

UNIVERZITET U BEOGRADU
ELEKTROTEHNIČKI FAKULTET

Dragana D. Tošić

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA
GRAFENSKIH NANOTRAKA**

doktorska disertacija

Beograd, 2016

UNIVERSITY OF BELGRADE
SCHOOL OF ELECTRICAL ENGINEERING

Dragana D. Tošić

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
GRAPHENE NANORIBBONS**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2016

Mentor: dr Dejan Raković, redovni profesor, Elektrotehnički fakultet, Univerzitet u Beogradu

Mentor: dr Zoran Marković, naučni savetnik, Institut za Nuklearne nauke "Vinča"

Članovi komisije:

dr Biljana Todorović-Marković, naučni savetnik Laboratorije za radijacionu fiziku i hemiju "Gama" Instituta za Nuklearne nauke "Vinča", Univerzitet u Beogradu

dr Milan Tadić, redovni profesor, Elektrotehnički fakultet, Univerzitet u Beogradu

dr Miloš Vujisić, docent, Elektrotehnički fakultet, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane:

Sinteza i karakterizacija grafenskih nanotraka

Rezime:

Grafenske nanotrake predstavljaju kvazi jednodimenzionalne grafenske nanostrukture koje su zbog svojih jedinstvenih strukturnih, električnih, optičkih i magnetnih osobina privukle pažnju velikog broja istraživača. Grafenske nanotrake su tanke trake grafena, širine od jednog do nekoliko stotina nanometara. U okviru ove doktorske disertacije, razvijene su dve nove metode za sintetisanje grafenskih nanotraka. U prvoj metodi, grafenske nanotrake su sintetisane delovanjem gama zračenja na koloid grafena. Koloidi su ozračivani primenom četiri doze gama zračenja: 25, 50, 100 i 125 *kGy*. Morfološke osobine uzoraka su ispitivane mikroskopijom atomskih sila i transmisionom elektronskom mikroskopijom. Na osnovu dobijenih rezultata, može se zaključiti da grafenske nanotrake ozračene dozom od 125 *kGy* imaju najmanje dimenzije širina 20 *nm* i visina 6 *nm* i najbolje definisane ivice. Najznačajniji rezultat ovog eksperimenta je analiza optičkih osobina koja pokazuje da grafenske nanotrake imaju fotoluminiscencu zavisnu od talasne dužine ekscitacije. Najveći fotoluminiscentni intenzitet nastaje na talasnoj dužini od 394 *nm*. U drugoj metodi grafenske nanotrake su sintetisane brzim termalnim odgrevanjem nikel-ugljenik nanožica na različitim temperaturama (500, 700 i 800 °C). U ovom eksperimentu je po prvi put modifikovana primena niklenog kupatila, dodavanjem prekursora – grafenskih kvantnih tačaka direktno u rastvor elektrolita. Posle procesa delaminacije, grafenske nanotrake su odvojene od površine niklenih nanožica i dobijene kao posebni objekti na površini silicijuma. Dimenzije grafenskih nanotraka su: širine od 30 *nm* i dužine od nekoliko mikrona. Ovako dobijene grafenske nanotrake pokazuju fotoluminiscentne osobine: ekscitacijom svetlosti od 375 *nm*, javlja se plava fotoluminiscenca na 446 *nm*. Na osnovu ovih rezultata se može zaključiti da su uspešno razvijene dve potpuno nove metode za sintezu fotoluminiscentnih grafenskih nanotraka.

Ključne reči: grafen, grafenske nanotrake, grafenske kvantne tačke, gama zračenje, brzo termalno odgrevanje, mikroskopija atomske sile, fotoluminiscenca

Naučna oblast: Tehničke nauke

Uža naučna oblast: Elektrotehnički materijali i tehnologije (ugljenični nanomaterijali)

UDK broj:

Synthesis and characterization of graphene nanoribbons

Abstract:

Graphene nanoribbons are quasi-one-dimensional graphene nanostructures which, due to their unique structural, electrical, optical and magnetic properties, have attracted the attention of many researchers. Graphene nanoribbons represent thin strips of graphene, with diameters of one to several hundred nanometers. In this doctoral thesis, two new methods for synthesizing graphene nanoribbons are developed. In the first method, graphene nanoribbons are synthesized using gamma radiation. Graphene colloids are irradiated with four doses of gamma radiation: 25, 50, 100 and 125 *kGy*. Morphological characteristics of the samples were investigated by atomic force microscopy and transmission electron microscopy. Based on the obtained results, it can be concluded that graphene nanoribbons irradiated with a dose of 125 *kGy* have a minimal dimensions of 20 *nm* in width and 6 *nm* in height and also possess smooth edges. The most significant result of this experiment is the photoluminescent analysis. Graphene nanoribbons show photoluminescent behavior dependent on the wavelength of excitation. The largest intensity of photoluminescence is at a wavelength of 394 *nm*. In the second method, the synthesized graphene nanoribbons were synthesized by rapid thermal annealing of nickel-carbon nanowires at different temperatures (500, 700 and 800 °C). In this experiment, for the first time, nickel bath is modified by adding the precursors – graphene quantum dots directly in an electrolytic solution. After delamination process, graphene nanoribbons were separated from the surface of nickel nanowires. Dimensions of graphene nanoribbons are: diameters of 30 *nm* and lengths of a few microns. Thus obtained graphene nanoribbons show blue photoluminescence at 446 *nm*. Based on these results it can be concluded that we have successfully developed two completely new methods for the synthesis of graphene photoluminescent nanoribbons.

Keywords: graphene, graphene nanoribbons, graphene quantum dots, gamma irradiation, rapid thermal annealing, atomic force microscopy, photoluminescence

Scientific field: Technical sciences

Field of research: Materials science (carbon nanomaterials)

UDK number:

Zahvalnica

Ekperimentalni deo ove doktorske disertacije je urađen u Institutu za nuklearne nauke “Vinča”, u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku “Gama”. Istraživanja predstavljena u disertaciji su deo realizacije projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja “Tanki slojevi jednoslojnih ugljeničnih nanotuba i grafena za primenu u elektronici” pod rukovodstvom dr Biljane Todorović Marković. Karakterizacija uzoraka Ramanskom spektroskopijom je urađena na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu. Snimanje uzoraka skenirajućom elektronskom mikroskopijom je urađeno u Institutu de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIS).

Prvenstveno želim da se zahvalim mentoru prof. dr Dejanu Rakoviću na vođenju ove disertacije i na stalnoj podršci tokom studiranja.


Zahvaljujem se mentoru dr Zoranu Markoviću na uvek zanimljivim idejama, korisnim savetima i pomoći prilikom izrade eksperimentalnog dela disertacije.

Posebnu zahvalnost dugujem dr Biljani Todorović Marković za vođenje ove doktorske disertacije kao i za sve savete, predloge i diskusije tokom pisanja disertacije i naučnih radova proizišlih iz ovih istraživanja.

Hvala članovima komisije prof. dr Milanu Tadiću i dr Milošu Vujisiću na stručnoj pomoći i korisnim savetima.

Hvala prof. dr Ivanki Holclajtner-Antunović za snimanje Ramanskih spektara.

Neizmernu zahvalnost dugujem dragim kolegama iz Grupe za fiziku i hemiju ugljeničnih nanomaterijala u Institutu za nuklearne nauke “Vinča”. Hvala dr Svetlani Jovanović za veliko znanje, savete i pomoć u izvođenju eksperimenata i tumačenju rezultata. Hvala dr Duški Kleut za znanje iz mikroskopije atomskih sila koje je nesebično podelila samnom, za ogromnu podršku i za radost koju nam donosi svaki dan na posao. Hvala dr Dejanu Kepiću za sve karakterizacije koje su u rekordnom roku urađene na institutu u Barseloni. Hvala MSc Jovani Prekodravac za pomoć pri procesu odgrevanja i za nezamenljivo strpljenje tokom izrade delaminacije uzoraka. Hvala MSc Milici Budimir za druškanje i snimanje AFM slika.

Posebno se zahvaljujem tati, mami, Mici i Vladi za ogromnu ljubav i podršku 

Ovaj rad posvećujem Mamici koja mi je jednom davno rekla: ”Dete bavi se čime god hoćeš u životu, samo molim te nemoj da budeš doktor”.

Skraćenice

0D, 1D, 2D, 3D – Nultodimenzionalni, jednodimenzionalni, dvodimenzionalni, trodimenzionalni

AFM - Mikroskopija atomskih sila (eng. *atomic force microscopy*)

AFM-LAO – Litografija mikroskopijom atomske sile koja je zasnovana na lokalnoj anodnoj oksidaciji (eng. *AFM based local anodic oxidation*)

cGNT – Cik-cak grafenske nanotrake

CVD – Hemijska depozicija iz parne faze (eng. *chemical vapor deposition*)

DNK – Dezoksiribonukleinska kiselina

EDS – Energodisperzivna spektroskopija x-zracima (eng. *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*)

FET – Tranzistori sa efektom polja (eng. *field effect transistor*)

FTIR – Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (eng. *Fourier transform infrared spectroscopy*)

FWHM – Poluširine maksimuma (eng. *full width at half maximum*)

GKT – Grafenske kvantne tačke (eng. *graphene quantum dots*)

GNT – Grafenske nanotrake (eng. *graphene nanoribbons*)

JFET – Spojni tranzistor sa efektom polja (eng. *junction gate field-effect transistor*)

LDA – Aproksimacija lokalne gustine (eng. *local density approximation*)

MOSFET – MOSFET operacioni pojačavač (eng. *Metal-oxide-semiconductor field-effect transistor*)

Ni-C nanožice – Nikl-ugljenične nanožice

PAH – Policiklični aromatični hidrokarbon (eng. *polycyclic aromatic hydrocarbon*)

PL – Fotoluminiscenca (eng. *photoluminescence*)

PMMA – Polimetilmetakrilat

PSPD – Fotodioda osetljiva na položaj (eng. *position-sensitive photodiode*)

SAED – Elektronska difrakcija izabrane oblasti (eng. *selected area electron diffraction*)

sGNT – Stoličaste grafenske nanotrake

SEM – Skenirajuća elektronska mikroskopija (eng. *scanning electron microscopy*)

SPM – Mikroskopija skenirajućom sondom (eng. *scanning probe microscopy*)

STM – Skenirajuća tunelska mikroskopija (eng. *scanning tunneling microscopy*)

TB – Formalizam bliskog vezivanja (eng. *tight binding*)

TGA – Termogravimetrijska analiza (eng. *thermogravimetric analysis*)

TEM – Transmisiona elektronska mikroskopija (eng. *transmission electron microscopy*)

XRD – Difrakcija x-zracima ili Rentgenska difrakcija (eng. *X-ray diffraction*)

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Ugljenični nanomaterijali	3
2.1. Grafen.....	5
2.1.1. Struktura i osobine grafena.....	6
2.1.2. Sinteza grafena.....	9
2.1.2.1. Metode eksfolijacije grafena.....	10
2.1.2.2. Epitaksijalni rast na silicijum karbidu.....	11
2.1.2.3. Hemijska depozicija iz parne faze.....	11
2.1.2.4. Hemijska sinteza.....	12
2.1.3. Primene grafena.....	12
2.2. Grafenske nanotrake – GNT.....	15
2.2.1. Struktura i osobine grafenskih nanotraka.....	15
2.2.2. Sinteza grafenskih nanotraka.....	19
2.2.3. Primene grafenskih nanotraka.....	20
2.3. Grafenske kvantne tačke – GKT.....	22
2.3.1. Struktura i osobine grafenskih kvantnih tačaka.....	22
2.3.2. Sinteza grafenskih kvantnih tačaka.....	23
2.3.2.1. “Odozgo-nadole” metode.....	24
2.3.2.2. “Odozdo-nagore” metode.....	25
2.3.3. Primene grafenskih kvantnih tačaka.....	25
3. Gama zračenje	27
3.1. Osobine gama zračenja.....	27
3.2. Interakcija gama zračenja sa materijom.....	28
3.3. Uticaj gama zračenja na grafen.....	30
4. Elektrodepozicija nikla	34
4.1. Postupak galvanizacije metala.....	34
4.2. Galvanizacija nikla.....	34
4.3. Primena postupka galvanizacije nikla.....	36

5. Metode za karakterizaciju grafenskih nanotraka	37
5.1. Mikroskopija atomskih sila – AFM.....	37
5.2. Transmisiona elektronska mikroskopija – TEM.....	42
5.3. Skenirajuća tunelska mikroskopija (SEM) i energodisperzivna spektroskopija x-zracima (EDS).....	43
5.4. Ramanska spektroskopija.....	46
5.5. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom – FTIR.....	50
5.6. Difrakcija x-zracima – XRD.....	51
5.7. Termogravimetrijska analiza – TGA.....	53
5.8. Fotoluminiscenca	53
6. Cilj istraživanja	56
7. Eksperimentalni postupci	57
7.1. Sinteza grafenskih nanotraka primenom gama zračenja na koloid grafena.....	57
7.2. Sinteza grafenskih nanotraka metodom brzog termalnog odgrevanja nikl-ugljenik (Ni-C) nanožica.....	58
7.3. Korišćene metode za deponovanje uzoraka.....	64
7.3.1. Deponovanje uzoraka metodom spincoatinga.....	64
7.3.2. Nakapavanje i sušenje na magnetnoj mešalici.....	65
7.4. Karakterizacija uzorka.....	66
7.4.1. Mikroskopija atomskih sila – AFM	66
7.4.2. Transmisiona elektronska mikroskopija – TEM.....	69
7.4.3. Skenirajuća tunelska mikroskopija (SEM) i energodisperzivna spektroskopija x- zracima (EDS).....	70
7.4.4. Ramanska spektroskopija.....	70
7.4.5. FTIR spektroskopija.....	71
7.4.6. Difrakcija x-zracima – XRD.....	72
7.4.7. Termogravimetrijska analiza – TGA.....	72
7.4.8. Fotoluminiscentna merenja – PL.....	73
8. Rezultati i diskusija	74
8.1. Sinteza grafenskih nanotrake gama zračenjem	74

8.1.1. Ispitivanje morfologije grafena AFM i TEM mikroskopijom.....	74
8.1.2. Ispitivanje morfologije grafenskih nanotraka AFM i TEM mikroskopijom.....	76
8.1.3. Analiza infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FTIR) grafenskih nanotraka.....	83
8.1.4. Analiza grafenskih nanotraka difrakcijom x-zracima (XRD).....	84
8.1.5. Ramanska spektroskopija grafenskih nanotraka	85
8.1.6. Fotoluminiscencija grafenskih nanotraka.....	89
8.1.7. Komparativna analiza metoda za sintezu grafenskih nanotraka.....	90
8.2. Sinteza grafenskih nanotraka iz niklenih nanožica.....	92
8.2.1. Karakterizacija grafenskih kvantnih tačaka kao prekursora za dobijanje grafenskih nanotraka	92
8.2.1.1. AFM i TEM mikroskopija grafenskih kvantnih tačaka.....	92
8.2.1.2. Ramanska spektroskopija grafenskih kvantnih tačaka.....	94
8.2.1.3. FTIR strukturna analiza grafenskih kvantnih tačaka.....	95
8.2.1.4. Termogravimetrijska analiza (TGA) grafenskih kvantnih tačaka....	96
8.2.2. Karakterizacija nikel-ugljenik (Ni-C) nanožica.....	97
8.2.2.1. AFM mikroskopija Ni-C nanožica.....	98
8.2.2.2. FTIR spektroskopija Ni-C nanožica.....	100
8.2.2.3. Ramanska spektroskopija Ni-C nanožica.....	102
8.2.3. Karakterizacija grafenskih nanotraka.....	103
8.2.3.1. SEM analiza efikasnosti procesa nagrivanja nikla.....	103
8.2.3.2. EDS analiza efikasnosti procesa nagrivanja nikla.....	104
8.2.3.3. AFM analiza grafenskih nanotraka.....	104
8.2.3.4. Fotoluminiscencija grafenskih nanotraka.....	105
9. Zaključak.....	107
10. Literatura.....	109
11. Stručna biografija.....	120
12. Prilozi.....	121

1. Uvod

Veliki fizičar našeg vremena profesor Richard Feynman je 1959. godine održao prvi značajan govor o nanotehnologiji, čiji je naslov bio: „There's Plenty of Room at the Bottom“. Feynman je govorio o velikom broju interesantnih posledica opšte sposobnosti manipulacije materije na atomskom nivou. Posebno je bio zainteresovan za mogućnost proizvodnje gušćih kompjuterskih kola i mikroskopa koji mogu da vide objekte koje su mnogo manje od onih koje vidi skenirajući elektronski mikroskop. Nanotehnologija danas je napredna i sofisticirana tehnologija koja proučava sintezu nanočestica, obradu nanomaterijala i njihovu primenu. Postoji širok opseg primena u različitim poljima kao što su: elektronika – primena tankih slojeva, elektronskih uređaja kao što su MOSFET, JFET i u električnim kolima; bionika; fotonika; bio-keramike; bio-tehnologija; medicinska instrumentacija, itd.

Grafenske nanotrake predstavljaju 1D (jednodimenzioni) nanomaterijal koji nastaje sečenjem slojeva grafena. Za grafenske nanotrake, uske trake grafena pravilnih ivica, se pretpostavlja da pokazuju elektronske osobine koje ih čine privlačnim za proizvodnju elektronskih uređaja nanoveličina. Iako dvodimenzionalni polazni materijal grafen pokazuje polumetalne osobine, na osnovu kvantnog ograničenja i efekata ivica, sve grafenske nanotrake širina manjih od 10 nm bi trebalo da budu poluprovodne. Ali istraživanje potencijala grafenskih nanotraka je otežano njihovom ograničenom dostupnošću. Iako su dobijane hemijskim, sonohemijskim i litografskim metodama, kao i sečenjem ugljeničnih nanotuba, pouzdana sinteza grafenskih nanotraka sa reproducibilnim dimenzijama manjim od 10 nm je veliki naučni i tehnološki problem.

U ovoj doktorskoj disertaciji su ispitivani novi načini sinteze grafenskih nanotraka, uz primenu brojnih metoda njihove karakterizacije: mikroskopija atomskih sila, transmisiona elektronska mikroskopija, skenirajuća elektronska mikroskopija, infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom, difrakcija x-zracima, termogravimetrijska analiza, Ramanska spektroskopija i fotoluminiscenca.

Ispitivana su dva različita načina sinteza grafenskih nanotraka. U prvoj metodi, grafenske nanotrake su sintetisane gama zračenjem grafita dispergovanog u ciklopentanonu. Koloidi su ozračivani primenom četiri doze gama zračenja: 25, 50, 100 i 125 kGy . Ispitivan je uticaj

jačine primenjene doze na dimenzije, količinu i kvalitet ivica grafenskih nanotraka. Morfološke osobine dobijenih grafenskih nanomaterijala i mehanizam sečenja grafena pod uticajem gama zračenja su ispitivane mikroskopijom atomskih sila. Strukturne osobine grafenskih nanotraka su proučavane različitim spektroskopskim metodama.

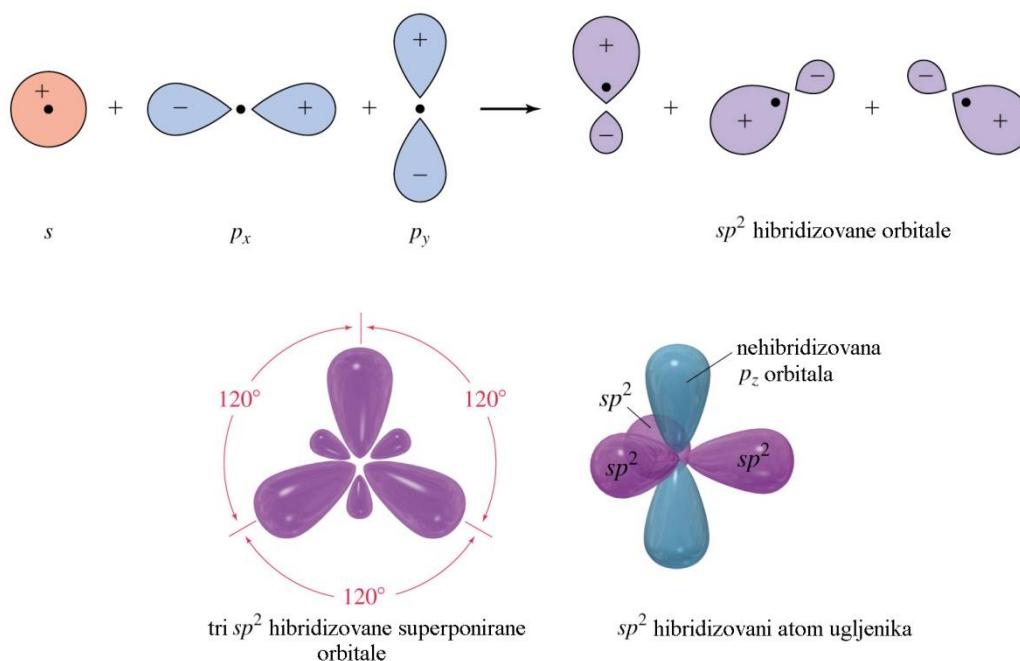
U drugoj metodi grafenske nanotrake su sintetisane brzim termalnim odgrevanjem nikel-ugljenik nanožica na različitim temperaturama (500, 700 i 800 °C). Nikel-ugljenične nanožice su prvo elektrolitički sintetisane u niklenom kupatilu u pore anodiskova. Nakon oslobađanja iz anodiskova, nanožice su izložene brzom termalnom odgevanju na visokim temperaturama. Mikroskopijom atomskih sila je ispitivan uticaj temperature odgrevanja na morfološke karakteristike dobijenih nanožica. Primenom procesa delaminacije i nagrivanja nikla, dobijene su grafenske nanotrake koje su prebačene i karakterisane na površini silicijuma.

Osobina fotoluminiscence grafenskih nanotraka prethodno nije prijavljena u literaturi, pa je od velikog značaja za potencijalnu primenu i dalja istraživanja bilo ispitivanje fotoluminiscentnog odziva grafenskih nanotraka sintetisanih na oba načina.

2. Ugljenični nanomaterijali

Ugljenik predstavlja osnovnu gradivnu jedinicu svih organskih molekula i samim tim je odgovoran za postojanje života na zemlji. Ugljenik je takođe osnovna gradivna jedinica svih ugljeničnih nanomaterijala. To je šesti element u periodnom sistemu. U osnovnom atomskom stanju, 6 elektrona ugljenika se nalaze u konfiguraciji $1s^2 2s^2 2p^2$. Odnosno, 2 elektrona popunjavanju unutrašnju ljusku $1s$ koja se nalazi najbliže jezgri i koja ne utiče na hemijske reakcije, dok preostala 4 elektrona zauzimaju spoljašnju ljusku u kojoj su $2s$ i $2p$ orbitale.

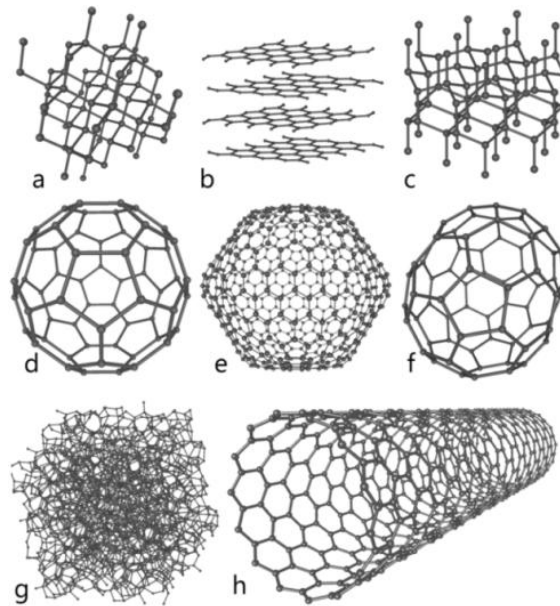
Za ugljenične nanomaterijale je karakteristična sp^2 hibridizacija atoma ugljenika koja nastaje superpozicijom jedne $2s$ i dve $2p$ orbitale (slika 2.1). Ove hibridizovane orbitale su orjentisane u xy ravni i imaju zajedničke uglove od 120° , a preostala nehibridizovana orbitala je u prostoru normalna na njihovu ravan.



Slika 2.1. Šematski prikaz sp^2 hibridizacije atoma ugljenika koja je karakteristična za ugljenične nanomaterijale.

Zbog fleksibilnosti i jake valentnosti hemijskih veza, ugljenik ima veliki broj alotropskih modifikacija – dijamant, grafit, fuleren, grafen, ugljenične nanotube, itd. Neke alotropske modifikacije ugljenika su prikazane na slici 2.2. Alotropi ugljenika imaju drugačije fizičke,

hemijske i morfološke osobine koje su posledica različitog međusobnog načina vezivanja atoma ugljenika [1].



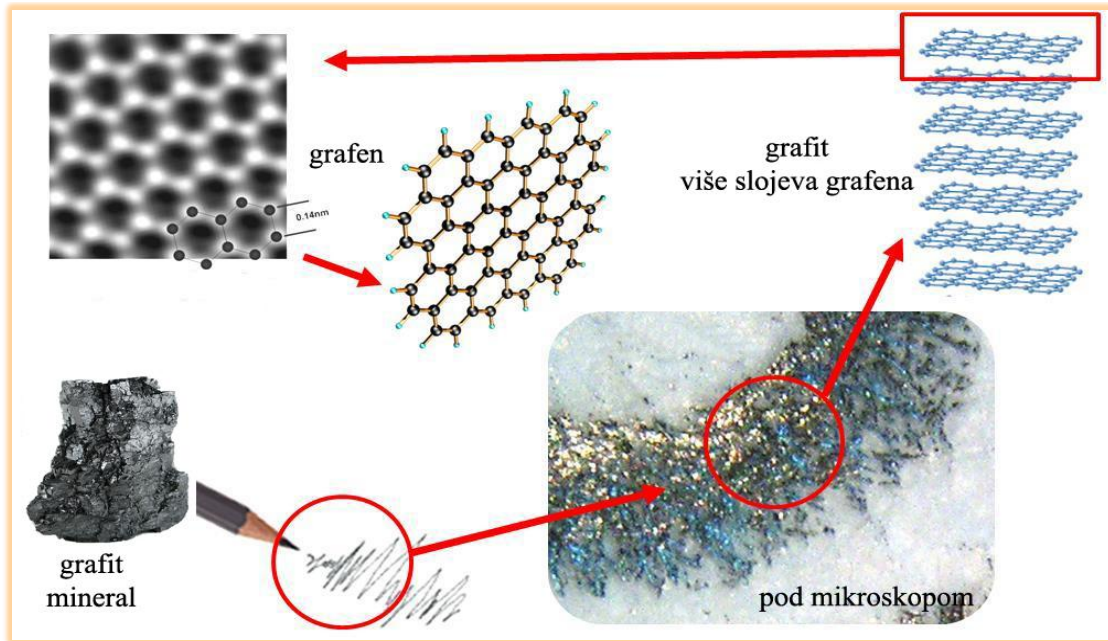
Slika 2.2. Neke alotropske modifikacije ugljenika: a) dijamant, b) grafit, c) lonsdaleit, d) fuleren C_{60} , e) fulerit C_{540} , f) C_{70} , g) amorfni ugljenik, h) jednoslojna ugljenična nanotuba (sloj grafena koji je savijen u oblik cilindra).

Ugljenični nanomaterijali koji su proučavani u okviru izrade ove disertacije su grafen, grafenske nanotrake i grafenske kvantne tačke. U narednim poglavljima će biti prikazane osnovne karakteristike ovih nanomaterijala.

2.1. Grafen

Istorijski, najduže poznati alotrop ugljenika je grafit, materijal koji ima 2D (dvodimenzionalnu) strukturu. Grafit je otkriven u rudniku u blizini Borrowdale u Kumbriji u Engleskoj u 16. veku i odmah je primećena mogućnost njegove primene za obeležavanje i u grafičke svrhe. Farmeri iz obližnjih mesta su koristili blokove grafita iz rudnika za obeležavanje ovaca. Zbog mekoće i tamne boje, dugo vremena se za grafit mislilo da je neka vrsta olova. Puno ime “olovna olovka” (eng. *lead pencil*) koje se sačuvalo do danas, svedoči o ovoj istorijskoj grešci. Sredinom 18. veka je švedsko-nemački farmaceut Carl Wilhelm Scheele otkrio da je grafit formiran od atoma ugljenika. Ali tek je 1789. godine nemački hemičar Abraham Gottob Werner nazvao materijal današnjim imenom “grafit”, čime je naglašena njegova glavna upotreba za grafičke namene (grč. *graphein* – crtati, pisati).

Grafen predstavlja jedan sloj grafita (slika 2.3) i još 1947. godine je privukao pažnju naučnika, kada su započeta prva teorijska istraživanja [2]. Samo godinu dana kasnije je prijavljena prva slika grafena dobijena transmisijom elektronskom mikroskopijom. Ovi istraživači su pripremili grafen termalnom redukcijom grafen oksida u protoku vodonika. 1962. je izolovan slobodan grafen redukcijom grafen oksida sa hidrazinom. Ovaj pronalazak je u početku prošao nezapaženo i sledećih godina su vršena samo teorijska istraživanja grafena. 1987. godine su Mouras i saradnici prvi put uveli pojam “grafen” [3]. Tek 17 godina kasnije su Geim i Novoselov uspeli da izoluju grafen iz visoko orjentisanog pirolitičkog grafita mikromehaničkom metodom (“lepljive trake”) na Univerzitetu u Mančesteru [4]. Posle ovog eksperimenta počinje razvoj teorijskih i eksperimentalnih tehnika za primenu grafena u mnogim oblastima. Geim i Novoselov su 2010. godine dobili Nobelovu nagradu za fiziku za doprinos u istraživanju grafena.



Slika 2.3. Izgled grafena u stanju u kome se nalazi u prirodi (grafit), šematski prikaz sloja grafena i strukture grafita i snimak grafena na transmisionom elektronskom mikroskopu.

2.1.1. Struktura i osobine grafena

Grafen predstavlja prvi prirodni 2D atomski kristal [5]. On se sastoji od atoma ugljenika koji se nalaze u heksagonalnoj sp^2 hibridizovanoj kristalnoj rešetki (slika 2.4). Atomi ugljenika su u rešetki povezani jakim kovalentnim vezama. Rastojanje između susednih atoma ugljenika je 0.142 nm , što predstavlja prosek rastojanja jednostruke ($C - C$) i dvostruke ($C = C$) kovalentne σ veze (kao što je slučaj u benzenovom prstenu) [6].

Vektori rešetke se mogu zapisati kao:

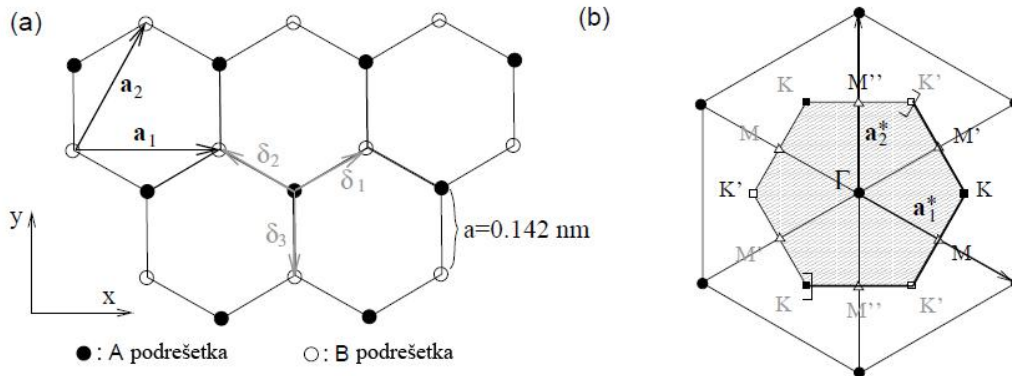
$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}), \quad (2.1)$$

gde je $a \approx 1.42 \text{ \AA}$ rastojanje između ugljenika. Vektori recipročne rešetke su dati sa:

$$\mathbf{a}^*_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \quad \mathbf{a}^*_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}), \quad (2.2)$$

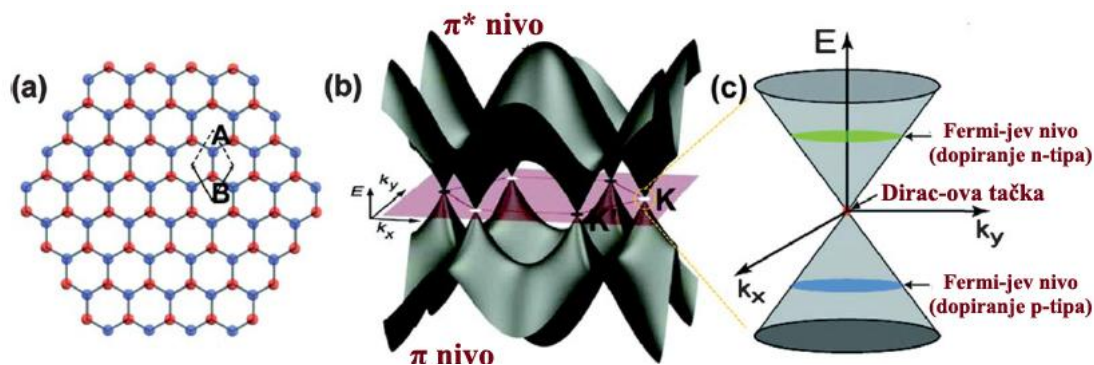
Od velikog značaja za fiziku grafena su dve tačke K i K' u uglovima Brillouin-ove zone (BZ) grafena, koje se nazivaju Dirac-ove tačke. Njihove pozicije u prostoru impulsa su date sa [6]:

$$\mathbf{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right), \mathbf{K}' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right). \quad (2.3)$$



Slika 2.4. a) Heksagonalana rešetka. Vektori δ_1 , δ_2 i δ_3 povezuju susedne atome ugljenika, koji se nalaze na rastojanju od $a = 0.142 \text{ nm}$. Vektori \mathbf{a}_1 i \mathbf{a}_2 su bazični vektori trougaone Bravais-ove rešetke. b) Recipročna rešetka u odnosu na trougaonu rešetku. Osenčena oblast predstavlja prvu Brillouin-ovu zonu (BZ) sa centrom u Γ i dva neekivalentna ugla K (crni kvadrati) i K' (beli kvadrati). Podebljani deo granice prve BZ predstavlja one tačke koje se uračunavaju u definiciju (tako da se tačke ne bi računale dvostruko). Prva BZ, koja je definisana na jasan način, predstavlja osenčenu oblast plus podebljani deo granice. Radi kompletnog prikaza, obeležene su i tri kristalografske tačke M , M' i M'' (beli trouglovi).

Svaka od tri sp^2 orbitale atoma ugljenika stvara σ vezu sa tri susedna atoma ugljenika i na taj način se formira heksagonalna struktura grafena koja ima bazu od dva atoma (A i B) po jediničnoj ćeliji (slika 2.5a). Veze ugljenik-ugljenik su σ veze i predstavljaju jake kovalentne veze koje su odgovorne za stabilnost rešetke i za elastične osobine grafena. Interakcije između susednih $2p_z$ orbitala se razvijaju u delokalizovane π (vezujuće) nivoe koji formiraju valentnu zonu i π^* (anti-vezujuće) nivoe koje formiraju provodnu zonu (slika 2.5b). Proračune o jedinstvenoj elektronskoj strukturi grafena je prvi dao Wallace 1947. godine. Nivoi π i π^* u grafenu su degenerativni u uglu (K tačka ili Dirac-ova tačka) heksagonalne Brillouin-ove zone. Za niske energije koje se povezuju sa transportom elektrona, nivoi imaju linearnu disperziju i struktura nivoa se može posmatrati kao dva konusa koja se dodiruju u tački E_D (takozvano Dirac-ovo presecanje energije) (slika 2.5c). Pošto se valentna i provodna zona dodiruju u E_D , grafen ima nulti energetska procep i zbog toga se naziva semimetal [7].



Slika 2.5. a) Heksagonalna rešetka grafena ima bazu od dva atoma ugljenika (A i B) po jediničnoj ćeliji; b) π i π^* nivoi u grafenu; c) Linearna disperzija i elektronska struktura u Dirac-ovoj tački (adaptirano iz reference [7]).

Nulti energetski procep u grafenu je rezultat identičnog okruženja dva atoma ugljenika u jediničnoj ćeliji grafena [8]. Zbog toga je ključ za otvaranje energetskog procepa u grafenu narušavanje bočne simetrije rešetke u ravni strukturalnim i/ili hemijskim modifikacijama. Na primer, ako se neki atomi ugljenika u heksagonalnoj rešetki zamene drugim atomima (npr. sa azotom), narušava se simetrija rešetke, čime dolazi do formiranja procepa između π i π^* nivoa. Simetrija se može razbiti i slaganjem dva sloja grafena koji su uređeni u Bernal-ovom načinu slaganja (ili AB slaganje). Pošto jedinična ćelija sadrži četiri atoma, dvoslojni grafen ima dva skupa valentnih i provodnih nivoa. U prisustvu jakog električnog polja koje je normalno na dvostruku ravan grafena, gornja valentna zona i donja provodna zona se odvajaju tako da formiraju direktni procep. Još jedna veoma uspešna i dosta istraživana strategija se oslanja na kvantno ograničenje i ivične efekte, odnosno sečenje 2D grafenskih listova u 1D nanotrake ili 0D kvantne tačke [7].

Od 1940tih godina su naučnici vršili teorijske proračune po kojima bi izolovani slojevi grafita trebalo da imaju jako dobre elektronske karakteristike (npr. sto puta veću provodnost u ravni nego između ravni). Oko 60 godina kasnije su ovi proračuni potvrđeni, a takođe je dokazano da izolovani slojevi grafita imaju i druge interesantne osobine: veliku pokretljivost nosilaca naelektrisanja ($> 200\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ pri gustinama elektrona od $2 \times 10^{11}\text{ cm}^{-2}$), jako dobre vrednosti Young-ovog modula ($> 0.5 - 1\text{ TPa}$) i velike koeficijente elastičnosti ($1 - 5\text{ N/m}$) [9].

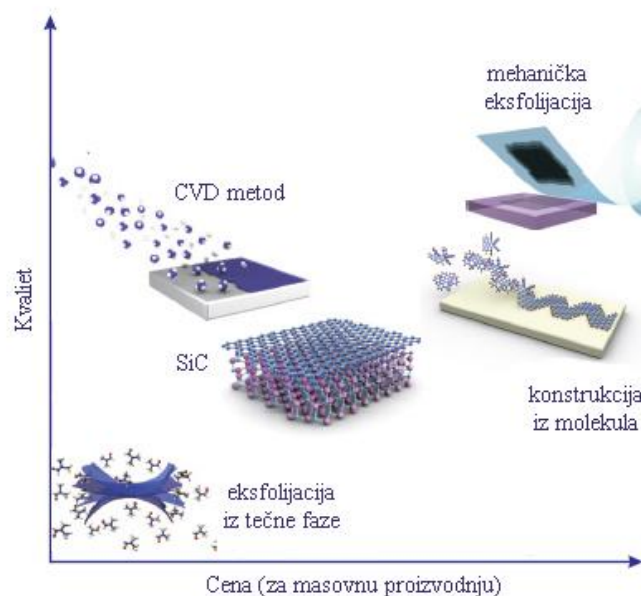
Zbog guste mreže sp^2 veza, grafen predstavlja najjači materijal koji je ikada proučavan [10]. Sa druge strane, grafen je veoma suptilan materijal koji pod uticajem komprimovanja i

zatezanja dobija oblik talasastog sloja [11]. Ovakva sposobnost grafena ka deformaciji u kombinaciji sa električnim osobinama koje zavise od lokalne morfologije, može da se iskoristi za potencijalne primene u grafenskoj elektronici zasnovanoj na uticaju napona [12].

Termalne osobine grafena su izvanredne. Grafen poseduje ekstremno visoku termalnu provodnost i do 5000 W/m K na sobnoj temperaturi [13], koja je 20 puta veća od bakra i može da održi bolji termalni kontakt sa SiO_2 u odnosu na ostale ugljenične nanomaterijale [14]. Ovi rezultati otvaraju mogućnost primene grafena u mikroelektronici. Koeficijent termalnog širenja grafena je veliki i negativan $\sim 6 \times 10^{-6}/\text{K}$ [15], što je 5 – 10 puta više od grafita. Velika i negativna vrednost termalnog koeficijenta širenja nastaje zbog velikog broja fonona van ravni i direktna je posledica dvodimenzionalnosti grafena.

2.1.2. Sinteza grafena

Grafen se može sintetisati na mnogo različitih načina od kojih su osnovni eksfolijacija, CVD metod i hemijska sinteza (slika 2.6). U ovom poglavlju će biti predstavljane metode sinteze grafena i biće upoređene njihove prednosti i mane, kao i mogućnosti primene u različitim poljima istraživanja.



Slika 2.6. Metode sinteze grafena (adaptirano iz reference [16]).

2.1.2.1. Metode eksfolijacije grafena

Mehanička eksfolijacija je proces u kome se grafit razdvaja na pojedinačne atomske ravni grafena. Jednoslojni grafen je prvi put dobijen 2004. godine mehaničkom eksfolijacijom takozvanom “metodom lepljive trake” (slika 2.7) [4, 5]. Ovo je veoma jednostavna tehnika u kojoj se koristi adhezivna traka kojom se odvajaju slojevi grafena iz grafita koji se potom pritiskaju na željenu podlogu. Prednosti mehaničke eksfolijacije grafena su jednostavnost, niska cena i lako deponovanje dobijenog materijala na podloge. Međutim, ovom metodom se ne može kontrolisati broj slojeva grafena i ne može se koristiti za masovnu proizvodnju. Zbog toga se primenjuje prvenstveno za ispitivanje osnovnih osobina i ograničenja materijala, iako grafen dobijen na ovaj način nema praktičnu primenu [17].



Slika 2.7. Mehanička eksfolijacija metodom lepljive trake kojom se iz grafita dobijaju pojedinačni slojevi grafena.

Hemijska eksfolijacija grafita iz rastvora predstavlja potencijalni pristup kojim je moguće dobiti velike količine grafena. U ovoj metodi se koriste hemijska jedinjenja koja imaju mogućnost prodiranja između slojeva grafita čime se slabe van der Waals-ove veze i slojevi se razdvajaju. Za uspješnije odvajanje grafenskih slojeva koriste se dodatni tretmani mešanja i sonikacije. Prvi rezultati visoko kvalitetnog jednoslojnog grafena su dobijeni korišćenjem organskih rastvarača i primenom hemijske interkalacije, reinterkalacije i sonikacije.

U metodi oksidacije i redukcije se prvo sintetiše grafen oksid, potom se vrši eksfolijacija na monoslojeve grafena i konačno redukcija u cilju uklanjanja funkcionalnih grupa. Ovo je veoma efikasna metoda za dobijanje velikih količina grafena. Najčešće korišćene metode oksidacije grafita su Brodie, Staudenmeier i Hummeres metode. Posle oksidacije rastojanje između slojeva se povećava, van der Waals-ove veze slabe i potom se vrši sonifikacija nakon čega se dobija jednoslojni grafen oksid koji je rastvorljiv u vodi. Uklanjanje kiseonika iz

strukture grafen oksida se može vršiti hemijskim, termalnim, elektrohemijskim i drugim tehnikama [17].

