

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

MSc Jovana R Prekodravac

**Sinteza tankih slojeva grafena metodom
brzog termalnog odgrevanja iz različitih
ugljeničnih prekursora i njihova
karakterizacija**

doktorska disertacija

Beograd, 2017

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

MSc Jovana R. Prekodravac

**Graphene thin films synthesis by rapid
thermal annealing method from different
carbon sources and their
characterisation**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2017

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

Rukovodilac izrade doktorske disertacije i mentor: dr Biljana Todorović–Marković, naučni savetnik, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Univerzitet u Beogradu

Komisija:

1. dr Ivanka Holclajtner–Antunović, redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

2. dr Biljana Todorović–Marković, naučni savetnik Laboratorije za radijacionu hemiju i fiziku „Gama“, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Univerzitet u Beogradu

3. dr Gordana Ćirić–Marjanović, redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

4. dr Svetlana Jovanović Vučetić, naučni saradnik Laboratorije za radijacionu hemiju i fiziku „Gama“, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Univerzitet u Beogradu

5. dr Danica Bajuk–Bogdanović, naučni saradnik Fakulteta za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane: _____2017. godine.

Ekperimentalni deo ove doktorske disertacije urađen je u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“, u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku „Gama“, u okviru projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije **„Tanki slojevi jednoslojnih ugljeničnih nanotuba i grafena za primenu u elektronici“** pod rukovodstvom dr Biljane Todorović–Marković.

Zahvaljujem se naučnom savetniku dr Biljani Todorović–Marković na savetima, smernicama a prvenstveno na izradi istraživačkog plana i sprovođenju ideje doktorske disertacije do samog cilja, njene odbrane.

Poštovanoj profesoricu dr Ivanki Holclajtner–Antunović dugujem veliku zahvalnost što je kao mentor pristala da učestvuje u izradi ove doktorske disertacije. Zahvaljujem se na korisnim savetima prilikom pisanja doktorske disertacije kao i na vremenu i trudu uloženom za snimanje i tumačenje Ramanskih spektara.

Poštovanoj profesoricu dr Gordani Ćirić–Marjanović zahvaljujem se na interesovanju za ovu problematiku kao i na korisnim savetima i smernicama prilikom pisanja doktorske disertacije.

Veliku zahvalnost želim da iskažem i naučnom savetniku dr Zoranu Markoviću na angažovanosti, interesovanju i pomoći naročito oko eksperimentalnog dela ove doktorske disertacije.

Posebnu zahvalnost želim da iskažem naučnom saradniku dr Svetlani Jovanović Vučetić na angažovanosti u izradi ove doktorske disertacije. Hvala na bezgraničnoj podršci, savetima i smernicama, a posebno na svim danima i satima koje smo proveli prekovremeno u labu!

Zahvaljujem se i svojim kolegama iz tima, dr Dejanu Kepiću na podršci i pomoći oko SEM i TEM merenja, MSc Milici Budimir na trudu i strpljenju uloženom prilikom AFM merenja, dragim kolegamicama Dr Duški Kleut i Dr Dragani Tošić na podršci.

Veliku zahvalnost dugujem i dr Davoru Perušku na pomoći prilikom pripreme uzoraka i naučnom saradniku dr Danici Bajuk–Bogdanović na korisnim savetima i pomoći oko prikazivanja rezultata ramanske analize.

Najveću zahvalnost dugujem svojoj porodici, ocu Radovanu, majci Blaženki, sestri Bojani i stricu Milovanu.

Strikane hvala ti za svaku reč podrške i što si od samog početka verovao u mene!

Bokice moja draga, hvala ti što postojiš i što si mi kao starija sestra uvek bila najveći oslonac, uzor i vetar u leđa!

Dragi mama i tata, hvala je mala reč za to što ste se nesebično odrekli svog života zarad naše budućnosti! Nije bilo lako, ali izneli ste sve tako hrabro na svojim „malim“ leđima i istrajali zbog nas.

Posvećeno uspomeni na moga oca ♥

„Evo nas... sa rukama na leđima!“

Sinteza tankih slojeva grafena metodom brzog termalnog odgrevanja iz različitih ugljeničnih prekursora i njihova karakterizacija

