E. Sarrai, G. Váró, Zs. Szegletes, G. Garab, K. Hajdu and L. Nagy, Photosynthetic reaction-center/graphene biohybrid for optoelectronics, 5th International Conference on Biosensing Technology, 7-10 May 2017, Riva del Garda, Italy, p.121.
7. Marko Spasenović, Tijana Tomašević-Ilić, Aleksandar Matković and Radoš Gajić, Transparent and Conductive Films From Liquid Phase Exfoliated Graphene, EuroScience Open Forum – ESOF 2016, 24-27 July 2016, Manchester, United Kingdom, p. 40-41.
8. Djordje Jovanović, Tijana Tomašević, Aleksandar Matković, Nikola Tasić and Rados Gajić, Low light solar cells, 13th International Conference on Nanosciences and Nanotechnologies, NN16, 5-8 July 2016, Thessaloniki, Greece, p.289.

9. D. Jovanović, T. Tomašević, A. Matković, M. Musić, N. Tasić, M. Spasenović and R. Gajić, Low light low cost solar cells, 3rd International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, Saint Petersburg OPEN 2016, 28 – 30 March 2016, St Petersburg, Russia, p.205.

10. T. Tomašević-Ilić, J. Pešić, I. Milošević, J. Vujin, A. Matković, M. Spasenović and R. Gajić, Transparent and conductive films from liquid phase exfoliated graphene, the Fifth international school and conference on photonics, Photonica 2015, 24-28 August 2015, Belgrade, Serbia, p.191.

11. A. Matković, I. Milošević, M. Milićević, T. Tomašević-Ilić, J. Pešić, M. Musić, M. Spasenović, Dj. Jovanović, B. Vasić, M. R. Belić and R. Gajić, Chemical Doping of Langmuir-Blodgett Assembled Graphene Films for Flexible Transparent Conductive Electrodes, the 19th Symposium on Condensed Matter Physics - SFKM 2015, 7 – 11 September 2015, Belgrade, Serbia, p.93.

Predavanja po pozivu sa međunarodnog skupa štampana u izvodu (M32)

12. A. Matković, I. Milošević, M. Milićević, A. Beltaos, T. Tomašević-Ilić, J. Pešić, M. M. Jakovljević, M. Musić, U. Ralević, M. Spasenović, Dj. Jovanović, B. Vasić, G. Isić and R. Gajić, Spectroscopic and Scanning Probe Microscopic Investigations and Characterization of Graphene, the 19th Symposium on Condensed Matter Physics - SFKM 2015, 7 – 11 September 2015, Belgrade, Serbia, p.32.

9. Prilozi

Prilog A

Izraz za ΔH_{mix} u jedinici zapremine na osnovu kog se može vršiti odabir pogodnih rastvarača za za eksfolijaciju grafena i drugih 2D materijala iz rastvora se može izvesti na osnovu razlike u energiji potrebnoj za izolovanje molekula rastvarača i kompaktnog materijala do rastojanja pri kom ne dolazi do njihove interakcije i energije potrebne za njihovo dovođenje natrag i reorganizaciju u formu disperzije, u kojoj su sada prisutni slojevi grafena različite debljine u odnosu na početnu [7, 79].

Energija potrebna za udaljavanje svih pojedinačnih slojeva grafena koje formiraju ljuspice grafita na beskonačno rastojanje, E_1^G , zavisi od površinske energije grafita, E^G , i data je izrazom:

$$E_1^G = N_1 \left[\left(\frac{T_1 A_1}{tA} \right) 2A - 2A_1 \right] E^G \quad (2)$$

pri čemu je N_1 broj ljuspica grafita debljine T_1 i površine A_1 , koje se sastoje iz slojeva grafena debljine t i površine A . Za gustinu i masu grafita ρ_G i M_G , N_1 se može izraziti kao $N_1 = M_G / (\rho_G T_1 A_1)$.

Energija potrebna za udaljavanje svih molekula rastvarača na beskonačno rastojanje, E_1^{sol} , zavisi od kohezije, površinske energije i specifične površine rastvarača, E_{coh}^{sol} , E^{sol} i A_1^{sol} i data je izrazom:

$$E_1^{sol} = V_{sol} E_{coh}^{sol} - A_1^{sol} E^{sol} \quad (3)$$

pri čemu je V_{sol} zapreminu rastvarača.