2.1.2.2. Epitaksijalni rast na silicijum karbidu

Epitaksijalni grafen koji “narasta” na podlozi od silicijum karbida (SiC) se dobija zagrevanjem silicijum karbida u vakuumu na visokim temperaturama opsega od 1200 – 1600 °C. Ovaj proces je veoma efikasan u dobijanju poluprovodničkih elemenata elektronike zasnovane na primeni ugljeničnih materijala. Silicijum karbid predstavlja dobar izolatorski materijal za dobijanje uređaja sa slojem bafera koji izoluje grafenske π orbitale, a da istovremeno ne utiče na linearnu disperziju. Primena ove metode u industrijskim razmerama je ograničena visokom cenom monokristalnih SiC vafera.

Mogućnost visoko integrisane elektronike na SiC epitaksijalnom grafenu je prvi put predložena 2004. godine, samo nekoliko meseci posle otkrića izolovanog grafena metodom mehaničke eksfolijacije. Godine 2008, istraživači sa MIT-Lincoln Lab su proizveli stotine tranzistora na jednom čipu, a 2009. godine su proizvedeni tranzistori veoma visoke frekvencije na monosloju grafena na silicijum-karbidu.

2.1.2.3. Hemijska depozicija iz parne faze

Hemijska depozicija iz parne faze (eng. *chemical vapor deposition* - CVD) je postala jedna od najboljih metoda za proizvodnju velike količine jednoslojnih i višeslojnih grafenskih tankih slojeva na bakarnim folijama ili filmovima.

Uniformni grafenski tanki slojevi veličine vafera su dobijeni i na monokristalnim i na polikristalnim metalnim podlogama pri visokim temperaturama pirolizom hidrokarbonskih prekursora kao što je metan.

Iako je neophodno preneti grafen sa bakarne podloge na neku dielektričnu površinu, proizvodnja kvadratnih metara grafena je izvodljiva korišćenjem ove metode. Tanki slojevi grafena su takođe preneti na silicijumske podloge veličine 200 mm od koji se mogu praviti uređaji velike efikasnosti. Tanki slojevi dobijeni na manjim podlogama pokazuju transportne

osobine ekvivalentne onima koje ima eksfolirani grafen na SiO_2 . Pored prisustva defekata, granica između zrna, delova uzorka sa debljim slojevima, itd., ovakvi tanki slojevi se mogu koristiti kao transparentni provodni premazi, npr. za “touch screen” uređaje.

Mane CVD procesa su to što je veoma skup zbog toga što troši veliku količinu energije, proces transfera na druge podloge nekada zahteva jednako komplikovanu proceduru kao i samo dobijanje grafena i poželjno je smanjiti temperature odgrevanja.

Proces transfera stvara dodatne komplikacije (pucanje uzoraka i ostaci polimera) u dobijanju kvalitetnih i konzistentnih uzoraka. Zbog toga je za većinu primena poželjno da se transfer eliminiše i da se depozicija grafena radi direktno na željenu podlogu. Međutim, postoji veliki broj primena u kojima je neophodan rast grafena na površini metala, tako da transfer nije potreban.

2.1.2.4. Hemijska sinteza

Hemijska sinteza je proces dobijanja grafena koji koristi „bottom-up“ pristup koji podrazumeva dobijanje grafena spajanjem manjih segmenata. Grafen se može dobiti povezivanjem policikličnih aromatičnih hidrokarbona (eng. *polycyclic aromatic hydrocarbon* - PAH) koji predstavljaju veoma male dvodimenzionalne segmente grafena. Ovaj pristup je veoma zanimljiv zbog toga što je moguće dobiti materijale različitih osobina, a takođe je kompatibilan sa organskim tehnikama sinteze. Na ovaj način su dobijeni PAH oblika nanotrake dužina preko 30 nm i grafenske kvantne tačke.

2.1.3. Primene grafena

Grafen poseduje veoma dobre električne, optičke, termalne i mehaničke osobine, koje ga čine dobrim kandidatom za potencijalne primene u mnogim oblastima nauke. Neke od osnovnih oblasti u kojima se istražuju potencijalne primene grafena su medicina, elektronika, stvaranje i čuvanje energije, senzori i zaštita životne sredine. Grafen je od kada je 2004. godine prvi put sintetisan eksfolijacijom, korišćen samo za naučna istraživanja, da bi 2008. godine bio najskuplji materijal na zemlji. Razvitkom metode sinteze grafena CVD postupkom

na tankim slojevima nikla 2010. godine [18], grafen je postao komercijalno dostupan i počelo je istraživanje praktičnih primena grafena.

Najvažnija primena grafena u medicini je korišćenje „letećeg ćelima“ - grafena kao nosioca lekova direktno ka obolelim ćelijama. U istraživanjima na miševima, grafen je uspešno izvršio svoju ulogu nosioca dve vrste lekova ka ćelijama tumora pluća [19]. Grafen oksid transformisan u oblik tečnih kristala takođe može da ima ulogu nosioca lekova. Lekovi se direktno do ćelija prenose u kapljicama, a potom ispuštaju lek na željeno tkivo primenom magnetnog polja koje im menja oblik. Ovaj materijal se takođe može primeniti za detekciju oboljenja u slučaju da menja oblik u prisustvu određenih markera bolesti kao što su toksini [20]. Još neke od značajnih potencijalnih primena grafena koje se trenutno istražuju su inženjering tkiva za poboljšanje mehaničkih osobina biodegradabilnih polimernih nanokompozita [21], kao kontrastni agens u bioimidžingu [22], za sekvenciranje DNK (dezoksiribonukleinska kiselina) [23], u biomikrorobotici [24], itd.

U oblasti zaštite životne sredine se ispituju osobine grafen-oksida zbog toga što je on biodegradabilan i netoksičan. Ako se disperguje u tečnosti, grafen-oksid može da ukloni bakar, kobalt, kadmijum, arsenat i organske rastvarače. Pokazano je takođe da grafen-oksid sa efikasnošću i do 90% može da ukloni radioaktivne nukleide iz vode [25].

Za generisanje energije, grafen se može koristiti u solarnim ćelijama zbog jedinstvene kombinacije velike provodnosti i optičke transparentnosti, kao kolektor svetlosti, i za elektrode, dok se za skladištenje energije može koristiti za superkondenzatore [26] i u baterijama [27].

Zbog toga što ima veliku pokretljivost nosilaca i mali šum, grafen se može koristiti u elektronici kao kanal za tranzistore sa efektom polja (eng. *field effect transistor* - FET). Tokom 2008. godine je od grafena napravljen najmanji tranzistor koji ima debljinu jednog atoma i širinu deset atoma [28]. U februaru 2010. godine su istraživači IBM-a uspeali da naprave tranzistor od grafena, sa on/off odnosom od 100 GHz [29]. Sledeći napredak u ovim istraživanjima je korišćenje metode 3D štampe za dobijanje grafenskih uređaja. Od tada se razvija tehnologija poboljšanja performansi grafenskih tranzistora, tako da su 2013. godine dobijeni tranzistori štampani na fleksibilnoj plastici koji rade na 25 GHz [30].

Grafen poseduje veliku električnu provodnost i visoku optičku transparentnost zbog čega ima potencijalne primene u pravljenju transparentnih provodnih elektroda koje se koriste u „touchscreen“ ekranima, tečnim kristalnim displejima, diodama itd. [31].

Među mnogim potencijalnim i već postojećim primenama, trenutno je najpoznatiji teniski reket kompanije HEAD koja je dodavanjem grafena u materijal reketa poboljšala njihove performanse, omogućavajući jaču strukturu ali istovremeno i lakši reket (slika 2.8).



Slika 2.8. *Primena grafena na poboljšanje performansi teniskih reketa.*

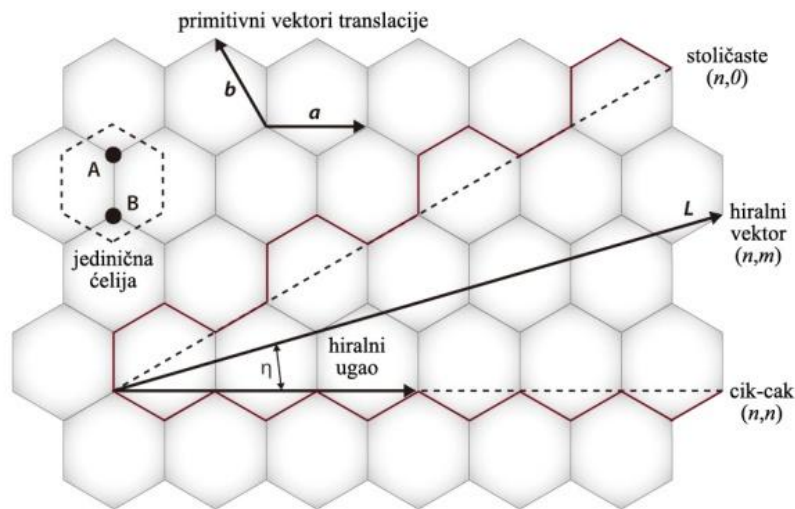
2.2. Grafenske nanotrake – GNT

2.2.1. Struktura i osobine grafenskih nanotraka

Naučnici traže efikasne načine za proizvodnju poluprovodnog grafena i razvijene su različite metode za stvaranje energetskog procepa u grafenu, u nadi za iskorišćenjem njegovih izuzetnih svojstava za primene u poluprovodničkoj industriji. Gruba kategorizacija metoda za produkciju poluprovodnog grafena je: (1) morfološko sečenje grafena na nanotrake, nanomreže ili kvantne tačke radi uvođenja kvantnog ograničenja i ivičnih efekata; (2) hemijska modifikacija, dopiranje ili površinska funkcionalizacija grafena radi namernog prekidanja povezanosti mreže π elektrona; i (3) ostale metode, npr. korišćenje dva grafenska sloja koja su uređena po Bernal-ovom načinu slaganja (ili AB slaganje) radi razbijanja simetrije rešetke i primena mehaničkih deformacija ili napona na grafen.

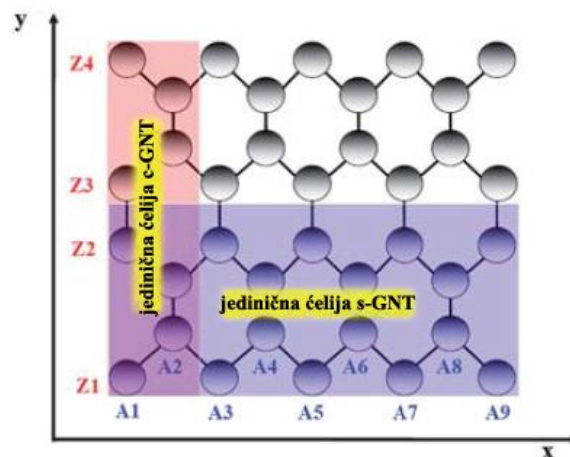
Kada veličina materijala postane ekvivalentna ili padne ispod karakteristične veličine za kretanje elektrona, njegove osobine postaju zavisne od veličine i oblika materijala. Posebno, kako se veličina poluprovodnog kristala smanjuje do te veličine da postane uporediva sa ekscitonskim Bohr-ovim radijusom komadnog materijala, ograničenje značajno modifikuje raspodelu elektrona, što dovodi do nastanka osobina koje zavise od oblika, kao što su energetski procep i dinamika relaksacije energije. Ova osobina, koja se naziva kvantno ograničenje, se javlja u mnogim poluprovodnim materijalima, uključujući i grafen [7].

Grafenske nanotrake (GNT) su 1D nanomaterijali koji nastaju nagrizanjem ili oblikovanjem grafena duž jednog pravca. To je materijal koji je ograničen u dva pravca, odnosno dimenzije širine i visine od nekoliko nanometara su mnogo manje od dužine traka, koje mogu dostići i nekoliko mikrona. Grafenske nanotrake su prvenstveno uvedene kao teorijski model u cilju ispitivanja uticaja ivica na osobine grafena [32, 33]. Način sečenja sloja grafena je predstavljen parom indeksa (n,m) koji se naziva hiralni vektor (slika 2.9). Brojevi n i m su celi brojevi i označavaju broj jediničnih vektora duž dva pravca u heksagonalnoj kristalnoj rešetki grafena [34]. Hiralni vektor se predstavlja kao $\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$.



Slika 2.9. Grafenske nanotrake se dobijaju sečenjem grafenske ravni.

U zavisnosti od hiralnog ugla pod kojim je isečen sloj grafena, ivice nanotraka mogu biti stoličaste i cik-cak (slika 2.10). Širine ovih nanotraka se određuju određivanjem poprečnog pravca trake. Sa slike 2.10. je jasno da atomi na ivici u poprečnom pravcu cGNT formiraju stoličastu strukturu, pa je širina određena prebrojavanjem broja cik-cak lanaca (n) u širini trake (što je prikazano $Z - n$ indeksima), pa se zbog toga cGNT nazivaju i n -cGNT. U slučaju stoličastih nanotraka sGNT, širina se određuje brojem atoma (m) duž cik-cak ivice poprečnog pravca, što je prikazano $A - m$ indeksima [35].



Slika 2.10. Šematski prikaz grafenskih nanotraka (GNT). Translacijom jedinične ćelije (osenčeni delovi) duž x -ose se dobijaju cik-cak grafenske nanotrake (cGNT), a duž y -ose stoličaste grafenske nanotrake (sGNT). Oznaka "Z" predstavlja širinu cik-cak GNT, a oznaka "A" širinu stoličastih GNT (adaptirano iz reference [35]).

Ove dve vrste grafenskih nanotraka pokazuju različite električne osobine koje nastaju iz njihovih drugačijih graničnih uslova [36]. Atomi duž cik-cak ivice potiču iz iste podrešetke, dok atomi iz dve različite pod-rešetke prave veze duž stoličastih ivica. Nedavno je i u eksperimentalnim uslovima postalo moguće dobiti ovakve sisteme različitih širina i sa skoro pravilno definisanim ivicama. Međutim, iako su teorijski predviđene različite električne osobine cik-cak i stoličastih nanotraka, eksperimentalno je pokazano da sve nanotrake koje imaju širine manje od 10 nm imaju poluprovodne osobine [37]. Zbog toga je cilj većine eksperimentalnih istraživanja dobijanje GNT širine nekoliko nanometara, radi njihove potencijalne primene kao tranzistora sa efektom polja (eng. *field effect transistors* - FET) koji rade na sobnoj temperaturi.

Stoličaste grafenske nanotrake (sGNT) se u zavisnosti od vrednosti m , mogu podeliti u tri kategorije: $m = 3p, 3p + 1, 3p + 2$ (gde je p pozitivni ceo broj), koje imaju različite električne osobine (slika 2.11). Periodične sGNT sa $m = 3p + 2$ pokazuju ponašanje metala, dok ostale dve grupe pokazuju poluprovodne osobine u okvirima formalizma bliskog vezivanja (eng. *tight binding* - TB).

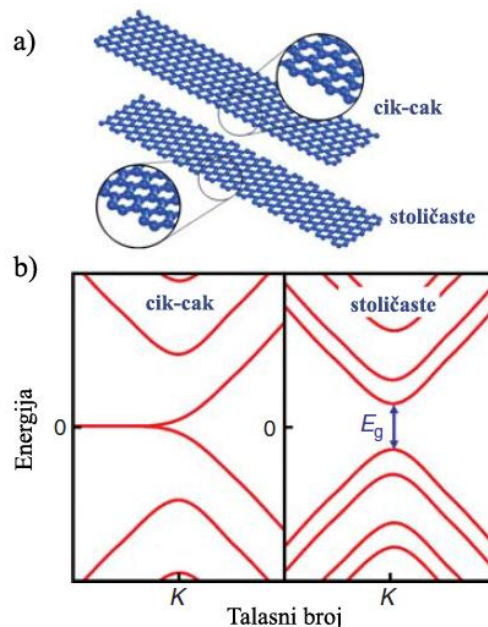
Na osnovu izračunavanja prvog principa u okvirima LDA (eng. *local density approximation* – LDA) aproksimacije, sGNT pokazuju poluprovodničko ponašanje sa direktnim energetskeg procepom za sva tri tipa sGNT. Energetski procep se smanjuje sa povećanjem širine, odnosno, inverzno je proporcionalan širini trake [38].

Ispitivana je promena energetskeg procepa za poluprovodne sGNT različitih širina sa povećanjem električnog polja [39]. Može se uočiti da energetski procep počinje da se smanjuje iza određene kritične jačine polja, u zavisnosti od širine. Stoličaste GNT koje imaju $m = 3p + 1$ pokazuju veće promene energetskeg procepa sa električnim poljem, što znači i pojačan odgovor na spoljašnje perturbacije. Veća promena energetskeg procepa sa povećanjem širine se može pripisati većim promenama potencijala. Zbog toga se energetski procep poluprovodnih sGNT može kontrolisati pomoću spoljašnjeg električnog polja, što otvara mogućnosti njihove primene u nanoelektronici.

Cik-cak grafenske nanotrake (cGNT) pokazuju zanimljiva lokalizovana elektronska stanja na ivicama, koja se nazivaju ivična stanja. Ova ivična stanja se prostiru duž cik-cak ivica i eksponencijalno opadaju prema centru trake [32, 40]. Zbog geometrije ivica i rezultujućih ivičnih stanja, cGNT pokazuju širok opseg zanimljivih električnih osobina koje

pružaju mogućnost finog podešavanja njihove električne strukture i energetskog procepa korišćenjem strukturalnih ili hemijskih modifikacija, kao i dopiranjem ili spoljašnjim perturbacijama (slika 2.11).

Predviđeno je da periodične cGNT imaju jedinstvenu osobinu polumetalnosti kada su izložene spoljašnjem električnom polju duž pravca širine trake. Polumetalni materijali, za razliku od konvencionalnih metala ili poluprovodnika, pokazuju nulti energetski procep za elektrone sa jednom orijentacijom spina, dok drugi kanal spina ostaje poluprovodan ili izolatorski. Zbog ove jedinstvene osobine procepa, ova klasa materijala dozvoljava da samo jedan tip spina padne pod uticaj električnog polja i na taj način pruža kompletnu kontrolu nad polarizacijom spina struje sa visokom efikasnošću za skladištenje magnetske memorije.



Slika 2.11. a) Atomska struktura GNT sa cikcak i stoličastim ivicama; b) Energetski procep GNT – sGNT pokazuju energetski procep koji je inverzno proporcionalan sa širinom, a cGNT imaju stanja na nultoj energiji koja su lokalizovana na ivicama trake (adaptirano iz reference [41]).

Dopiranjem GNT se u zavisnosti od lokacije dopanta i njihove koncentracije, mogu kontrolisati i podešavati njihove fizikohemijske osobine. Dopiranjem GNT atomima azota, bora i kiseonika, dokazano je da dopiranje indukuje različite električne osobine i u nekim slučajevima i polumetalne osobine GNT [42]. Zbog toga dopirane nanotrake predstavljaju odlične kandidate za dizajniranje novih elektronskih uređaja i tranzistora. Međutim, neophodna su dodatna teorijska i eksperimentalna istraživanja, kao i proučavanje hemijske aktivnosti ovog materijala.

2.2.2. Sinteza grafenskih nanotraka

Razvijene su mnoge različite metode za sintezu grafenskih nanotraka [43]. U litografskim metodama najčešće se koriste litografija elektronskim snopom [44], litografija mikroskopom atomske sile [45, 46] i litografija skenirajućom tunelskom mikroskopijom [47]. Grafenske nanotrake se mogu sintetisati sonohemijskim [37, 38, 48] i hemijskim metodama, kao što su hemijska depozicija iz parne faze (eng. *chemical vapour deposition* – CVD) i anizotropno nagrivanje [49]. Još jedan veoma zanimljiv metod za proizvodnju grafenskih nanotraka je „otvaranje“ (eng. *unzipping*) ugljeničnih nanotuba [50-53].

Litografske metode se mogu podeliti na fotolitografiju, litografiju elektronskim snopom, litografiju mikroskopijom atomske sile, litografiju skenirajućom tunelskom mikroskopijom, itd. Prva litografska metoda koja je korišćena za dobijanje grafenskih nanotraka je litografija elektronskim snopom. Najuže nanotrake proizvedene ovom metodom imaju širine od 10 do 15 nm. Metodom litografije elektronskim snopom je eksperimentalno pokazano da je veličina energetskog procepa obrnuto proporcionalna širini nanotrake [54]. Međutim, grafenske nanotrake proizvedene na ovaj način se značajno razlikuju od idealnih modela postavljenih u teorijskim studijama, zbog toga što se ovom metodom ne može postići kontrola proizvodnje GNT na atomskom nivou veličine. Litografija mikroskopijom atomske sile koja je zasnovana na lokalnoj anodnoj oksidaciji (eng. *Atomic force microscopy based local anodic oxidation* – AFM-LAO) ima mogućnost ispitivanja litografskog obrazca tokom samog litografskog procesa, što predstavlja ogromnu prednost u odnosu na ostale metode. Grafenske nanotrake dobijene ovom metodom imaju prosečne širine 25 nm [46]. Litografija skenirajućom tunelskom mikroskopijom je trenutno jedina tehnika kojom se dobijaju grafenske nanotrake atomske skale. Ovako dobijene nanotrake su sečene duž predodređenih orijentacija kristalne rešetke i imaju širine od 10 nm, a ova metoda pruža mogućnost potpunog upravljanja električnom strukturom GNT [47].

Jedan od najzanimljivijih i najpopularnijih načina za dobijanje grafenskih nanotraka je metoda „otvaranja“ (eng. *unzipping*) ugljeničnih nanotuba. Višeslojne ugljenične nanotube se mogu „otvoriti“ oksidacijom u rastvoru. Ovaj proces omogućava masovnu proizvodnju grafenskih nanotraka širina većih od 100 nm, sa prinosom nanotraka koji je do sada najveći prijavljen u literaturi i iznosi blizu 100% [50]. Međutim, grafenske nanotrake dobijene na ovaj način bivaju jako dopirane tokom reakcije oksidacije, pa je u ovom procesu neophodno izvršiti još dva dodatna redukciona procesa (hidrazinska redukcija i vodonično žarenje) da bi

se ponovo uspostavile električne osobine GNT. Dai i saradnici [53] razvili su tehniku suvog nagrizanja pomoću koje se GNT dobijaju „otvaranjem“ ugljeničnih nanotuba. Širine ovako dobijenih nanotraka se mogu kontrolisati uslovima nagrizanja i veličinom prečnika početnih višeslojnih ugljeničnih nanotuba. Na primer, grafenske nanotrake pravilnih ivica i širina od 10–20 nm su dobijene iz višeslojnih ugljeničnih nanotuba koje imaju prečnik od 8 nm [53].

Eksfolijacijom grafita u polimernim rastvorima je razvijena sonohemijska metoda za proizvodnju ultratankih grafenskih nanotraka sa pravilnim ivicama, širina u opsegu od 50 nm do ispod 10 nm [37]. Ova tehnika je jedina do danas koja je predstavila grafenske nanotrake širina manjih od 5 nm koje mogu imati primenu u uređajima. Primenom metoda hemijske depozicije iz parne faze može se proizvesti veliki broj kristalnih grafenskih nanotraka. Mana ove metode da ne postoji opcija kontrolisanja njihove širine i debljine. Metodom anizotropnog nagrizanja dobijaju se nanotrake uže od 10 nm korišćenjem niklenih nanočestica za nagrizanje jednoslojnog grafena [49]. Efikasnost ovog metoda je smanjena zbog poteškoća koje nastaju pri kontrolisanju kretanja nanočestica. Na ovaj način bi bila moguća proizvodnja cik-cak grafenskih nanotraka sa veoma pravilnim ivicama, što može biti od velikog značaja za izračunavanje spinskih osobina ovih grafenskih nanostrukture.

Izloženi metodi predstavljaju važan napredak u proizvodnji grafenskih nanotraka. Međutim, ograničenja u kontrolisanju i predvidljivosti proizvodnje grafenskih nanotraka koje su širine ispod 10 nm još uvek nisu prevaziđena. Nedavno su Huang i saradnici prijavili racionalan pristup za proizvodnju grafenskih nanotraka korišćenjem presintetisanih nanožica kao maske za nagrizanje [55]. Na taj način se na visoko kontrolisani način mogu proizvoditi grafenske nanotrake širina manjih od 10 nm.

2.2.3. Primena grafenskih nanotraka

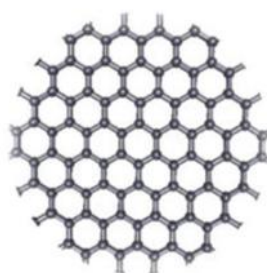
GNT su izučavane u cilju primene kao nanoprimese za poboljšanje mehaničkih osobina polimernih nanokompozita. Uočeno je da se dodavanjem GNT unapređuju mehaničke osobine epoksi kompozita [56]. Takođe je pokazano poboljšanje mehaničkih osobina biodegradabilnih polimernih nanokompozita polipropilenfurmarata koji se koriste za inženjering koštanog tkiva [21]. GNT dobijene otvaranjem ugljeničnih nanotuba su izučavane kao kontrast za fotoakustički i termoakustički imidžing i tomografiju [57].

Osobina zavisnosti energetskog procepa GNT od njihovih dimanzija otvara mogućnost primene u konstrukciji heterostruktura i heterospojeva. Kombinovanjem cik-cak traka različitih širina su proučavani efekti superrešetke i pokazane su procene u spin polarizaciji traka. U širem delu superrešetke nestaje spinska polarizacija, dok uži deo ima antiferomagnetne osobine [58]. Ispitivana je primena GNT u nanoelektromehaničkim sistemima (NEMS). Od višeslojne grafenske nanotrake je proizveden NEM prekidač koji je korišćen u "ili" ulaznom kolu [59].

2.3. Grafenske kvantne tačke - GNT

2.3.1. Struktura i osobine grafenskih kvantnih tačaka

Grafenske kvantne tačke (GKT) predstavljaju 0D grafenski nanomaterijal (slika 2.12). Ograničenje elektrona postoji u sve tri dimenzije, što dovodi do kvantizacije čitavog energetskog spektra.



Slika 2.12. *Struktura grafenske kvantne tačke.*

U zavisnosti od metode sinteze, GKT imaju raznolike morfološke karakteristike. Njihove veličine se, u zavisnosti od metode kojom su sintetisane, nalaze u opsegu od 1.5 – 60 nm, dok su visine 0.5 – 4.5 nm. Većina do sada prijavljenih GKT u literaturi je parcijalno oksidovana, što znači da se na površini i na ivicama GKT se nalaze hidroksilne, epoksi, karbonilne i karboksilne funkcionalne grupe [60].

GKT imaju jaku optičku apsorpciju u UV oblasti, sa spektrom koji ima završetak u vidljivoj oblasti. Usled efekta kvantnog ograničenja, UV-vis spektri pokazuju zavisnost optičke apsorpcije od veličine i od metode sinteze GKT [61]. Sa povećanjem veličine čestica dolazi do crvenog pomeraja apsorpcionog pika [62].

Najznačajnija karakteristika GKT je fotoluminiscenca (eng. *photoluminescence* - PL). Do sada su dobijene GKT različitih veličina koje pokazuju različite boje u PL spektru, od vidljive svetlosti do infracrvene oblasti. Ali, tačan mehanizam fotoluminiscenčnih osobina GKT još uvek nije poznat. Pretpostavlja se da luminiscenca potiče od ekscitacije ugljenika, emisijom trapova, efekta kvantnog ograničenja, aromatičnih struktura, kiseoničnih funkcionalnih grupa, cik-cak ivica i ivičnih defekata [63-65]. Mehanizam luminiscencije

može da potiče od emisije osnovnog stanja i emisije defektnog stanja. Emisija iz osnovnog stanja nastaje ili usled efekta kvantnih veličina [60], cik-cak ivica [62] ili rekombinacije lokalizovanih parova elektron-šupljina [66]. Emisija defektnog stanja potiče od uticaja defekta, tj. od energetske trapa [67]. U ugljeničnim fluorescentnim materijalima se često javlja osobina zavisnosti emisije talasne dužine i intenziteta od ekscitacione talasne dužine [68, 69]. Ova osobina je veoma važna za potencijalne primene GKT, zbog toga što se za različite emisije talasne dužine dobijaju drugačije PL boje.

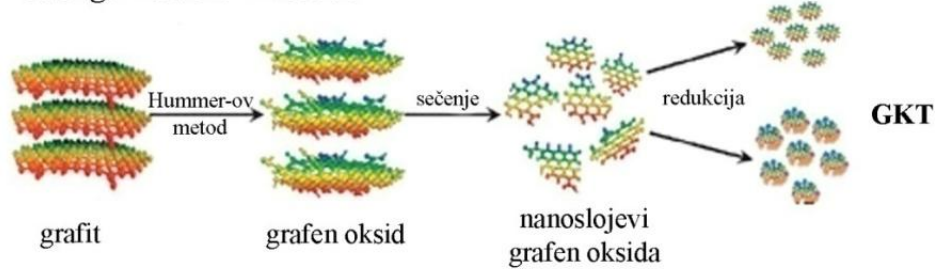
Usled osobina kvantnog ograničenja i ivičnih efekata, GKT imaju energetski procep koji se može podešavati. Energetski procep i redoks potencijali kod GKT se mogu nezavisno kontrolisati. Podešavanje energetskog procepa se vrši biranjem odgovarajućih veličina GKT, a podešavanje redoks potencijala funkcionalizacijom [70].

Zbog višestrukih potencijalnih primena GKT u biološkim aplikacijama, neophodno je ispitati njihovu toksičnost. Citotoksičnost GKT je ispitivana na različitim vrstama ćelija. Sve studije su došle do zaključaka da GKT imaju veoma male toksične efekte [60, 62]. Mnoge nezavisne grupe su dokazale da se GKT mogu koristiti u visokim koncentracijama za bioimidžing i za biomedicinske primene.

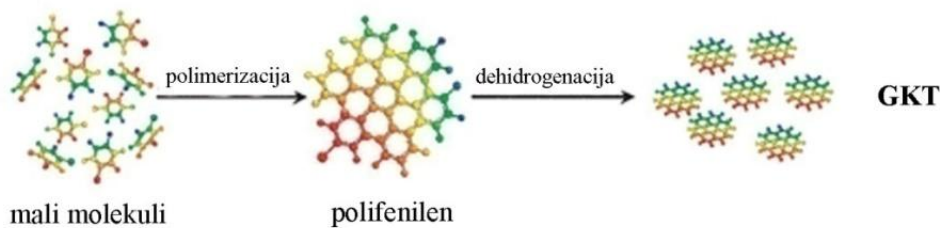
2.3.2. Sinteza grafenskih kvantnih tačaka

Metode sinteze grafenskih kvantnih tačaka se mogu podeliti u dve glavne grupe: “odozgo-nadole” (eng. *top-down*) i “odozdo-nagore” (eng. *bottom-up*) [71], kao što je prikazano na slici 2.13.

“odozgo-nadole” metode



“odozdo-nagore” metode



Slika 2.13. Sinteza GKT: “odozgo-nadole” i “odozdo-nagore” (slika adaptirana iz reference [71]).

2.3.2.1. “Odozgo-nadole” metode

“Odozgo-nadole” metode koriste dekompoziciju i eksfolijaciju jeftinih i lako dostupnih grafenskih materijala za dobijanje grafenskih kvantnih tačaka. Za ovakvu vrstu sinteze je neophodno korišćenje koncentrovanih kiselina, jakih oksidacionih sredstava i izlaganja uzoraka visokim temperaturama. Nedostatak ovog pristupa je nemogućnost kontrolisanja morfologije i raspodele veličina dobijenih čestica.

Grafenske kvantne tačke se mogu dobiti metodom hidrotermalnog sečenja iz grafenskih izvora velike zapremine i iz nanostrukturnih grafenskih izvora. Termalnom redukcijom grafen oksida na grafenske slojeve, potom oksidacijom dobijenih slojeva i hidrotermalnom redukcijom su dobijene GKT koje su rastvorljive u vodi, imaju plavu luminiscencu i prečnike od 5 – 13 nm. Ova metoda je kasnije usavršena i dobijene su GKT prosečnih prečnika od 3.6 nm. GKT se mogu sintetisati i hidrazinskom redukcijom, čime se dobijaju GKT dijametara 5 – 13 nm [72]. Hidrotermalnim sečenjem iz nanostrukturnih grafenskih izvora GKT veličina od 1 – 4 nm su dobijene tretiranjem mikrometarskih karbonskih vlakana sa

kiselinom. Jednostavnim smanjenjem temperature reakcije dobijene su GKT različitih veličina, odnosno pronađen je način za fino podešavanje fotoluminiscence [62]. Korišćenjem grafitnih nanočestica kao prekursora i primenom dve različite metode eksfolijacije, dobijene su GKT sa funkcionalnim grupama i GKT bez funkcionalnih grupa zakačenih na ivice i površinu baze, čime su dobijena dva materijala koja pokazuju različite optičke osobine [73]. Elektrohemijsko sečenje, nanolitografija [74], mikrotalasno sečenje [75] i ultrazvučno smicanje [76] su još neke metode sinteze GKT u kojima se od materijala većih dimenzija dobijaju nanometarske GKT.

2.3.2.2. “Odozdo-nagore” metode

“Odozdo-nagore” metode za sintezu kvantnih tačaka koriste policiklična aromatična jedinjenja ili druge molekule sa aromatičnim strukturama (npr. fulerene). Iako su veoma kompleksni, ovi postupci omogućavaju jako dobro kontrolisanje osobina GKT.

GKT širine oko 60 nm i visine oko 2 – 3 nm su sintetisane iz policikličnog aromatičnog hidrokarbona heksa-peri-heksabenzokoronena (HBC) na koji je primenjena piroliza, oksidacija, funkcionalizacija i na kraju redukcija [77]. GKT se mogu dobiti i otvaranjem fulerena korišćenjem rutenijuma kao katalizatora. Optimizacijom temperature odgrevanja, moguće je kontrolisati oblik GKT.

2.3.3. Primene grafenskih kvantnih tačaka

GKT imaju veoma interesantne optičke osobine koje otvaraju mogućnost za potencijalne primene u mnogim oblastima. Zbog jake fotoluminiscence i male citotoksičnosti, mnogo istraživanja je upućeno na pronalaženje primena GKT u bioimidžingu. Dokazano je da se GKT zbog PL osobina koje su zavisne od ekscitacije mogu koristiti za bioimidžing sa velikim kontrastom [78]. Na osnovu istraživanja ćelija kancera, utvrđeno je da su GKT sposobne da simultano označe ćelijsku membranu, citoplazmu i nukleus. Po prvi put je pokazano da ugljeni materijali imaju sposobnost označavanja nukleusa ćelija [62]. Još jedan važan rezultat u istraživanjima bioimidžinga je da su GKT primenjene i za označavanje matičnih ćelija. Do sada nije pronađen materijal kojim je moguće direktno i efikasno označiti matične

ćelije zbog njihovih neobičnih osobina. U ovom istraživanju je pokazano da su GKT prodrle u matičnu ćeliju, međutim da nije došlo do ulaska u nukleus, što znači da one ne utiču na promenu genetskog materijala ćelije.

Postoje mnoga istraživanja koja proučavaju GKT kao potencijalne nosioce lekova. Izrađene su multifunkcionalne kapsule u kojima se između ostalog nalaze i GKT i ispitivane su mogućnosti GKT za fluorescentni imidžing [79]. Rezultati pokazuju da ovakve kapsule mogu imati značajnu ulogu u razvoju lekova koji nisu rastvorljivi u vodi i koji imaju mogućnost donošenja leka na željeno mesto i kontrolisanog otpuštanja supstanci.

Istraživanja interkalatora za DNK molekule su neophodna za razumevanje razdvajanja DNK, popravke i prenosa signala. GKT koje imaju veoma male lateralne dimenzije su se pokazale jako dobre za interkalaciju molekula DNK [67]. Ovaj rezultat je samo otvorio još veće mogućnosti primene ovog materijala u biološkim i medicinskim ispitivanjima.

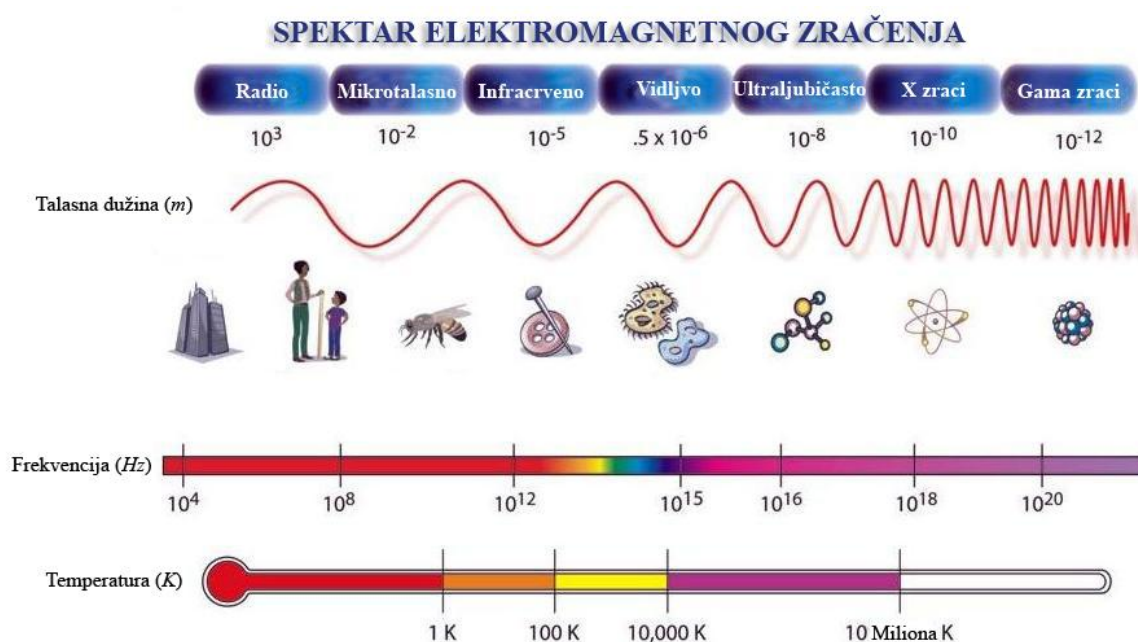
Na osnovu njihovih fotoluminiscentnih osobina, GKT se veoma efikasno mogu koristiti kao senzori. Jedno od prvih istraživanja je primena GKT kao senzora za detekciju jona gvožđa Fe^{3+} . Napravljeni su takođe i biosenzori na bazi fotoluminiscentnih osobina za detekciju biomaterijala. GKT imaju veoma dobru pokretljivost elektrona i hemijsku stabilnost, što je iskorišćeno za razvijanje platforme za elektrohemijske biosenzore.

GKT se zbog veoma velike rastvorljivosti i energetskog procepa koji može lako da se podešava koriste i u poboljšanju performansi organskih fotonaponskih uređaja. Mnoga istraživanja ispituju primenu GKT za pravljenje solarnih ćelija [80].

3. Gama zračenje

3.1. Osobine gama zračenja

Gama zračenje je oblik elektromagnetnog zračenja kratkih talasnih dužina (slika 3.1). U elektromagnetnom spektru zauzima opseg talasnih dužina manjih od 0.01 nm , odnosno opseg frekvencija većih od $3 \cdot 10^{19} \text{ Hz}$. Gama zračenje spada u jonizujuća zračenja, što znači da poseduje dovoljnu količinu energije ($> 10^5 \text{ eV}$) da jonizuje materiju i da izazove oštećenje živih ćelija.



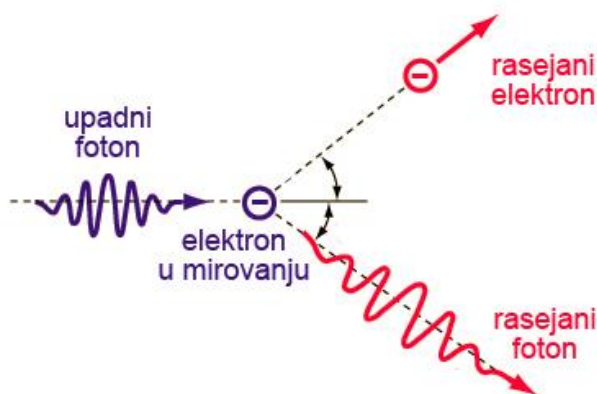
Slika 3.1. Spektar elektromagnetnog zračenja.

Iako gama zračenje pripada jonizujućem zračenju, postoji veliki broj primena u kojima se ova vrsta zračenja koristi: kao tragač za kobalt u hemijskim reakcijama, za sterilizaciju medicinske opreme za jednokratnu upotrebu (špricevi, igle, kanile...), kao izvor zračenja za medicinsku radioterapiju i medicinsku radiohirurgiju (gama nož), za industrijsku radiografiju (omogućava uočavanje objekata koji se drugačije ne mogu videti, npr. na aerodromima za pronalaženje pukotina u krilu aviona), za nivelisanje uređaja i merenje debljine, zračenje hrane, zračenje krvi za transfuziju, za laboratorijsko ispitivanje mutageneze, itd.

3.2. Interakcija gama zračenja sa materijom

U procesu interakcije jonizujućeg zračenja sa materijom, zračenje menja strukturu i svojstva sredine jonizacijom njenih atoma i molekula. Interakcija fotona iz gama zračenja sa sredinom može da se manifestuje u sledećim oblicima: Komptonov efekat, fotoelektrični efekat i stvaranje parova čestica.

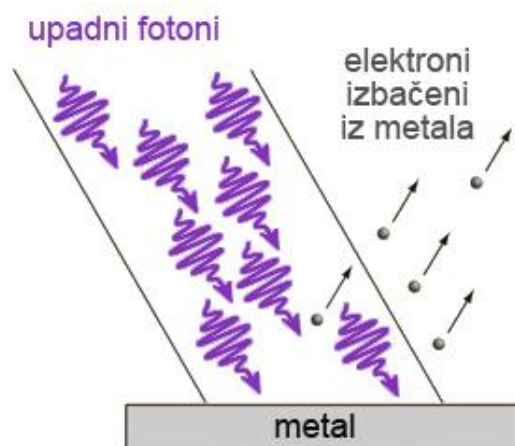
Komptonov efekat predstavlja neelastično rasejanje u kome fotoni reaguju sa elektronima iz atomskog omotača sredine, predaju im deo energije i nastavljaju kretanje sa izmenjenom energijom i pravcem (slika 3.2). Elektroni su u toj interakciji primili energiju od fotona, dovoljnu da napuste atom. Komptonove interakcije nastaju kod veoma slabo vezanih elektrona. Karakteristika materijala koja utiče na verovatnoću Komptonovih interakcija je broj slobodnih elektrona.



Slika 3.2. Komptonovo rasejanje.