Rezime: Dobijanje uniformnog tankog sloja grafena je od izuzetnog značaja za njegovu primenu u različitim oblastima, pre svega elektronici i medicini. Stoga je dobijanje kontinualnih, homogenih grafenskih tankih slojeva cilj mnogih istraživača u oblasti ugljeničnih nanomaterijala. Predmet proučavanja ove doktorske disertacije je sinteza tankih slojeva jednoslojnog i višeslojnog grafena metodom brzog termalnog odgrevanja (eng. *Rapid Thermal Annealing – RTA*). Sinteza tankih slojeva grafena vršena je na različitim podlogama i iz različitih ugljeničnih prekursora. Kao podloge za sintezu grafena korišteni su silicijum, bakarna folija i grafitna elektroda. Kao ugljenični prekursor korištene su grafenske kvantne tačke, fullerol, amorfni ugljenik i grafit. Za sintezu grafena RTA metodom, sloj metala je deponovan na dva načina: autokatalitički na silicijumsku i bakarnu foliju i fizičkim putem na grafit. Ispitan je uticaj podloge, ugljeničnog prekursora, temperature i vremena odgrevanja na sintezu grafena. U cilju sinteze grafenskih tankih slojeva, prethodno je urađena sinteza grafenskih kvantnih tačaka i fullerola kao ugljeničnih prekursora. Radi karakterizacije sintetisanih grafenskih tankih slojeva korištena je ramanska spektroskopija kojom je potvrđena sinteza grafenskog sloja, određen broj sintetisanih grafenskih slojeva i njihov kvalitet. Mikroskopija atomskih sila, skenirajuća i transmisiona elektronska mikroskopija omogućile su vizualizaciju i ispitivanje morfoloških karakteristika formiranih grafenskih tankih slojeva. Na osnovu dobijenih rezultata potvrđeno je da temperatura i vreme odgrevanja imaju veliki uticaj na broj formiranih slojeva grafena, dok sam ugljenični prekursor i podloga utiču na kvalitet dobijenih grafenskih tankih slojeva.

Ključne reči: grafen, RTA metoda, prenos grafenskog sloja, ramanska spektroskopija

Naučna oblast: fizička hemija

Uža naučna oblast: fizička hemija materijala, ugljenični nanomaterijali

UDK:

Graphene thin films synthesis by rapid thermal annealing method from different carbon sources and their characterization

Abstract: Synthesis of uniform graphene thin film is of great importance for its application in different fields, such as electronics and medicine. Therefore, synthesis of continuous and homogenous graphene is the goal of many researches in the field of carbon nanomaterials. The aim of this doctoral dissertation is synthesis of mono- and multi-layer graphene thin films by rapid thermal annealing (RTA) process. Graphene synthesis was performed on different substrates from different carbon precursors. As substrates for graphene synthesis we used silicon, copper foil and graphite electrode, and as carbon precursors we used graphene quantum dots, fullerol, amorphous carbon and graphite. For graphene synthesis by RTA method the metal layer was deposited by electroless deposition on top of the silicon and copper surface and by sputtering on top of the graphite as substrate. During graphene synthesis, we investigated the influence of substrate type, carbon source, annealing temperature and time on graphene synthesis. For graphene synthesis, we previously performed synthesis of graphene quantum dots and fullerol. For graphene thin films characterisation Raman spectroscopy was used to distinguish the number of formed graphene layers and their level of defects. Atomic force microscopy, scanning and transmission electron microscopy enabled the visualization and the examination of morphological characteristics of formed graphene layers. Based on the results we confirmed that annealing temperature and time have a great influence on the number of formed graphene layers, while substrate and chosen carbon source affect the quality of formed graphene layers.

Keywords: graphene, RTA method, graphene transfer, raman spectroscopy

Scientific field: Physical Chemistry

Field of research: Physical Chemistry of Materials, Carbon Nanomaterials

UDC:

Sadržaj:

1 UVOD	11
Reference:	13
2 GRAFEN	14
2.1 STRUKTURA GRAFENA	15
2.1.1 Strukturni defekti u ravni grafena	16
2.2 OSOBINE GRAFENA.....	17
2.3 SINTEZA GRAFENA	19
2.4 PRIMENA GRAFENA	23
2.4.1 Skladištenje energije	24
2.4.2 Solarne ćelije.....	25
2.4.3 Primena u biomedicini	28
Reference:	30
3 SINTEZA GRAFENA METODOM BRZOG TERMALNOG ODGREVANJA (RTA).....	34
3.1 PREGLED LITERATURE–SINTEZA GRAFENA RTA METODOM.....	34
3.2 MEHANIZAM SINTEZE GRAFENA RTA METODOM	36
3.3 DEPONOVANJA TANKOG SLOJA METALA ZA SINTEZU GRAFENA RTA METODOM....	37
3.3.1 Deponovanje metala elektrohemijским putem.....	37
3.3.2 Deponovanje metala hemijskim putem.....	38
3.3.3 Deponovanje metala rasprašivanjem.....	41
3.4 POSTUPCI PRENOSA GRAFENA DOBIJENOG RTA METODOM.....	42
3.4.1 Odvajanje grafenskog tankog sloja hemijskim putem.....	42
3.4.2 Odvajanje grafenskog tankog sloja elektrohemijским putem.....	44
Reference:	45
4 METODE KARAKTERIZACIJE GRAFENSKIH TANKIH SLOJEVA	47
4.1 RAMANSKA SPEKTROKOPIJA	47
4.2 MIKROKOPIJA ATOMSKIH SILA	50
4.3 SKENIRAJUĆA ELEKTRONSKA MIKROKOPIJA.....	53
4.4 TRANSMISIONA ELEKTRONSKA MIKROKOPIJA	55