Energija koja je potrebna za dovođenje pojedinačnih slojeva grafena koje formiraju ljuspice, N_2 , različite debljine i površine od početne, T_2 i A_2 , natrag sa beskonačnog rastojanja je:

$$E_2^G = N_2 \left[\left(\frac{T_2 A_2}{tA} \right) 2A - 2A_2 \right] E^G \quad (4)$$

Energija koja je potrebna za dovođenje molekula rastvarača natrag sa beskonačnog rastojanja i njihovu reorganizaciju u formu disperzije koja podrazumeva šupline u kojima će se smestiti rekonstruisane grafenske ljuspice.

$$E_2^{sol} = V_{sol} E_{coh}^{sol} - A_2^{sol} E^{sol} - A_{inter}^{G-sol} E^{sol} \quad (5)$$

pri čemu se može smatrati da je za malu koncentraciju grafena u disperziji $A_2^{sol} \approx A_1^{sol}$. A_{inter}^{G-sol} predstavlja specifičnu površinu šupljina u koje se smeštaju rekonstruisane ljuspice grafena.

Energija potrebna za ugrađivanje rekonstruisanih ljuspica grafena u šupljine, E_{inter}^{G-sol} data je relacijom:

$$E_2^{G-sol} = 2A_{inter}^{G-sol} E_{inter}^{G-sol} = 2N_2 2A_2 E_{inter}^{G-sol} \quad (6)$$

pri čemu E_{inter}^{G-sol} predstavlja energiju vezivanja molekula rastvarača i ljuspica grafena po jedinici površine, a faktor 2 je uveden kao posledica činjenice da dolazi do dvostruke pasivizacije površina, jedne koja pripada ljuspicama grafena, a druge molekulima rastvarača.

Entalpija mešanja može se predstaviti relacijom:

$$\Delta H_{mix} = E_1^G + E_1^{sol} - (E_2^G + E_2^{sol} + E_2^{G-sol}) \quad (7)$$

Podrazumevajući da je $T_1 \gg T_2$ i zamenom relacija (2), (3), (4), (5) i (6) u (7), dobijamo da je:

$$\Delta H_{mix} = 2 \frac{M_G}{T_2 \rho_G} [E^G + E^{sol} - 2E_{inter}^{G-sol}] = 2 \frac{\phi V_{mix}}{T_2} [E^G + E^{sol} - 2E_{inter}^{G-sol}] \quad (8)$$

pri čemu je $\phi = M_G / \rho_G$ zapreminski udeo grafita, a V_{mix} zapremina smeše. Uvođenjem aproksimacije da je $E_{inter}^{G-sol} \approx [E^G + E^{sol}]^{\frac{1}{2}}$ [80], sledi:

$$\frac{\Delta H_{mix}}{V_{mix}} \approx \frac{2}{T_{flake}} (\delta_G - \delta_{sol})^2 \phi \quad (9)$$

pri čemu izraz je $\delta_i = \sqrt{E^i}$, a $T_{flake} = T_2$.

Relacija (9) predstavlja jednačinu za ΔH_{mix} u jedinici zapremine na osnovu kog se može vršiti odabir pogodnih rastvarača za eksfolijaciju grafena.

Prilog B

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а _____ Тијана Томашевић-Илић _____

број индекса _____ 2014/0318 _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Површинска модификација графена ексфолираног из течне фазе и депонованог Лангмир-

Блоџетовом методом

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 17.07.2019.

Тијана Томашевић-Илић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Тијана Томашевић-Илић

Број индекса 2014/0318

Студијски програм Докторске академске студије-физичка хемија

Наслов рада Површинска модификација графена ексфолираног из течне фазе и
депонованог Лангмир-Блоцетовом методом

Ментор др Иванка Холцплајтнер-Антуновић, редовни професор у пензији,
Универзитет у Београду-Факултет за физичку хемију

др Марко Спасеновић, виши научни сарадник,
Универзитет у Београду-Институт за хемију, технологију и металургију

Потписани/а Тијана Томашевић-Илић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 17.07.2019.

Тијана Томашевић-Илић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Површинска модификација графена ексфолираног из течне фазе и депонованог

Лангмир-Блоџетовом методом

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 17.07.2019.

Марија Монашевић-Љутић

1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.