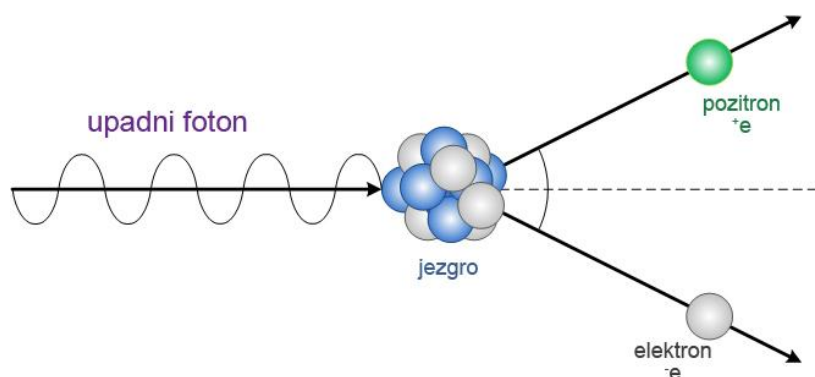
Fotoelektrični efekat je pojava u kojoj fotoni reaguju sa elektronima iz spoljnih orbitala atoma metala i predaju im svu svoju energiju (slika 3.3). Elektroni od fotona dobijaju energiju koja je dovoljna da napuste atom. Fotoelektrični efekat ne može da se dogodi ako je energija veze elektrona veća od energije fotona.

Verovatnoća događaja fotoelektričnog efekta zavisi i od atomskog broja materijala. Povećanjem atomskog broja dolazi do povećanja fotoelektričnih interakcija zbog toga što se energije vezivanja elektrona približavaju energiji fotona. Uslovi koji povećavaju verovatnoću fotoelektričnih interakcija su niske energije fotona i materijali sa visokim atomskim brojem.



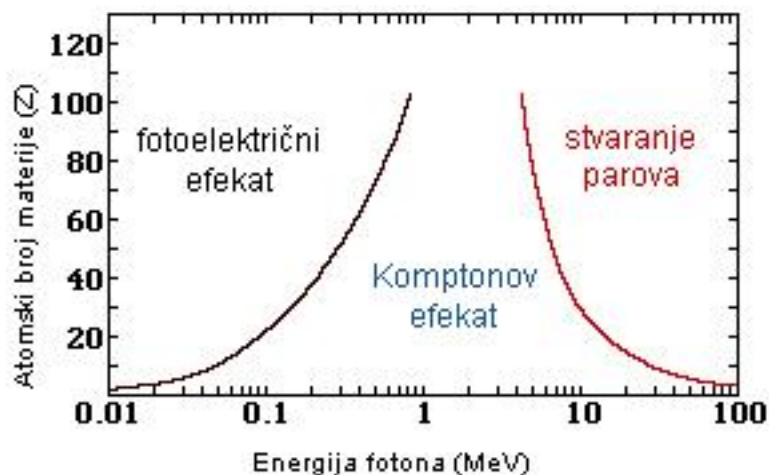
Slika 3.3. Fotoelektrični efekat.

Stvaranje parova predstavlja interakciju između fotona i materije koja nastaje samo kod fotona koji imaju energije veće od 1.02 MeV . Interakcija stvara par čestica – elektron i pozitron.



Slika 3.4. Stvaranje parova čestica.

Verovatnoće događaja jedne od ove tri vrste interakcije prvenstveno zavise od energije fotona i od atomskog broja materije (Z). Na slici 3.5 su prikazane oblasti dominacije ovih interakcija. Na osnovu ove zavisnosti se uočava da je fotoelektrični efekat proces koji je dominantan na niskim energijama, dok se stvaranje parova događa pri visokim energijama. Komptonov efekat je dominantan za fotone srednjih energija (oko 1 MeV) [81].



Slika 3.5. Grafik interakcije gama zračenja sa materijom u kome je su prikazane oblasti dominacije sva tri procesa (Komptonov efekat, fotoelektrični efekat, proizvodnja parova) u zavisnosti od energije fotona i atomskog broja Z materijala kroz koji zračenje prolazi.

Energija koju putem zračenja apsorbuje materijal, se meri izvedenom jedinicom SI sistema: grej. Grej se definiše kao apsorpcija jednog džula energije po kilogramu materije ($1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg} = 1 \text{ m}^2/\text{s}^2$).

3.3. Uticaj gama zračenja na grafen

Uticaj gama zračenja na ugljenične nanomaterijale je prvenstveno ispitivan u oblastima kao što su nuklearna industrija i primena u avio-uređajima, gde radijacione karakteristike materijala imaju značajan uticaj na efikasnost rada. Međutim, uz informacije koje su dobijene istraživanjem efekata gama zračenja, otvorena je i nova mogućnost korišćenja ove metode za kontrolisanu modifikaciju fizičkih i hemijskih osobina i funkcionalizaciju ugljeničnih nanomaterijala [82].

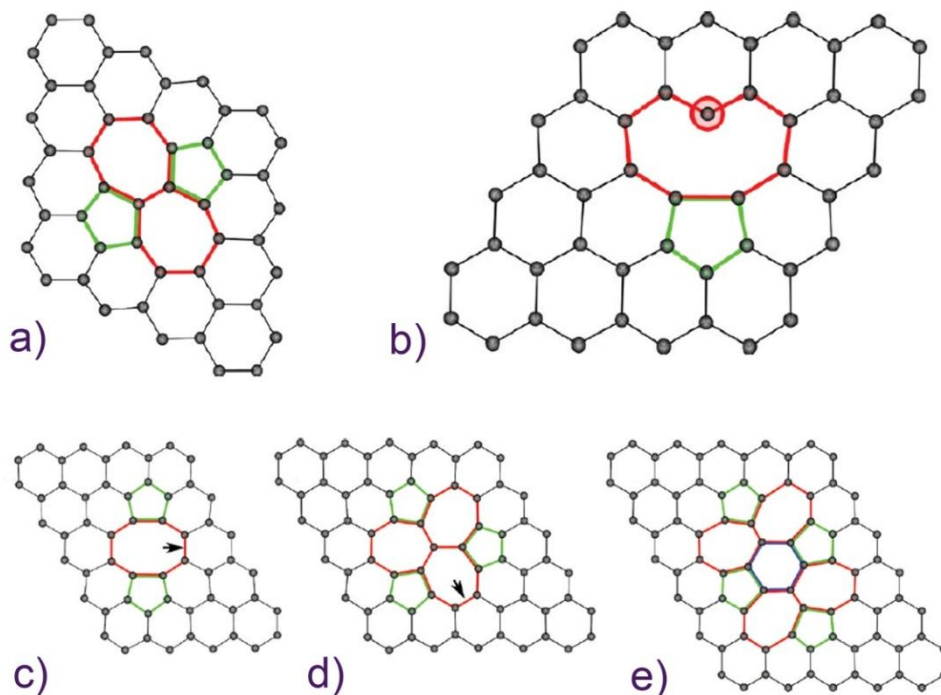
Uočeno je da izlaganje grafena γ -zračenju uzrokuje stvaranje defekata u njegovoj heksagonalnoj strukturi [83]. Ovi rezultati se poklapaju sa kompjuterskim simulacijama [84] i zaključcima na osnovu zračenja elektronskim zracima [85]. Bombardovanje γ -zracima može da stvori radijacione defekte u određenim tačkama. Šematski dijagram defekata u grafenu je prikazan na slici 3.6. Da bi se oštetili atomi ugljenika na površini nanostrukture, energija koja im se prenosi mora da pređe određenu graničnu vrednost E_d . Ova vrednost je za ugljenične materijale u opsegu od $15 \text{ keV} - 90 \text{ keV}$ [86].

Element kobalt-60 (^{60}Co) emituje gama zrake energije 1.17 i 1.33 MeV, a ugljenik ima mali atomski broj, tako da se može pretpostaviti da je Komptonovo rasejanje dominantna reakcija u interakciji gama zračenja sa grafenom. U tom slučaju upadni gama fotoni interaguju sa atomima ugljenika u grafenu, pri čemu nastaju rasejani fotoni i uzmaknuti elektroni, što znači da je dominantni mehanizam interakcije u ovom slučaju – jonizacija [87]. Elektroni koji su γ -zračenjem izbačeni iz atoma imaju veliku kinetičku energiju i predstavljaju direktan razlog za formiranje intersticijskih atoma i drugih vrsta defekata u grafenu. Elektronski fluks ovih elektrona interaguje sa defektima u rešetki grafena. Ovi brzi uzmaknuti elektroni pomeraju defekte u novo stanje, što dovodi do samoorganizacije i preraspodele defektnih mesta u grafenu [81]. Formiranje defekata i deformacija rešetke imaju za posledicu modifikaciju Ramanskog spektra grafena, odnosno povećanje intenziteta D i D' traka posle zračenja [88].

Međutim, povećavanjem doze gama zračenja do određene granice može doći i do oštećenja grafenske heksagonalne strukture. Kada uzmaknuti elektroni velikih kinetičkih energija, koji su nastali tokom Komptonovog rasejanja, interaguju sa jezgrom atoma ugljenika, može doći i do izbijanja atoma ugljenika. Ako se u tom slučaju dogodi da izbijeni atom prenese energiju na susedni atom, ovakva interakcija može dovesti do kaskadnog izbijanja atoma ugljenika [89].

Pri biranju uslova eksperimenta, treba obratiti posebnu pažnju na brzinu zračenja. Zračenje pri većim brzinama stvara gama kvante veće gustine i na taj način generiše više uzmaknutih elektrona u Komptonovom rasejanju. Veća je verovatnoća da će veliki broj uzmaknutih elektrona visoke energije uništiti ravan grafena umesto da je samo zagreje. Ovakvim oštećenjem dolazi do pomeraja atoma ugljenika ili do mehanizma raprašivanja. Pored jačine zračenja, eksperimentalno je dokazano da je brzina zračenja faktor koji značajno utiče na stvaranje defekata i grafitizaciju uzoraka [81, 90, 91].

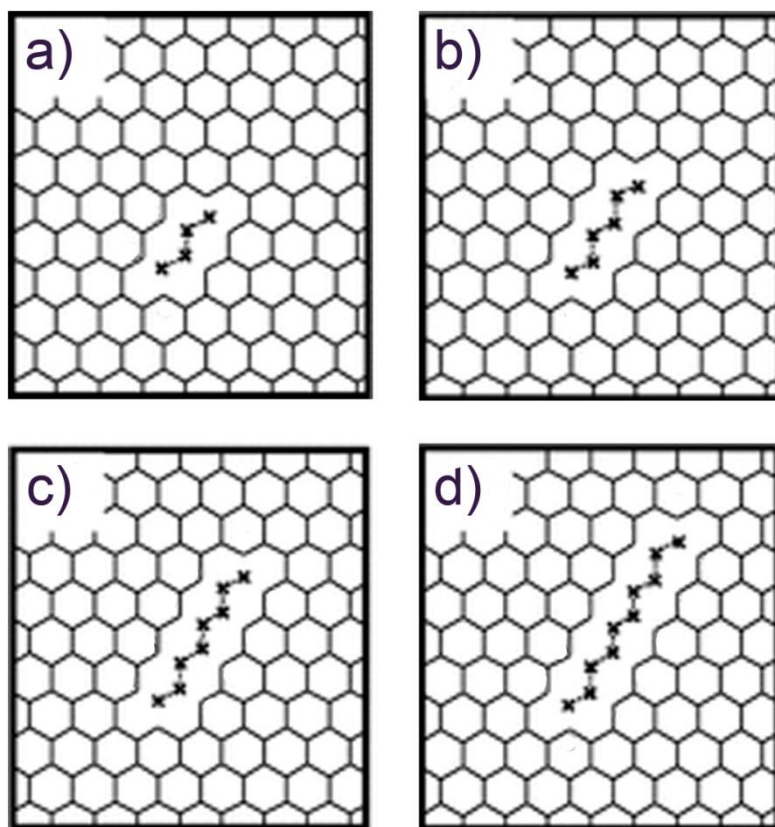
Usled uticaja gama zračenja na grafen, u strukturi grafena nastaju defekti različitih vrsta: tačkasti defekti i šupljine [92]. Kada dođe do pojave tačkastih defekata, do izražaja dolazi osobina grafenske rešetke da se rekonstruiše. U procesu rekonstrukcije rešetke, formiraju se neheksagonalni prstenovi, od kojih je najjednostavniji primer Stone-Wales-ov defekt (slika 3.6a). U ovom slučaju, četiri šestougla su transformisana u dva petougla i dva sedmougla rotacijom jedne $C - C$ veze za 90° . U ovakvoj strukturi nema dodatnih atoma, niti slobodnih veza.



Slika 3.6. Vrste defekata u strukturi grafena: a) Stone-Wales-ov defekt; b) Jahn-Teller-ov defekt; c-e) defekti nastali usled dvostrukih šupljina u rešetki (adaptirano iz reference [92]).

Najjednostavnija vrsta defekata u bilo kom materijalu su defekti u obliku šupljina koji nastaju kada nedostaje jedan atom u rešetki. Na slici 3.6b je prikazan primer Jahn-Teller-ov defekta u kome dolazi do saturacije dve od tri slobodne veze ka atomu koji nedostaje. Na ovaj način nastaju petočlani ili devetočlani prstenovi.

Dvostruke šupljine mogu nastati sjedinjavanjem dve jednostruke šupljine ili otklanjanjem dva susedna atoma. Na ovaj način se mogu dobiti različite strukture rešetke (slike 3.6c,d i e). Uklanjanje više od dva atoma iz rešetke dovodi do kompleksnijih i većih defektnih konfiguracija. U slučaju da je broj atoma koji nedostaje paran, moguća je potpuna rekonstrukcija zbog toga što postoji potpuna saturacija slobodnih veza. Ako nedostaje neparan broj atoma, ostaju slobodne veze u strukturi, tako da je ovo energetski nepovoljniji slučaj [93]. Spajanjem više šupljina u jednom pravcu, moguće je dobiti linijske defekte, kao što je prikazano na slici 3.7 [94].



Slika 3.7. Linijski defekti u rešetki grafena sa a) četiri; b) šest; c) osam i d) deset spojenih šupljina (adaptirano iz reference [94]).

Prikazani rezultati iz literature su poslužili kao osnova izučavanja uticaja gama zračenja na sečenje grafena i potencijalnog dobijanja uređenih nanostrukture kao što su grafenske nanotrake.

4. Elektrodepozicija nikla

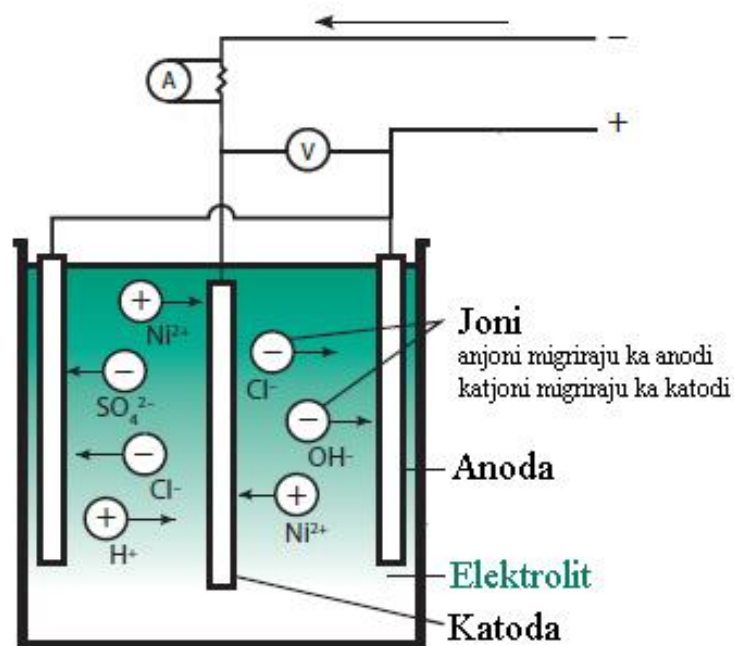
U eksperimentu dobijanja grafenskih nanotraka iz niklenih nanožica, deponovanje nikla u pore anodnog filtera je vršeno elektrohemijском procedurom. U ovom poglavlju su opisani osnovni principi i primene elektrodeponovanja nikla.

4.1. Postupak galvanizacije metala

Galvanizacija predstavlja proces nanošenja tankog sloja nekog metala na površinu predmeta koji je izrađen od nekog drugog metala. Galvanizacija je u osnovi vrsta elektrodepozicije. Predmet koji se prevlači slojem metala se prvo mora očistiti od prljavštine, korozije i defekata na površini, a potom se potapa u rastvor elektrolita i koristi se kao katoda (negativno naelektrisana elektroda). Elektrolit sadrži naelektrisane čestice, jone, koji pod uticajem napona, koji se primenjuje između elektroda, migriraju ka elektrodi suprotnog naelektrisanja. Na ovaj način dolazi do prenosa elektrona, odnosno uspostavljanja strujnog toka između elektroda čime se zatvara električno kolo. Za anodu, pozitivno naelektrisanu elektrodu, se uzima metal koji će se deponovati. On se pod uticajem električne struje rastvara i otpušta jone. Joni se kreću kroz elektrolit ka katodi na kojoj se potom deponuju.

4.2. Galvanizacija nikla

U slučaju galvanizacije nikla bira se elektrolit koji sadrži rastvorljive soli nikla. Kada se soli nikla rastvore, dobijaju se dvovalentni pozitivno naelektrisani joni Ni^{2+} . Uspostavljanjem toka struje, pozitivni joni reaguju sa dva elektrona i bivaju konvertovani u električni nikl na površini katode. Na anodi, metalni nikl se rastvara i formira dvovalentne pozitivno naelektrisane jone koji ulaze u rastvor. Na taj način nikleni joni koji su otpušteni sa katode bivaju zamenjeni jonima formiranim na anodi. Šematski prikaz procesa galvanizacije nikla je prikazan na slici 4.1.



Slika 4.1. Osnovna šema procesa galvanizacije nikla.

Rastvori koji se koriste kao elektroliti u niklenom kupatilu su: Watts rastvor ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, H_3BO_3), nikl sulfamat ($Ni(SO_3N_2)_2$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, H_3BO_3), fluoroborat ($Ni(BF_4)_2$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, H_3BO_3), potpuno hloridni rastvor ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$, H_3BO_3), potpuno sulfatni rastvor ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$, H_3BO_3), čvrsti nikleni rastvor ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$, NH_4Cl_3 , H_3BO_3) itd.

U eksperimentalnom radu u ovoj tezi je kao elektrolit u niklenom kupatilu korišćen Watts rastvor. Formulaciju ovog rastvora je razvio profesor Oliver P. Watts 1916. godine. Tipična formula i uslovi rada za ovaj rastvor prikazani su u tabeli 4.1 .

Tabela 4.1. Hemijski sastav i uslovi rada sa Watts rastvorom.

Nikl sulfat ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$)	
Nikl hlorid ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)	30 – 90 g/l
Borna kiselina (H_3BO_3)	30 – 45 g/l
Temperatura	40 – 60 °C
pH	3.5 – 4.5
Gustina struje katode	2 – 7 A/dm ²
Brzina deponovanja	25 – 85 μm/h

Nikl sulfat predstavlja primarni izvor jona nikla (Ni^{2+}). Nikl hlorid je sekundarni izvor jona nikla, koji takođe služi da poveća provodnost rastvora i da pomogne boljem rastvaranju niklene anode. Glavna osobina borne kiseline je kontrolisanje pH vrednosti rastvora.

4.3. Primena postupka galvanizacije nikla

Tehnologija galvanizacije nikla je veoma dobro razvijena i u poslednjih pet decenija se efikasno koristi u industrijske svrhe, ali i za dekorativne primene. Godišnje se deponuje 150 000 tona nikla u celom svetu. Neke od primena ove tehnike su: zaštita od korozije, otpornost na habanje, u industriji automobila, motora i bicikala, ručni alat, kućni aparati itd. Razvojem nanotehnologije metod nanošenja tankih slojeva nikla se koristi za pravljenje niklenih kalupa za nanoutiskivanje [95], za dobijanje nanostrukture [96], u razvoju nanolitografije [97], u cilju dobijanja tankih filmova za primenu u mikroelektromehaničkim sistemima [98], za dobijanje niklenih nanožica [99], itd.

U istraživanjima vršenim u okviru ove disertacije, metoda galvanizacije nikla je korišćena kao početni korak sinteze grafenskih nanotraka. Ovim postupkom su u niklenom kupatilu sintetisane nikel-ugljenik nanožice.

5. Metode za karakterizaciju grafenskih nanotraka

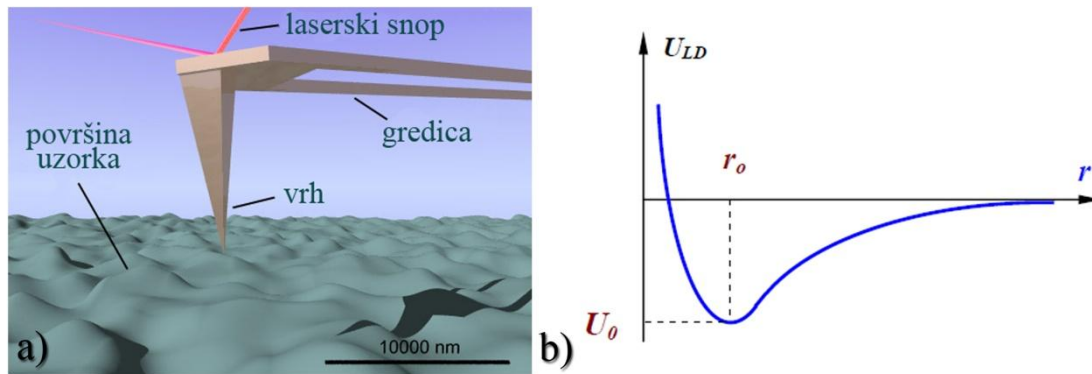
U ovom poglavlju će biti opisane metode koje su korišćene za karakterizaciju grafenskih nanomaterijala. Da bi se dobila što preciznija slika o osobinama uzoraka koji se ispituju, neophodno je sakupiti što više podataka o njihovim karakteristikama. Pre svega su korišćene mikroskopske tehnike (AFM, TEM i SEM) za dokaz o obliku i veličini dobijenih objekata. Strukturne osobine uzoraka su ispitivane spektroskopskim metodama Raman, FTIR i XRD. Uticaj ekscitacione svetlosti na odziv grafenskih nanotraka je ispitivan merenjem njihove fotoluminiscencije.

5.1. Mikroskopija atomskih sila

Mikroskopija skenirajućom sondom (eng. *scanning probe microscopy* - SPM) definiše skup mikroskopskih tehnika koje su zasnovane na merenju međumolekulskih interakcija koje se javljaju između molekula vrha sonde i molekula površine ispitivanog materijala. Najznačajnije SPM tehnike su skenirajuća tunelska mikroskopija (eng. *scanning tunneling microscopy* – STM) i mikroskopija atomskih sila (eng. *atomic force microscopy* - AFM). Mikroskop atomskih sila su razvili Binnig, Quate i Gerber 1986. godine, da bi se prevazišlo osnovno ograničenje STM-a, odnosno nemogućnost istraživanja električno neprovodnih materijala [100].

Mikroskop atomske sile je jedan od najznačajnijih alata za snimanje materijala koji su nanometarskih veličina. Informacije se prikupljaju "osećanjem" površine pomoću mehaničke sonde (slika 5.1a). Između vrha sonde i površine uzorka se javljaju međumolekulske sile (na primer van der Waals-ove sile), čiji intenzitet zavisi od rastojanja atoma sonde i uzorka. Na osnovu intenziteta sila se rekonstruiše rastojanje od uzorka i to predstavlja osnovu formiranja slike dobijene AFM mikroskopom. Potencijalna energija dva atoma između vrha i uzorka se može aproksimirati Lennard-Jones-ovim potencijalom (slika 5.1b). Energija sistema vrh-uzorak se može izvesti dodavanjem elementarnih interakcija za sve atome vrha i uzorka. Stvarna interakcija vrha sa uzorkom ima kompleksniji oblik, ali su osnovne osobine iste:

AFM sonda biva privučena ka uzorku pri velikim rastojanjima, a odbijena pri malim rastojanjima.



Slika 5.1. a) Osnovni princip rada mikroskopa atomske sile; b) Kvalitativni oblik Lennard-Jones potencijala gde je r - rastojanje između dva atoma, parametar r_0 predstavlja ravnotežno rastojanje između atoma, odnosno minimalnu vrednost energije.

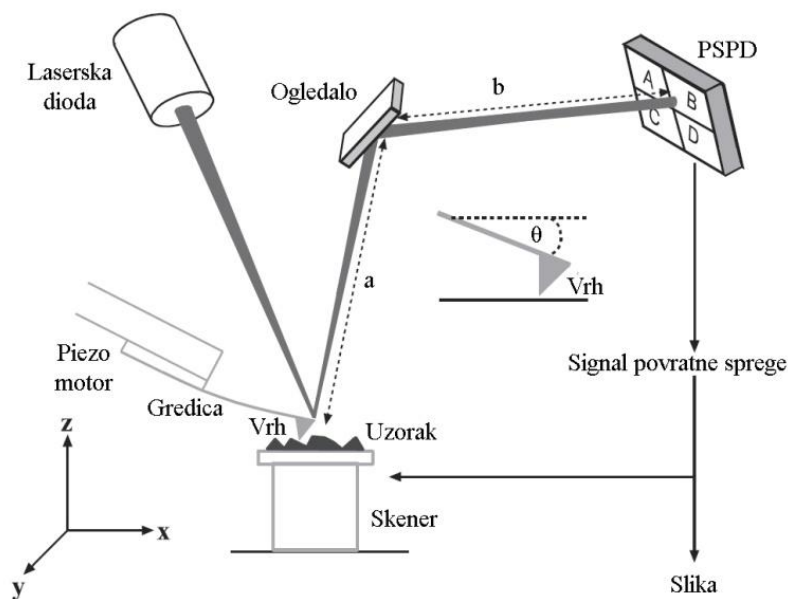
Van der Waals-ova potencijalna energija dva atoma, koji se nalaze na međusobnom rastojanju r , se aproksimira eksponencijalnom funkcijom – Lennard-Jones potencijala:

$$U_{LD}(r) = U_0 \left\{ -2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right\} \quad (5.1)$$

Prvi član sume opisuje dugosežno privlačenje koje nastaje usled dipol-dipol interakcije, a drugi član uračunava kratkosežno odbijanje usled Pauli-jevog principa isključenja. Parametar r_0 predstavlja ravnotežno rastojanje između atoma, odnosno minimalnu vrednost energije (slika 5.1a).

Osnovni princip rada AFM sistema se može opisati šematskim prikazom sa slike 5.2. Sonda se sastoji od grede koja je osetljiva na silu i od iglice na slobodnom kraju grede. Interakcija između vrha sonde i površine snimanog uzorka izaziva deformaciju grede, koju detektuje optički sistem. Kolimisani zrak iz laserske diode je usmeren na gornju stranu grede na mesto gde je iglica (vrh). Optički zrak se reflektuje, a potom ga detektuje četvorosegmentna fotodiode osetljiva na položaj (eng. *position-sensitive photodiode* - PSPD). Ako je deformacija grede jednostavan otklon, tada će pomeraj svetlosnog zraka biti detektovan u gornjim ili donjim segmentima fotodiode. Ako na gredicu deluju torzione sile kao odgovor na komponente sile u ravni koje deluju na vrh iglice, tada će otklon svetlosnog zraka biti detektovan u levim ili desnim segmentima fotodiode. Ugaona osetljivost

detektovanog sistema je u opsegu od $10^{-6} - 10^{-7}$ radijana. Kako je odklon gredice, u smislu z -pomeraja na slobodnom kraju, proporcionalan sa ugaonom promenom, tada je PSPD signal po vertikalnoj liniji mera z -pomeraja vrha od proizvoljne zadane vrednosti. Pošto je vrh čvrsto povezan sa gredicom, tada će i z -pomeraj vrha izazvati proporcionalno savijanje gredice. Sistem je kvazistatičan i sila koja deluje između vrha i površine će biti balansirana silom koju stvara gredica.



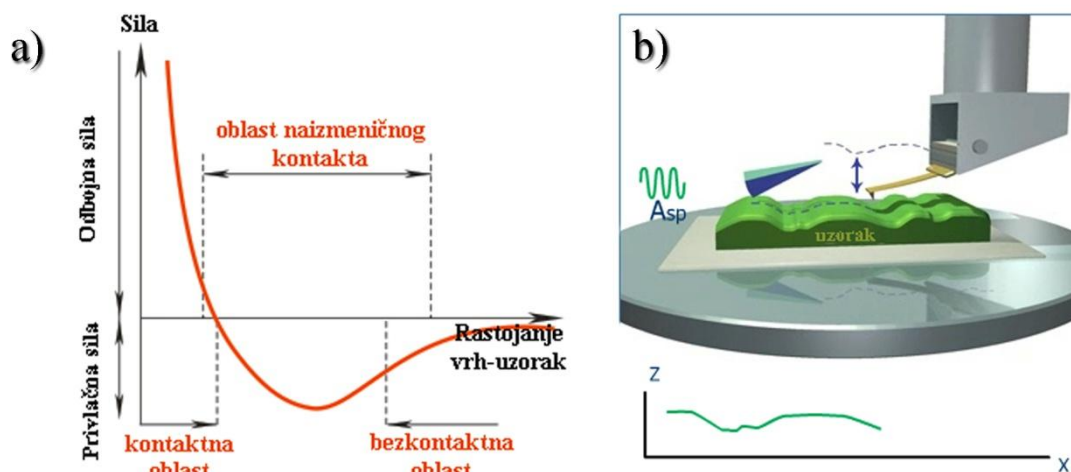
Slika 5.2. Šematski prikaz AFM sistema.

Mnogi AFM instrumenti rade po šemi gde se uzorak translatorsno pomera, dok gredica stoji stacionarno. Na lokalizaciju i translaciju $x - y - z$ prostora utiču piezoelektrični elementi. Raster (broj tačaka po širini i visini ekrana) se generiše primenom signala rampe ili testerastog signala na $x - y$ elemente skenirajuće platforme. Rezolucija određene platforme je obično reda veličine 10^{-5} puta vidnog polja. Tako najmanji inkrement rastera iznosi od 0.1 do više od 10 nm, u zavisnosti od postolja i od broja piksela na slici. Z -opseg postolja je obično 1/10 maksimalnog vidnog polja i definiše “dubinu fokusa”, dok je rezolucija duž z -pravca bolja (tipično 0.01 nm) od one u $x - y$ ravni.

Signali iz četvorouganih segmenata se dovode u željeno stanje (npr. baferski pojačani, filtrirani). Diferencijalni signal gore-dole se poredi sa zadanom vrednošću kada instrument radi u modu konstantne sile (mod u kome se održava konstantan otkolon gredice). Svaka

devijacija od zadate vrednosti, koja potiče od promene u z-osi na određenoj lokaciji na površini će generisati povratni signal. Tim signalom upravlja kolo povratne sprege, čiji se izlaz koristi za kontrolisanje visine z-postolja tako da se devijacija dovede na nulu. Promena u z-visini koja je potrebna za održavanje konstantne sile određuje informaciju koja se koristi za generisanje mape kontura površine $s = f(x, y)$ odnosno topografiju snimanog uzorka. Kontrola sistema, akvizicija i obrada podataka su u instrumentima nove generacije uglavnom potpuno kontrolisani softverom.

Senzor sile u AFM-u može da radi samo u slučaju kada sonda interaguje sa poljem sila koje su povezane sa površinom uzorka. Zavisnost sile u odnosu na rastojanje između vrha i uzorka je prikazana na slici 5.3a. U zavisnosti od željenih karakteristika i od tipa uzorka, AFM može da radi u kontaktnom, bezkontaktnom i naizmeničnom modu snimanja (slika 5.3).



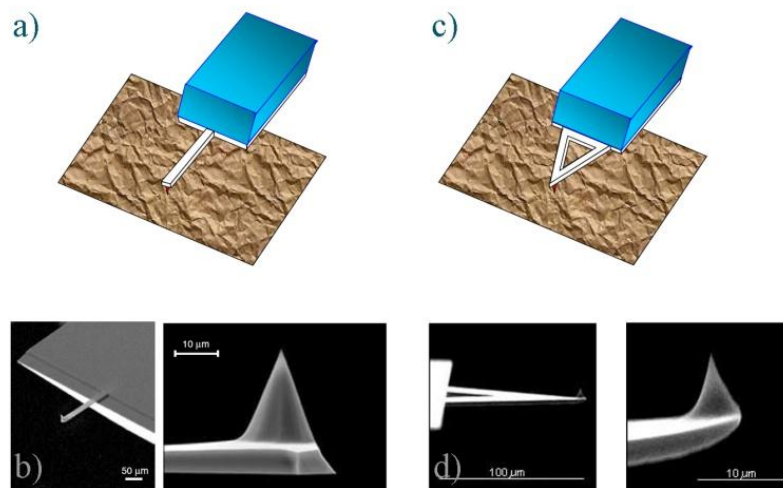
Slika 5.3. a) Dijagram sile i rastojanja između vrha i uzorka; b) Princip snimanja u naizmeničnom modu AFM-a.

U ovom istraživanju, sve slike ugljeničnih nanomaterijala sa mikroskopa atomske sile su snimane u naizmeničnom (polukontaktom) modu (*eng. tapping mode, intermittent mode*), u vazduhu i na sobnoj temperaturi. Princip snimanja naizmeničnog moda je prikazan na slici 5.3b. Gredica osciluje gore-dole blizu svoje rezonantne frekvencije pomoću malog piezoelektričnog elementa montiranog u AFM nosač vrha. Amplituda ovih oscilacija je veća od 10 nm, obično od 100 do 200 nm. Interakcije sile koje deluju na gredicu kada se vrh nalazi blizu površine (Van der Waals-ove sile, dipol-dipol interakcije, elektrostatičke sile,

itd.) uzrokuju smanjenje amplitude oscilovanja, što je vrh bliži površini uzorka. Povratna sprega koristi piezoelektrik za kontrolisanje visine gredice iznad uzorka, tako što podešava visinu da se održi podešena amplituda oscilacija, dok gredica skenira preko površine uzorka.

Vibracioni modovi se koriste kada je potrebna najveća rezolucija ili kada se snimaju veoma meki uzorci. Iglice koje se koriste za vibracioni mod su uglavnom manje od 10 nm u prečniku i izrađuju se od silicijuma.

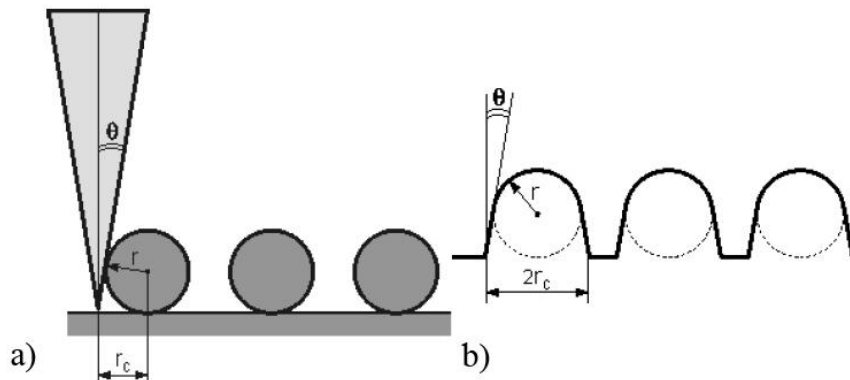
Postoje dva osnovna tipa sonde koje se koriste za AFM: sa gredicom koja ima pravougaoni presek (slika 5.4a,b) i trougaona gredica koja je formirana od dva dela (slika 5.4c,d).



Slika 5.4. a) Šematski prikaz gredice pravougaonog poprečnog preseka; b) SEM slika AFM gredice i SEM slika oštrog konusnog vrha; c) šematski prikaz trougaone AFM gredice; d) SEM slike AFM iglice na trougaonoj gredici.

Izbor iglice zavisi od vrste merenja (npr. za snimanje u kontaktnom modu je neophodna meka iglica, dok se u naizmeničnom kontaktnom modu koriste kruće iglice), hrapavosti i tvrdoće uzorka, željene rezolucije (tvrđi i ravni uzorci se uspešno snimaju kratkim i ostrim iglicama i krutim nosačima). Ipak, sonde koje se čuvaju u vazduhu su obično hidrofobne zato što dolazi do kontaminacije usled adsorpcije ugljovodonika. Sonde za specijalne namene su danas dostupne za posebne primene (npr. Au prevlake, vrh od nanotuba ili grafita se izrađuje na vrhu iglice u slučajevima kada su neophodni ekstremna oštrina iglice i značajna rezolucija skena). Iglica je potrošni materijal zato što dolazi do habanja, kontaminacije ili slučajnih oštećenja.

Slike dobijene AFM merenjima predstavljaju konvoluciju geometrije probe (iglice) i oblika objekata površine koja se snima, kao što je prikazano na slici 5.5. Ako je proba mnogo manja od objekata na površini, artefakti nastali zbog oblika iglice će biti minimalni, a dimenzije objekata će pokazivati tačnu vrednost.



Slika 5.5. Artefakti na AFM slikama nastali usled osobine konvolucije AFM iglice i oblika objekta koji se snima: a) odnos vrha i uzorka; b) profil koji se dobija usled konvolucije.

5.2. Transmisiona elektronska mikroskopija - TEM

Transmisiona elektronska mikroskopija (eng. *transmission electron microscopy* - TEM) je mikroskopska tehnika u kojoj snop elektrona biva transmitovan kroz veoma tanak uzorak i tokom prolaska on interaguje sa uzorkom. Slika se formira na osnovu interakcije elektrona koji su transmitovani kroz uzorak. Slika se potom uvećava i fokusira na uređaj za slikanje, kao što je fluorescentni ekran, na sloj fotografskog filma ili se detektuje senzorom kao što je CCD kamera.

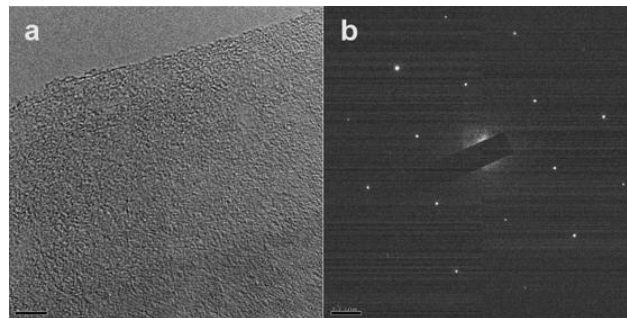
TEM uređaji pružaju slike dosta visoke rezolucije, d , zbog malih de Broglie-vih talasnih dužina elektrona (jednačina 5.2).

$$d = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha} \quad (5.2)$$

gde je λ - talasna dužina elektrona, n – indeks prelamanja sredine, α – ugao zraka koji potiču od objekta i koji se sakupljaju na objektivu. Na taj način se mogu ispitivati fini detalji materijala koji su reda veličina atoma.

TEM predstavlja metod za analizu u velikom spektru naučnih oblasti, kao što su fizičke, hemijske i biološke nauke. Primene ovog mikroskopa su u istraživanjima kancerskih oboljenja, virologiji, nauci o materijalima, ispitivanjima zagađenja životne sredine, poluprovodničkoj industriji i nanotehnologiji.

U proučavanjima grafenskih nanomaterijala, na osnovu TEM analize mogu se dobiti informacije o morfologiji čestica u uzorku (slika 5.6). Sa TEM slika se mogu se odrediti veličina, oblik i raspodela čestica. Takođe, ova vrsta mikroskopije pruža informacije o kristalografskoj strukturi, odnosno o načinu uređenja atoma i mogućem postojanju defekata koji su reda veličine atoma. Za tanke kristalne uzorke, dobija se slika koja se sastoji od određene vrste rasporeda tačaka u slučaju jednog kristala, dok se kod polikristalnog ili amornog materijala dobija slika prstenova (slika 5.6b).



Slika 5.6. a) TEM mikrograf jednoslojnog grafen-oksida; b) SAED (eng. *selected area electron diffraction*) obrazac koji pokazuje kristalografsku strukturu uzorka (slika modifikovana iz reference [101]).

5.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i energodisperzivna spektroskopija x - zracima (EDS)

Skenirajuća elektronska mikroskopija (eng. *scanning electron microscopy* - SEM) je vrsta elektronske mikroskopije kod koje se slike dobiju skeniranjem uzorka fokusiranim snopom elektrona. Elektroni interaguju sa atomima na različitim dubinama u uzorku i stvaraju signale koji nose informacije o topografiji uzoraka i njihovom hemijskom sastavu.

Da bi se dobila SEM slika, generiše se snop elektrona fokusiran u tačku prečnika oko 5 nm, sa energijama elektrona koje variraju od nekoliko stotina do 50 000 eV. Zbog toga što je energetski snop jako uzak, a istovremeno ima veliku dubinu prodiranja, SEM slike imaju

karakteristični 3D izgled. Nakon što elektroni udare u ispitivanu površinu i prodru kroz nju, dolazi do emisije elektrona i fotona iz ispitivanog materijala (slika 5.7). Oni se sakupljaju i detektuju korišćenjem katodne cevi.



Slika 5.7. Posle interakcije elektrona sa površinom uzorka, dolazi do emisije sekundarnih elektrona, kontrarasejanih elektrona, x-zraka i Oževnih elektrona iz materijala uzorka.

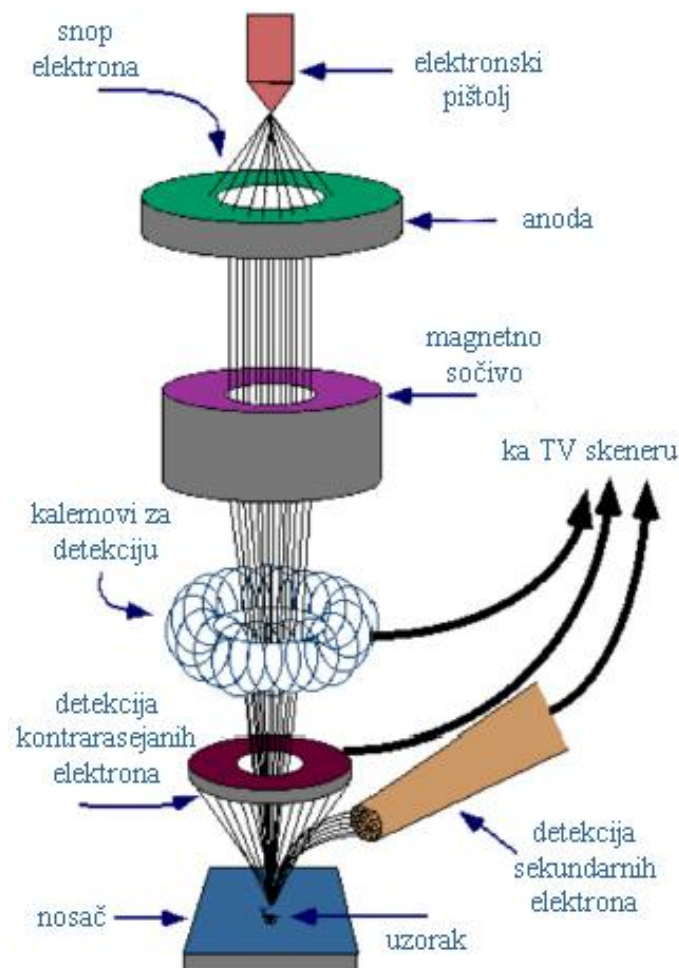
Posle reakcije visokoenergetskih elektrona sa materijom, može da dođe do dve vrste rasejanja: neelastičnog rasejanja sa elektronima u materijalu i do elastičnog rasejanja na jezgrima atoma. U slučaju neelastičnog rasejanja primarni elektroni predaju deo svoje energije elektronima u materijalu. Na ovaj način su stvoreni uslovi za njihovu emisiju kao sekundarnih elektrona. Energije ovih elektrona su obično manje od 50 eV . Uređaj najčešće radi u standardnom modu detekcije u kome se sekundarni elektroni emituju iz delova uzorka koji je jako blizu površini. Zbog toga SEM slike imaju veoma veliku rezoluciju i mogu da prikažu detalje koji imaju veličine manje od 1 nm .