Reference:	57
5 CILJ ISTRAŽIVANJA	60
6 MATERIJALI I METODE	62
6.1 IZVOR UGLJENIKA	62
6.1.1 Grafenske kvantne tačke.....	62
6.1.2 Fulerol.....	63
6.1.3 Amorfni ugljenik.....	64
6.1.4 Grafitna elektroda.....	65
6.2 SINTEZA GRAFENSKIH TANKIH SLOJEVA	66
6.2.1 Sinteza grafenskih tankih slojeva na silicijumu	66
6.2.2 Sinteza grafenskih tankih slojeva na bakarnoj foliji.....	67
6.2.3 Sinteza grafenskih tankih slojeva na grafitnoj elektrodi kao podlozi	68
6.3 PRENOS GRAFENSKOG TANKOG SLOJA.....	69
6.4 SISTEM ZA RASPRAŠIVANJE METALA	70
6.5 VAKUUMSKA PEĆ ZA SINTEZU GRAFENA RTA METODOM	71
6.6 TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA	72
6.7 INFRACRVENA SPEKTROKOPIJA SA FURIJEOVOM TRANSFORMACIJOM	73
6.8 UV–VIS SPEKTROFOTOMETRIJA.....	73
6.9 RAMANSKA SPEKTROKOPIJA	74
6.10 MIKROKOPIJA ATOMSKIH SILA	75
6.11 SKENIRAJUĆA ELEKTRONSKA MIKROKOPIJA.....	75
6.12 TRANSMISIONA ELEKTRONSKA MIKROKOPIJA	77
Reference:	78
7 REZULTATI I DISKUSIJA.....	79
7.1 KARAKTERIZACIJA UGLJENIČNIH PREKURSORA.....	79
7.2 GRAFENSKI TANKI SLOJEVI	87
7.2.1 Grafenski tanki slojevi sintetisani na silicijumu	87
7.2.2 Grafenski tanki slojevi sintetisani na bakarnoj foliji.....	93
7.2.3 Grafenski tanki slojevi sintetisani na grafitnoj elektrodi.....	114
Reference:	131
8 ZAKLJUČAK.....	133

9 SKRAĆENICE I SIMBOLI	137
10 STRUČNA BIOGRAFIJA.....	139
11 PRILOZI	140

1 Uvod

„Sve materije sazdane su od sićušnih, nevidljivih čestica–atoma“, tvrdio je još pre dvadeset i pet vekova grčki filozof Demokrit koji se stoga smatra praocem moderne nanotehnologije. Prefiks „nano“ potiče od grčke reči „nannos“ što u prevodu znači „patuljak“ ili nešto „sićušno“. Dakle, svi materijali sastoje se od čestica kristalne ili amorfne strukture sa velikim brojem atoma. Međutim, dok makroskopski materijali sadrže čestice reda veličine od 100 mikrometara (μm) do nekoliko milimetara (mm), nanomaterijali su sastavljeni od čestica reda veličine ispod 100 nanometara (nm). Nanometar predstavlja milijarditi deo metra ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) što je skoro 100 000 puta manje od preseka vlasu kose. Ovako značajno smanjenje dimenzija materijala na 10^{-9} utiče na promenu njihovih fizičkih i hemijskih osobina.

Ugljenik predstavlja osnovnu gradivnu jedinicu ugljeničnih nanomaterijala. U prirodi se javlja u nekoliko alotropskih modifikacija koje se međusobno razlikuju u strukturi, odnosno uređenosti ili neuređenosti. Amorfni ugljenik, dijamant i grafit su prve poznate alotropske modifikacije ugljenika. Nakon njihovog otkrića počela je era nano–ugljenika sintezom novih alotropskih modifikacija ugljenika: fullerena (1985. godine), nanocevi (1991. godine) a potom i grafena (2004. godine) [1]. Danas postoji širok spektar novih ugljeničnih nanomaterijala kao što su: nano–vlakna (eng. *nanofibers*), nano–žice (eng. *nanowires*), nano–trake (eng. *nanobelts*), nano–šipke (eng. *nanorods*), itd. Ovi ugljenični nanomaterijali se razlikuju po fizičkim i hemijskim osobinama i poslednjih godina se vrlo intenzivno proučavaju i imaju široku i interesantnu primenu [2].

Grafit debljine jednog milimetra sadrži tri miliona slojeva grafena koji su naslagani jedni preko drugih i slabo međusobno povezani. Kao jednoslojni grafit, grafen je providan materijal koga čini dvodimenzionalana (2D) mreža ugljenikovih atoma [3]. Grafen je po prvi put izolovan mehaničkom eksfolijacijom [4] iz visoko uređenog pirolitičkog grafita pomoću lepljive trake. Za njegovo otkriće, Konstantin Novoselov (*Konstantin Sergeevich Novoselov*) i Andre Geim (*Andre Konstantin Geim*) su 2010. godine dobili Nobelovu nagradu za fiziku [5]. Izuzetne strukturne, električne, mehaničke i hemijske osobine grafena privukle su veliku pažnju istraživača iz različitih oblasti [4, 6-7].