Ako dođe do elastičnog rasejanja primarnih elektrona, oni se posle interakcije sa materijalom vraćaju ka katodnoj cevi kao kontrarasejani elektroni. Ovi elektroni potiču iz dubljih lokacija u uzorku, pa je zbog toga rezolucija ovakvih slika lošija. Intenzitet kontrarasejanih elektrona je povezan sa atomskim brojem Z i verovatnoća kontrarasejanja se povećava sa atomskim brojem. Zbog toga ove slike pružaju informaciju o raspodeli različitih elemenata u uzorku.

SEM uređaji mogu da generišu različite slike u zavisnosti od toga da li se vrši detekcija sekundarnih ili kontrarasejanih elektrona. Tokom interakcije primarnih elektrona sa materijalom dolazi do izbacivanja elektrona iz elektronskih ljuski atoma. Tako pobuđeni atomi se deekscituju u osnovno stanje ili emisijom fotona karakterističnog x-zračenja ili

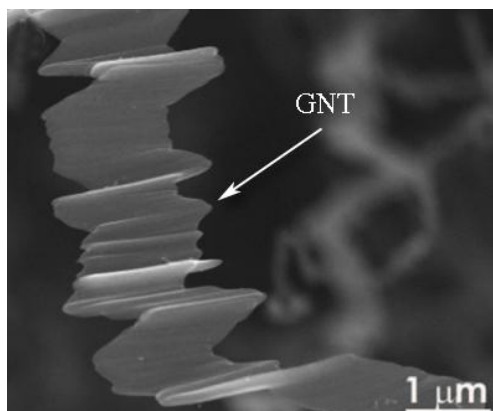
emisijom Ožeovog elektrona. Detekcijom i analizom jedne od ovih emisija se dobijaju precizne informacije o hemijskom sastavu materijala.

Princip rada SEM uređaja je prikazan na slici 5.8. Snop elektrona se emituje iz elektronskog topa. Snop se fokusira sa jednim ili dva sočiva na veličinu od oko $0.4 - 5 \text{ nm}$. Snop dalje prolazi kroz skenirajuće kalemove. Posle interakcije sa uzorkom, dolazi do neelastičnog ili elastičnog rasejanja koje se skuplja na detektoru. Elektronski pojačavači pojačavaju signal koji se na monitoru vidi kao varijacija različitih nijansi sive. Svaki piksel na slici je sinhronizovan sa pozicijom snopa na uzorku, pa rezultujuća slika predstavlja mapu raspodele intenziteta signala koji se emituje iz skenirane oblasti.



Slika 5.8. Princip rada SEM uređaja.

SEM mikroskopijom se mogu dobiti informacije o izgledu, topografiji i veličini grafenskih nanotraka. Na slici 5.9 je prikazana SEM slika jedne GNT.



Slika 5.9. SEM slika GNT (slika modifikovana iz reference [102]).

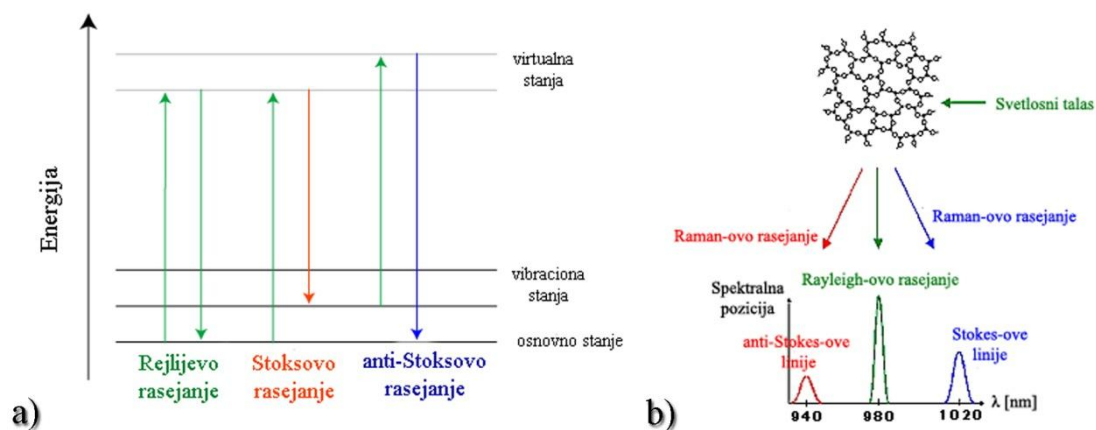
Energodisperzivna spektroskopija x-zracima (eng. *Energy-dispersive X-ray spectroscopy* - EDS) predstavlja hemijsku tehniku mikroanalize koja se koristi zajedno sa skenirajućom elektronskom mikroskopijom. EDS tehnika detektuje x-zrake koji se emituju iz uzorka tokom bombardovanja uzorka elektronskim snopom. Na osnovu toga se dobija elementarni sastav zapremine uzorka koji se analizira. Kada se na uzorak usmeri elektronski snop, elektroni iz atoma sa površine uzorka bivaju izbačeni, a u tako nastale šupljine dolaze elektroni sa viših energetskih nivoa. Posledica ovog procesa je emitovanje x-zraka. Energija x-zraka je karakteristika elementa iz koga se emitovao. EDS detektor x-zraka meri relativnu količinu emitovanih x-zraka u odnosu na njihovu energiju.

5.4. Ramanska spektroskopija

Ramanov efekat se može definisati kao neelastično rasejanje svetlosti na materiji. Kada se monohromatska svetlost raseje na materiji, mogu da se dogode dva tipa reakcije koje kao rezultat daju dva različita tipa rasejane svetlosti. Prvi tip interakcije je elastično Rayleigh-ovo rasejanje u kome ne dolazi do prenosa energije ili razmene između fotona upadne svetlosti i molekula, ili atoma, materije. Zbog toga će rasejani foton imati istu energiju, ili frekvenciju, kao upadna svetlost. Druga vrsta interakcije je neelastično Ramanovo rasejanje u kome dolazi do razmene energije između upadnog fotona i molekula materije (slika 5.10a). Usled toga će rasejani foton imati novu frekvenciju, ili energiju, koja je jednaka sumi ili razlici između frekvencija upadnog fotona i prirodne frekvencije termalno pobuđenih i kinetički aktivnih grupa u materiji.

Fotoni svetlosti gube ili dobijaju energiju tokom procesa rasejanja, pa se usled toga talasna dužina može povećati ili smanjiti, respektivno. Ako je molekul pobuđen sa osnovnog na virtuelno stanje a potom se vrati na vibraciono stanje (veće energije), tada rasejani foton ima manju energiju od upadnog fotona, pa samim tim i veću talasnu dužinu. Ovo se naziva Stoksovo rasejanje. Ako je molekul u vibratornom stanju u početku i posle rasejanja je u osnovnom stanju, tada rasejani foton ima više energije, pa samim tim i kraću talasnu dužinu. Ovo se naziva antistoksovo rasejanje. Pomeraj usled Ramanovog efekta je određen rastojanjem između vibracionih stanja i osnovnih stanja, odnosno brojem fonona sistema. Uobičajeno se u Ramanskoj spektroskopiji koristi samo Stoksova polovina spektra, zbog svog većeg intenziteta (slika 5.10b).

Ovo neelastično rasejanje izaziva pomeraje u talasnoj dužini, što se kasnije može koristiti za dobijanje informacija o materijalu. Osobine materijala se mogu utvrditi analizom spektra, i/ili se mogu porediti sa bibliotekom poznatih spektara da bi se utvrdilo koja se supstanca izučava. Od otkrića Ramanovog rasejanja 1920-tih godina, tehnologija je napredovala toliko da Ramanska spektroskopija danas predstavlja veoma moćnu tehniku sa mnogobrojnim primenama u naučnim istraživanjima i u industriji.

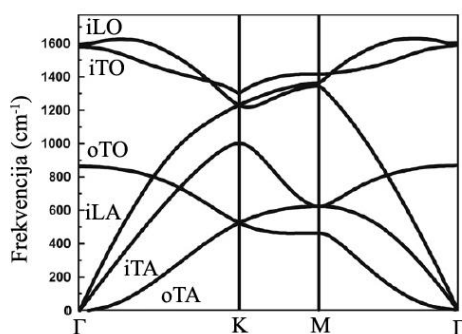


Slika 5.10. a) Tri različite vrste rasejanja b) Ilustracija generičkog spektra koja prikazuje Rayleigh-ove i Ramanove linije rasejanja.

Ramanska spektroskopija se može koristiti za dobijanje informacija o strukturnim i električnim osobinama grafitnih materijala, kao što su informacije o defektima (*D* traka), vibracije u ravni sp^2 grafitnih atoma (*G* traka), kao i način slaganja grafenskih slojeva (*G'* traka) [103]. Spektroskopska istraživanja Ramanskih osobina su otkrila veoma interesantne

osobine za karakterizaciju broja slojeva grafena, napona, dopiranja, defekata, hiralnosti ivica, kao i elektronskih i fononskih osobina grafena [104]. Iako su izvršena teoretska istraživanja o vibracionim osobinama grafenskih nanotraka, usled nedostatka dobro definisanih struktura je urađen veoma mali broj eksperimentalnih istraživanja na ovu temu [105-108].

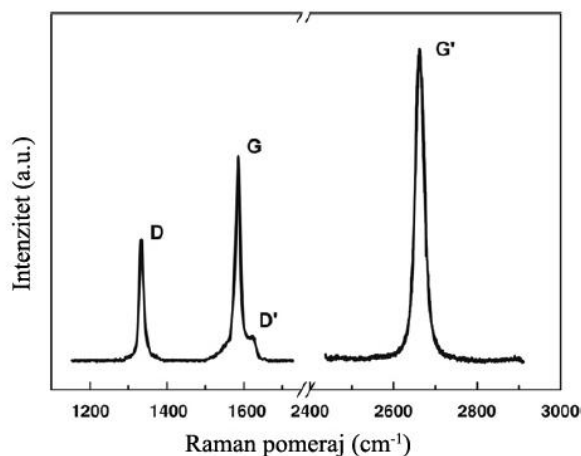
Razumevanje disperzije fonona u grafenu je neophodno za interpretaciju Ramanskog spektara grafena. Jedinična ćelija jednoslojnog grafena sadrži dva atoma ugljenika, A i B, tako da postoji šest traka disperzije fonona (slika 5.11), u kojima postoje tri akustične fononske grane (A) i tri optičke (O) fononske grane [109].



Slika 5.11. Relacija fononske disperzije grafena koja prikazuje *iLO*, *iTO*, *oTO*, *iLA*, *iTA* i *oTA* fononske grane (slika adaptirana iz reference[110]).

Za jednu akustičnu granu (A) i jednu optičku (O) fononsku granu atomske vibracije su normalne na ravan grafena i one odgovaraju fononskim modovima izvan ravni, u oznaci *o* (van ravni, eng. *o* – *out of plane*). Za dve akustične i dve optičke fononske grane, vibracije su u ravni, u oznaci *i* (u ravni, eng. *i* – *in plane*). Tradicionalno se pravci vibracija posmatraju u odnosu na pravac najbližih atoma ugljenik-ugljenik, pa se zbog toga fononski modovi mogu klasifikovati kao longitudinalni (L) i transverzalni (T) prema vibracijama koje su paralelne ili normalne, respektivno, na A-B ugljenik-ugljenik pravce. Zbog toga, duž pravaca visoke simetrije ΓM i ΓK , šest fononskih disperzionih krivih se nazivaju *iLO*, *iTO*, *oTO*, *iLA*, *iTA* i *oTA* fononski modovi (slika 5.11).

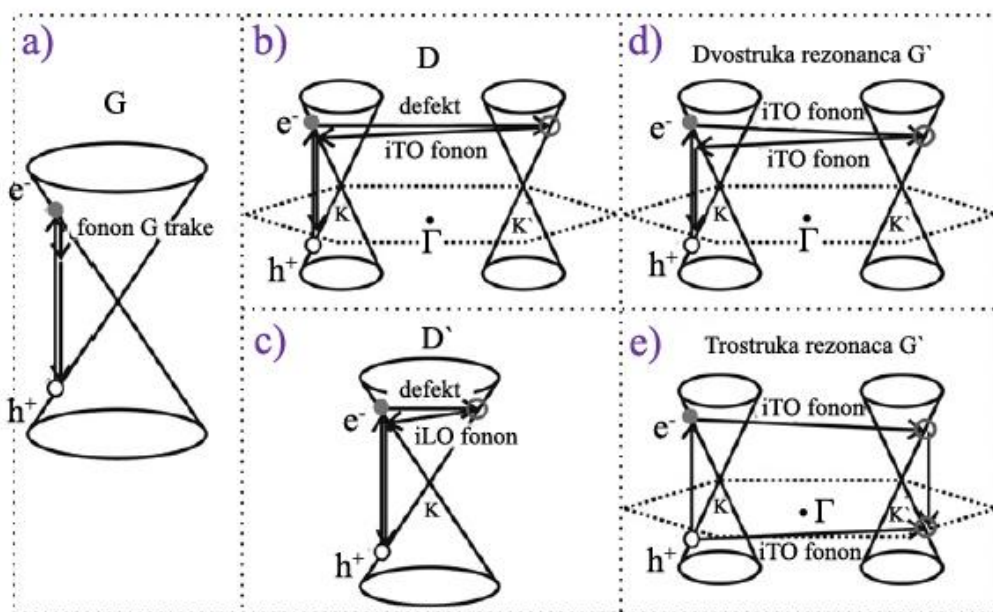
Najznačajnije osobine Ramanskog spektra jednoslojnog grafena su takozvane *G* traka, koja se pojavljuje na 1582 cm^{-1} i *G'* traka na oko 2700 cm^{-1} , uz korišćenje lasera ekscitacije 2.41 eV (slika 5.12).



Slika 5.12. Ramanski spektar ivice grafena, na kome su uočljive glavne osobine Ramanskog spektra - D i G' trake, koji je dobijen sa energijom laserske ekscitacije od 2.41 eV.

U slučaju defektnog uzorka, ili na ivicama grafena, može da su uoči takozvana defektima izazvana D traka koja se nalazi na 1350cm^{-1} (na polovini frekvencije G' trake) kada se koristi laser ekscitacije od 2.41 eV.

G traka se povezuje sa dvostruko degenerisanim (iTO i LO) fononskim modom (E_{2g} simetrija) u centru Brillouin-ove zone. Zapravo, G traka je jedina traka koja potiče od normalnog Ramanskog procesa rasejanja prvog reda u grafenu. Sa druge strane, G' i D trake potiču od procesa drugog reda, koji sadrže dva iTO fonona u blizini K tačke za G' traku ili jedan iTO fonon i jedan defekt u slučaju D trake. Pošto je frekvencija G' trake aproksimativno dva puta veća od frekvencije D trake ($\omega_{G'} \sim 2\omega_D$), neki autori je nazivaju $2D$ traka. Ipak, ova traka sa dva fonona nastaje u grafenskim Ramanskim spektrima drugog reda bez bilo koje vrste nepravilnosti ili defekta. Traka D' traka se koristi za još jednu slabu osobinu izazvanu nepravilnostima, koja se pojavljuje na $\sim 1620\text{cm}^{-1}$. Na slici 5.13 su pojašnjeni pojmovi rezonancije fonona u karakterističnim trakama grafena.



Slika 5.13. a) Procesi prvog reda G trake; b) DR procesi drugog reda jednog fonona za D traku („intervalley“ proces); c) DR procesi drugog reda jednog fonona za D' traku („intervalley“ proces); d) Ramanski spektralni procesi rezonance drugog reda za dva fonona za G' proces dvostruke rezonancije; e) Ramanski spektralni procesi rezonance drugog reda za dva fonona za proces trostruke rezonance G' trake (TR) za jednoslojni grafen. Za prelaze drugog reda sa jednim fononom, jedan od dva događaja rasejanja je elastično rasejanje. Tačke rezonancije su prikazane u otvorenim krugovima blizu K tačke (levo) i K' tačke (desno) (slika adaptirana iz reference [109]).

5.5. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom – FTIR

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (eng. *Fourier transform infrared spectroscopy* - FTIR) je analitička tehnika koja se koristi za identifikaciju organskih (i nekih neorganskih) materijala. FTIR merenjem se dobija zavisnost apsorpcije infracrvenog zračenja uzorka od talasne dužine. Kada se materijal ozrači infracrvenom svetlošću, svetlost se apsorbuje i ekscituje molekule ka višim vibracionim stanjima. Talasna dužina apsorbovane svetlosti određenog molekula predstavlja funkciju razlike energija između stanja koja miruju i ekscitovanih vibracionih stanja. Talasna dužina na kojoj se vidi apsorpcija označava karakterističnu molekularnu strukturu u uzorku. Analiza FTIR spektara se vrši poređenjem rezultata sa već poznatim bazama podataka ili sa spektrom već poznatog materijala.

Instrument FTIR spektrometar koristi interferometar za modulaciju talasne dužine od infracrvenog izvora širokog opsega. Detektor potom meri intenzitet transmitovane ili

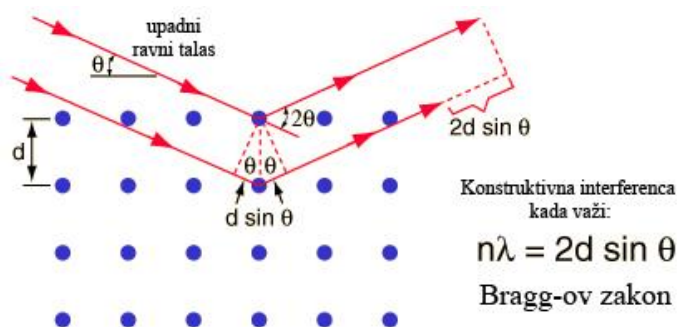
reflektovane svetlosti kao funkciju talasne dužine. Signal koji se dobija iz detektora je interferogram na koji se primenjuje Furijeova transformacija za dobijanje konačnog spektra.

FTIR spektroskopija grafenskih nanotraka služi za analizu hemijskih veza koje se nalaze u uzorku, odnosno za identifikaciju funkcionalnih grupa vezanih za ivice nanotraka. Ovom metodom se takođe može pokazati prisustvo sp^2 strukture i $C = C$ veza, čime se potvrđuje postojanje osnovne grafenske strukture u novodobijenom materijalu.

5.6. Difrakcija x-zracima - XRD

Difrakcija x-zracima ili Rentgenska difrakcija (eng. *X-ray diffraction* - XRD) je nedestruktivna analitička tehnika koja otkriva informacije o kristalnoj strukturi, hemijskom sastavu i fizičkim osobinama materijala.

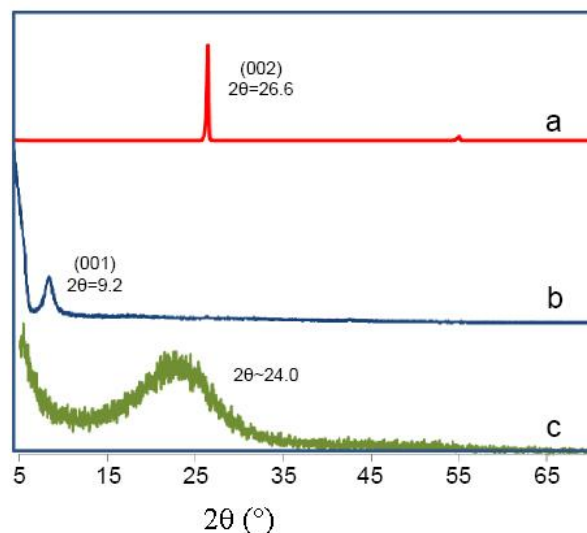
Prolaskom kroz kristal, rentgenski zraci se rasejavaju na elektronskim oblacima atoma. U određenim smerovima se ti raspršeni zraci interferentno pojačavaju i nastaje pojava difrakcije. Do konstruktivne interferencije dolazi kada se putevi koji dva zraka pređu razlikuju za celobrojni umnožak talasne dužine – Bragov zakon: $2d \sin \theta = n\lambda$; d - međuravansko rastojanje u rešetki; λ – talasna dužina rentgenskog zračenja; θ - ugao između upadnog i difrakovanog zraka (slika 5.14). Ako intereaguju sa elektronima u kristalu, upadni x-zraci će se rasejati. Samo oni x-zraci koji se rasejavaju “u fazi” (konstruktivna interferencija) pojačaće refleksije koje uočavamo. Bragov zakon se koristi za interpretaciju difrakcije preko rastojanja između kristalnih ravni rešetke u kristalu, a na osnovu upadnog i reflektovanog ugla refleksije. Signali u difrakcijskoj slici se nazivaju Bragovi ili difrakcijski maksimumi.



Slika 5.14. Bragov zakon.

Rentgenski zraci su po prirodi elektromagnetni talasi, što znaci da su nosioci promenljivog elektromagnetnog polja. Ako se elektron nađe na putu takvog elektromagnetnog talasa (npr. elektron u atomu), on biva pobuđen i sam postaje izvor elektromagnetnog talasa iste frekvencije i talasne dužine. Usled interakcije osnovnog talasa i elektrona nastaje novi cirkularni talas i tada je došlo do rasejanja prvobitnog snopa. Pošto se atom sastoji iz većeg broja elektrona, rentgenski zraci se rasejavaju na svim elektronima, pa tako intenzitet rasejanih zraka zavisi od broja elektrona u atomu. Kada elektromagnetni talas interaguje sa rešetkom, tada svaki element rešetke (atom) deluje kao izvor novog cirkulanog talasa, pa će intenzitet biti funkcija ugla rasejanja. Intenzitet rasejanog snopa će imati jedan maksimum u smeru upadnog snopa, ali postojaće i sporedni maksimumi na susednim atomima na $1,2,3, \dots n$ talasnih dužina. Tako se dobijaju spektri, prvog, drugog, trećeg i n-tog reda.

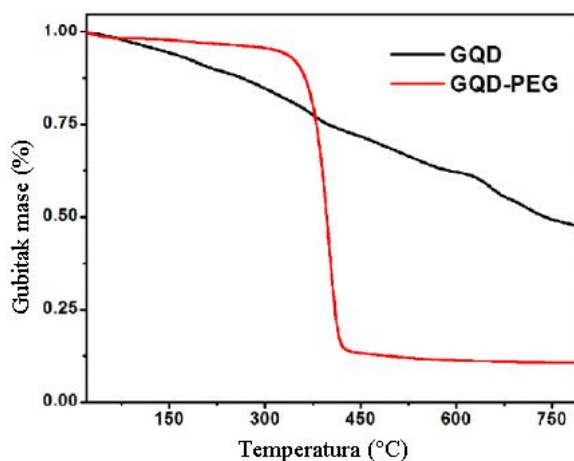
XRD analiza kristalne strukture grafenskih nanomaterijala predstavlja dobar način za procenu rastojanja između slojeva grafena u materijalu. Grafit ima jak maksimum bazalne ravni na $2\theta = 26.6^\circ$, sa rastojanjem između slojeva od $\sim 0.33 \text{ nm}$ (slika 5.15) [111]. U grafen oksidu ovaj pik nestaje čime je potvrđena potpuna oksidacija grafita. Posle oksidacije, ovaj maksimum se pojavljuje na $2\theta = 9.2^\circ$, što odgovara rastojanju između slojeva od 0.96 nm .



Slika 5.15. XRD spektar a) grafena, b) grafen oksida i c) redukovanog grafen oksida (slika modifikovana iz reference [111]).

5.7. Termogravimetrijska analiza – TGA

Termogravimetrijska analiza (eng. *thermogravimetric analysis* - TGA) je jedna od metoda termalne analize. Ovom tehnikom se mere fizičke i hemijske promene u ispitivanom materijalu kao funkcija rasta temperature pri konstantnoj brzini zagrevanja, ili kao funkcija vremena, pri konstantnoj temperaturi. TGA instrument kontinualno meri masu uzorka u toku zagrevanja (i do temperatura od 2000 °C). Povećanjem temperature dolazi do dekompozicije različitih komponenti u uzorku, zbog čega dolazi do promene ukupne mase uzorka. Ova promena se detektuje i predstavlja na grafiku zavisnosti gubitka mase od temperature. Na slici 5.16 je prikazana termogravimetrijska analiza grafenskih kvantnih tačaka [112]. Može se primetiti skoro linearni gubitak mase sa povećanjem temperature.



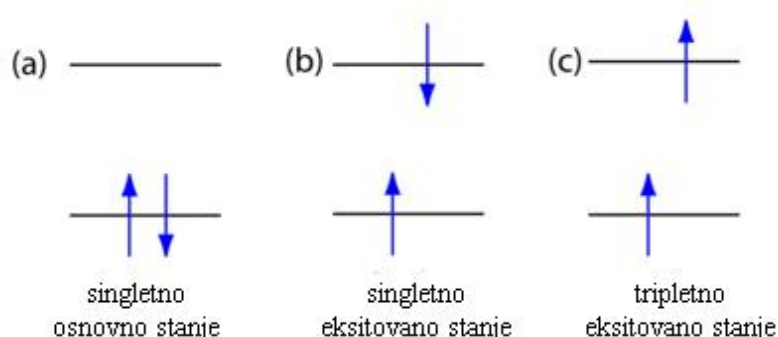
Slika 5.16. TGA analiza grafenskih kvantnih tačaka (slika modifikovana iz reference [112]).

5.8. Fotoluminiscenca

Fotoluminiscentna spektroskopija predstavlja nedestruktivnu metodu za dobijanje informacija o elektronskoj strukturi uzorka. Usmeravanjem svetlosti na uzorak, ona se apsorbuje i dolazi do prenosa viška energije na materijal u procesu fotoekscitacije. Jedan od načina na koji se ovaj višak energije može rasejati od strane uzorka je emisijom svetlosti ili luminiscencom. U slučaju fotoekscitacije, to je proces fotoluminiscence. Energija emitovane svetlosti, odnosno fotoluminiscenca, predstavlja razliku između energetske nivoa između

dva elektronska stanja koja su bila uključena u prelaz između ekscitovanog i ravnotežnog stanja.

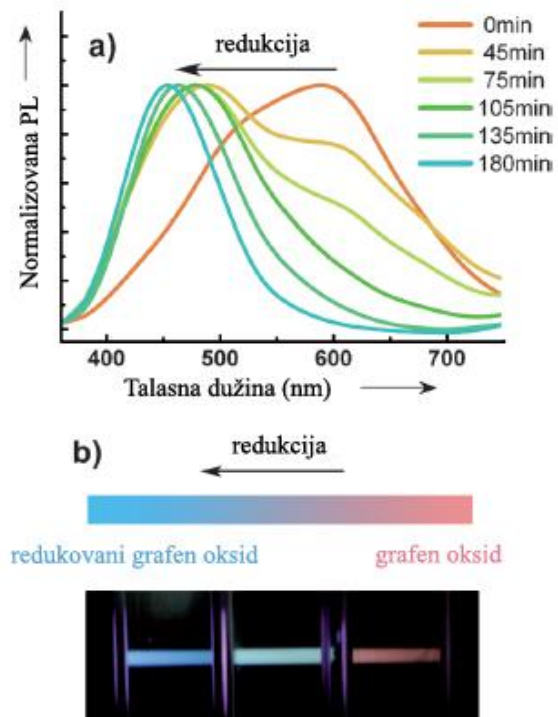
Fotoluminiscenca se može podeliti u dve kategorije: fluorescencija i fosforescencija. Par elektrona koji se nalazi u istom elektronskom osnovnom stanju ima suprotne spinove, tj. oni se nalaze u singletnom spinskom stanju (slika 5.17a). Kada dođe do apsorbovanja fotona iz UV ili vidljivog spektra, jedan valentni elektron pređe iz osnovnog u ekscitovano stanje, a da pri tom procesu sačuva svoj spin (slika 5.17b). Emisija fotona iz singletnog ekscitovanog stanja u singletno osnovno stanje ili između bilo koja dva energetska nivoa sa istim spinom se naziva fluorescencija.



Slika 5.17. Elektronska konfiguracija za a) singletno osnovno stanje; b) singletno ekscitovano stanje; c) tripletno ekscitovano stanje.

U nekim slučajevima elektron iz singletnog ekscitovanog stanja bude transformisan u tripletno ekscitovano stanje (slika 5.17c). Tada spin više nije uparen sa osnovnim stanjem. Emisija između tripletnog ekscitovanog stanja i singletnog osnovnog stanja ili između bilo koja dva energetska nivoa koja se razlikuju u spinskim stanjima, se naziva fosforescencija.

Fotoluminiscenca je karakteristična osobina kvantnih tačaka. Grafenske kvantne tačke pokazuju fotoluminiscenciju zavisnu od talasne dužine ekscitacije. Međutim, luminiscencija grafenskih nanotraka nije često ispitivana u literaturi. U ovoj disertaciji su dobijene fotoluminiscence za grafenske nanotrake sintetisane i metodom gama zračenja i dobijanjem iz niklenih nanožica. Na slici 5.18 je prikazan primer fotoluminiscence još jednog ugljeničnog materijala – grafen oksida [113]. Uočljiv je uticaj redukcije grafen oksida na promenu njegovih fotoluminiscentnih osobina.



Slika 5.18. PL spektri grafen oksida pre i posle redukcije (slika modifikovana iz reference [113]).

6. Cilj istraživanja

Silicijumska poluprovodnička elektronika je došla do svoje granice smanjenja dimenzija. Jedan od materijala za koje se očekuje da može da postane nosilac elektronskih uređaja nove generacije je grafen. Grafen je jednoatomske sloj atoma ugljenika koji su povezani u heksagonalnoj rešetki. Međutim, problem koji nastaje kod primene grafena (npr. za FET tranzistore) je to što je on semimetal (energetski procep mu je nula). Otvaranje energetskog procepa u grafenu se postiže strukturalnim ili hemijskim modifikacijama. Jedan od načina za otvaranje energetskog procepa kod grafena je sinteza grafenskih nanotraka (širina trake je obrnuto proporcionalna sa veličinom procepa). Nagrizanjem ili oblikovanjem grafena duž jednog pravca, dobija se nova kvazi 1D struktura - grafenska nanotraka. U zavisnosti od hiralnog ugla pod kojim je isečen sloj grafena, nanotrake mogu imati stoličaste ili cik-cak ivice.

Cilj ove doktorske disertacije je ispitivanje novih metoda sinteze grafenskih nanotraka, a potom i karakterizacija tako dobijenih nanotraka. Prvom metodom sinteze, grafenske nanotrake su sintetisane primenom različitih doza gama zračenja na koloid grafena koji je dispergovan u ciklopentanonu. Mikroskopijom atomskih sila i transmissionom elektronskom mikroskopijom su ispitivane morfološke osobine dobijenih grafenskih nanotraka. Strukturne osobine su ispitane infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom i difrakcijom x-zracima. Vršena je komparativna analiza dobijenih rezultata sa već postojećim metodama sinteze grafenskih nanotraka. Drugom metodom sinteze, grafenske nanotrake su sintetisane brzim termalnim odgrevanjem nikel-ugljenik (Ni-C) nanožica primenom različitih temperatura. Potom je vršeno nagrizanje nikla, da bi na silicijumskoj podlozi ostale pojedinačne nanotrake. Osobine delaminisanih nanotraka su ispitivane mikroskopskim, spektroskopskim i optičkim metodama karakterizacije.

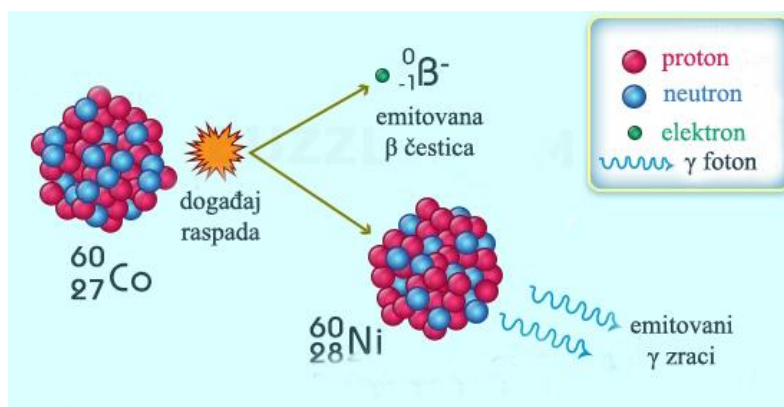
7. Eksperimentalni postupci

U ovom poglavlju su opisana dva eksperimentalna postupka koja su razvijena u cilju dobijanja grafenskih nanotraka. U prvom postupku su koloidi grafena u organskom rastvaraču ciklopentanonu ozračivani različitim dozama gama zračenja od 25, 50, 100 i 125 *kGy* i ispitivan je uticaj primenjenih doza na osobine nanotraka. U drugom postupku su grafenske nanotrake dobijene brzim termalnim odgrevanjem Ni-C nanožica i ispitivan je uticaj temperature odgrevanja na kvalitet i osobine nanožica.

7.1. Sinteza grafenskih nanotraka primenom gama zračenja na koloid grafena

Uzorci grafena su pripremljeni na sledeći način: 2 *mg* grafita (Timcal KS4) rastvoreno je u 10 *ml* ciklopentanona i sonificirano (u ultrazvučnoj kadi snage 750 *W*) tokom 32 *h*. Prenosom ultrazvučne energije kroz vodu ultrazvučne kade, van der Waals-ove veze između slojeva grafita slabe i dolazi do postepenog odvajanja slojeva grafena iz grafita. Tako dobijeni koloid grafena je potom centrifugiran na 400 *obrt/min*. Supernatant u kome su ostali sitniji slojevi grafena je izdvojen i pripremljen za zračenje.

Ozračivanje uzoraka je vršeno u Institutu za nuklearne nauke “Vinča” u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku “Gama” (030). Kao izvor energije gama zračenja korišćen je sintetički radioaktivni izotop kobalt-60 (^{60}Co). Vreme poluživota ovog elementa je 5.2741 *godina*. On veštačkim putem nastaje u nuklearnim reaktorima. Kobalt-60 beta raspadom postaje stabilni izotop nikel-60 (^{60}Ni). Aktivirano jezgro nikla emituje dva gama zraka energija 1.17 *MeV* i 1.33 *MeV* (slika 7.1).



Slika 7.1. Emitovanje γ -zračenja raspadom kobalta-60.

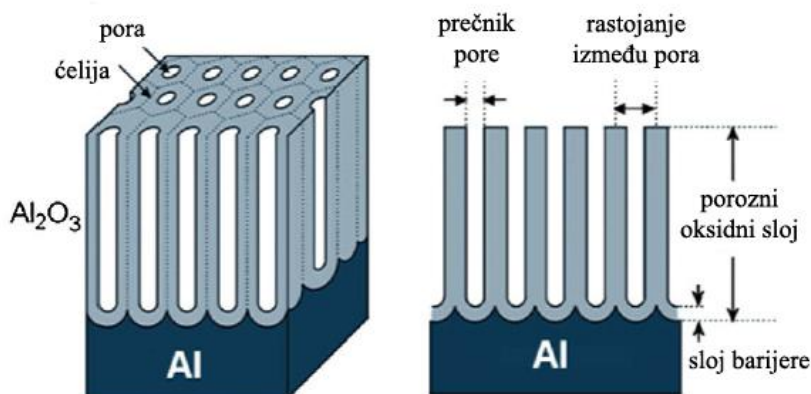
Ukupna nuklearna jednačina ovog procesa glasi: $^{59}_{27}\text{Co} + n \rightarrow ^{60}_{27}\text{Co} \rightarrow ^{60}_{28}\text{Ni} + e^{-} + \bar{\nu}_e + \text{gama zraci}$. Uzorci su izloženi gama zračenju energije fotona od 1,3 MeV. Brzina zračenja iznosi 10 kGy/h. Uzorci su ozračivani dozama od 25, 50, 100 i 125 kGy.

Uzorci su posle ozračivanja deponovani na tri podloge: silicijum, staklo i srebro/staklo. Po 10 μl koloida je deponovano na čiste podloge metodom deponovanja slojeva na rotirajuću podlogu delovanjem centrifugalne sile (eng. *spin coating*) tokom jednog minuta pri brzini od 3000 obrt/min. Deponovani slojevi su sušeni u vakuumskoj peći na 600 °C i 10^{-5} mbar tokom jednog sata da bi se potpuno uklonio ciklopentanon i njegovi radiolitički produkti.

7.2. Sinteza grafenskih nanotraka metodom brzog termalnog odgrevanja Ni-C nanožica

Grafenske kvantne tačke su sintetisane u alkalnoj elektrohemijskoj proceduri [63]. Spektroskopske grafitne elektrode (Ringsdorff Werke GmbH, Bonn, Germany, čistoće 99.999 %), sa prečnikom od 3.05 nm, su isprane sa MiliQ vodom i etanolom (98%) i korišćene i kao katoda i kao anoda. Jačina struje je podešena na vrednost od 20 mA. Kao elektrolit je korišćen rastvor NaOH/EtOH koncentracije 3%. Rastvor grafenskih kvantnih tačaka u etanolu je neutralizovan sa hlorovodonikom (HCl), a potom je filtriran da bi se otklonio natrijum hlorid (NaCl) i na kraju isparavan da bi se dobio prah grafenskih kvantnih tačaka.

Alumina membrane (Whatman, Inc) koje imaju prečnik pora od $0.2 \mu\text{m}$, su korišćene u procesu galvanizacije kao matrice za dobijanje Ni-C nanožica (slika 7.2). Alumina membrane sa uniformnom i paralelnom poroznom strukturom se dobijaju anodnom oksidacijom metala aluminijuma u rastvorima sumporne, oksalne i fosforne kiseline. Dimenzije pora se mogu kontrolisati u opsegu od 4 nm do nekoliko stotina nanometara, što ovaj materijal čini odličnom matricom za stvaranje niza cilindričnih nanostrukture [114].



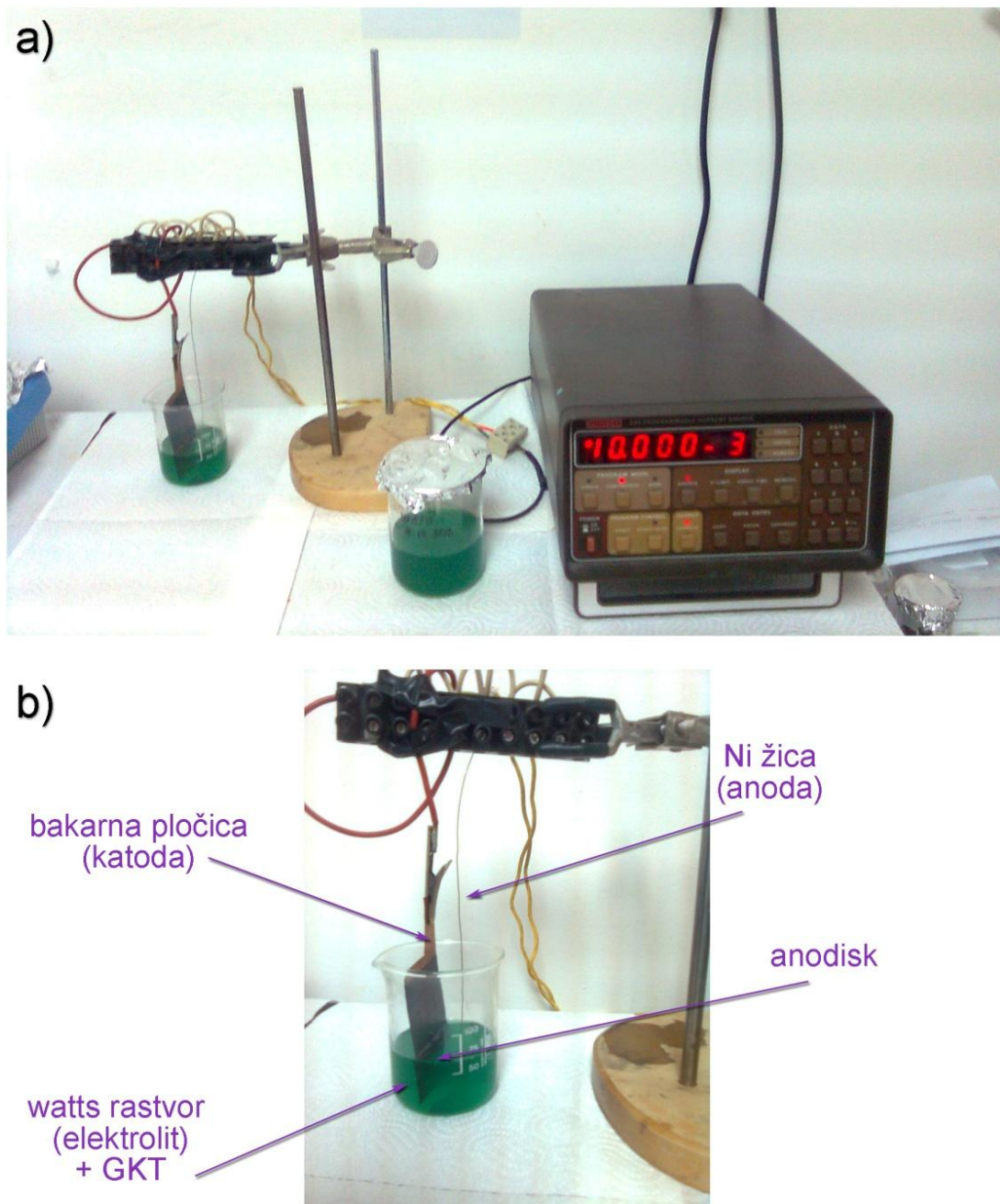
Slika 7.2. Šematski prikaz anodnog diska koji je korišćen kao matrica za dobijanje niklenih nanožica.

Elektrodepozicija materijala unutar pora matrice se vrši presvlačenjem jedne strane matrice slojem metalnog filma kao katode pri nanošenju metalnih prevlaka. Zapremina pore se ravnomerno puni, počevši od njenog dna. Na taj način se dužina nanostrukture može kontrolisati korišćenjem različite količine deponovanog materijala. Na ovaj način se mogu sintetisati nanoštapići i nanotubule od metala i provodnih polimera.

Na jednu stranu membrane je nanesen sloj galijum-indijum (*Galn*) eutektične legure (75.5 % *Ga* – 24.5 % *In*) koja formira provodni sloj. Membrana je potom zalepljena na bakarnu pločicu koji služi kao katoda (slika 7.3b), dok niklena žica predstavlja anodu. Kao elektrolit u procesu elektrodepozicije je korišćen Watts rastvor za niklovanje ($0.4 \text{ M } (\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$; $0.28 \text{ M } (\text{H}_3\text{BO}_3)$; $0.32 \text{ M } (\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$) (slika 7.3).

Prah grafenskih kvantnih tačaka, koncentracije 0.2 g/l , je dodat u Watts rastvor da bi se iskoristio kao izvor ugljenika. Grafenske kvantne tačke imaju karboksilne grupe koje u baznoj sredini bivaju deprotonovane (COOH^- grupe). One se tokom procesa elektrodepozicije kreću sa svim ostalim negativnim jonima prema katodi. Električno kolo je

zatvoreno pomoću KEITHLEY 220 uređaja (slika 7.3a). Elektrodepozicija nikla i GKT u pore alumina membrane je vršena tokom 15 min pri naponu i struji od $U = 3\text{ V}$; $I = 20\text{ mA}$.



Slika 7.3. a) Fotografija aparature za sintezu Ni-C nanožica; b) proces elektrolize u kome se anodisk na bakarnoj pločici (katodi) uranja u elektrolit, dok niklena žica služi kao anoda.

Tokom procesa elektrolize dolazi do deponovanja nikla i GKT u cilindrične pore anodiska. Fotografije anodiska pre i posle procesa elektrolize su prikazane na slikama 7.4a i 7.4b.



a)



b)

Slika 7.4. a) Whatman anodiskovi bele boje pre elektrolize; b) anodisk zalepljen na bakarnu pločicu ima crnu boju posle elektrolize.

Posle procesa elektrodepozicije, $GaIn$ legura je uklonjena pomoću koncentrovane azotne kiseline. Nikl-ugljenične (Ni-C) nanožice su potom oslobođene iz filtera (slika 7.5a), rastvaranjem filtera u 6M natrijum hidroksidu. Već u ovoj fazi se mogu primetiti magnetne osobine Ni-C nanožica jednostavnom manipulacijom žica pomeranjem magneta. Na slici 7.5 se jasno vidi razlika između slobodnih žica (slika 7.5a) i usmerenih žica pod uticajem magnetnog polja (slika 7.5b).



a)

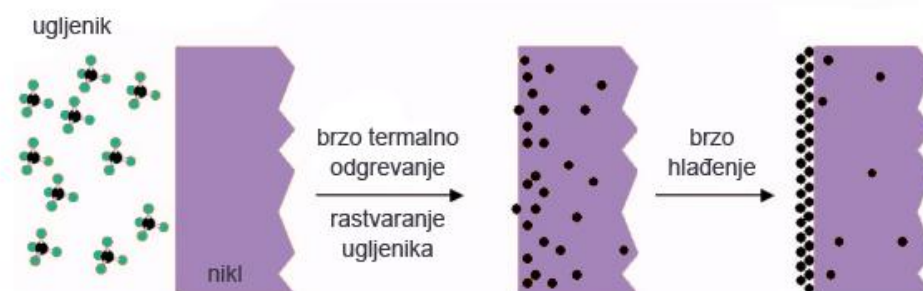


b)

Slika 7.5. a) Crne Ni žice posle oslobađanja od filtera; b) pod uticajem magneta, moguće je kontrolisati niklene nanožice.

Nakon rastvaranja filtera, nanožice su suspendovane u vodi. Deset mikrolitara suspenzije nanožica u vodi je nakapavanjem deponovano na čiste silicijumske podloge koje su potom stavljene na magnetnu mešalicu tokom 5 *min* na temperaturi od 100 °C u cilju isparavanja vode i usmeravanja žica pod magnetnim poljem. Uzorci su potom podvrgnuti u procesu brzog termalnog odgrevanja. Prvo su zagrevani na temperaturama 500 °C, 700 °C i 800 °C u vakuumu tokom 30 *min*, a potom naglo hlađeni da bi bio podstaktut proces segregacije atoma ugljenika na površinu nikla.

U cilju dobijanja sloja grafena na površini niklenih nanožica, primenjen je metod brzog termalnog odgrevanja u kome se vrši odgrevanje nanožica pri visokim temperaturama, a potom se uzorci naglo hlade. Pre svega, nikel je izabran da bude metal u kome će se vršiti odgrevanje zbog toga što u njemu ugljenik pokazuje veliku rastvorljivost [115]. Precipitacija ugljenika u procesu brzog hlađenja se sastoji iz dve faze (slika 7.6). U prvoj fazi nastaje takozvana segregacija, odnosno kristalizacija grafena [116], a u drugoj fazi dolazi do precipitacije grafena na površinu nikla [117].



Slika 7.6. *Proces brzog termalnog odgrevanja ugljenika u niklu: pri zagrevanju na visokim temperaturama prvo dolazi do rastvaranja atoma ugljenika, a nakon brzog hlađenja do precipitacije grafena na površinu nikla.*

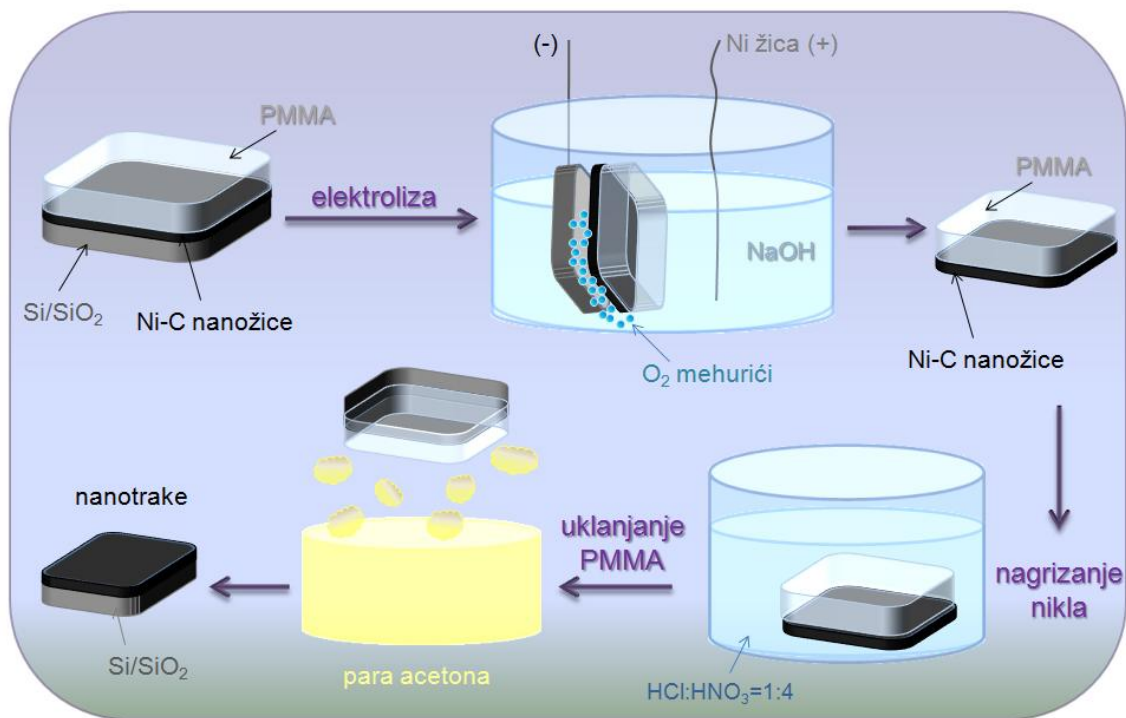
U eksperimentu je ispitivan uticaj tri temperature odgrevanja (500 °C, 700 °C i 800 °C) na oblik i dužinu nanožica. Uzorci su u vakuumu odgrevani na sledeći način: temperatura je rasla od 0 °C do željene temeperature brzinom od 30 °C/*min*, potom je tokom 30 *min* držana stabilno na željenoj temperaturi odgrevanja, a zatim su uzorci brzo hlađeni u TorVac sistemu (slika 7.7).



Slika 7.7. Fotografija TorVac sistema za odgrevanje uzoraka u Laboratoriji 030 u Institutu za nuklearne nauke "Vinča".

Nakon odgrevanja, nikl je uklonjen procesom nagrivanja azotnom kiselinom (HNO_3) i dobijene su paralelne GNT na silicijumskim podlogama.

U cilju nagrivanja nikla i dobijanja GNT, prvo je korišćen proces delaminacije, odnosno transfera ključanjem da bi se nanožice odvojile od silicijumske podloge. $10 \mu l$ polimetilmetakrilata (PMMA) je deponovano preko uzorka i osušeno na $160^\circ C$ tokom 5 min . Potom je u procesu elektrolize sloj PMMA/nanožice odvojen od silicijumske podloge. U procesu elektrolize kao elektrolit je korišćen rastvor natrijum hidroksida ($NaOH$), kao katoda silicijum sa nanožicama i slojem PMMA, a anoda je bila niklena žica. Posle ispiranja MiliQ vodom, u vodi je ostao plutajući sloj PMMA/nanožice, koji je uhvaćen na silicijum i potopljen u rastvor za nagrivanje nikla ($HCl : HNO_3 = 4 : 1$) tokom 5 min vremena. Konačno je PMMA otklonjen procesom isparavanja u acetonu i dobijene su GNT na silicijumskoj podlozi (slika 7.8).



Slika 7.8. Šematski prikaz procesa nagrivanja nikla.

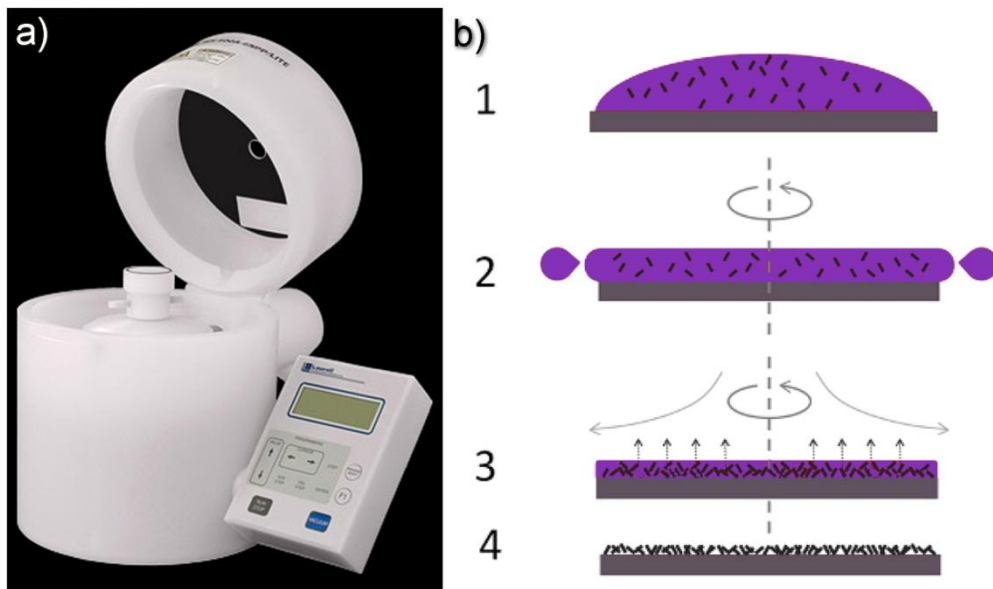
7.3. Korištene metode za deponovanje uzoraka

7.3.1. Deponovanje uzoraka metodom spinkoatinga

Metoda spinkoatinga (eng. *spincoating*) se već nekoliko desetina godina koristi za deponovanje tankih slojeva na različite vrste podloga. Prednost ove tehnike je brza i jednostavna mogućnost proizvodnje uniformnih slojeva debljine od nekoliko nanometara do nekoliko mikrona. Ovaj postupak se koristi u različitim industrijskim primenama oblasti nanotehnologije i poluprovodničke industrije. Koristi se za prevlačenje podloga različitim vrstama materijala kao što su: fotorezisti, izolatori, organski poluprovodnici, sintetički metali, nanomaterijali, metali, transparentni provodni oksidi, itd.

Na slici 7.9a je prikazan uređaj za spinkoating koji je korišćen u eksperimentu. Proces deponovanja spinkoatingom se može podeliti u četiri faze (slika 7.9b) [118]. Prva faza je proces depozicije u kojoj se uzorak u tečnom obliku nakapavanjem deponuje na određenu

podlogu. U drugoj fazi se uzorak počinje da se rotira pri velikim brzinama (uglavnom oko 3000 *obrt/min*), kada većina tečnosti usled centripetalne sile odleće sa površine podloge. Završetak spina predstavlja treću fazu u kojoj ostaje tanak sloj materijala na podlozi. Poslednji korak je proces isparavanja ostatka tečnosti posle čega na površini podloge ostaju samo molekuli uzorka.



Slika 7.9. a) Uređaj za spinkoatovanje koji je korišćen u eksperimentu; b) četiri faze procesa spinkoatinga.

U ovom radu, metoda spinkoatinga je korišćena za pripremu uzoraka za snimanje na mikroskopu atomske sile. Koloidi grafena su spinkoatingom deponovani na silicijumske podloge pri brzini 3000 *obrt/min* tokom jednog minuta. Cilj korišćenje ove tehnike je dobijanje tankih slojeva uzoraka na kojima se na mikroskopu atomske sile jasno mogu snimiti pojedinačne grafenske nanotrake i potom odrediti njihove morfološke osobine [119].

7.3.2. Nakapavanje i sušenje na magnetnoj mešalici

U eksperimentu dobijanja GNT iz Ni-C nanožica, za deponovanje uzoraka na silicijumske podloge korišćena je magnetna mešalica. Osnovna namena ovog instrumenta je ravnomerno mešanje tečnosti uz mogućnost podešavanja temperature. Magneti (od teflona ili stakla) se uranjaju u tečnost i pod uticajem magnetnog polja iz baze uređaja, oni rotiraju i

mešaju tečnost. U ovom eksperimentu je $10\mu\text{l}$ koloida Ni-C nanožica u vodi nakapavanjem deponovano na silicijumske podloge koje su potom postavljene na bazu magnetne mešalice. Ovim postupkom je koloid unet u magnetno polje usled čijeg delovanja se nanožice usmeravaju u pravcu linija polja. Potom je na mešalici podešena temperatura zagrevanja od $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ čime dolazi do isparavanja vode i posle nekoliko minuta na silicijumskoj podlozi ostaju paralelno usmerene Ni-C nanožice. To se jasno može videti na kamerici mikroskopa atomske sile koja se nalazi na nekoliko milimetara od površine uzorka (slika 8.22). Ovaj postupak predstavlja veoma brz, efikasan i jeftin način dobijanja usmerenih metalnih nanožica iz koloida, koje mogu biti deponovane na željenu podlogu i koje mogu imati potencijalne primene u nanoelektronici.

7.4. Karakterizacija uzorka

7.4.1. Mikroskopija atomskih sila - AFM

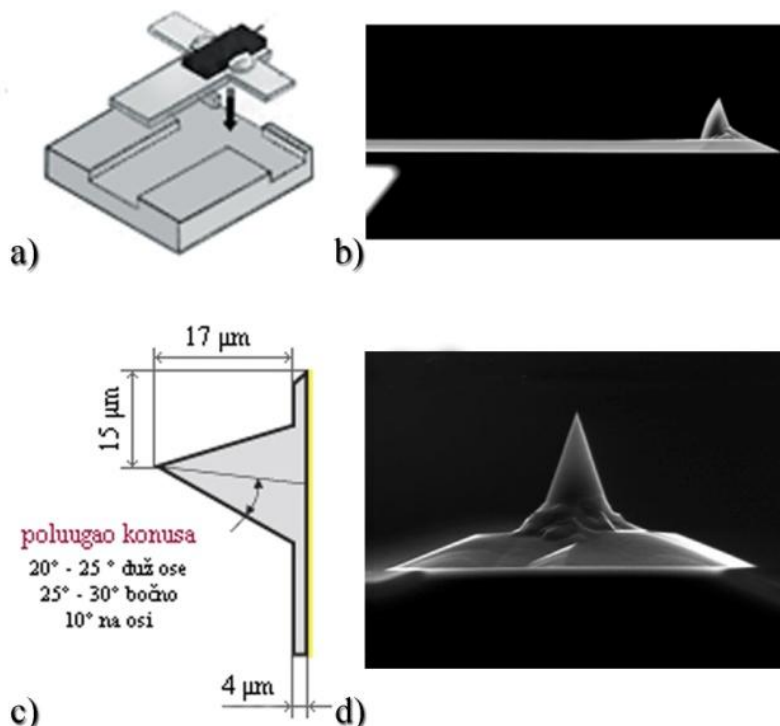
Mikroskopijom atomskih sila su ispitivane morfološke karakteristike površine uzorka. Sa snimljenih AFM slika su uspešno određene visina, širina i prečnici ugljeničnih nanomaterijala.

Sve AFM slike iz ovog istraživanja su snimljene na AFM uređaju proizvođača Quesant/Ambios koji se nalazi u Laboratoriji za radijacionu fiziku i hemiju u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“ (slika 7.10).



Slika 7.10. Quesant/Ambios AFM uređaj na kome su vršena snimanja u Laboratoriji za radijacionu fiziku i hemiju u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“: a) uređaj je u specijalnoj komori koja štiti instrument od akustičnih vibracija; b) i nalazi se na podlozi koja sprečava stvaranje statičkog elektriciteta.

Svi uzorci su snimani u naizmeničnom (eng. *tapping*) modu, u vazduhu i na sobnoj temperaturi. Za snimanje su korišćene standardne silicijumske iglice Q-WM300 (slika 7.11). Ova vrsta AFM iglica se proizvodi na postolju oblika krsta koje se postavlja na nosač (slika 7.11a). Na slici 7.11b je prikazana SEM slika gredice sa vrhom na jednom kraju. Dimenzije AFM vrha i SEM slika vrha su na slikama 7.11b i 7.11c, respektivno.



Slika 7.11. *Q-WM300 silicijumske iglice za AFM: a) postolje na kome su fabrički ugrađene iglice; b) AFM iglica sa vrhom na jednom kraju; c) karakteristike vrha; d) vrh AFM iglice koji dolazi u kontakt sa silama na površini uzorka.*

Karakteristike ovih iglica, konstanta sile od 40 N/m i rezonantna frekvencija od 300 kHz , su se pokazale idealnim za snimanje ugljeničnih nanomaterijala na silicijumskoj podlozi. Uzorci grafena, grafenskih nanotraka, grafenskih nanotačaka i nanožica su deponovani na različite podloge metodama nakapavanja i spinkoatinga. Za analizu AFM slika je korišćen Gwyddion softver [120].

Usled konvolucije vrha i površine uzorka, precizne vrednosti prečnika čestica su izračunate prema jednačini za veće dimenzije čestica [121]:

$$r_c = r \left(\cos \theta_0 + \sqrt{\cos^2 \theta_0 + (1 + \sin \theta_0) \left(-1 + \frac{\text{tg } \theta_0}{\cos \theta_0} \right) + \text{tg}^2 \theta_0} \right) \quad (7.1)$$

gde je r_c – izmereni poluprečnik snimanog objekta, r - realni poluprečnik objekta i θ_0 - polovina ugla vrha iglice (slika 5.5 i slika 7.10c).

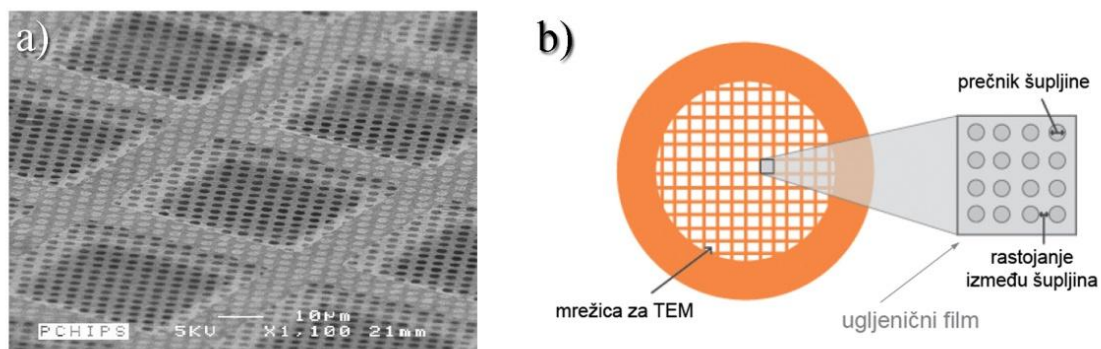
7.4.2. Transmisiona elektronska mikroskopija – TEM

TEM slike su snimane TEM Philips EM 400T uređajem i TEM JEOL Jem 1210 elektronskim mikroskopom (slika 7.12). Oba uređaja su radila na 120 kV.



Slika 7.12. TEM JEOL Jem 1210 elektronski mikroskop.

Uzorci su deponovani nakapavanjem disperzije nanotraka na bakarne TEM mrežice prevučene ugljenikom (slika 7.13a). Broj šupljina je ovoj mreži je 300, a prečnik šupljine je $\sim 63 \mu\text{m}$ (slika 7.13b).



Slika 7.13. a) TEM slika mrežice koja se koristi za deponovanje uzoraka pri snimanju TEM uređajem; b) šematski prikaz pora u mrežici.

7.4.3. Skenirajuća tunelska mikroskopija (SEM) i energodisperzivna spektroskopija x- zracima (EDS)

Snimanjem SEM mikroskopijom se dobijaju 3D slike nanomaterijala. Ova metoda pruža informacije o površinskoj morfologiji uzoraka i o različitom hemijskom sastavu materijala koji se snimaju. EDS spektroskopija vrši hemijsku karakterizaciju uzorka i pruža informacije o težinskim procentima prisutnih elemenata. Dobijanje SEM slika i EDS spektara je vršeno na QUANTA FEI 200 FEG-ESEM uređaju (slika 7.14), na 10 – 30 kV i u uslovima visokog vakuuma.



Slika 7.14. QUANTA FEI 200 FEG-ESEM uređaj.

7.4.4. Ramanska spektroskopija

Ramanski spektri su snimani na DXR Raman uređaju proizvođača Thermo Scientific (slika 7.15). Za dobijanje Ramanskog odziva je korišćen diodni laser talasne dužine 532 nm. Za snimanje Ramanskih spektara GNT dobijenih uticajem gama zračenja, ispitivan je uticaj snage lasera na odziv. Snaga lasera je menjana od 1 – 10 mW. U drugom eksperimentu sinteze GNT iz Ni-C nanožica, Ramanski spektri su snimani minimalnom snagom lasera od 1mW koja se prethodno pokazala idealnom da ne bi došlo do zagrevanja uzorka. Veličina laserskog zraka je 0.7 mm. Spektralna rezolucija instrumenta je 0.5 cm⁻¹. Vreme akvizicije

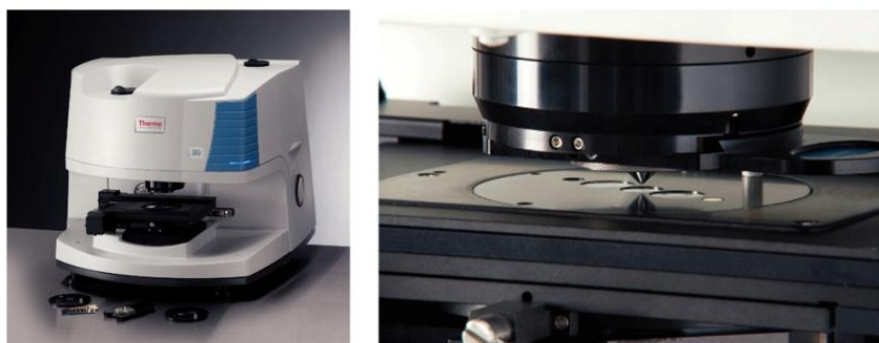
podataka iznosi 100 s (10×10 s). Odnos I_D/I_G je određen integracijom površine ispod D i G traka, respektivno.



Slika 7.15. DXR Raman uređaj proizvođača Thermo Scientific.

7.4.5. FTIR spektroskopija

Merenja Furijeove infracrvene spektroskopije (FTIR) vršena su na Nicolet 380 FTIR spektrometru (Thermo Electron Corporation) koji je prikazan na slici 7.16. Spektralna rezolucija instrumenta je 4 cm^{-1} .



Slika 7.16. Nicolet 380 FTIR spektrometar.

U prvom eksperimentu je disperzija grafenskih nanotraka deponovana na staklenu podlogu i sušena u vazduhu na $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Deponovani slojevi su potom sušeni u vakuumskoj peći na $600 \text{ }^\circ\text{C}$ i 10^{-5} mbar tokom jednog sata. Dobijeni depozit je sastrugan sa staklene podloge i pomešan sa KBr prahom i potom su pod pritiskom u presi formirane tablete. U

drugom eksperimentu, FTIR merenja su vršena snimanjem uzoraka Ni-C nanožica pre i posle odgrevanja deponovanih na silicijumske podloge.

7.4.6. Difrakcija x-zracima - XRD

Za ispitivanje strukture grafena i GNT dobijenim gama zračenjem grafena, pored FTIR analize, korišćena je i tehnika difrakcije x-zracima. Merenja su izvršena na Siemens KRISTALLOFLEX D-500 uređaju (slika 7.17) sa Cu-K α Ni filtriranim zračenjem ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). X-zraci su kolektovani u 2θ opsegu od $10 - 90^\circ$, korišćenjem širine koraka od 0.02° . Vreme merenja je podešeno na 1 s po koraku. Uzorci su pripremljeni deponovanjem na staklene podloge.



Slika 7.17. Siemens KRISTALLOFLEX D-500 uređaj za XRD analizu.

7.4.7. Termogravimetrijska analiza – TGA

Termogravimetrijskom analizom je ispitivan uticaj temperature odgrevanja na grafenske kvantne tačke u opsegu od $100 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$. TGA analiza je urađena Mettler Toledo TGA/DSC STAR sistemom (slika 7.18). Snimanje je vršeno pod protokom azota pri brzini od 30 ml/min i pri brzini zagrevanja od $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$.



Slika 7.18. *Mettler Toledo TGA/DSC STAR sistem za TGA analizu.*

7.4.8. Fotoluminiscentna merenja – PL

Spektri fotoluminescence višeslojnih grafenskih nanotraka deponovanih na silicijumu su snimani na sobnoj temperaturi, na Fluorolog-3 Model FL3-221 spektrofluorimetarskom sistemu (HORIBA Jobin-Yvon), slika 7.19. Emisioni spektri su mereni pomoću 450 W Xenon lampe koja je korišćena kao izvor ekscitacije. Fotomultiplikacijska cev R928P je detektor u ovoj postavci.



Slika 7.19. *Uređaj Fluorolog-3 Model FL3-221 (HORIBA Jobin-Yvon) na kome su snimani spektri fotoluminescence.*

8. Rezultati i diskusija

8.1. Sinteza grafenskih nanotraka gama zračenjem grafena

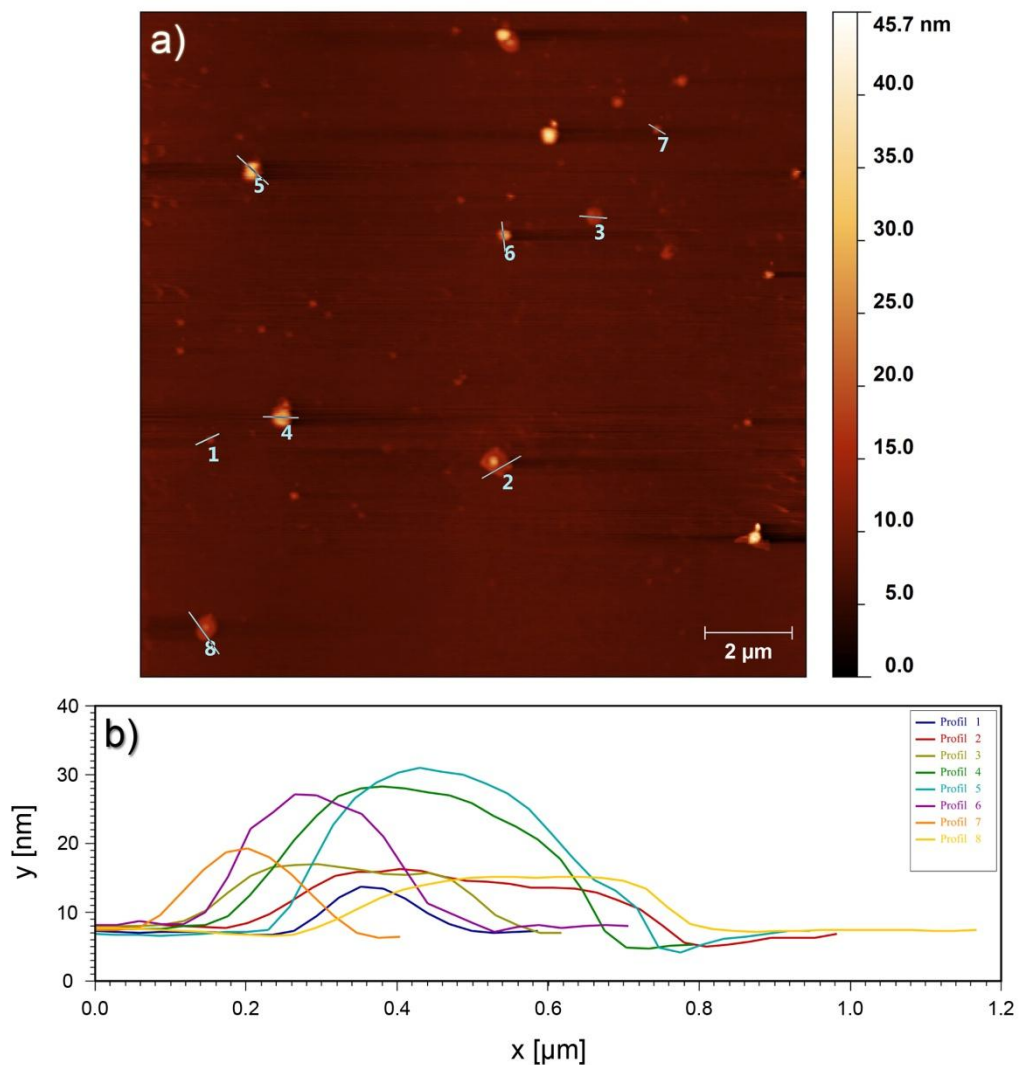
U prvom eksperimentu sinteze, GNT su dobijene gama ozračivanjem koloida grafena pri dozama od 25, 50, 100 i 125 kGy [122]. Karakterizacija nanomaterijala je vršena mikroskopijom atomskih sila (AFM), transmissionom elektronskom mikroskopijom (TEM), infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FTIR), difrakcijom x-zracima (XRD), Ramanskom spektroskopijom i fotoluminiscencijom.

8.1.1. Ispitivanje morfologije grafena AFM i TEM mikroskopijom

Grafen je u ovom istraživanju korišćen kao početni materijal za dobijanje grafenskih nanotraka. Pre svega je veoma važno dobiti stabilnu disperziju grafena. Grafen je dispergovan u vodi, dihlorbenzenu i ciklopentanonu. Analizom AFM slika ovih uzoraka pokazano je da ciklopentanon predstavlja najbolji izbor zbog toga što se dobijaju grafenski slojevi najmanjih visina. Ovaj izbor podržavaju i sledeći teorijski i eksperimentalni podaci prijavljeni u literaturi.

Mehanizam stabilne disperzije još uvek nije u potpunosti razjašnjen. Međutim, poznato je da sledeće osobine utiču na stabilnu disperziju: Hansenovi i Hildebrandovi parametri rastvorljivosti rastvarača moraju biti slični tim parametrima grafena, što važi i za površinski napon supstance. Pokazano je da efektivni rastvori za grafen imaju površinski napon oko 40 mJ/m^2 [123], što je blisko vrednosti površinskog napona ciklopentanona [124]. Eksperimentalnim izučavanjem rastvorljivosti i stabilnosti grafena u različitim supstancama dobijene su vrednosti dobrih rastvarača grafena za Hansenove: $\delta_D \sim 18 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_P \sim 9.3 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_H \sim 7.7 \text{ MPa}^{1/2}$ i Hildebrandove parametre: $\delta_T \sim 23 \text{ MPa}^{1/2}$. Na osnovu ovih vrednosti se zaključuje da ciklopentanon, sa vrednostima $\delta_D \sim 17.9 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_P \sim 11.9 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_H \sim 5.2 \text{ MPa}^{1/2}$ i $\delta_T \sim 22.1 \text{ MPa}^{1/2}$ predstavlja jedan od najboljih kandidata za dobijanje stabilne disperzije grafena [123].

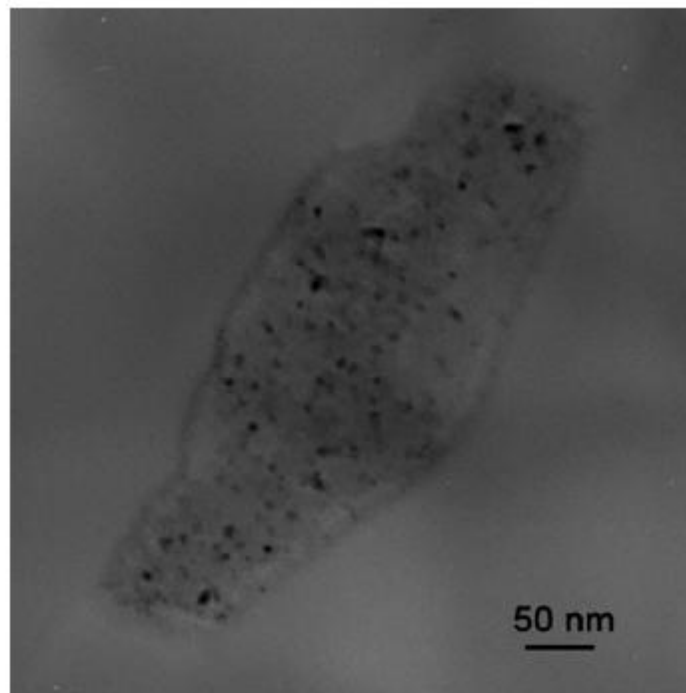
Morfološke karakteristike grafena pre primene gama zračenja su ispitivane AFM i TEM mikroskopskim tehnikama. Na slici 8.1a je prikazan AFM snimak grafena dispergovanog u ciklopanatnonu i deponovanog na silicijumsku podlogu. Jasno se vide uniformno raspoređeni listići grafena po podlozi. Analizom profila grafenskih listića je zaključeno da njihova prosečna visina iznosi 12 nm (slika 8.1b).



Slika 8.1. a) AFM slika grafena dispergovanog u ciklopentanonu; b) Na grafiku ispod slike su prikazani profili nekoliko grafenskih listića sa AFM slike, na osnovu čega se može zaključiti da je prosečna visina grafena ~12 nm.

AFM mikroskopijom se dobija značajan uvid u morfologiju površine uzorka i u dimenzije objekata na slici, dok TEM mikroskopija pruža informacije o strukturi objekta koji

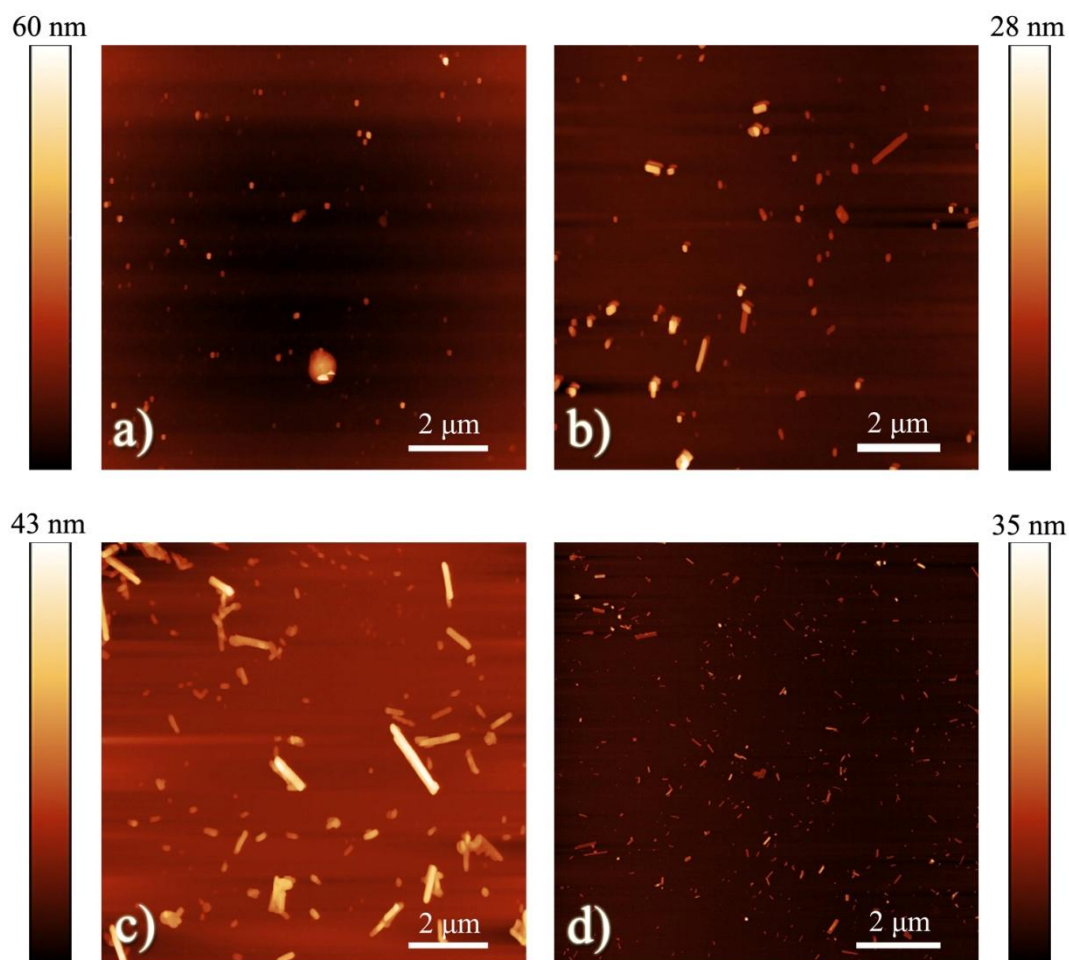
se snima. TEM mikrograf sa slike 8.2 pokazuje višeslojni grafen jasno izraženih ivica na kome su uočljivi molekuli ciklopentanona adsorbovani na površinu grafena.



Slika 8.2. TEM mikrograf jednog grafenskog objekta pre primene gama zračenja.

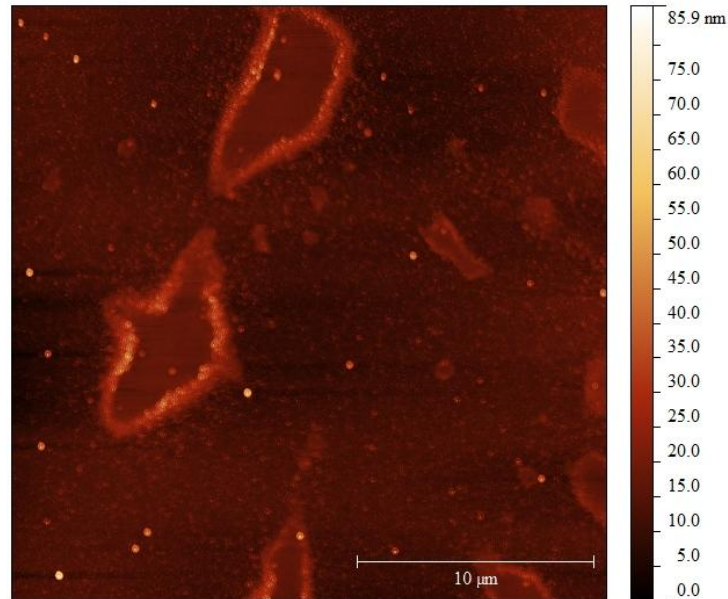
8.1.2. Ispitivanje morfologije grafenskih nanotraka AFM i TEM mikroskopijom

AFM mikroskopijom su praćene postepene promene u grafenskim nanostrukturama pri povećanju doze gama zračenja. Na slici 8.3 su prikazane AFM slike uzoraka posle ozračivanja dozama od 25, 50, 100 i 125 kGy.



Slika 8.3. AFM slike uticaja gama zračenja na višeslojni grafen, pri dozama od a) 25 kGy; b) 50 kGy; c) 100 kGy; d) 125 kGy.

Prilikom ozračivanja koloida dozom od 25 kGy (slika 8.3a), na AFM slikama se ne vide trakaste nanostrukture, već površina uzorka izgleda veoma slično kao i pre ozračivanja (slika 8.1a). Pri dozi gama zračenja od 50 kGy počinje formiranje grafenskih nanotraka (slika 8.3b). Analizom AFM slika uzorka posle povećanja doze zračenja na 100 i 125 kGy, može se zaključiti da broj nanotraka raste, a da se njihove dimenzije smanjuju (slika 8.3c,d). Nakon daljeg povećanja doze na 200 kGy, dolazi do razaranja grafenskih listića na nanostrukture nepravilnih oblika, kao što je prikazano na slici 8.4. Zbog toga u daljem toku istraživanja, doza gama zračenja nije povećavana iznad 125 kGy.



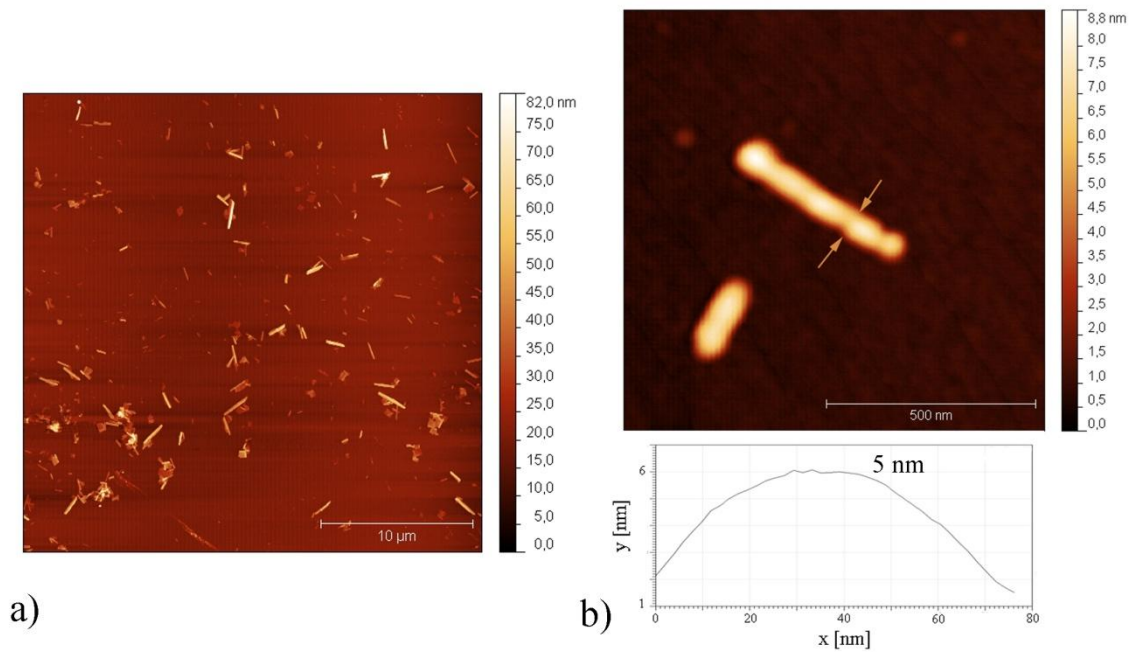
Slika 8.4. AFM slika nanostruktura nepravilnih oblika koje se dobijaju pri primeni doze od 200 kGy na višeslojni grafen.