Zbog njegovih osobina ispituju se mogućnosti primene grafena u bioelektronici, gasnim senzorima, za skladištenje energije, izradu litijumskih baterija, solarnih ćelija [8-10], itd. Međutim, sve ove interesantne osobine koje grafen poseduje manifestuju se samo kada grafenski tanki sloj sadrži jedan ili svega nekoliko slojeva bez defekata. Upravo iz tog razloga sve je veće interesovanje za pronalaženjem pogodne, jednostavne i ekonomski prihvatljive metode za sintezu homogenog i kontinualnog, pre svega jednog sloja grafena visokog kvaliteta.

Cilj ove doktorske disertacije je sinteza tankih slojeva grafena na različitim podlogama u prisustvu različitih ugljeničnih prekursora metodom brzog termalnog odgrevanja (eng. *Rapid thermal annealing* – RTA). U svrhu sinteze grafenskih tankih slojeva RTA metodom, tanki slojevi metala će se na odabrane podloge deponovati na dva načina: hemijskim (autokatalitički) i fizičkim (rasprašivanjem) putem. Hemijskim putem će se deponovati tanak sloj metala sa ugljeničnim prekursorom (grafenske kvantne tačke, fullerol ili amorfni ugljenik) na silicijum i bakarnu foliju kao podlogu. Fizičkim putem će se deponovati tanak sloj metala na grafitnu elektrodu koja će ujedno biti primenjena i kao podloga i kao ugljenični prekursor. U cilju sinteze grafenskih tankih slojeva prethodno će se sintetisati grafenske kvantne tačke i fullerol kao ugljenični prekursori i njihove osobine će biti analizirane. U radu će se ispitati uticaj podloge, ugljeničnog prekursora, kao i temperature i vremena odgrevanja na kvalitet sintetisanih grafenskih tankih slojeva. Ispitaće se i mogućnost prenosa sintetisanih grafenskih tankih slojeva sa odabranih podloga na drugu neprovodnu podlogu poput silicijuma.

Dobijeni grafenski tanki slojevi će biti ispitani ramanskom spektroskopijom u cilju određivanja broja sintetisanih grafenskih tankih slojeva i stepena njihove defektnosti. Ispitivanje morfoloških karakteristika i dimenzija dobijenih grafenskih tankih slojeva vršiće se pomoću mikroskopije atomskih sila, skenirajuće i transmisione elektronske mikroskopije.

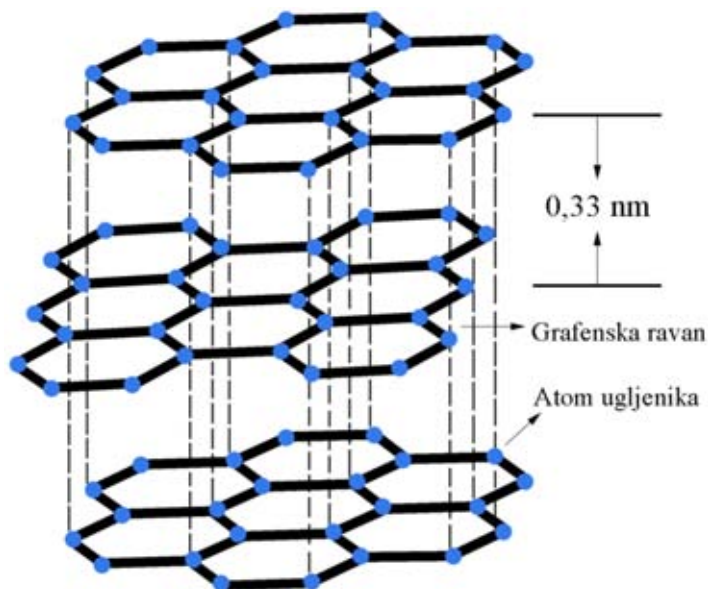
Reference:

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, C60: Buckminsterfullerene, *Nature* 318(6042) (1985) 162-163.
- [2] A.H. Castro Neto, K. Novoselov, New directions in science and technology: two-dimensional crystals, *Rep Prog Phys* 74(8) (2011).
- [3] B.M. Todorović Marković, Z.M. Marković, „Nanostrukturne solarne ćelije“, Beograd (2013) 318.
- [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(5696) (2004) 666-669.
- [5] https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/, (accessed 29.09.2016.).
- [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(1) (2009) 109-162.
- [7] C. Reiner-Rozman, M. Larisika, C. Nowak, W. Knoll, Graphene-based liquid-gated field effect transistor for biosensing: Theory and experiments, *Biosens Bioelectron* 70 (2015) 21-27.
- [8] L.H. Hess, M. Jansen, V. Maybeck, M.V. Hauf, M. Seifert, M. Stutzmann, I.D. Sharp, A. Offenhausser, J.A. Garrido, Graphene Transistor Arrays for Recording Action Potentials from Electrogenic Cells, *Adv Mater* 23(43) (2011) 5045-5049.
- [9] B. Lobato, V. Vretenar, P. Kotrusz, M. Hulman, T.A. Centeno, Reduced graphite oxide in supercapacitor electrodes, *J Colloid Interface Sci* 446 (2015) 203-7.
- [10] M. Pumera, Graphene-based nanomaterials for energy storage, *Energ Environ Sci* 4(3) (2011) 668-674.

2 Grafen

Grafit kao forma čistog ugljenika koja se najčešće nalazi u prirodi sastoji se od slojeva atoma ugljenika uređenih u vidu šestočlanih prstenova. Slojevi atoma ugljenika u grafitu naslagani su jedan na drugi na međusobnom rastojanju od 0,335 nm (*Slika 2.1*) [1]. Ovako uređeni slojevi predstavljaju grafenske slojeve.

Sam naziv grafen potiče od reči grafit i sufiksa –en prema Hans–Piter Boemu (*Hanns–Peter Boehm*), koji je 1962. godine po prvi put opisao jednoslojnu foliju ugljenika [2]. Grafen, kao alotropska modifikacija ugljenika, prisutan je praktično još od 1656. godine kada je otkrivena grafitna olovka. Međutim, tek od 2004. godine, nakon približno 400 godina, moguće je precizno ispitati njegove osobine. Vrlo brzo nakon otkrića, prepoznat je kao materijal izuzetnih i interesantnih osobina i time privukao pažnju istraživača koji rade sa sličnim materijalima poput grafita, fulerena i ugljeničnih nanotuba.

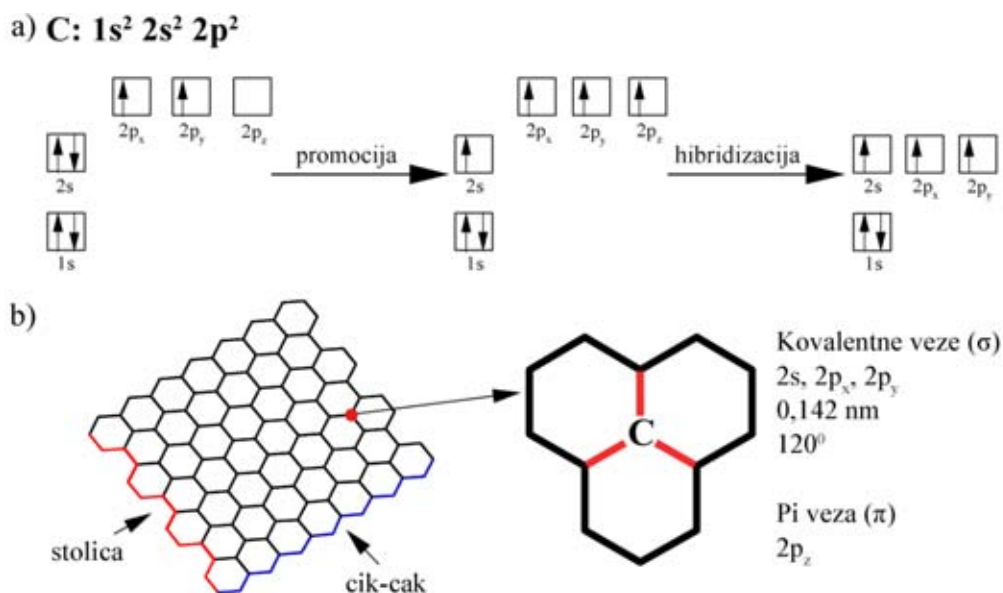


Slika 2.1 Struktura grafita.

2.1 Struktura grafena

Ugljenik kao šesti element PSE i prvi element IV grupe ima najniži atomski broj u odnosu na ostale elemente ove grupe. Svaki atom ugljenika dakle ima šest elektrona smeštenih u $1s$, $2s$ i $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ atomske orbitale (Slika 2.1.1a), gde su $2s$ i $2p$ orbitale značajne za formiranje kovalentnih veza ugljeničnih materijala. Kako je energetska razlika između ovih orbitala mala postoji mogućnost njihovog mešanja; fenomen poznat kao hibridizacija. Mešanje jednog $2s$ elektrona sa jednim, dva ili tri $2p$ elektrona naziva se sp^n hibridizacija ($n = 1, 2, 3$). Kod ugljenika su moguće sp , sp^2 i sp^3 hibridizacija. Za sp vezivanje karakteristična je lančana struktura, za sp^2 vezivanje ravanska struktura, dok je za sp^3 vezivanje karakteristična tetraedarska struktura.

U grafenu su atomi ugljenika sp^2 hibridizovani, usled čega on ima ravansku strukturu. Unutar ravni grafena svaki atom ugljenika uspostavlja tri jake kovalentne veze, pod uglom od 120° , sa tri najbliža atoma ugljenika (Slika 2.1.1b) formirajući na taj način benzenov prsten. Kovalentne ili sigma (σ) veze nastaju u prisustvu tri valentna elektrona iz $2s$, $2p_x$ i $2p_y$ atomskih orbitala, gde dužina ovih C–C veza iznosi $0,142$ nm [3].