Statističkom analizom dimenzija nanotraka sa AFM slika u softveru za obradu slike, dobijene su prosečne vrednosti za visine i širine nanotraka dobijenih primenom različitih doza gama zračenja. Takođe je izračunat prinos nanotraka, poređenjem broja nanotraka u odnosu na ostale oblike koje su prisutni na slikama, koji predstavljaju ostatke grafenskih listića koji nisu isečeni u pravilne trake. Rezultati ove analize su prikazani u tabeli 8.1. Evidentno je da se najbolji rezultati, odnosno najmanja širina i najveći prinos GNT, dobijaju primenom doze od 125 kGy.

Tabela 8.1. Prosečne vrednosti širine, visine i prinosa grafenskih nanotraka dobijenih primenom četiri doze gama zračenja.

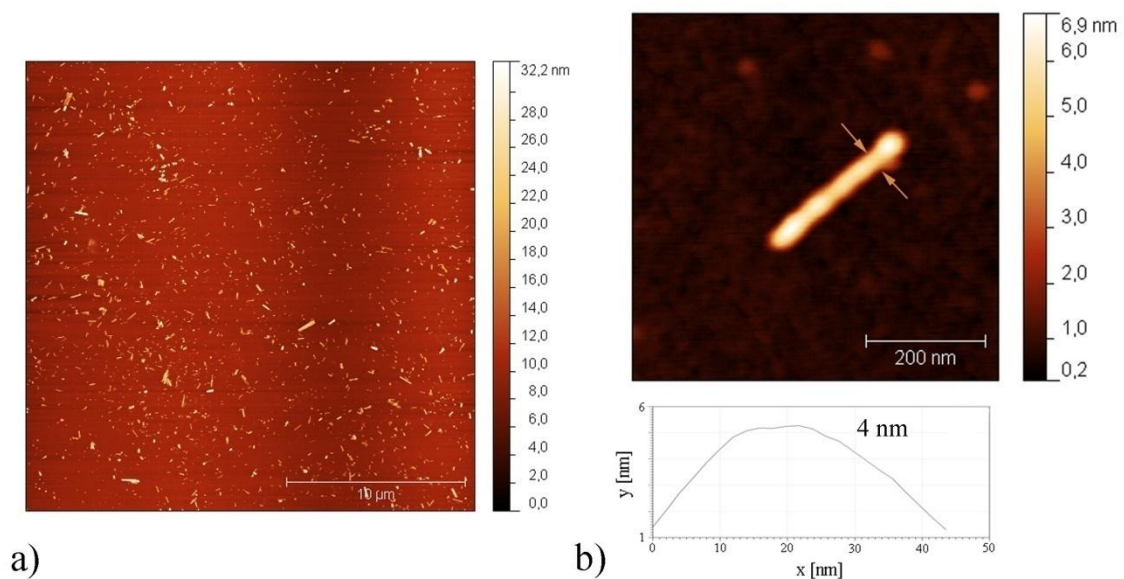
Karakteristika GNT	Intenzitet gama zračenja (kGy)			
	25	50	100	125
Prosečna širina (nm)	-	75	60	30
Prosečna visina (nm)	-	7	6	3
Prosečni prinos (%)	-	10	25	49

Na slici 8.5a je prikazana AFM slika grafenskih nanotraka formiranih ozračivanjem višeslojnog grafena dozom od 100 kGy. Širine nanotraka se nalaze su opsegu od 60 – 70 nm, dok su prosečne visine 6 nm. Slika 8.5b prikazuje AFM sliku i profil jedne GNT visine 5 nm.



Slika 8.5. a) GNT dobijene ozračivanjem grafena dozom gama zračenja od 100 kGy; b) analiza dimenzija i profila jedne GNT.

Daljim povećanjem doze gama zračenja na 125 kGy, dobijaju se najpovoljniji rezultati dimenzija i prinosa (slika 8.6a). Analizom dimenzija nanotraka sa AFM slike pri ovoj dozi, izdvojena je nanotraka sa slike 8.6b koja ima visinu 4 nm i pravilno definisane bočne ivice.

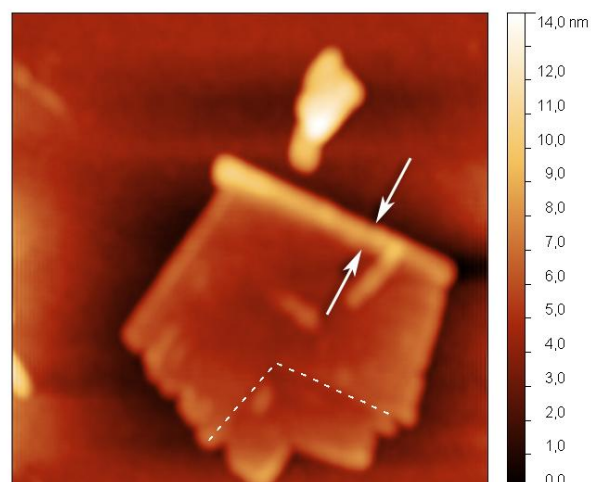


Slika 8.6. a) GNT dobijene ozračivanjem grafena dozom gama zračenja od 125 kGy; b) analiza dimenzija i profila jedne GNT visine 4 nm koja ima jasne i pravilne bočne ivice.

Interpretacija AFM rezultata, dovodi do zaključka da širina nanotraka opada sa povećanjem doze zračenja. Postojanje korelacije između širine nanotraka i primenjene doze je veoma bitan rezultat zbog toga što su teorijska istraživanja predvidela snažnu zavisnost energetskog procepa u odnosu na širinu i kristalografsku orijentaciju nanotraka [47]. Ova zavisnost otvara mogućnost jednostavnog kontrolisanja elektronske strukture grafenskih nanotraka podešavanjem jačine doze gama zračenja. Da bi se postigao željeni energetski procep, neophodne su veoma uske grafenske nanotrake, pa uticaj grafenskih ivica može biti presudan. Teorijski je pokazano da nepravilnosti ivica mogu da indukuju elektronska stanja unutar oblasti procepa. Grafenska nanotraka prikazana na slici 8.6b ima pravilno definisanu strukturu ivice, što predstavlja neophodan uslov za smanjenje negativnog uticaja efekata ivica na električne osobine ovog nanomaterijala [125-127].

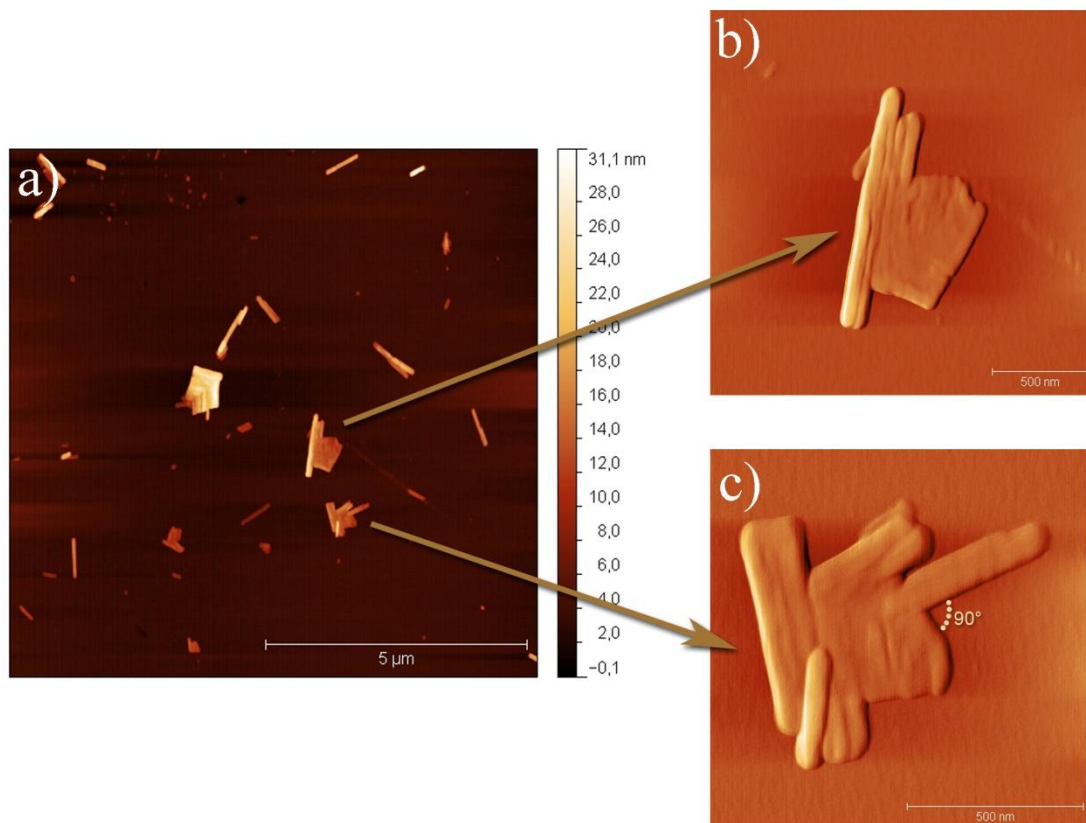
AFM slike ne pružaju samo uvid u morfološke karakteristike nanotraka, već je pažljiva analiza ostalih objekata sa slika omogućila dobijanje celokupne postepene transformacije listića višeslojnog grafena u grafenske nanotrake (slike 8.7, 8.8 i 8.9).

Gama zračenjem dozom od 50 kGy indukuje se longitudinalno sečenje višeslojnog grafena (slika 8.7). U ovoj fazi se uočava početak delovanja gama zraka na grafen kada dolazi do postepenog stanjivanja višeslojnog grafena (stepenasti oblici na slici 8.7) i do cepanja grafena po kristalografskim ravnima, što se može videti po pravilnim ivicama prikazanog objekta sa slike 8.7.



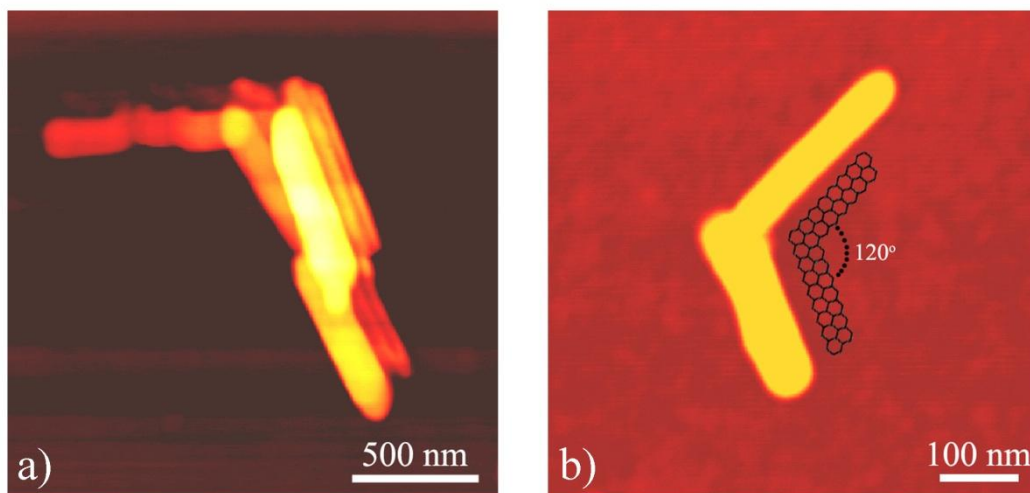
Slika 8.7. Početak sečenja grafena pod uticajem manjih doza gama zračenja. Isprekidana linija označava pravac sečenja po kristalografskoj rešetki. Strelice pokazuju na objekat koji bi pri povećanoj dozi mogao da se izdvoji u samostalnu nanotragu.

Daljim povećanjem doze zračenja, na AFM slikama se vide jasno uočljive nanotrake koje su i dalje povezane sa grafenskim slojevima (slika 8.8). Ozračivanjem ciklopentanona gama zračenjem dolazi do oslobađanja atomskog vodonika koji je odgovoran za sečenje grafena [128, 129]. Vodonik reaguje sa atomima ugljenika duž ivice molekula ciklopentanona koji su adsorbovani na površinu grafena. Zbog toga se prvo formiraju kanali na bazalnoj ravni grafena, koji dodavanjem energije gama zračenja bivaju sve dublji sve dok se ne dobiju pojedinačne nanotrake.



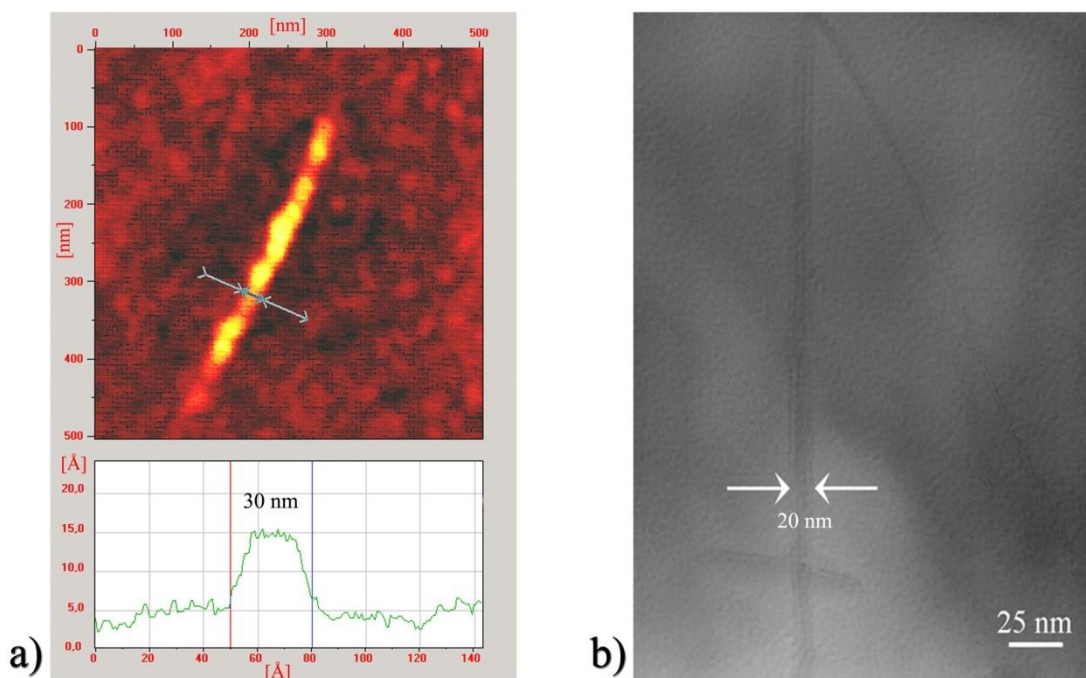
Slika 8.8. Praćenje postepenog procesa transformacije grafenskih listića u grafenske nanotrake AFM mikroskopijom.

Sečenje grafena po pravcu kristalografske rešetke se još jasnije vidi pri povećanju doze na 100 kGy. AFM slike dokazuju da pri ovoj dozi ostaje sve manje grafenskih slojeva a sve više pojedinačnih nanotraka. Primećeno je da se kristalografska ravan u većini slučajeva seče pod uglovima od 90 ° i 120 ° (slike 8.8 i 8.9).



Slika 8.9. AFM analiza procesa sečenja grafena i postepenog dobijanja GNT: a) više slojeva GNT koje još uvek nisu u potpunosti razdvojene i b) dve spojene GNT pod uglom od 120° .

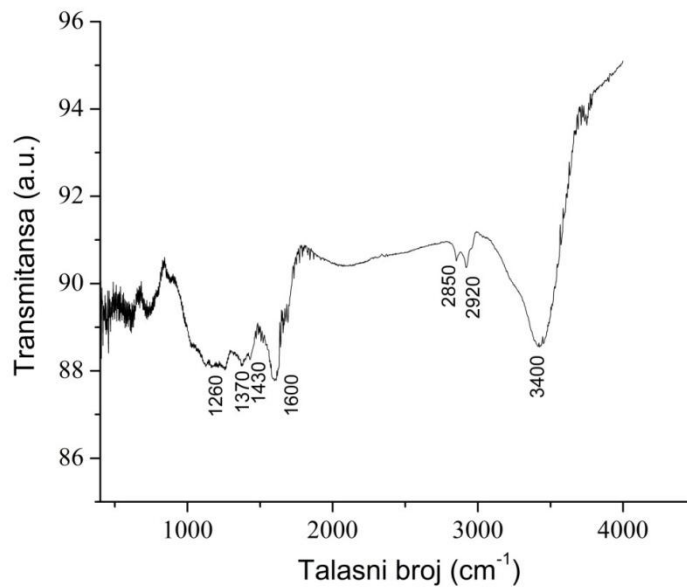
Površinska morfologija grafenskih nanotraka koje su dobijene primenom doze zračenja od 125 kGy na grafen je ispitivana i TEM tehnikom. Analiza TEM slika pokazuje grafenske nanotrake manje širine od onih dobijenih analizom AFM slika. Iako TEM mikroskopija ne može da pruži informaciju o visini objekta sa slike, vrednosti širina su preciznije od onih koje su izmerene na AFM slikama. Ovo neslaganje nastaje zbog toga što se kod AFM mikroskopije mora uzeti u obzir i osobina konvolucije vrha AFM iglice i snimanog objekta, kao što je objašnjeno na slici 5.5 [121]. TEM slika (slika 8.10b) prikazuje prosečne nanotrake širine 20 nm , dok su na AFM slici prosečne nanotrake širine 30 nm (slika 8.10a).



Slika 8.10. a) AFM slika jednoslojne grafenske nanotrake i odgovarajući profil koji prikazuje širinu od 30 nm i visinu od 1 nm; b) TEM slika grafenske nanotrake širine 20 nm.

8.1.3. Analiza infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FTIR) grafenskih nanotraka

Strukturne osobine grafenskih nanotraka proučavane su infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FTIR). Ova metoda pruža uvid u postojanje hemijskih veza i funkcionalnih grupa u ispitivanom uzorku. Na slici 8.11 je prikazan FTIR spektar višeslojnih GNT. Široka traka na 3400 cm^{-1} potiče od $O-H$ vibracija istezanja u vodi i hidroksilnih grupa koje su vezane na ugljeničnu strukturu nanotraka. Dve trake na 2920 i 2850 cm^{-1} predstavljaju asimetrično istezanje i simetrične vibracije u metilenskim grupama CH_2 [32].



Slika 8.11. FTIR spektar grafenskih nanotraka.

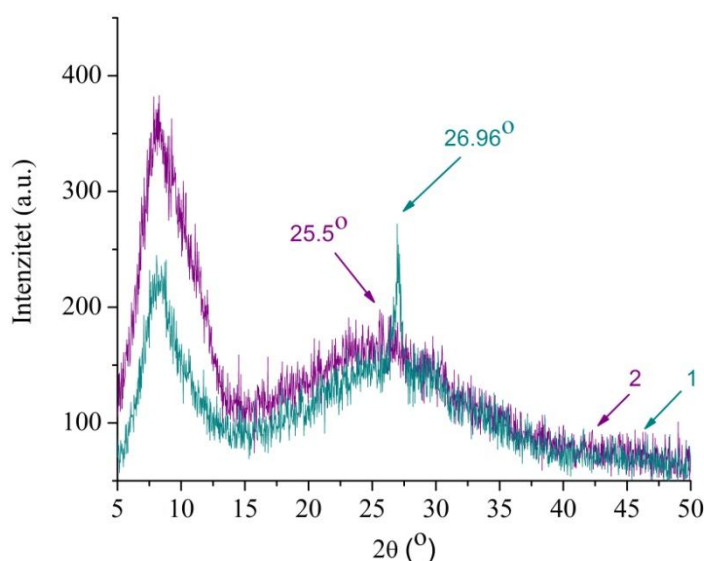
Traka na 1690 cm^{-1} označava vibracije istezanja $C=O$ veze u karboksilnoj grupi. Trake na pozicijama 2000 i na 882 cm^{-1} potiču od karboksilnih grupa ($-CO-OH$), dok se trake na 1600 i 1430 cm^{-1} mogu pripisati jonizovanim karboksilnim grupama. Trake na 1370 i 1260 cm^{-1} označavaju prisustvo hidroksilnih grupa u uzorku. Ove grupe su vezane za aromatičnu ugljeničnu osnovu nanotraka. Traka na 1026 cm^{-1} potiče od CH_2-OH veza [130].

FTIR strukturalna analiza pruža dokaz o prisustvu hidroksilnih i karboksilnih grupa vezanih za ugljeničnu strukturu nanotraka. Ovi podaci potvrđuju predloženu pretpostavku o mehanizmu sečenja grafena.

8.1.4. Analiza grafenskih nanotraka difrakcijom x-zracima (XRD)

Za dodatno ispitivanje strukture višeslojnog grafena i GNT je korišćena metoda difrakcije x-zracima (XRD). Na slici 8.12. su prikazane uporedne difrakcijske slike početnog materijala – višeslojnog grafena (kriva 1, crvena) i GNT dobijenih pri dozi gama zračenja od 125 kGy (kriva 2, crna).

Prema Bragg-ovom zakonu $2d \sin \theta = n\lambda$, za vrednosti $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ i $n = 2$ su izračunate vrednosti rastojanja između slojeva. Kriva 1 višeslojng grafena pokazuje pik na 26.96° što odgovara rastojanju od $\sim 3.36 \text{ \AA}$ između slojeva grafena. Kriva 2 ima pik na 25.5° koji odgovara rastojanju između slojeva grafenskih nanotraka od $\sim 3.59 \text{ \AA}$. Na osnovu ovog rezultata, koji pokazuje da je rastojanje između slojeva povećano, može se zaključiti da je posle ozračivanja došlo do vezivanja funkcionalnih grupa između slojeva grafenskih nanotraka, što se poklapa sa rezultatima FTIR analize.

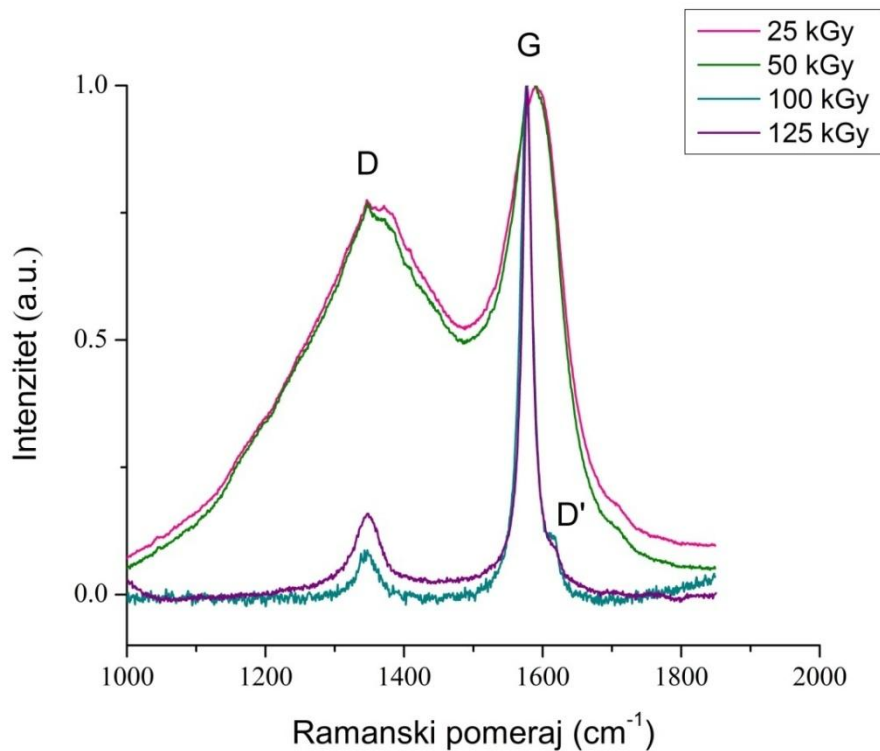


Slika 8.12. XRD spektri grafena dispergovanog u ciklopentanonu (1) i GNT (2).

8.1.5. Ramanska spektroskopija grafenskih nanotraka

Izvršena je karakterizacija grafenskih nanotraka Ramanskom spektroskopijom [131]. Na slici 8.13 su prikazani Ramanski spektri uzoraka GNT dobijenih ozračivanjem grafena sa sve četiri doze gama zračenja (25, 50, 100 i 125 kGy). Spektri od 25 i 50 kGy imaju karakteristične *D* i *G* trake, što dokazuje postojanje grafenskih struktura u uzorcima. Međutim, ove trake su široke i bez međusobne jasne granice, što ukazuje na činjenicu potvrđenu i AFM slikama, da grafenske strukture pri ovim dozama imaju neuniformnu raspodelu dimenzija, veliki broj defekata i da se objekti sastoje od većeg broja slojeva grafena. Ramanski spektri pri dozama od 100 i 125 kGy, imaju jasno definisane i odvojene *D*

i G trake sa izraženim i uskim pikovima na osnovu čega se zaključuje da objekti imaju pravilniju grafensku strukturu i uniformnu raspodelu dimenzija.

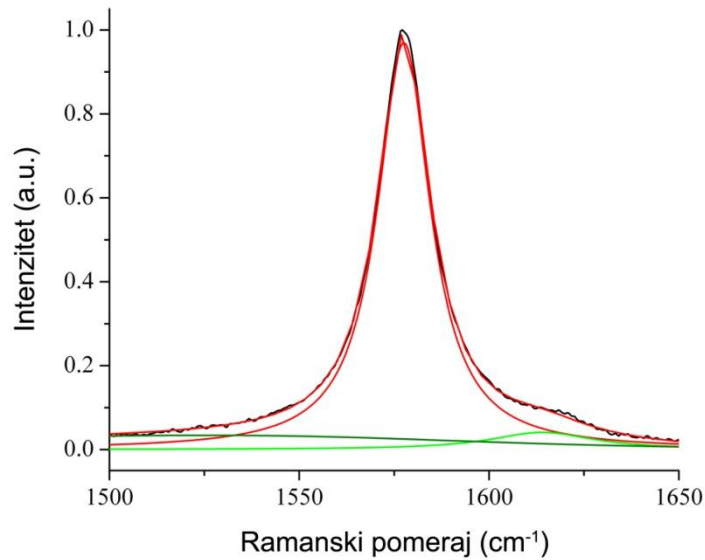


Slika 8.13. Ramanski spektri GNT dobijenih zračenjem grafena na 25, 50, 100 i 125 kGy.

Na slici 8.13 je ljubičastom bojom prikazan spektar oligografenskih (višeslojnih) nanotraka dobijenih pri dozi zračenja od 125 kGy. Spektar je normalizovan na intenzitet G traka i ima tri značajne trake: G traku na 1577 cm^{-1} koja nastaje iz E_{2g} fonona u grafenu, D traku na 1346 cm^{-1} i D' traku na 1620 cm^{-1} koje predstavljaju dve trake nastale usled postojanja defekata [109]. D traka potiče od strukturalnih defekata. Proces dvostruke rezonance je odgovoran za postojanje D' trake. To je “intra-valley” proces pošto povezuje dve tačke koje pripadaju istom krugu oko K tačke (Dirac-ove tačke) [132, 133]. Odnos I_D/I_G je određen poređenjem oblasti ispod D i G traka. Dobijeno je da I_D/I_G odnos grafenskih nanotraka sintetizovanih pod dozom gama zračenja od 125 kGy iznosi 0.3 što je manje od ovog odnosa dobijenog za grafenske nanotrake sintetisane drugim metodama [50, 53, 108].

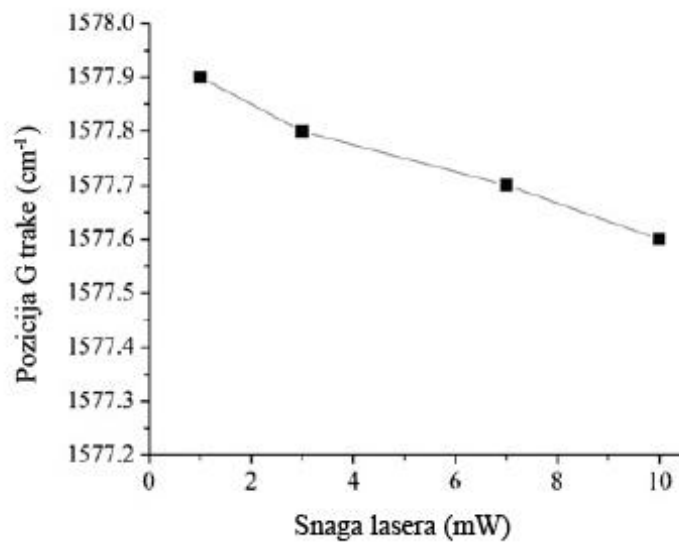
Fitovanje G trake nanotraka nastalih na 125 kGy je postignuto korišćenjem dva Lorentzian-a centriranih na 1577.6 cm^{-1} i 1614 cm^{-1} i Breit Wigner Fano linijom centriranom na 1560 cm^{-1} (slika 8.14). Poluširine maksimuma (eng. *full width at half*

maximum - FWHM) prvog i drugog Lorentzian-a su 17 cm^{-1} i 33.1 cm^{-1} . Ovo je dokaz uske raspodele dimenzija poluprovodnih oligografenskih nanotraka. FWHM Breit Wigner Fano linija je 94.2 cm^{-1} . Semimetalne oligografenske nanotrake imaju mnogo širu raspodelu.



Slika 8.14. Dekonvolucijski Ramanski spektar oligografenskih nanotraka.

Ramanska spektroskopija spada u neinvazivne tehnike, međutim tokom snimanja ugljeničnih nanomaterijala, u zavisnosti od jačine korišćenog lasera, može doći do zagrevanja samog materijala, što utiče na karakteristike *G* trake. Zbog toga je ispitivan uticaj snage lasera na pomeraj *G* trake ka nižim vrednostima, što je prikazano na slici 8.15. Vrednosti snage lasera su menjane u opsegu od $1 - 10\text{ mW}$. Povećanjem snage lasera dolazi do malog pomeraja *G* trake ka nižim vrednostima, na osnovu čega se dolazi do zaključka da je prilikom snimanja došlo do zagrevanja nanotraka. Na osnovu vrednosti temperaturnog koeficijenta *G* trake grafena, pomeranje vrednosti *G* trake u slučaju grafenskih nanotraka odgovara povećanju temperature od $\Delta T = 20\text{ K}$ [134].



Slika 8.15. Zavisnost pozicije G trake u Ramanskom spektru GNT u zavisnosti od promene temperature lasera.

Pored efekta zagrevanja, ispitivani su uticaji tri različite podloge na pomeraj G trake i poluširine maksimuma (FWHM) (tabela 8.2). U odnosu na poziciju G trake za GNT deponovane na silicijumske podloge, kod uzoraka deponovanih na staklo se uočava pomeraj ka višim vrednostima za 1.4 cm^{-1} , dok u slučaju uzoraka deponovanih na staklo prevučeno srebrom nastaje jako mali pomeraj ka nižim vrednostima za 0.1 cm^{-1} . Uočena je veoma slaba zavisnost položaja G trake u odnosu na različite korišćene podloge zbog toga što sama G traka nastaje usled optičkih fonona velike talasne dužine i određene simetrije [135]. Za uzorke na staklu i staklu koje je prevučeno srebrom, dobijene su velike vrednosti za poluširine maksimuma koje nastaju usled veoma male adhezije nanotraka za ove podloge, iako su za grafen na staklu u literaturi prijavljene mnogo manje vrednosti za poluširine maksimuma [136].

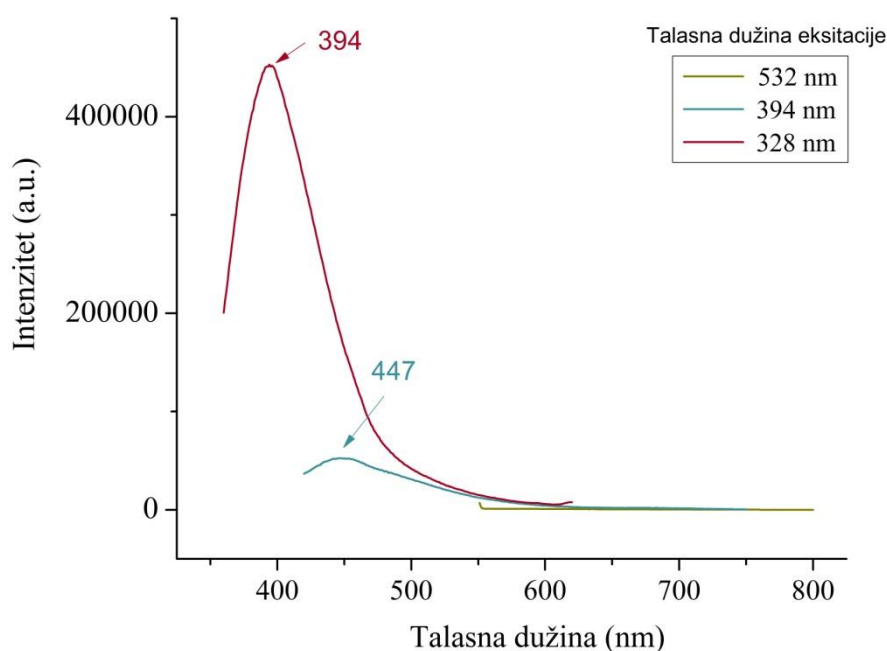
Tabela 8.2. Zavisnost pozicije G trake i FWHM od deponovanja GNT na različite podloge.

Podloga	Pozicija G trake (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})
silicijum	1577.6	17
staklo	1579.0	58.5
srebro/staklo	1577.5	34.8

8.1.6. Fotoluminiscencija grafenskih nanotraka

Fotoluminiscentne osobine GNT, koje su dobijene ozračivanjem grafena dozom gama zračenja od 125 kGy, su ispitivane pobuđivanjem uzoraka različitim talasnim dužinama ultraljubičaste svetlosti (slika 8.16). Izabrane talasne dužine ekscitacije su: 328, 394 i 532 nm. Analizom fotoluminiscentnih spektra se može zaključiti da GNT, kao i mnoge luminiscentne nanočestice, imaju fotoluminiscentne osobine koje direktno zavise od talasne dužine ekscitacije [137].

Fotoluminiscentni spektri GNT su prikazani na slici 8.16. Pri ekscitaciji na 328 nm, fotoluminiscentni spektar ima maksimum na 394 nm. Povećanjem talasne dužine ekscitacije na 394 nm, fotoluminiscentni maksimum se pomera na veću talasnu dužinu od 447 nm i njegov intenzitet opada. Daljim povećanjem talasne dužine ekscitacije na 532 nm, fotoluminiscentni odziv se ne može detektovati.



Slika 8.16. Spektri fotoluminescence grafenskih nanotraka dobijenih pri dozi od 125 kGy, koje emituju luminescencu u plavoj oblasti.

Analizom fotoluminiscentnih spektara se može zaključiti da kada se GNT ekscituju ultraljubičastom svetlošću, dolazi do emisije svetlo plave svetlosti. Neke ugljenične

nanostrukture, kao što su ugljenične nanotube i amorfne i kristalne ugljenične nanočestice, takođe imaju luminescencu koja zavisi od talasne dužine ekscitacije, kao i najsnažniju emisiju u plavoj oblasti spektra. Ovi nanomaterijali se razlikuju u svojoj ugljeničnoj osnovi, ali zbog sličnog luminescentnog ponašanja se može zaključiti da imaju isto luminescentno poreklo [138]. Pojava luminescence kod grafenskih nanotraka se može objasniti prisustvom površinskih defekata na ivicama grafenske strukture koji su nastali usled delovanja gama zračenja.

Iako je pre objave ovih rezultata postojalo mnoštvo radova o sintetisanju GNT na različite načine, osobina fotoluminescence nije prijavljena u literaturi [122, 139]. Pronalazak fotoluminescence grafenskih nanotraka otvara mogućnost proširenja primene materijala zasnovanih na grafenu na polja istraživanja kao što su optoelektronika i biološko markiranje.

8.1.7. Komparativna analiza metoda za sintezu grafenskih nanotraka

Ograničavanjem 2D ravni grafena u jednom pravcu i dobijanjem 1D materijala – grafenskih nanotraka, dolazi do promene u električnom stanju materijala. Na taj način se od grafena koji spada u grupu polumetala i nema energetski procep, dobija novi nanomaterijal sa energetskim procepom čiju je veličinu moguće kontrolisati. U cilju razvitka komercijalne primene u oblasti proizvodnje tranzistora koji rade na sobnoj temperaturi, neophodno je sintetisati grafenske nanotrake koje su uže od 10 nm [38]. Zbog toga se kao jedan od ciljeva eksperimentalnih istraživanja nameće pronalaženje načina sintetisanja veoma uskih grafenskih nanotraka. Izvršeno je poređenje morfoloških karakteristika i prinosa grafenskih nanotraka dobijenih metodom gama zračenja dozom od 125 kGy oligografena dispergovanog u ciklopentanonu sa drugim metodama sinteze opisanih u literaturi [140]. Rezultati ove komparativne analize su prikazani u tabeli 8.3. Poređenjem širine i visine dobijenih GNT sa ostalim metodama, može se zaključiti da ove dimenzije spadaju u opseg veoma dobrih rezultata. Rezultati prinosa od 49% su takođe veoma dobri, pošto je od ostalih metoda jedino metodom otvaranja ugljeničnih nanotuba moguće dobiti veći prinos GNT u odnosu na početni materijal.

Tabela 8.3. Poređenje širina, visina i prinosa grafenskih nanotraka, dobijenih različitim metodama sinteze sa metodom gama zračenja grafena dozom od 125 kGy.

Karakteristika GNT	Metode sinteze za dobijanje GNT							
	Litografske			Od nanotuba	Hemijske			γ - zračenjem
	e-snop	AFM-LAO	STM		Sonohemijske	CVD	Anizotropsko nagrizanje	
Širina (nm)	10 – 15	25	10	10 – 100	5 – 50	20 – 300	10	10 – 20
Visina (nm)	0.5	1 – 20	1	1.8 – 2	1 – 1.8	15	0.8	1
Prinos (%)	-	-	-	2 – 100	-	-	-	49

8.2. Sinteza grafenskih nanotraka iz niklenih nanožica

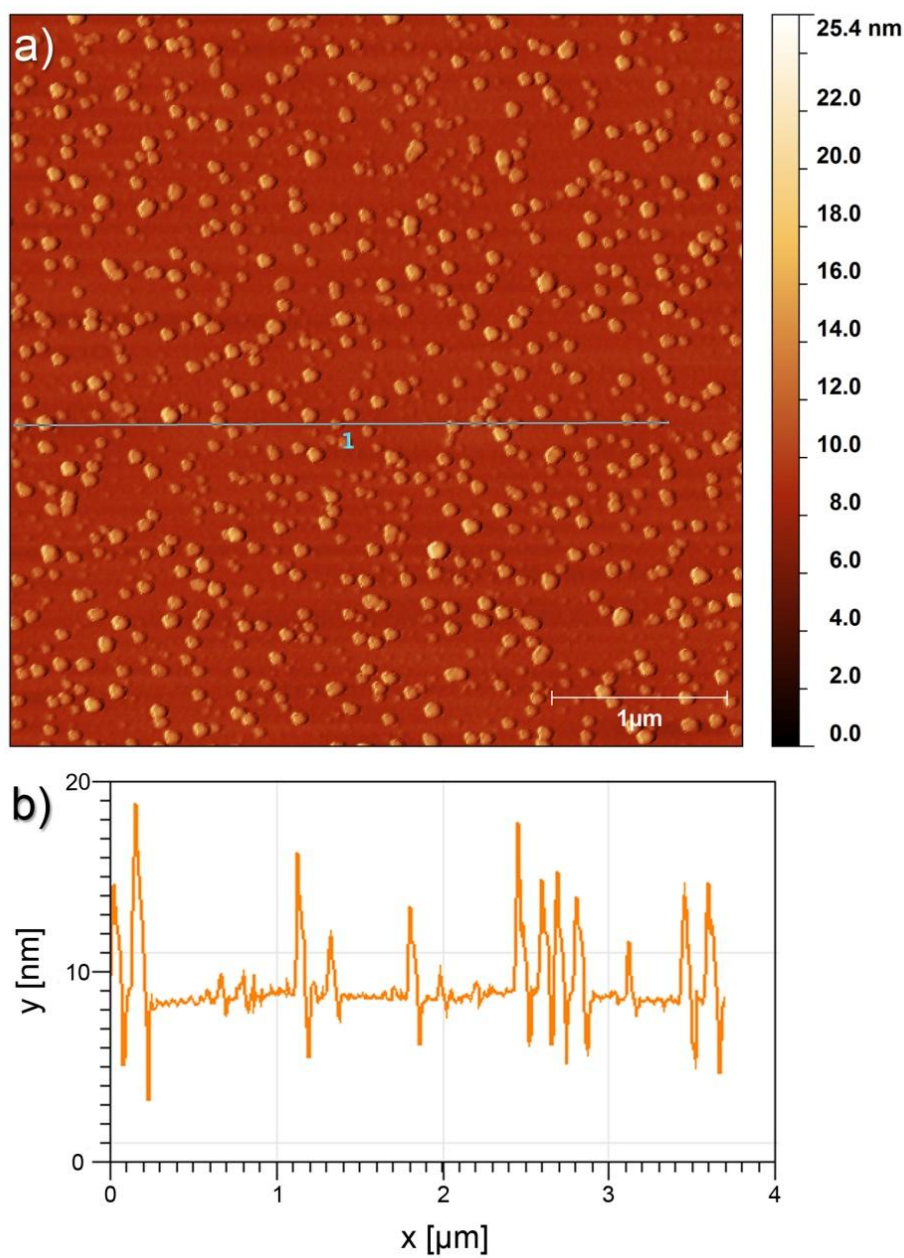
U drugom eksperimentu sinteze, GNT su dobijene brzim termalnim odgrevanjem Ni-C nanožica pri temperaturama od 500, 700 i 800 °C i otklanjanjem nikla metodom nagrizanja [141]. Za ispitivanje osobina nanomaterijala u svim fazama eksperimenta, korišćene su sledeće tehnike karakterizacije: mikroskopija atomskih sila (AFM), transmisiona elektronska mikroskopija (TEM), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), energodisperzivna spektroskopija x-zracima (EDS), termogravimetrijska analiza (TGA), infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR), Ramanska spektroskopija i fotoluminiscencija (PL).

8.2.1. Karakterizacija grafenskih kvantnih tačaka kao prekursora za dobijanje grafenskih nanotraka

U ovom eksperimentu su grafenske kvantne tačke korišćene kao izvor ugljenika za dobijanje GNT. Grafenske kvantne tačke imaju sferičnu bazu i hidrofilne kiseonične funkcionalne grupe vezane za ivice i površinu baze [142]. Ovaj nanomaterijal je izabran zbog toga što ima identičnu heksagonalnu sp^2 hibridizovanu ugljeničnu strukturu kao grafen i zbog dobre stabilnosti i rastvorljivosti u elektrolitu za nikleno kupatilo [143]. GTK se sastoje od kružne grafenske osnove i hidrofilnih kiseoničnih funkcionalnih grupa. Prvi put u literaturi je nikleno kupatilo modifikovano dodavanjem GTK u rastvor za elektrolizu.