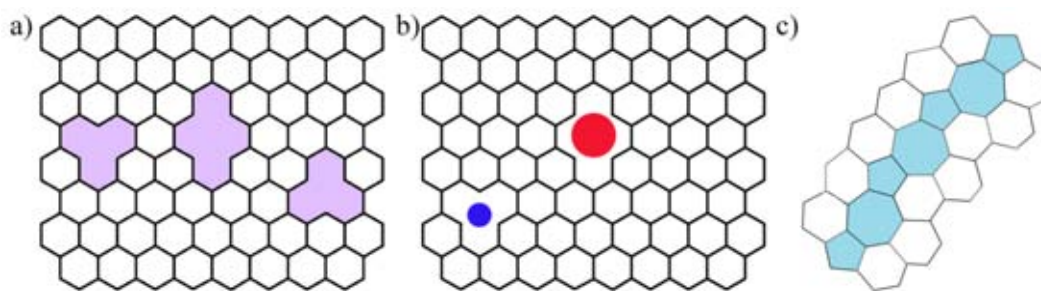
Slika 2.1.1 Grafen: a) elektronska konfiguracija ugljenika u grafenu (sp^2 hibridizacija) i b) grafenska ravan i veze u grafenu.

Benzenovi prstenovi se u grafenskoj ravni dalje gusto pakuju u dvodimenzionalnu (2D) kristalnu rešetku formirajući grafenski sloj sa strukturom u vidu saća (eng. *honeycomb*). Četvrti valentni elektron ne učestvuje u kovalentnom vezivanju, on se nalazi u $2p_z$ orbitali koja je orijentisana normalno na ravan grafena formirajući pi (π) vezu. Ona ne leži u istoj ravni sa σ -vezom već se sastoji iz dva prostorna dela od kojih se jedan nalazi iznad a drugi ispod ravni σ -veze.

U zavisnosti od rasporeda i orijentacije atoma ugljenika u benzenovom prstenu koji čine osnovu grafenske ravni, ivice grafena imaju stoličastu ili cik-cak (*Slika 2.1.1b*) konfiguraciju [4]. Tip ivice grafena u velikoj meri utiče na električne osobine grafenskog sloja [5] a samim tim i na mogućnosti primene. Grafen može da sadrži jedan, dva ili više slojeva (3 do 10) naslaganih jedan na drugi i međusobno povezanih slabim Van der Valsovim (*Van der Waals*) silama [6].

2.1.1 Strukturni defekti u ravni grafena

Prisustvo defekata u ravni grafena narušava savršenu simetriju grafenskog sloja i utiče na mehaničke, električne, hemijske i optičke osobine ovog materijala što ograničava mogućnosti njegove primene. Defekti u grafenu javljaju se u vidu praznina ili šupljina, nečistoća i topoloških defekata (*Slika 2.1.1.1*) [7].



Slika 2.1.1.1 Vrsta defekta u ravni grafena: a) praznine ili šupljine, b) nečistoće (supstitucija), c) topološki defekti.

Uklanjanjem jednog ili više atoma ugljenika u ravni grafena se formiraju praznine (*Slika 2.1.1.1a*) što ima značajan uticaj na pokretljivost naelektrisanja [8]. Za uvođenje ovakve vrste defekata potrebna je veća količina energije (18 do 20 eV), koja se obezbeđuje bombardovanjem grafenskog tankog sloja jonima ili elektronima čija je

energija veća od 86 keV. U prisustvu praznina u ravni grafena, narušava se sp^2 hibridizacija i formiraju se slobodni elektroni koji mogu vezati neke druge elemente i na taj način popuniti prazninu u rešetki čime se uvode nečistoće (*Slika 2.1.1.1b*). Na ovaj način moguće je u ravan grafena uvesti atome čiji su atomski poluprečnici mali, poput bora (B) ili azota (N) ili plemenite i prelazne metale većih poluprečnika u zavisnosti od broja atoma ugljenika koji nedostaju u ravni [9]. Treći tip defekata koji se javlja u ravni grafena odnosi se na topološke defekte (*Slika 2.1.1.1c*) što podrazumeva promenu ili rotaciju ugla između atoma ugljenika. Posledica prisustva topoloških defekata je formiranje petočlanih ili sedmočlanih prstenova čime se narušava šestočlana struktura u ravni grafena. Nastali defekti dovode do formiranja linijskih defekata unutar ravni grafena, ali se često javljaju i na samim ivicama grafenske ravni [10].