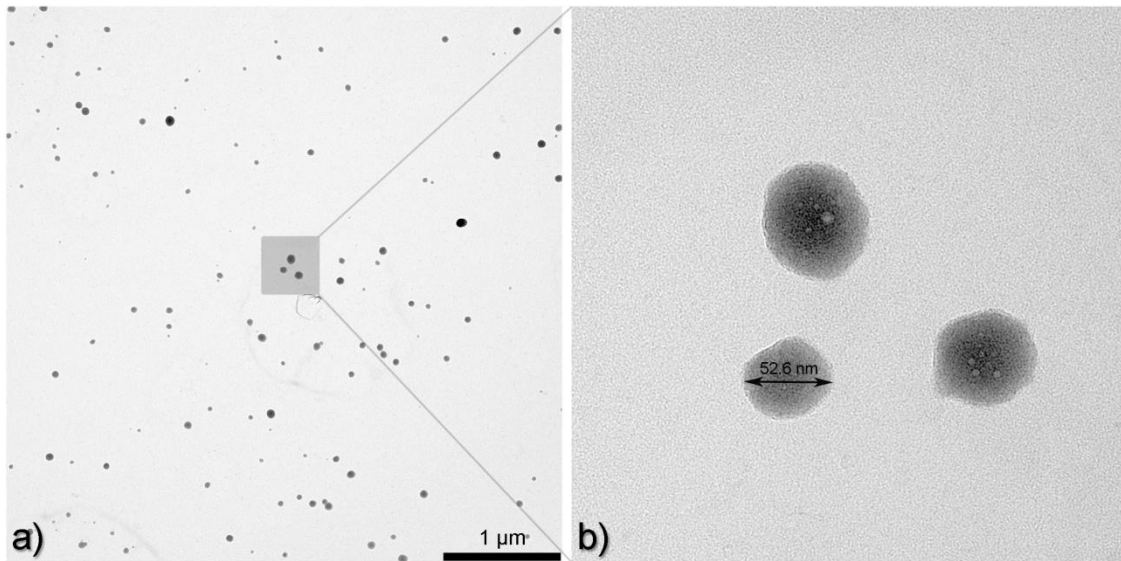
8.2.1.1. AFM i TEM mikroskopija grafenskih kvantnih tačaka

Morfologija GKT je ispitivana mikroskopskim tehnikama – AFM i TEM. Uzorci GKT su spremljeni za snimanje na mikroskopu atomske sile nakapavanjem vodenog rastvora GKT na liskunske podloge i potom primenom metode spinkoatinga. Na AFM slikama se vidi da su GKT sferičnog oblika i da su uniformno raspoređene po površini uzorka (slika 8.17a). Na osnovu statističke analize AFM slika, izračunate su vrednosti za prosečnu visinu GKT od 1.7 nm i prosečni prečnik od 20.7 nm. Visina od 1.7 nm odgovara prosečnom broju od 3 grafenska sloja. Na slici 8.17b je prikazan profil dimenzija GKT koje se nalaze na liniji označenoj na slici 8.17a.



Slika 8.17. a) AFM slika GKT na liskunu; b) profil dimenzija GKT po označenoj liniji na AFM slici pod a).

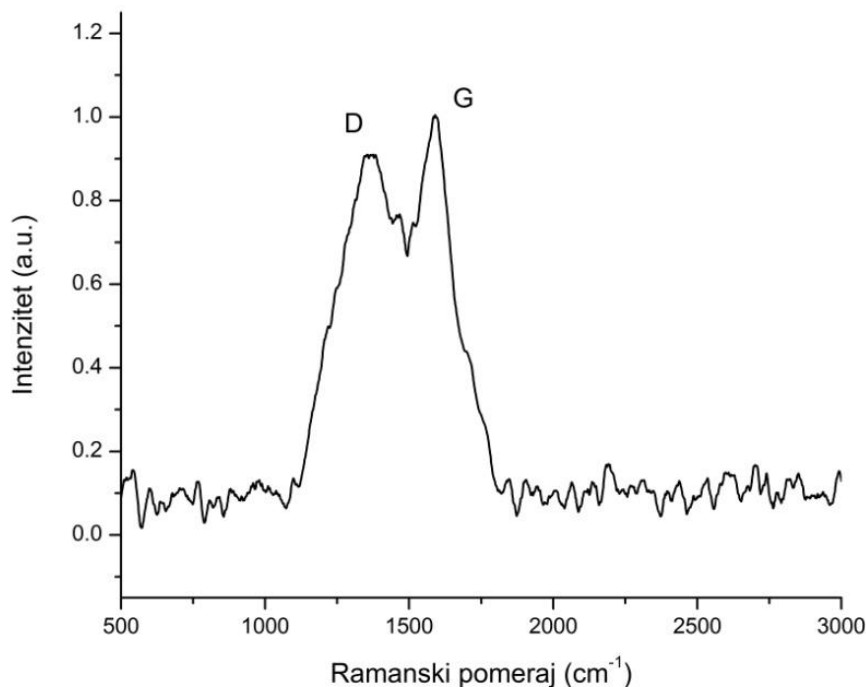
TEM ispitivanja potvrđuju rezultate AFM snimaka, i takođe prikazuju sferični oblik i pravilnu raspodelu GKT (slika 8.18a). Na slici 8.18b je prikazan TEM mikrograf tri grafenske kvantne tačke većih dimenzija, od kojih jedna ima prečnik 52.6 nm.



Slika 8.18. TEM mikrografi a) velikog broja sfernih GKT, b) tri GKT većih dimenzija.

8.2.1.2. Ramanska spektroskopija grafenskih kvantnih tačaka

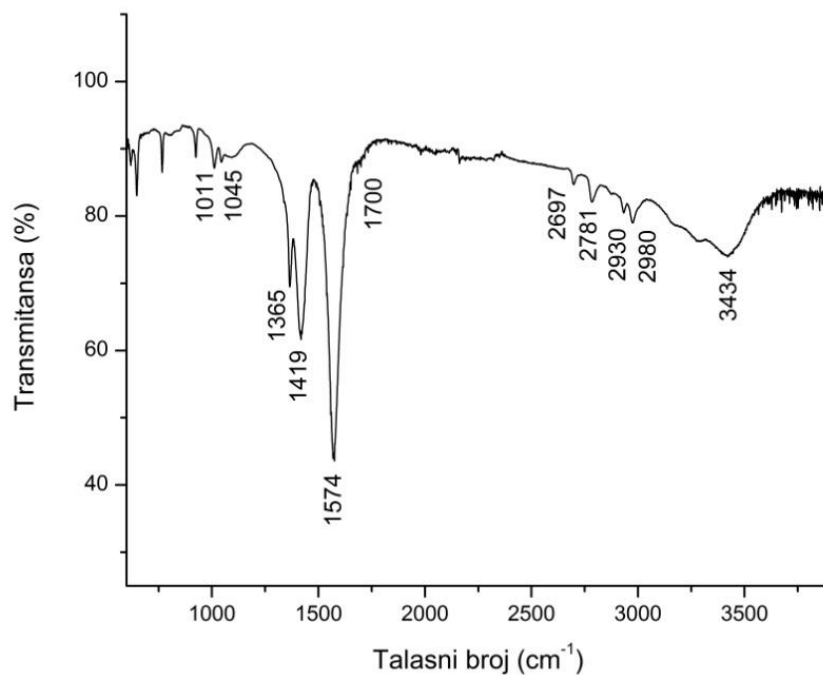
Strukturne osobine GKT su karakterisane Ramanskom spektroskopijom. Kao što je već ranije naglašeno, Ramanski spektri ugljeničnih nanomaterijala imaju dve karakteristične trake: G traka na $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ i D traka na $\sim 1360\text{ cm}^{-1}$ [144]. Na slici 8.19. je prikazan Ramanski spektar GKT sa trakama na $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ i $\sim 1360\text{ cm}^{-1}$. Prisustvo G trake dokazuje grafensku strukturu GKT, dok se na osnovu visokog intenziteta D trake može zaključiti da je struktura defektna. Defekti u Ramanskom spektru potiču od ivica GKT i kiseoničnih funkcionalnih grupa koje se nalaze ili na ivicama ili na samom grafenskom jezgru kvantnih tačaka.



Slika 8.19. Ramanski spektar GKT.

8.2.1.3. FTIR strukturna analiza grafenskih kvantnih tačaka

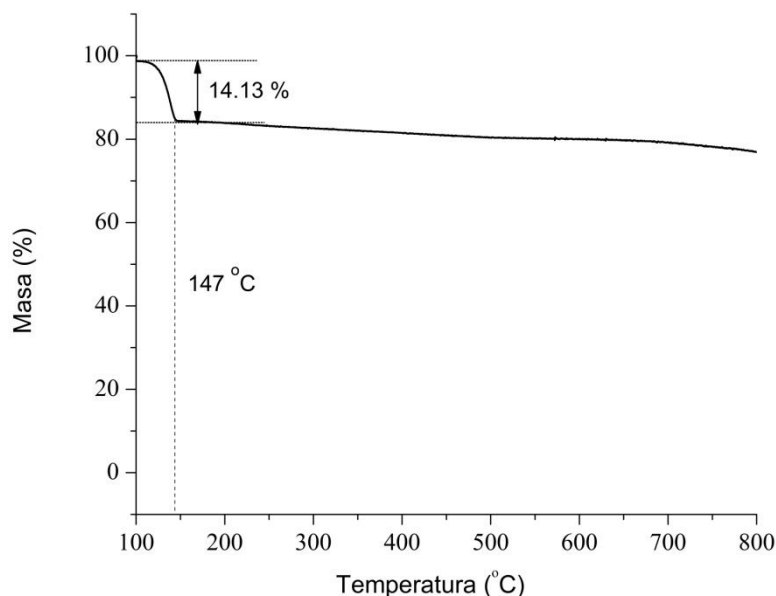
Hemijske osobine GKT su analizirane FTIR spektroskopijom (slika 8.20). Trake na 1572 cm^{-1} , 1418 cm^{-1} i 2980 cm^{-1} se mogu pripisati $C = C$ istezanju u grafitu. Traka na 1011 cm^{-1} potiče od $C - O$ veza iz karboksilnih grupa, dok traka na 1365 cm^{-1} potiče od simetričnog istezanja karboksilnih grupa. Traka na 1045 cm^{-1} nastaje usled $C - O$ istežućih vibracija alkoksi grupa. Trake na 2697 cm^{-1} i 2781 cm^{-1} potiču od $C - H$ vibracija aromatičnog aldehida. Dve trake na 2930 cm^{-1} i 2980 cm^{-1} su posledica postojanja istežućih vibracija $-CH$ i $-CH_2$ grupa. Široka traka na 3423 cm^{-1} je povezana sa $O - H$ istežućim vibracijama. Na osnovu ovih rezultata se može zaključiti da GKT imaju jako dobre hidrofilne osobine.



Slika 8.20. FTIR spektar GKT.

8.2.1.4. Termogravimetrijska analiza (TGA) grafenskih kvantnih tačaka

Termogravimetrijska analiza (TGA) je metoda koja je korišćena za kvantitativno ispitivanje količine kiseoničnih funkcionalnih grupa vezanih na strukturu GKT. Na slici 8.21 je prikazana TGA kriva koja pokazuje jasan težinski gubitak u temperaturnom intervalu od 110 – 147 °C, koji iznosi ~14.13 % i može se pripisati raspadanju funkcionalnih grupa [145]. Posle povećanja temperature na 200 °C dolazi do degradacije kiseoničnih funkcionalnih grupa, koje su vezane na bazalnu ravan i ivice GKT.



Slika 8.21. Termogravimetrijska analiza GKT.

Gubitak mase od 200 – 600 °C iznosi 5.91 %. Ova promena se može pripisati termalnoj dekompoziciji hidroksilnih funkcionalnih grupa. Daljim povećanjem temperature od 600 – 800 °C dolazi do dodatnog gubitka mase od 3.10 % usled dekompozicije grafenskog sloja u grafenskim kvantnim tačkama. Na osnovu TGA analize se može zaključiti da procenat kiseoničnih funkcionalnih grupa u GKT iznosi 21.04 %. Ove funkcionalne grupe su odgovorne za veoma dobru rastvorljivost GKT u vodi.

8.2.2. Karakterizacija nikel-ugljenik (Ni-C) nanožica

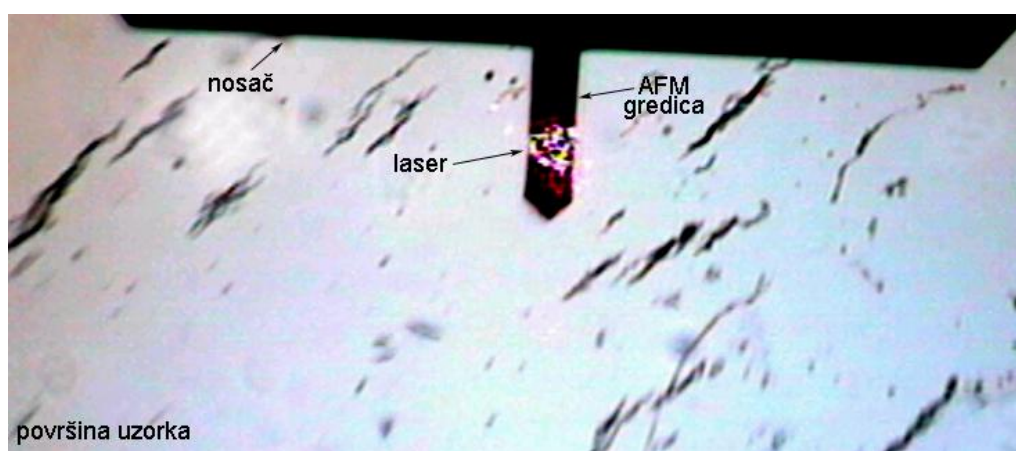
Prvi korak u ovom eksperimentu je formiranje materijala koji će predstavljati šablon za dobijanje GNT. Osnova za dobijanje GNT su niklene nanožice sa ugljeničnim kvantnim tačkama (Ni-C nanožice). One nastaju dodavanjem GKT u rastvor za elektrolizu u procesu galvanizacije nikla [146].

Koloid Ni-C nanožica u vodi je deponovan na silicijumske podloge i podvrgnut procesu brzog termalnog odgrevanja. U toku ovog procesa dolazi do rastvaranja ugljenika u niklu. Potom se naglo prekida proces zagrevanja i dolazi do brzog hlađenja uzorka, kada atomi ugljenika dolaze na površinu nikla (slika 7.6) [117].

U ovoj disertaciji je ispitivan uticaj različitih temperatura zagrevanja na formiranje grafenskog sloja na površini nikla. Uzorci su zagrevani na tri temperature: 500 °C, 700 °C i 800 °C i njihove osobine su karakterisane AFM mikroskopijom, Ramanskom i FTIR spektroskopijom.

8.2.2.1. AFM mikroskopija Ni-C nanožica

Na AFM kamerici koja snima površinu uzorka i služi za lakši pregled i pozicioniranje uzorka, crni objekti sa slike predstavljaju nanožice na svetloj površini silicijuma (slika 8.22). Tokom procesa depozicije uzorka, nanožice su na magnetnoj mešalici sušene i usmerene paralelno usled uticaja magnetnog polja. Međutim, na osnovu prikaza sa kamerice, očigledno je da nanožice, usled međusobnih magnetnih interakcija, imaju tendenciju da se skupljaju u snopove [147]. Ovaj efekat je moguće redukovati smanjenjem dimenzija nanožica, odnosno u ovom slučaju, smanjenjem pora na alumina membrani, čime se dobijaju nanožice koje pokazuju mnogo slabije privlačne magnetne osobine [148].

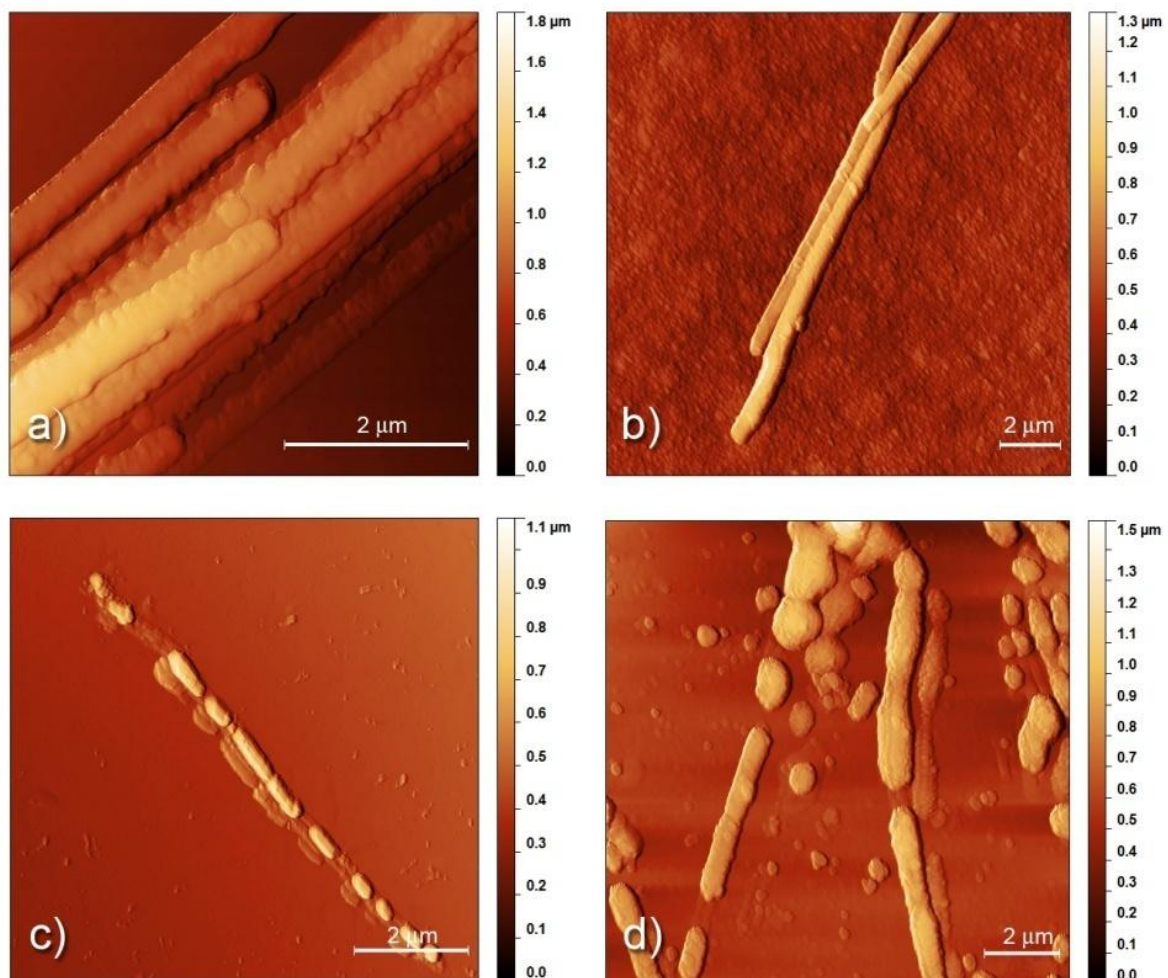


Slika 8.22. Fotografija prikaza AFM kamerice na kome se vidi površina uzorka i AFM iglica nekoliko nanometara iznad uzorka. Crni objekti su Ni-C nanožice.

AFM mikroskopija je korišćena za ispitivanje uticaja temperature zagrevanja nanožica na njihove širine i visine. Analiziranjem više od pedeset AFM slika, zaključeno je da prosečne širine i visine Ni-C nanožica ostaju nepromenjene posle zagrevanja na temperaturama od 500 °C, 700 °C i 800 °C. Prosečna visina nanožica iznosi ~ 300 nm, dok usled klasterisanja nanožica u snopove, nije bilo moguće dobiti precizne veličine mere

njihovih visina. Vrednosti širina nanotraka su dobijene uvođenjem efekta konvolucije između AFM iglice i površine i izračunate su iz jednačine (7.1) [121].

Na osnovu analize AFM slika, jasno je uočljivo da različite temperature odgrevanja imaju drugačije efekte na površinsku morfologiju Ni-C nanožica (slika 8.23). Pre procesa zagrevanja, nanožice su imale prosečne dužine veće od 20 nm, jasne i pravilne ivice i veoma glatku površinu (slika 8.23a). Posle zagrevanja na 500 °C, nanožice na AFM slikama zadržavaju veoma sličnu morfologiju (slika 8.23b). Međutim, daljim povećanjem temperature na 700 °C i 800 °C, nanožice bivaju presečene na delove koji su dužine od 1 – 4.5 μ (slike 8.23c i d) [149].



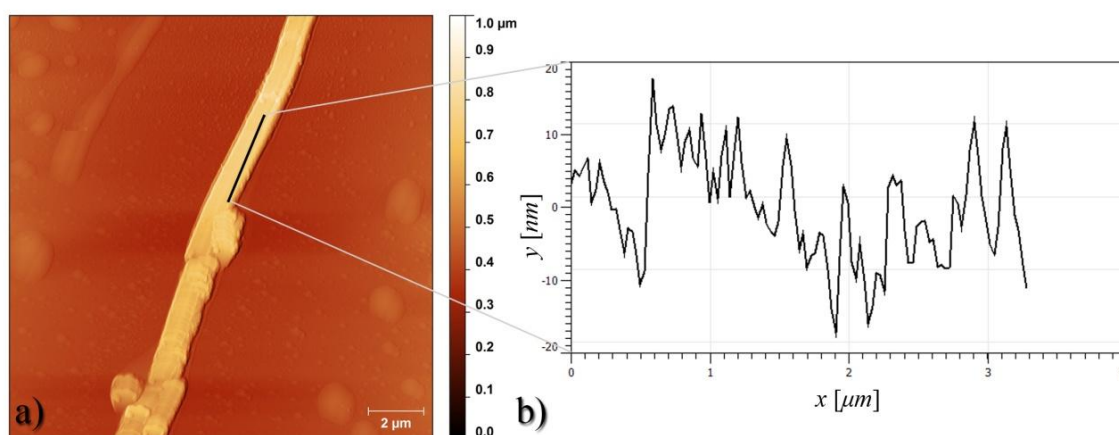
Slika 8.23. AFM analiza uticaja različitih temperatura odgrevanja na morfološke karakteristike Ni-C nanožica: a) pre odgrevanja; b) 500 °C; c) 700 °C; d) 800 °C.

Prosečna površinska hrapavost (R_a) nanožica je određena korišćenjem Gwyddion softvera za obradu AFM slika računata je prema formuli:

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |r_j| \quad (8.1)$$

gde je N - broj tačaka, $r_j = z_j - \bar{z}$ je rastojanje između visine u toj tački i srednje vrednosti visine [120].

Za svaku temperaturu odgreivanja su izračunate srednje vrednosti hrapavosti za više od dvadeset nanožica po uzorku. Za uzorak nanožica pre odgreivanja, srednja vrednost parametra hrapavosti iznosi $\sim 17.5 \text{ nm}$. Rezultati pokazuju da se početna vrednost parametra R_a smanjuje za uzorke odgreivane na $500 \text{ }^\circ\text{C}$ i iznosi $\sim 12.7 \text{ nm}$, dok se za uzorke odgreivane na 700 i $800 \text{ }^\circ\text{C}$ povećava i iznosi $\sim 18.9 \text{ nm}$ i $\sim 19.3 \text{ nm}$, respektivno. Na slici 8.24 je prikazana AFM slika Ni-C nanožice odgreivane na $500 \text{ }^\circ\text{C}$ i profil hrapavosti njene površine na osnovu koga se vidi da hrapavost iznosi $\sim 10 \text{ nm}$.



Slika 8.24. a) Ni-C nanožica posle odgreivanja na $500 \text{ }^\circ\text{C}$; b) profil hrapavosti površine Ni-C nanožice po crnoj liniji označenoj na slici pod a).

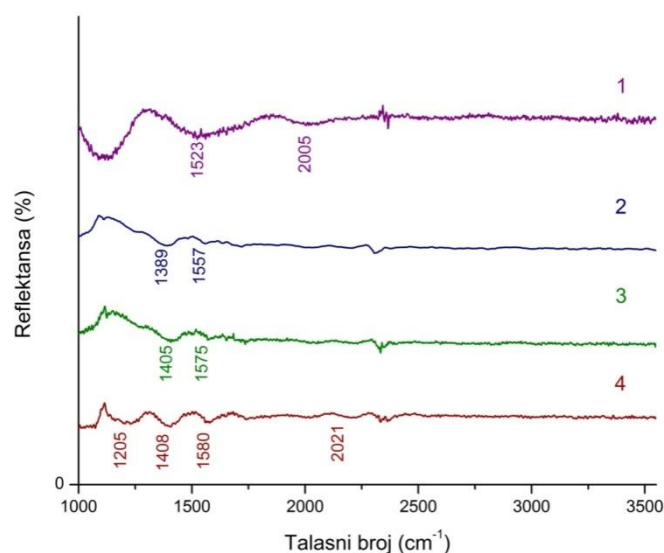
Na osnovu svih dobijenih rezultata iz AFM analize Ni-C nanožica, zaključuje se da $500 \text{ }^\circ\text{C}$ predstavlja optimalnu temperaturu odgreivanja za dobijanje neisprekidanih nanožica glatke površinske strukture.

8.2.2.2. FTIR spektroskopija Ni-C nanožica

FTIR spektroskopija je metoda koja je korišćena za ispitivanje razlika u hemijskoj strukturi Ni-C nanožica pre i posle odgreivanja (slika 8.25). FTIR spektar Ni-C nanožica pre

odgrevanja ima široku traku na 1523 cm^{-1} koja se može pripisati aromatičnoj strukturi jezgra GKT [130] i koja potvrđuje ugradnju GKT u strukturu nanožica tokom procesa elektrodepozicije. Druga značajna traka se pojavljuje na 2005 cm^{-1} i označava postojanje karboksilnih grupa [122]. Posle procesa odgrevanja, FTIR spektri na 500 °C , 700 °C i 800 °C imaju trake na 1389 cm^{-1} , 1405 cm^{-1} i 1408 cm^{-1} , respektivno. Ove trake potiču od prisustva karboksilnih grupa. Trake na oko $1560 - 1580\text{ cm}^{-1}$ na sva tri odgrejana uzorka, se mogu pripisati istezanju $C = C$ veza u grafitu. Ove trake dokazuju da je dobijeni materijal ima sp^2 hibridizovanu grafensku strukturu [150]. Posle odgrevanja na 800 °C , traka na 1205 cm^{-1} se obično pripisuje $C - OH$ istežućim vibracijama, dok se traka na 2021 cm^{-1} povezuje sa $COOH$ grupama. U sva četiri spektra, trake na $\sim 1073\text{ cm}^{-1}$ i $\sim 2366\text{ cm}^{-1}$ nastaju usled rada instrumenta u atmosferskim uslovima, odnosno usled uticaja CO_2 , dok trake na $\sim 1116\text{ cm}^{-1}$ i $\sim 2362\text{ cm}^{-1}$ potiču od odziva silicijumske podloge.

FTIR analiza potvrđuje da se posle odgrevanja formiraju sp^2 hibridizovane grafenske strukture za koje su vezane funkcionalne grupe. Takođe, posle procesa odgrevanja, FTIR spektri pokazuju da se široke trake sa spektra pre odgrevanja transformišu u više pojedinačnih užih traka koje karakterišu pojedinačne funkcionalne grupe koje su vezane za grafensku strukturu. Uticaj ivica i defekata dovodi do crvenog pomeraja frekvencija koji potiče od savijanja hidroksilnih grupa [151].

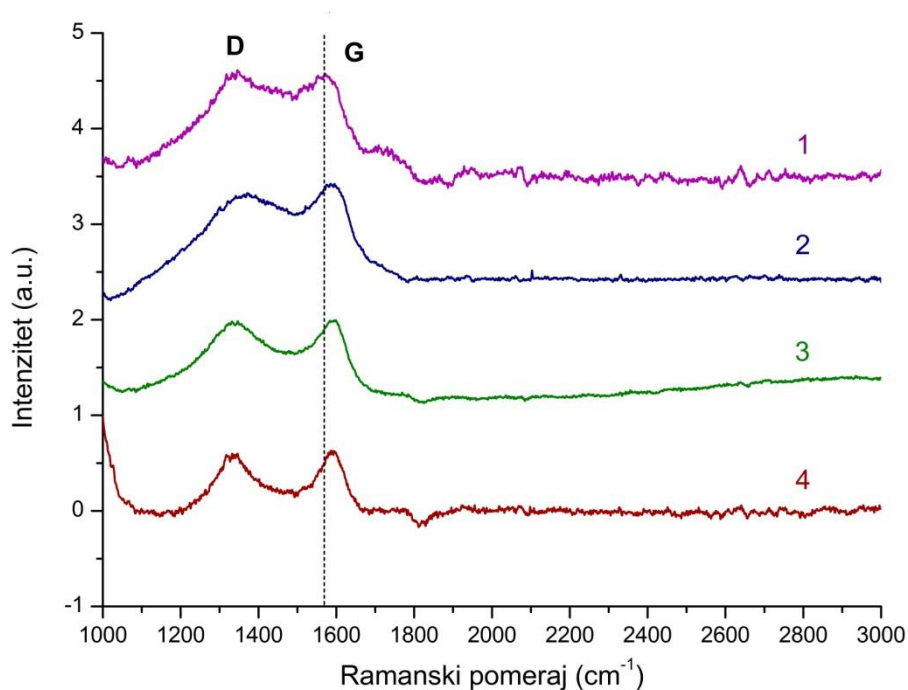


Slika 8.25. FTIR spektri Ni-C nanožica pre (1) i posle odgrevanja na 500 °C (2), 700 °C (3) i 800 °C (4).

8.2.2.3. Ramanska spektroskopija Ni-C nanožica

Ramanska spektroskopija je u karakterisanju Ni-C nanožica korišćena kao metoda koja može da potvrdi prisustvo tankog grafenskog sloja formiranog na površini nikla posle procesa odgrevanja. Na slici 8.26 su prikazani Ramanski spektri Ni-C nanožica pre i posle odgrevanja. Na svim spektrima je prisutna karakteristična *G* traka, na osnovu čega se zna da postoji sloj grafena na niklu pri svim temperaturama odgrevanja. Svi spektri su normalizovani na intenzitet *G* trake. Uočljiv je pomeraj *G* trake ka višim frekvencijama, od 1571 cm^{-1} za uzorak pre odgrevanja, do 1595 cm^{-1} za uzorak odgrevan na $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pojava ovakvog plavog pomeraja za $\sim 24\text{ cm}^{-1}$ je posledica *p*-dopiranja grafenskog sloja formiranog na površini niklene nanožice [144, 152].

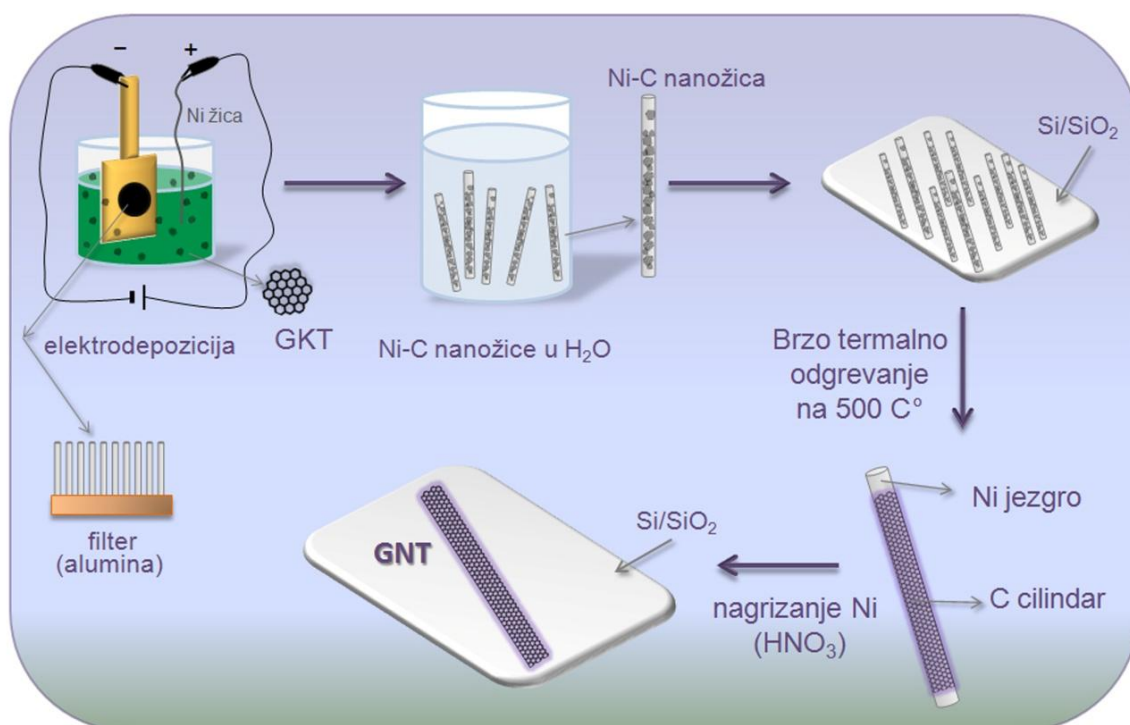
Pretpostavlja se da je prisustvo široke *D* trake na oko 1346 cm^{-1} kod svih uzoraka nastalo usled defekata u diskontinualnoj strukturi grafenskog sloja. Ova traka nastaje usled efekata ivica i strukturalnih defekata u grafenu na površini niklenih nanožica [105]. *D* traka se takođe povezuje sa prisustvom kiseoničkih funkcionalnih grupa u strukturi grafena, koje su u uzorcima posle odgrevanja detektovane u FTIR spektrima (slika 8.25).



Slika 8.26. Ramanski spektri Ni-C nanožica pre odgrevanja (1), posle odgrevanja na $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2), $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3) i $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (4).

8.2.3. Karakterizacija grafenskih nanotraka

Ni-C nanožice se sastoje od niklenog jezgra i sloja grafena na površini nikla. Na osnovu opsežnih karakterizacija nanožica odgrevanih na različitim temperaturama (500, 700 i 800 °C), za dalji tok eksperimenta, odnosno za dobijanje grafenskih nanotraka, izabrani su uzorci odgrevani na 500 °C. Poslednji korak ovog eksperimenta je nagrivanje nikla. Skenirajuća elektronska mikroskopija i EDS spektroskopija su metode korišćene za karakterizaciju efikasnosti procesa nagrivanja nikla. Posle postupka nagrivanja, na površini silicijuma ostaje grafenski sloj u obliku nanotrake, što je dokazano AFM analizom nagrivanog uzorka. Šematski prikaz procesa formiranja GNT je dat na slici 8.27.

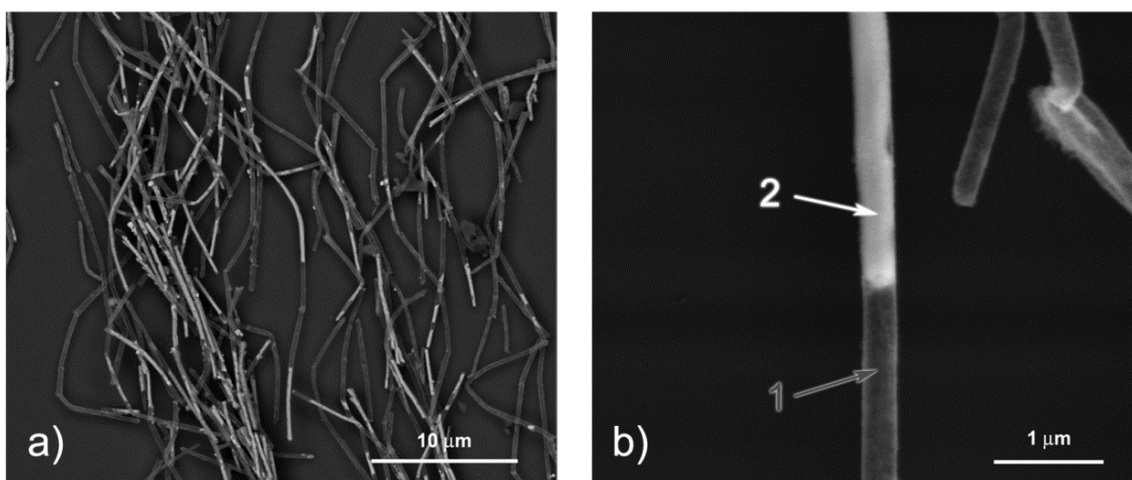


Slika 8.27. Šematski prikaz procesa formiranja GNT iz Ni-C nanožica.

8.2.3.1. SEM analiza efikasnosti procesa nagrivanja nikla

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je metoda korišćena za analizu uzoraka posle procesa nagrivanja. Na SEM slikama se jasno uočava da većina objekata predstavlja grafenski sloj kojim su niklene nanožice bile obavijene (slika 8.28a). Međutim, ove slike takođe otkrivaju i ostatke nenagrivenih niklenih jezgara. Uočljiva je jasna razlika između

belih delova žice koji na SEM slikama predstavljaju ostatke nikla i transparentnih sivih delova koji predstavljaju grafenske strukture (slika 8.28b).



Slika 8.28. a) SEM slike Ni-C nanožica odgrevanih na 500 °C, posle procesa nagrivanja nikla: a) snopovi nanožica; b) prikaz jasne granice dela nanožice koja predstavlja ugljenični sloj (sivi deo, 1) i dela gde su vidljivi ostaci niklenog jezgra (beli deo, 2).

8.2.3.2. EDS analiza efikasnosti procesa nagrivanja nikla

Rezultati energodisperzivne spektroskopije x-zracima (EDS) su prikazani u tabeli 8.4. Ovi podaci potvrđuju postojanje različitih težinskih procenata nikla na dva dela nanožice koja je prikazana na slici 8.28b.

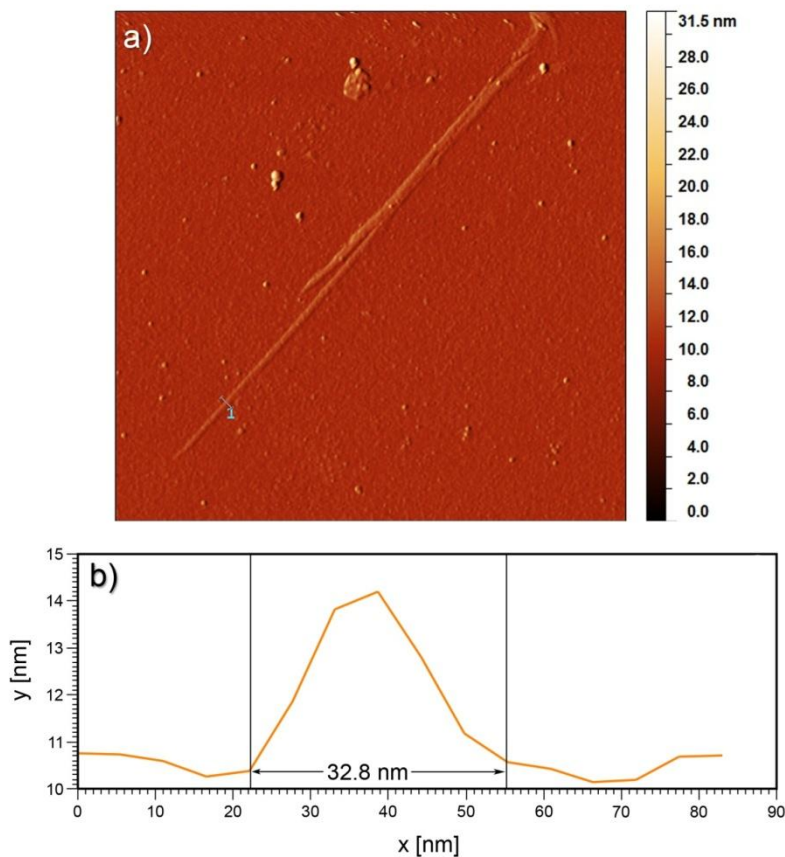
Tabela 8.4. EDS analiza dva različita dela nanožice sa slike 8.28b posle procesa nagrivanja nikla.

Nanožica	Element	Težinski procenat (%)
Oblast 1 sa slike 9.28b	Ni	4.58
Oblast 2 sa slike 9.28b	Ni	17.80

8.2.3.3. AFM analiza grafenskih nanotraka

SEM i EDS analize su potvrdile da proces nagrivanja nikla nije u potpunosti uspešno izveden. U onim nanožicama u kojima je nikl nagrizen, preostali su šuplji grafenski tubularni nanoobjekti koji kolabiraju i prave višeslojne grafenske nanotrake. Morfologija ovih GNT je ispitana mikroskopijom atomskih sila (slika 8.29). Analizom AFM slika su izračunate

prosečne dimenzije GNT: širine 32 nm , visine 3 nm i dužine $4\ \mu\text{m}$. Poređenjem ovih rezultata sa dimenzijama nanožica sa slike 8.23, vidimo da su se visine smanjile sa 350 nm za Ni-C nanožice na 3 nm za GNT.

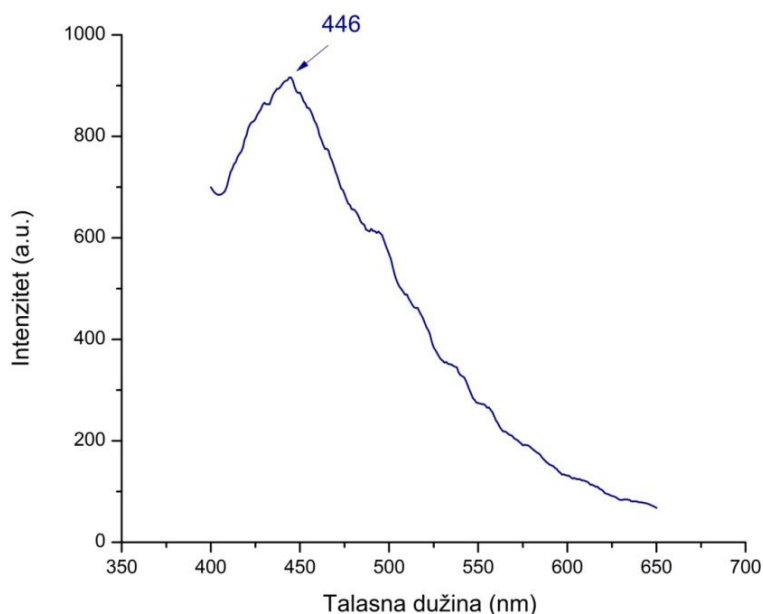


Slika 8.29. a) AFM slika GNT; b) profil dimenzija GNT prikazuje širinu od 32.8 nm .

8.2.3.4. Fotoluminiscencija grafenskih nanotraka

Fotoluminiscentni spektar GNT pokazuje emisiju plave svetlosti na talasnoj dužini od 446 nm posle ekscitacije uzorka na talasnoj dužini od 375 nm (slika 8.30). Pojava fotoluminiscence GNT može da potiče od kiseoničkih funkcionalnih grupa, cik-cak ivica i efekta kvantnog ograničenja elektrona [153]. Mnoge ugljenične nanočestice imaju osobinu emisije plave svetlosti usled ekscitacije [154, 155]. Grafenske kvantne tačke, koje su u ovoj sintezi korišćene kao prekursori, pokazuju fotoluminiscentne osobine koje zavise od ekscitacione talasne dužine. Pri ekscitaciji sa svetlošću talasne dužine 375 nm , GNT imaju pik na 460 nm [156]. Ovaj plavi pomeraj sa $460 - 446\text{ nm}$ potvrđuje da dobijene GNT

imaju različit oblik, veličinu, konfiguraciju ivica i defekte u odnosu na početni materijal – GKT [66, 157].