2.2 Osobine grafena

Izuzetna i specifična svojstva grafena kao materijala proizilaze iz njegove strukture. Naime, grafen je jači od dijamanta pošto su u ravni grafena atomi ugljenika povezani jakim kovalentnim (σ) vezama (615 KJ/mol) sa susednim atomima ugljenika koje su znatno jače od C–C veza u dijamantu (345 KJ/mol). Četvrti valentni elektron orijentisan normalno na ravan grafena učestvuje u formiranju π -veze sa daleko manjom energijom vezivanja što omogućava lako odvajanje grafenskih slojeva u grafitu [11].

Zahvaljujući načinu povezivanja atoma ugljenika i ravanskoj strukturi, grafen ima veliku slobodnu površinu sa teorijskom vrednošću od oko 2630 m²/g [12]. Jedan sloj grafena apsorbuje svega 2,3 % vidljive svetlosti, transparentan je ali istovremeno i toliko gust da ni najmanji atomi gasa ne mogu da difunduju kroz njega [13]. Na sobnoj temperaturi njegova toplotna provodljivost iznosi i do 5000 W/mK [14].

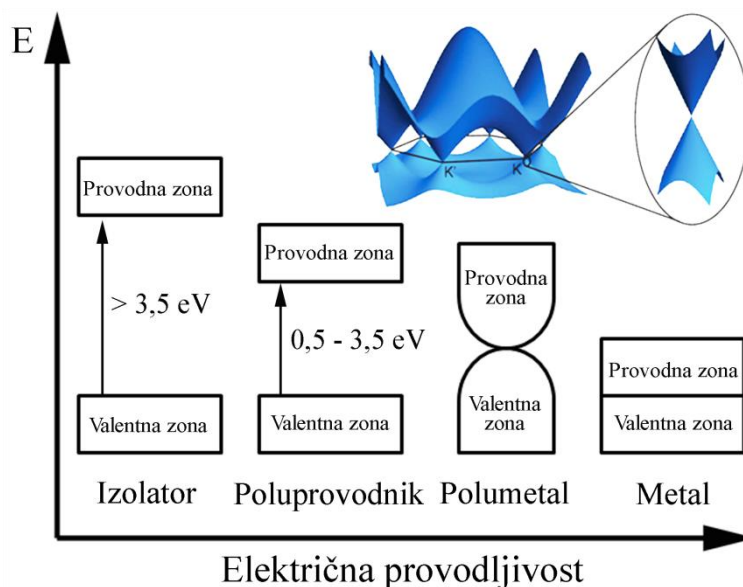
Električne osobine grafena su ipak privukle najveću pažnju. Naime, zbog velike slobodne površine i prisustva slobodnih π elektrona, on ima visoku pokretljivost naelektrisanja od oko 200 000 cm²/Vs. Poređenja radi, u *Tabeli 1* navedene su vrednosti toplotne provodljivosti i specifične električne provodljivosti jednoslojnog grafena i nekih materijala.

Tabela 1. Vrednosti specifične električne i toplotne provodljivosti nekih materijala.

Materijali	Specifična električna provodljivost (S/m)	Toplotna provodljivost (W/mK)
Grafen	$1,00 \times 10^8$	5000
Srebro	$6,30 \times 10^7$	429
Bakar	$5,96 \times 10^7$	398
Zlato	$4,10 \times 10^7$	315
Grafit	$3,30 \times 10^2$	25–470
Dijamant	$1,00 \times 10^{-13}$	2000

Ovako visoka pokretljivost naelektrisanja u grafenu obezbeđuje visoku električnu provodljivost [15]. Elektroni u grafenu stoga mogu da prelaze rastojanja reda mikrometra bez rasejanja. Na niskoj energiji, elektroni u grafenu nisu okarakterisani masama već brzinom kretanja, tzv. Fermi–Dirak (*Fermi–Dirac*) brzinom (V_F) reda veličine 1×10^6 m/s što je oko 300 puta manje od brzine svetlosti.

Na osnovu električne provodljivosti materijali se dele na provodnike (metale), poluprovodnike i izolatore u zavisnosti od razdvojenosti valentne zone popunjene elektronima i upražnjene provodne zone (*Slika 2.2.1*).



Slika 2.2.1 Podela materijala na osnovu električne provodljivosti.

Kod metala, valentna i provodna zona se preklapaju te elektroni mogu lako preći u provodnu zonu. Kod poluprovodnika su valentna i provodna zona razdvojene zabranjenom zonom od približno 0,5 do 3,5 eV, stoga ukoliko elektroni poluprovodnika prime energiju električnog polja ili fotona svetlosti oni mogu preći iz valentne u provodnu zonu. Kod izolatora je međutim, zabranjena zona veća od 3,5 eV čime je onemogućen prelaz elektrona iz valentne u provodnu zonu. Grafen pripada grupi polumetala, tj. predstavlja materijal koji je po svojim provodnim osobinama između metala i poluprovodnika. Naime, u grafenu se valentna i provodna zona dodiruju na uglovima Brillouin–ove zone (*Brillouin zone*) u tzv. K tačkama (*Slika 2.2.1 umetak*), prema tome on ima vrlo usku zabranjenu zonu što je odlika metala. Međutim, na temperaturi apsolutne nule (0 K ili $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$) svi elektroni u grafenu smešteni su u valentnoj zoni, a tek sa povećanjem energije, odnosno već na sobnoj temperaturi (približno $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) elektroni se mogu naći u provodnoj zoni što je odlika poluprovodnika.