Slika 8.30. Fotoluminiscencija GNT: pri ekscitaciji uzorka na 375 nm, GNT emituju plavu svetlost koja ima najveći intenzitet na 446 nm.

U literaturi je pokazano da sa povećanjem redukcije grafen oksida, fotoluminiscentni pikovi u spektru od širokih pikova na ~ 600 nm postaju uži pikovi kraćih talasnih dužina ~ 400 nm [113]. Redukovani grafen oksid ima plavu fotoluminiscencu na 440 nm [155]. Na osnovu ovih podataka, može se zaključiti da GNT imaju strukturu sličnu redukovanom grafen oksidu. Ovo potvrđuju i FTIR spektri u kojima su uočeni ostaci funkcionalnih grupa i posle odgrevanja. Rezultati Ramanske spektroskopije potvrđuju ovaj zaključak zbog sličnosti položaja i širina *D* i *G* traka uzoraka GKT i grafen oksida.

Komparativnom analizom prikazanih rezultata sa ostalim metodama sinteze grafenskih nanotraka prijavljenim u literaturi (tabela 8.3), sledi zaključak da su dimenzije GNT (širine 32 nm, visine 3 nm i dužine 4 μ m) neznatno veće od onih sintetisanih primenom gama zračenja. Međutim, i pored toga, u odnosu na ostale metode sinteze, dimenzije GNT pripadaju opsegu veoma dobrih rezultata. Osobina koja najviše izdvaja dve prikazane metode sinteze od ostalih je pojava fotoluminiscentnog odziva grafenskih nanotraka.

9. Zaključak

U okviru ove doktorske disertacije su razvijene dve potpuno nove metode sinteze grafenskih nanotraka: gama zračenjem koloida grafena i brzim termalnim odgrevanjem Ni-C nanožica.

U prvoj metodi je ispitivan uticaj gama zračenja na grafen menjanjem primenjenih doza gama zračenja. Koloidi grafena u ciklopentanonu su ozračivani sa četiri različite doze: 25, 50, 100 i 125 *kGy*. Ispitivane su morfološke, strukturne i fotoluminiscentne osobine dobijenih uzoraka. Pokazano je da je mikroskopija atomskih sila veoma moćna metoda za ispitivanje morfoloških osobina grafena i praćenje različitih faza prelaska grafena u grafenske nanotrake usled uticaja gama zračenja. Ovom metodom je utvrđeno da se nanotrake najmanjih širina i sa najvećim prinosom dobijaju primenom doze od 125 *kGy*, što je potvrđeno i Ramanskom spektroskopijom. Urađena je komparativna analiza dimenzija i prinosa GNT u odnosu na ostale metode sinteze koje su prijavljene u literaturi, čime je pokazano da i dimenzije i prinos GNT pripadaju opsegu veoma dobrih rezultata. Pojava fotoluminiscencije je jedan od prvih publikovanih rezultata ove osobine kod GNT, što predstavlja ujedno i najznačajniji rezultat ove sinteze. Analizom fotoluminiscentnih spektara je uočena direktna zavisnost emisije od talasne dužine ekscitacije. Najveći fotoluminiscentni odziv od 394 *nm* se dobija ekscitacijom sa svetlošću talasne dužine 328 *nm*. Na osnovu prikazanih rezultata se može zaključiti da metoda sinteze GNT gama zračenja koloida grafena predstavlja veoma jednostavnu eksperimentalnu proceduru kojom se dobijaju GNT veoma dobrih karakteristika, na čije dimenzije može da se utiče menjanjem primenjene doze. Međutim, mana ove metode je njena visoka cena.

Druga metoda sinteze zahteva mnogo kompleksniju eksperimentalnu proceduru, ali njena prednost je značajnije niža cena. U metodi dobijanja GNT brzim termalnim odgrevanjem Ni-C nanožica, grafenske nanotrake se sintetišu iz već predodređenih matrica, tako da je biranjem dimenzija pora anodiskova moguće kontrolisati dimenzije nanotraka. GNT su dobijene korišćenjem drugog ugljeničnog nanomaterijala – grafenskih kvantnih tačaka, koje su korišćene kao izvor ugljenika. U eksperimentalnoj proceduri je po prvi put uvedeno direktno dodavanje GKT u nikleno kupatilo, čime su na originalni način dobijene Ni-C nanožice. Uticaj temperature brzog termalnog odgrevanja na morfološke osobine Ni-C

nanožica je ispitivan mikroskopijom atomskih sila u uslovima zagrevanja na 500, 700 i 800 °C. Pokazano je da optimalna temperatura za kvalitetne nanožice iznosi 500 °C, što je potvrđeno i rezultatima FTIR i Ramanske spektroskopije. Nagrizanjem nikla iz nanožica nastaju GNT širina oko 30 *nm*. Najznačajniji rezultat ovog eksperimenta je postojanje plave luminiscence na 446 *nm* kod nanotraka.

Postavljeni cilj doktorske disertacije je opravdan zbog toga što su uspešno otkrivene dve različite metode sinteze GNT. U obe metode se osobine i dimenzije GNT mogu kontrolisati, što otvara mogućnosti za različite potencijalne primene, prvenstveno u optoelektronici i biološkom markiranju.

10. Literatura

- [1] R. Garg, N.K. Dutta, N.R. Choudhury, Work Function Engineering of Graphene, *Nanomaterials-Basel*, 4 (2014) 267-300.
- [2] P.R. Wallace, The Band Theory of Graphite, *Physical Review*, 71 (1947) 622-634.
- [3] MOURAS, #160, S., HAMM, A., DJURADO, D., COUSSEINS, J.-C., Synthesis of first stage graphite intercalation compounds with fluorides, Gauthier-Villars, Paris, FRANCE, 1987.
- [4] 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.
- [5] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, A.K. Geim, Two-dimensional atomic crystals, *Proc Natl Acad Sci U S A*, 102 (2005) 10451-10453.
- [6] 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.
- [7] G. Lu, K. Yu, Z. Wen, J. Chen, Semiconducting graphene: converting graphene from semimetal to semiconductor, *Nanoscale*, 5 (2013) 1353-1368.
- [8] P. Avouris, Graphene: Electronic and Photonic Properties and Devices, *Nano Lett*, 10 (2010) 4285-4294.
- [9] D.R. Dreyer, R.S. Ruoff, C.W. Bielawski, From Conception to Realization: An Historical Account of Graphene and Some Perspectives for Its Future, *Angewandte Chemie International Edition*, 49 (2010) 9336-9344.
- [10] 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.
- [11] E.A. Kim, A.H. Castro Neto, Graphene as an electronic membrane, *Epl-Europhys Lett*, 84 (2008).
- [12] V.M. Pereira, A.H. Castro Neto, Strain Engineering of Graphene's Electronic Structure, *Phys Rev Lett*, 103 (2009).
- [13] 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.
- [14] Z. Chen, W. Jang, W. Bao, C.N. Lau, C. Dames, Thermal contact resistance between graphene and silicon dioxide, *Appl Phys Lett*, 95 (2009).

- [15] W.Z. Bao, F. Miao, Z. Chen, H. Zhang, W.Y. Jang, C. Dames, C.N. Lau, Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes, *Nat Nanotechnol*, 4 (2009) 562-566.
- [16] K.S. Novoselov, V.I. Fal'ko, L. Colombo, P.R. Gellert, M.G. Schwab, K. Kim, A roadmap for graphene, *Nature*, 490 (2012) 192-200.
- [17] N.O. Weiss, H. Zhou, L. Liao, Y. Liu, S. Jiang, Y. Huang, X. Duan, Graphene: an emerging electronic material, *Adv Mater*, 24 (2012) 5782-5825.
- [18] 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.
- [19] T. Jiang, W. Sun, Q. Zhu, N.A. Burns, S.A. Khan, R. Mo, Z. Gu, Furin-mediated sequential delivery of anticancer cytokine and small-molecule drug shuttled by graphene, *Adv Mater*, 27 (2015) 1021-1028.
- [20] R. Tkacz, R. Oldenbourg, S.B. Mehta, M. Miansari, A. Verma, M. Majumder, pH dependent isotropic to nematic phase transitions in graphene oxide dispersions reveal droplet liquid crystalline phases, *Chem Commun (Camb)*, 50 (2014) 6668-6671.
- [21] G. Lalwani, A.M. Henslee, B. Farshid, L. Lin, F.K. Kasper, Y.X. Qin, A.G. Mikos, B. Sitharaman, Two-dimensional nanostructure-reinforced biodegradable polymeric nanocomposites for bone tissue engineering, *Biomacromolecules*, 14 (2013) 900-909.
- [22] S. Kanakia, J.D. Toussaint, S.M. Chowdhury, G. Lalwani, T. Tembulkar, T. Button, K.R. Shroyer, W. Moore, B. Sitharaman, Physicochemical characterization of a novel graphene-based magnetic resonance imaging contrast agent, *Int J Nanomedicine*, 8 (2013) 2821-2833.
- [23] S.J. Heerema, C. Dekker, Graphene nanodevices for DNA sequencing, *Nat Nanotechnol*, 11 (2016) 127-136.
- [24] T.S. Sreeprasad, P. Nguyen, A. Alshogheathri, L. Hibbeler, F. Martinez, N. McNeil, V. Berry, Graphene quantum dots interfaced with single bacterial spore for bio-electromechanical devices: a graphene cybot, *Sci Rep*, 5 (2015) 9138.
- [25] A.Y. Romanchuk, A.S. Slesarev, S.N. Kalmykov, D.V. Kosynkin, J.M. Tour, Graphene oxide for effective radionuclide removal, *Phys Chem Chem Phys*, 15 (2013) 2321-2327.
- [26] Z. Peng, J. Lin, R. Ye, E.L. Samuel, J.M. Tour, Flexible and stackable laser-induced graphene supercapacitors, *ACS Appl Mater Interfaces*, 7 (2015) 3414-3419.
- [27] J. Zhu, R. Duan, S. Zhang, N. Jiang, Y. Zhang, The application of graphene in lithium ion battery electrode materials, *Springerplus*, 3 (2014) 585.
- [28] L.A. Ponomarenko, F. Schedin, M.I. Katsnelson, R. Yang, E.W. Hill, K.S. Novoselov, A.K. Geim, Chaotic Dirac billiard in graphene quantum dots, *Science*, 320 (2008) 356-358.

- [29] Y.M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K.A. Jenkins, D.B. Farmer, H.Y. Chiu, A. Grill, P. Avouris, 100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene, *Science*, 327 (2010) 662.
- [30] J. Lee, T.J. Ha, H. Li, K.N. Parrish, M. Holt, A. Dodabalapur, R.S. Ruoff, D. Akinwande, 25 GHz embedded-gate graphene transistors with high-k dielectrics on extremely flexible plastic sheets, *Acs Nano*, 7 (2013) 7744-7750.
- [31] Z. Liu, K. Parvez, R. Li, R. Dong, X. Feng, K. Mullen, Transparent conductive electrodes from graphene/PEDOT:PSS hybrid inks for ultrathin organic photodetectors, *Adv Mater*, 27 (2015) 669-675.
- [32] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence, *Phys Rev B Condens Matter*, 54 (1996) 17954-17961.
- [33] K. Wakabayashi, M. Fujita, H. Ajiki, M. Sigrist, Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons, *Phys Rev B*, 59 (1999) 8271-8282.
- [34] B.H. Sun, Formulation of 2D Graphene Deformation Based on Chiral-Tube Base Vectors, *J Nanomater*, (2010).
- [35] S. Dutta, S.K. Pati, Novel properties of graphene nanoribbons: a review, *J Mater Chem*, 20 (2010) 8207-8223.
- [36] M. Terrones, A.R. Botello-Mendez, J. Campos-Delgado, F. Lopez-Urias, Y.I. Vega-Cantu, F.J. Rodriguez-Macias, A.L. Elias, E. Munoz-Sandoval, A.G. Cano-Marquez, J.C. Charlier, H. Terrones, Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications, *Nano Today*, 5 (2010) 351-372.
- [37] X.L. Li, X.R. Wang, L. Zhang, S.W. Lee, H.J. Dai, Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors, *Science*, 319 (2008) 1229-1232.
- [38] X.R. Wang, Y.J. Ouyang, X.L. Li, H.L. Wang, J. Guo, H.J. Dai, Room-temperature all-semiconducting sub-10-nm graphene nanoribbon field-effect transistors, *Phys Rev Lett*, 100 (2008).
- [39] H. Raza, E.C. Kan, Armchair graphene nanoribbons: Electronic structure and electric-field modulation, *Phys Rev B*, 77 (2008).
- [40] Y.W. Son, M.L. Cohen, S.G. Louie, Half-metallic graphene nanoribbons, *Nature*, 444 (2006) 347-349.
- [41] M.S. Fuhrer, C.N. Lau, A.H. MacDonald, Graphene: Materially Better Carbon, *Mrs Bull*, 35 (2010) 289-295.
- [42] F. Cervantes-Sodi, G. Csanyi, S. Piscanec, A.C. Ferrari, Edge-functionalized and substitutionally doped graphene nanoribbons: Electronic and spin properties, *Phys Rev B*, 77 (2008).
- [43] L. Ma, J. Wang, F. Ding, Recent Progress and Challenges in Graphene Nanoribbon Synthesis, *ChemPhysChem*, 14 (2013) 47-54.

- [44] C. Vieu, F. Carcenac, A. Pepin, Y. Chen, M. Mejias, A. Lebib, L. Manin-Ferlazzo, L. Couraud, H. Launois, Electron beam lithography: resolution limits and applications, *Appl Surf Sci*, 164 (2000) 111-117.
- [45] S. Masubuchi, M. Ono, K. Yoshida, K. Hirakawa, T. Machida, Fabrication of graphene nanoribbon by local anodic oxidation lithography using atomic force microscope, *Appl Phys Lett*, 94 (2009).
- [46] L.S. Weng, L.Y. Zhang, Y.P. Chen, L.P. Rokhinson, Atomic force microscope local oxidation nanolithography of graphene, *Appl Phys Lett*, 93 (2008).
- [47] L. Tapaszto, G. Dobrik, P. Lambin, L.P. Biro, Tailoring the atomic structure of graphene nanoribbons by scanning tunnelling microscope lithography, *Nat Nanotechnol*, 3 (2008) 397-401.
- [48] Z.S. Wu, W.C. Ren, L.B. Gao, B.L. Liu, J.P. Zhao, H.M. Cheng, Efficient Synthesis of Graphene Nanoribbons Sonochemically Cut from Graphene Sheets, *Nano Res*, 3 (2010) 16-22.
- [49] L.C. Campos, V.R. Manfrinato, J.D. Sanchez-Yamagishi, J. Kong, P. Jarillo-Herrero, Anisotropic Etching and Nanoribbon Formation in Single-Layer Graphene, *Nano Lett*, 9 (2009) 2600-2604.
- [50] D.V. Kosynkin, A.L. Higginbotham, A. Sinitskii, J.R. Lomeda, A. Dimiev, B.K. Price, J.M. Tour, Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons, *Nature*, 458 (2009) 872-U875.
- [51] L.Y. Jiao, X.R. Wang, G. Diankov, H.L. Wang, H.J. Dai, Facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons, *Nat Nanotechnol*, 5 (2010) 321-325.
- [52] K. Kim, A. Sussman, A. Zettl, Graphene Nanoribbons Obtained by Electrically Unwrapping Carbon Nanotubes, *Acs Nano*, 4 (2010) 1362-1366.
- [53] Z.X. Zhang, Z.Z. Sun, J. Yao, D.V. Kosynkin, J.M. Tour, Transforming Carbon Nanotube Devices into Nanoribbon Devices, *J Am Chem Soc*, 131 (2009) 13460-13463.
- [54] M.Y. Han, B. Ozyilmaz, Y.B. Zhang, P. Kim, Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons, *Phys Rev Lett*, 98 (2007).
- [55] J.W. Bai, X.F. Duan, Y. Huang, Rational Fabrication of Graphene Nanoribbons Using a Nanowire Etch Mask, *Nano Lett*, 9 (2009) 2083-2087.
- [56] M.A. Rafiee, W. Lu, A.V. Thomas, A. Zandiatashbar, J. Rafiee, J.M. Tour, N.A. Koratkar, Graphene nanoribbon composites, *Acs Nano*, 4 (2010) 7415-7420.
- [57] G. Lalwani, X. Cai, L. Nie, L.V. Wang, B. Sitharaman, Graphene-based contrast agents for photoacoustic and thermoacoustic tomography, *Photoacoustics*, 1 (2013) 62-67.
- [58] H. Sevincli, M. Topsakal, S. Ciraci, Superlattice structures of graphene-based armchair nanoribbons, *Phys Rev B*, 78 (2008).

- [59] D.C. Wei, Y.Q. Liu, H.L. Zhang, L.P. Huang, B. Wu, J.Y. Chen, G. Yu, Scalable Synthesis of Few-Layer Graphene Ribbons with Controlled Morphologies by a Template Method and Their Applications in Nanoelectromechanical Switches, *J Am Chem Soc*, 131 (2009) 11147-11154.
- [60] S. Zhu, J. Zhang, C. Qiao, S. Tang, Y. Li, W. Yuan, B. Li, L. Tian, F. Liu, R. Hu, H. Gao, H. Wei, H. Zhang, H. Sun, B. Yang, Strongly green-photoluminescent graphene quantum dots for bioimaging applications, *Chem Commun (Camb)*, 47 (2011) 6858-6860.
- [61] L. Li, G. Wu, G. Yang, J. Peng, J. Zhao, J.J. Zhu, Focusing on luminescent graphene quantum dots: current status and future perspectives, *Nanoscale*, 5 (2013) 4015-4039.
- [62] J. Peng, W. Gao, B.K. Gupta, Z. Liu, R. Romero-Aburto, L. Ge, L. Song, L.B. Alemany, X. Zhan, G. Gao, S.A. Vithayathil, B.A. Kaiparettu, A.A. Marti, T. Hayashi, J.J. Zhu, P.M. Ajayan, Graphene quantum dots derived from carbon fibers, *Nano Lett*, 12 (2012) 844-849.
- [63] H.T. Li, X.D. He, Z.H. Kang, H. Huang, Y. Liu, J.L. Liu, S.Y. Lian, C.H.A. Tsang, X.B. Yang, S.T. Lee, Water-Soluble Fluorescent Carbon Quantum Dots and Photocatalyst Design, *Angew Chem Int Edit*, 49 (2010) 4430-4434.
- [64] J. Zhou, C. Booker, R. Li, X. Zhou, T.K. Sham, X. Sun, Z. Ding, An electrochemical avenue to blue luminescent nanocrystals from multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs), *J Am Chem Soc*, 129 (2007) 744-745.
- [65] J. Lu, J.X. Yang, J. Wang, A. Lim, S. Wang, K.P. Loh, One-pot synthesis of fluorescent carbon nanoribbons, nanoparticles, and graphene by the exfoliation of graphite in ionic liquids, *Acs Nano*, 3 (2009) 2367-2375.
- [66] G. Eda, Y.Y. Lin, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H.A. Chen, I.S. Chen, C.W. Chen, M. Chhowalla, Blue photoluminescence from chemically derived graphene oxide, *Adv Mater*, 22 (2010) 505-509.
- [67] X. Zhou, Y. Zhang, C. Wang, X. Wu, Y. Yang, B. Zheng, H. Wu, S. Guo, J. Zhang, Photo-Fenton reaction of graphene oxide: a new strategy to prepare graphene quantum dots for DNA cleavage, *Acs Nano*, 6 (2012) 6592-6599.
- [68] Q. Mei, K. Zhang, G. Guan, B. Liu, S. Wang, Z. Zhang, Highly efficient photoluminescent graphene oxide with tunable surface properties, *Chem Commun (Camb)*, 46 (2010) 7319-7321.
- [69] S.N. Baker, G.A. Baker, Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights, *Angew Chem Int Ed Engl*, 49 (2010) 6726-6744.
- [70] X. Yan, B. Li, X. Cui, Q. Wei, K. Tajima, L.S. Li, Independent Tuning of the Band Gap and Redox Potential of Graphene Quantum Dots, *J Phys Chem Lett*, 2 (2011) 1119-1124.
- [71] J. Shen, Y. Zhu, X. Yang, C. Li, Graphene quantum dots: emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices, *Chem Commun (Camb)*, 48 (2012) 3686-3699.
- [72] J. Shen, Y. Zhu, C. Chen, X. Yang, C. Li, Facile preparation and upconversion luminescence of graphene quantum dots, *Chem Commun (Camb)*, 47 (2011) 2580-2582.

- [73] F. Liu, M.H. Jang, H.D. Ha, J.H. Kim, Y.H. Cho, T.S. Seo, Facile synthetic method for pristine graphene quantum dots and graphene oxide quantum dots: origin of blue and green luminescence, *Adv Mater*, 25 (2013) 3657-3662.
- [74] J. Lee, K. Kim, W.I. Park, B.H. Kim, J.H. Park, T.H. Kim, S. Bong, C.H. Kim, G. Chae, M. Jun, Y. Hwang, Y.S. Jung, S. Jeon, Uniform graphene quantum dots patterned from self-assembled silica nanodots, *Nano Lett*, 12 (2012) 6078-6083.
- [75] L. Tang, R. Ji, X. Cao, J. Lin, H. Jiang, X. Li, K.S. Teng, C.M. Luk, S. Zeng, J. Hao, S.P. Lau, Deep ultraviolet photoluminescence of water-soluble self-passivated graphene quantum dots, *Acs Nano*, 6 (2012) 5102-5110.
- [76] S. Zhuo, M. Shao, S.T. Lee, Upconversion and downconversion fluorescent graphene quantum dots: ultrasonic preparation and photocatalysis, *Acs Nano*, 6 (2012) 1059-1064.
- [77] R. Liu, D. Wu, X. Feng, K. Mullen, Bottom-up fabrication of photoluminescent graphene quantum dots with uniform morphology, *J Am Chem Soc*, 133 (2011) 15221-15223.
- [78] X. Yan, Q. Li, L.S. Li, Formation and stabilization of palladium nanoparticles on colloidal graphene quantum dots, *J Am Chem Soc*, 134 (2012) 16095-16098.
- [79] Y. Jing, Y. Zhu, X. Yang, J. Shen, C. Li, Ultrasound-triggered smart drug release from multifunctional core-shell capsules one-step fabricated by coaxial electrospray method, *Langmuir*, 27 (2011) 1175-1180.
- [80] V. Gupta, N. Chaudhary, R. Srivastava, G.D. Sharma, R. Bhardwaj, S. Chand, Luminescent graphene quantum dots for organic photovoltaic devices, *J Am Chem Soc*, 133 (2011) 9960-9963.
- [81] B. Li, Y. Feng, K. Ding, G. Qian, X. Zhang, J. Zhang, The effect of gamma ray irradiation on the structure of graphite and multi-walled carbon nanotubes, *Carbon*, 60 (2013) 186-192.
- [82] D. Kleut, S. Jovanovic, Z. Markovic, D. Kepic, D. Tomic, N. Romcevic, M. Marinovic-Cincovic, M. Dramicanin, I. Holclajtner-Antunovic, V. Pavlovic, G. Drazic, M. Milosavljevic, B.T. Markovic, Comparison of structural properties of pristine and gamma irradiated single-wall carbon nanotubes: Effects of medium and irradiation dose, *Mater Charact*, 72 (2012) 37-45.
- [83] M.X. Han, Z.Y. Ji, L.W. Shang, Y.P. Chen, H. Wang, X. Liu, D.M. Li, M. Liu, gamma radiation caused graphene defects and increased carrier density, *Chinese Phys B*, 20 (2011).
- [84] A.M. Ilyin, E.A. Daineko, G.W. Beall, Computer simulation and study of radiation defects in graphene, *Physica E*, 42 (2009) 67-69.
- [85] D. Teweldebrhan, A.A. Balandin, Modification of graphene properties due to electron-beam irradiation, *Appl Phys Lett*, 94 (2009).
- [86] U. Ritter, P. Scharff, C. Siegmund, O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish, Y.I. Prylutskyy, N.M. Belyi, V.A. Gubanov, L.I. Komarova, S.V. Lizunova, V.G. Poroshin, V.V. Shlapatskaya, H.

Bernas, Radiation damage to multi-walled carbon nanotubes and their Raman vibrational modes, *Carbon*, 44 (2006) 2694-2700.

[87] Z. Xu, Y. Huang, C. Min, L. Chen, L. Chen, Effect of γ -ray radiation on the polyacrylonitrile based carbon fibers, *Radiation Physics and Chemistry*, 79 (2010) 839-843.

[88] Z.W. Xu, L. Chen, B.M. Zhou, Y.L. Li, B.D. Li, J.R. Niu, M.J. Shan, Q.W. Guo, Z. Wang, X.M. Qian, Nano-structure and property transformations of carbon systems under gamma-ray irradiation: a review, *Rsc Adv*, 3 (2013) 10579-10597.

[89] B. Florian, Irradiation effects in carbon nanostructures, *Reports on Progress in Physics*, 62 (1999) 1181.

[90] F. Cataldo, A Raman study on radiation-damaged graphite by γ -rays, *Carbon*, 38 (2000) 634-636.

[91] D.H. Galván, I.L. Garzón, P. Santiago, M. José-Yacamán, Structural Changes and Electronic Properties of Gamma Irradiated Graphite: An Experimental and Theoretical Study, *Fullerene Science and Technology*, 6 (1998) 867-883.

[92] F. Banhart, J. Kotakoski, A.V. Krasheninnikov, Structural Defects in Graphene, *Acs Nano*, 5 (2011) 26-41.

[93] J. Kotakoski, A.V. Krasheninnikov, K. Nordlund, Energetics, structure, and long-range interaction of vacancy-type defects in carbon nanotubes: Atomistic simulations, *Phys Rev B*, 74 (2006) 245420.

[94] B.W. Jeong, J. Ihm, G.-D. Lee, Stability of dislocation defect with two pentagon-heptagon pairs in graphene, *Phys Rev B*, 78 (2008) 165403.

[95] X. Lin, X. Dou, X. Wang, R.T. Chen, Nickel electroplating for nanostructure mold fabrication, *J Nanosci Nanotechnol*, 11 (2011) 7006-7010.

[96] K. Hili, D. Fan, V.A. Guzenko, Y. Ekinici, Nickel electroplating for high-resolution nanostructures, *Microelectron Eng*, 141 (2015) 122-128.

[97] K. Ansari, J.A. van Kan, A.A. Bettiol, F. Watt, Stamps for nanoimprint lithography fabricated by proton beam writing and nickel electroplating, *J Micromech Microeng*, 16 (2006) 1967-1974.

[98] J.K. Luo, A.J. Flewitt, S.M. Spearing, N.A. Fleck, W.I. Milne, Young's modulus of electroplated Ni thin film for MEMS applications, *Mater Lett*, 58 (2004) 2306-2309.

[99] S. Wen, J.A. Szpunar, Direct electrodeposition of highly ordered magnetic nickel nanowires on silicon wafer, *Micro Nano Lett*, 1 (2006) 89-93.

[100] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, Atomic force microscope, *Phys Rev Lett*, 56 (1986) 930-933.

[101] P. Cui, J. Lee, E. Hwang, H. Lee, One-pot reduction of graphene oxide at subzero temperatures, *Chem Commun (Camb)*, 47 (2011) 12370-12372.

- [102] J. Campos-Delgado, J.M. Romo-Herrera, X. Jia, D.A. Cullen, H. Muramatsu, Y.A. Kim, T. Hayashi, Z. Ren, D.J. Smith, Y. Okuno, T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, M. Endo, H. Terrones, M.S. Dresselhaus, M. Terrones, Bulk production of a new form of sp(2) carbon: crystalline graphene nanoribbons, *Nano Lett*, 8 (2008) 2773-2778.
- [103] Z.H. Ni, Y.Y. Wang, T. Yu, Z.X. Shen, Raman Spectroscopy and Imaging of Graphene, *Nano Res*, 1 (2008) 273-291.
- [104] R. Yang, Z.W. Shi, L.C. Zhang, D.X. Shi, G.Y. Zhang, Observation of Raman G-Peak Split for Graphene Nanoribbons with Hydrogen-Terminated Zigzag Edges, *Nano Lett*, 11 (2011) 4083-4088.
- [105] C. Casiraghi, A. Hartschuh, H. Qian, S. Piscanec, C. Georgi, A. Fasoli, K.S. Novoselov, D.M. Basko, A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene edges, *Nano Lett*, 9 (2009) 1433-1441.
- [106] C. Cong, T. Yu, H. Wang, Raman study on the g mode of graphene for determination of edge orientation, *ACS Nano*, 4 (2010) 3175-3180.
- [107] L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, H. Dai, Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes, *Nature*, 458 (2009) 877-880.
- [108] L. Xie, H. Wang, C. Jin, X. Wang, L. Jiao, K. Suenaga, H. Dai, Graphene nanoribbons from unzipped carbon nanotubes: atomic structures, Raman spectroscopy, and electrical properties, *J Am Chem Soc*, 133 (2011) 10394-10397.
- [109] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, *Phys Rep*, 473 (2009) 51-87.
- [110] K. Wang, A.M. Rao, P.C. Eklund, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Observation of higher-order infrared modes in solid C60 films, *Phys Rev B Condens Matter*, 48 (1993) 11375-11380.
- [111] K. Muthoosamy, R.G. Bai, I.B. Abubakar, S.M. Sudheer, H.N. Lim, H.S. Loh, N.M. Huang, C.H. Chia, S. Manickam, Exceedingly biocompatible and thin-layered reduced graphene oxide nanosheets using an eco-friendly mushroom extract strategy, *Int J Nanomedicine*, 10 (2015) 1505-1519.
- [112] Y. Chong, Y. Ma, H. Shen, X. Tu, X. Zhou, J. Xu, J. Dai, S. Fan, Z. Zhang, The in vitro and in vivo toxicity of graphene quantum dots, *Biomaterials*, 35 (2014) 5041-5048.
- [113] C.T. Chien, S.S. Li, W.J. Lai, Y.C. Yeh, H.A. Chen, I.S. Chen, L.C. Chen, K.H. Chen, T. Nemoto, S. Isoda, M. Chen, T. Fujita, G. Eda, H. Yamaguchi, M. Chhowalla, C.W. Chen, Tunable photoluminescence from graphene oxide, *Angew Chem Int Ed Engl*, 51 (2012) 6662-6666.
- [114] A. Cortés, G. Riveros, J.L. Palma, J.C. Denardin, R.E. Marotti, E.A. Dalchiele, H. Gómez, Single-Crystal Growth of Nickel Nanowires: Influence of Deposition Conditions on Structural and Magnetic Properties, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 9 (2009) 1992-2000.

- [115] A. Dahal, M. Batzill, Graphene-nickel interfaces: a review, *Nanoscale*, 6 (2014) 2548-2562.
- [116] M. Eizenberg, J.M. Blakely, Carbon interaction with nickel surfaces: Monolayer formation and structural stability, *The Journal of Chemical Physics*, 71 (1979) 3467-3477.
- [117] L. Baraton, Z.B. He, C.S. Lee, C.S. Cojocaru, M. Chatelet, J.L. Maurice, Y.H. Lee, D. Pribat, On the mechanisms of precipitation of graphene on nickel thin films, *Epl-Europhys Lett*, 96 (2011).
- [118] D.T. Toolan, S. Fujii, S.J. Ebbens, Y. Nakamura, J.R. Howse, On the mechanisms of colloidal self-assembly during spin-coating, *Soft Matter*, 10 (2014) 8804-8812.
- [119] G. Pompeo, M. Girasole, A. Cricenti, F. Cattaruzza, A. Flamini, T. Prospero, J. Generosi, A.C. Castellano, AFM characterization of solid-supported lipid multilayers prepared by spin-coating, *Biochim Biophys Acta*, 1712 (2005) 29-36.
- [120] K.P. Necas D., *Gwyddion*, in, 2016.
- [121] M. Rasa, B.W.M. Kuipers, A.P. Philipse, Atomic force microscopy and magnetic force microscopy study of model colloids, *J Colloid Interf Sci*, 250 (2002) 303-315.
- [122] D. Tomic, Z. Markovic, M. Dramicanin, I.H. Antunovic, S. Jovanovic, M. Milosavljevic, J. Pantic, B.T. Markovic, Gamma ray assisted fabrication of fluorescent oligographene nanoribbons, *Mater Res Bull*, 47 (2012) 1996-2000.
- [123] 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.
- [124] W. Wei, C. Hailiang, Z. Xufeng, L. Zhaoping, Synthesis of Graphene, in: *Graphene*, CRC Press, 2014, pp. 21-64.
- [125] 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.
- [126] K. Wakabayashi, Y. Takane, M. Yamamoto, M. Sgrist, Edge effect on electronic transport properties of graphene nanoribbons and presence of perfectly conducting channel, *Carbon*, 47 (2009) 124-137.
- [127] 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.
- [128] D.L. Dugle, G.R. Freeman, Gamma-radiolysis of cyclopentanone. Part 1.-Products from C-H bond cleavage, *Transactions of the Faraday Society*, 61 (1965) 1166-1173.
- [129] W.W. Bristowe, M. Katayama, C.N. Trumbore, γ -Radiolysis of Liquid Cyclopentanone_{1a,b}, *The Journal of Physical Chemistry*, 69 (1965) 807-815.
- [130] D.R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics [a ready-reference book of chemical and physical data]*, in, CRC : Taylor & Francis,, Boca Raton, Fla. ; London, 2008.

- [131] S. Ryu, J. Maultzsch, M.Y. Han, P. Kim, L.E. Brus, Raman Spectroscopy of Lithographically Patterned Graphene Nanoribbons, *Acs Nano*, 5 (2011) 4123-4130.
- [132] R. Saito, A. Jorio, A.G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, M.A. Pimenta, Probing phonon dispersion relations of graphite by double resonance Raman scattering, *Phys Rev Lett*, 88 (2002) 027401.
- [133] R. Saito, A. Gruneis, G.G. Samsonidze, V.W. Brar, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, A. Jorio, L.G. Cancado, C. Fantini, M.A. Pimenta, A.G. Souza, Double resonance Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes, *New J Phys*, 5 (2003).
- [134] I. Calizo, A.A. Balandin, W. Bao, F. Miao, C.N. Lau, Temperature dependence of the Raman spectra of graphene and graphene multilayers, *Nano Lett*, 7 (2007) 2645-2649.
- [135] I. Calizo, W.Z. Bao, F. Miao, C.N. Lau, A.A. Balandin, The effect of substrates on the Raman spectrum of graphene: Graphene-on-sapphire and graphene-on-glass, *Appl Phys Lett*, 91 (2007).
- [136] A. Shukla, R. Kumar, J. Mazher, A. Balan, Graphene made easy: High quality, large-area samples, *Solid State Commun*, 149 (2009) 718-721.
- [137] A.B. Bourlinos, A. Stassinopoulos, D. Anglos, R. Zboril, M. Karakassides, E.P. Giannelis, Surface functionalized carbogenic quantum dots, *Small*, 4 (2008) 455-458.
- [138] J.E. Riggs, Z.X. Guo, D.L. Carroll, Y.P. Sun, Strong luminescence of solubilized carbon nanotubes, *J Am Chem Soc*, 122 (2000) 5879-5880.
- [139] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, A.C. Ferrari, Graphene photonics and optoelectronics, *Nat Photon*, 4 (2010) 611-622.
- [140] D.D. Tošić, Z.M. Marković, S.P. Jovanović, M.S. Milosavljević, B.M. Todorović-Marković, Comparative analysis of different methods for graphene nanoribbon synthesis, 67 (2013) 156.
- [141] D. Tosić, Z. Marković, S. Jovanović, J. Prekodravac, M. Budimir, D. Kepić, I. Holclajtner-Antunović, M. Dramicanin, B. Todorović-Marković, Rapid thermal annealing of nickel-carbon nanowires for graphene nanoribbons formation, *Synthetic Metals*, 218 (2016) 43-49.
- [142] D. Kepić, Z. Marković, S. Jovanović, I.H. Antunović, D. Kleut, B.T. Marković, Novel method for graphene functionalization, *Phys Scripta*, T162 (2014).
- [143] J.R. Prekodravac, S.P. Jovanović, I.D. Holclajtner-Antunović, D.B. Perusko, V.B. Pavlović, D.D. Tosić, B.M. Todorović-Marković, Z.M. Marković, Monolayer graphene films through nickel catalyzed transformation of fullerol and graphene quantum dots: a Raman spectroscopy study, *Phys Scripta*, T162 (2014).
- [144] C. Casiraghi, S. Pisana, K.S. Novoselov, A.K. Geim, A.C. Ferrari, Raman fingerprint of charged impurities in graphene, *Appl Phys Lett*, 91 (2007).

- [145] H. Chen, Z. Wang, S. Zong, P. Chen, D. Zhu, L. Wu, Y. Cui, A graphene quantum dot-based FRET system for nuclear-targeted and real-time monitoring of drug delivery, *Nanoscale*, 7 (2015) 15477-15486.
- [146] A.K. Bentley, M. Farhoud, A.B. Ellis, G.C. Lisensky, A.M.L. Nickel, W.C. Crone, Template synthesis and magnetic manipulation of nickel nanowires, *J Chem Educ*, 82 (2005) 765-768.
- [147] M.R. Tabasum, F. Zighem, J.D. Medina, A. Encinas, L. Piraux, B. Nysten, Magnetic force microscopy investigation of arrays of nickel nanowires and nanotubes, *Nanotechnology*, 25 (2014).
- [148] K. Nielsch, R.B. Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner, U. Gosele, S.F. Fischer, H. Kronmüller, Hexagonally ordered 100 nm period nickel nanowire arrays, *Appl Phys Lett*, 79 (2001) 1360-1362.
- [149] A.A. El Mel, J.L. Duvail, E. Gautron, W. Xu, C.H. Choi, B. Angleraud, A. Granier, P.Y. Tessier, Highly ordered ultralong magnetic nanowires wrapped in stacked graphene layers, *Beilstein J Nanotech*, 3 (2012) 846-851.
- [150] W. Kwon, S.W. Rhee, Facile synthesis of graphitic carbon quantum dots with size tunability and uniformity using reverse micelles, *Chem Commun*, 48 (2012) 5256-5258.
- [151] C. Zhang, D.M. Dabbs, L.M. Liu, I.A. Aksay, R. Car, A. Selloni, Combined Effects of Functional Groups, Lattice Defects, and Edges in the Infrared Spectra of Graphene Oxide, *J Phys Chem C*, 119 (2015) 18167-18176.
- [152] R. Rao, D. Tishler, J. Katoch, M. Ishigami, Multiphonon Raman scattering in graphene, *Phys Rev B*, 84 (2011).
- [153] Q. Xu, Q. Zhou, Z. Hua, Q. Xue, C. Zhang, X. Wang, D. Pan, M. Xiao, Single-particle spectroscopic measurements of fluorescent graphene quantum dots, *Acs Nano*, 7 (2013) 10654-10661.
- [154] S.L. Hu, K.Y. Niu, J. Sun, J. Yang, N.Q. Zhao, X.W. Du, One-step synthesis of fluorescent carbon nanoparticles by laser irradiation, *J Mater Chem*, 19 (2009) 484-488.
- [155] K.S. Subrahmanyam, P. Kumar, A. Nag, C.N.R. Rao, Blue light emitting graphene-based materials and their use in generating white light, *Solid State Commun*, 150 (2010) 1774-1777.
- [156] S.P. Jovanovic, Z. Syrgiannis, Z.M. Markovic, A. Bonasera, D.P. Kepic, M.D. Budimir, D.D. Milivojevic, V.D. Spasojevic, M.D. Dramicanin, V.B. Pavlovic, B.M.T. Markovic, Modification of Structural and Luminescence Properties of Graphene Quantum Dots by Gamma Irradiation and Their Application in a Photodynamic Therapy, *Acs Appl Mater Inter*, 7 (2015) 25865-25874.
- [157] G. Eda, Y.Y. Lin, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H.A. Chen, I.S. Chen, C.W. Chen, M. Chhowalla, Blue Photoluminescence from Chemically Derived Graphene Oxide, *Adv Mater*, 22 (2010) 505-+.

11. Stručna biografija

Dragana Tošić je rođena u Beogradu 17.04.1983. godine. Diplomirala je na Elektrotehničkom fakultetu u Beogradu 2009. godine na smeru za Biomedicinski i ekološki inženjering. Diplomski rad “Elementarne čestice u klasičnoj teoriji Velikog Praska” je urađen pod rukovodstvom prof. dr Predraga Osmokrovića. Diplomске akademske (master) studije je završila 2010. godine na Elektrotehničkom fakultetu u Beogradu na smeru za Biomedicinsko i ekološko inženjerstvo. Oktobra 2010. godine je odbranila master rad na temu “Ispitivanje strukture ugljeničnih nanotuba i grafena mikroskopijom atomskih sila” kod prof. dr Dejana Rakovića. Eksperimentalni deo master rada je urađen u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku 030 u Institutu za nuklearne nauke “Vinča”. Doktorske studije je upisala 2010. godine na Elektrotehničkom fakultetu u Beogradu na modulu Nuklearna, medicinska i ekološka tehnika pod mentorstvom prof. dr Dejana Rakovića.

Zaposlena je u Institutu za nuklearne nauke “Vinča” od 2010. godine. U periodu od 2010. do 2011. godine je bila angažovana na projektu “Elektronska i laserska spektroskopija molekula”. Od 2011. godine radi na projektu “Tanki slojevi jednoslojnih ugljeničnih nanotuba i grafena za primenu u elektronici”. U svom dosadašnjem naučnom radu ima 10 objavljenih radova u međunarodnim časopisima, od kojih je 3 rada u časopisima kategorije M21, 2 rada u kategoriji M22 i 5 radova u kategoriji M23. Na tri rada koja su u direktnoj vezi sa istraživanjima u doktorskoj disertaciji je prvi autor. Takođe ima i jedan rad na međunarodnoj konferenciji štampan u izvodu.

Naučnoistraživački rad Dragane Tošić je usmeren na ispitivanje novih načina sinteze grafenskih nanotraka i ispitivanje njihovih osobina korišćenjem različitih tehnika karakterizacije od kojih je najviše vremena i pažnje posvetila izučavanju mikroskopije atomskih sila.

12. Prilozi

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а DRAGANA TOSIC

број индекса 10/5053

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA
GLIFENSKIH NANOGRAMA

- 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, 7.7.2016.

Dragana Tosic

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора FRAGANA TOŠIĆ

Број индекса 1015053

Студијски програм _____

Наслов рада SINTEZA I KARAKTERIZACIJA GRAFENSKIH NANOTRAKA

Ментор PROF. DR DEJAN RAKOVIĆ I DR ZORAN MILKOVIĆ

Потписани/а FRAGANA TOŠIĆ

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, 7.4.2016.

FRAGANA TOŠIĆ

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA
GRAFENSKIH NANOTRUBKA

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, 7.4.2016.

Александар Тошић