Rezultati istraživanja pokazuju da na električne osobine grafena značajno utiče struktura ivice grafenskog sloja [5]. Prema ovim istraživanjima, grafen čije su ivice cik–cak strukture ima metalne osobine, dok grafen sa ivicama stoličaste strukture ima poluprovodne osobine. Dakle, kontrolisanjem strukture grafenskih ivica omogućeno je dobijanje nanoelektronskih uređaja na bazi grafena uniformnih osobina. Međutim, većinom sinteza danas dobija se grafen kod koga su prisutne obe strukture [12].

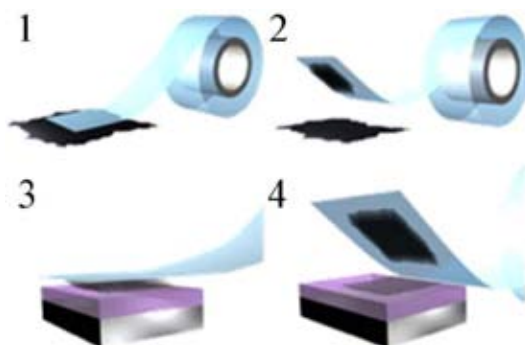
Važno je naglasiti da se sve navedene izvanredne osobine grafena javljaju samo kada grafen sadrži jedan sloj visokog kvaliteta bez defekata, te da se drastično menjaju sa povećanjem broja slojeva grafena i stepena defektnosti.

2.3 Sinteza grafena

Sa povećanjem broja slojeva grafena smanjuju se slobodna površina i transparentnost a posebno se menjaju električne osobine. Upravo iz tog razloga veliki broj istraživača u ovoj oblasti radi na pronalaženju odgovarajuće jednostavne i ekonomski isplative metode za sintezu jednog sloja grafena. Danas se sinteza grafena najčešće vrši metodom: mehaničke eksfolijacije [16], grafitizacijom silicijum–karbida [17], precipitacijom ugljenika na površini prelaznih metala [18-20] i hemijskom depozicijom iz parne faze [21]. U ovom delu ukratko su opisani postupci sinteze

grafenskih tankih slojeva pomenutim metodama. U *Tabeli 2* prikazane su prednosti i nedostaci opisanih metoda sinteze.

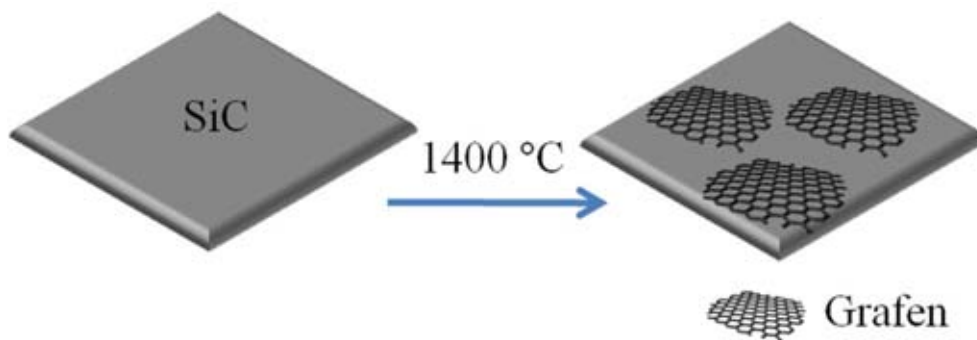
Grafen je po prvi put izolovan 2004. godine mehaničkom eksfolijacijom (eng. *mechanical exfoliation*). Eksperiment su uradili Konstantin Novoselov i Andre Geim [16]. Ovom metodom grafen je dobijen iz visoko uređenog pirolitičkog grafita (eng. *highly oriented pyrolytic graphite* – HOPG) pomoću lepljive trake uzastopnim odlepljivanjem, tj. ljuštenjem slojeva grafita (*Slika 2.3.1*).



Slika 2.3.1 Izolovanje grafena metodom mehaničke eksfolijacije.

Kako su u grafitu slojevi grafena povezani slabim Van der Valsovim silama reda 2 eV/nm^2 , za odvajanje jednog sloja potrebna je sila od oko $300 \text{ nN}/\mu\text{m}^2$. Ovako dobijen grafen može se prebaciti sa lepljive trake na različite podloge (npr. SiO_2/Si) [22]. Problem koji se javlja kod ove metode je u tragovima lepljive trake koji ostaju na uzorku grafena što može uticati na smanjenje provodljivosti [23]. Veličina grafenskih slojeva dobijenih ovom metodom je ograničena (nekoliko nm do nekoliko μm) i nije je moguće kontrolisati što predstavlja osnovnu prepreku sinteze grafenskih slojeva većih dimenzija.

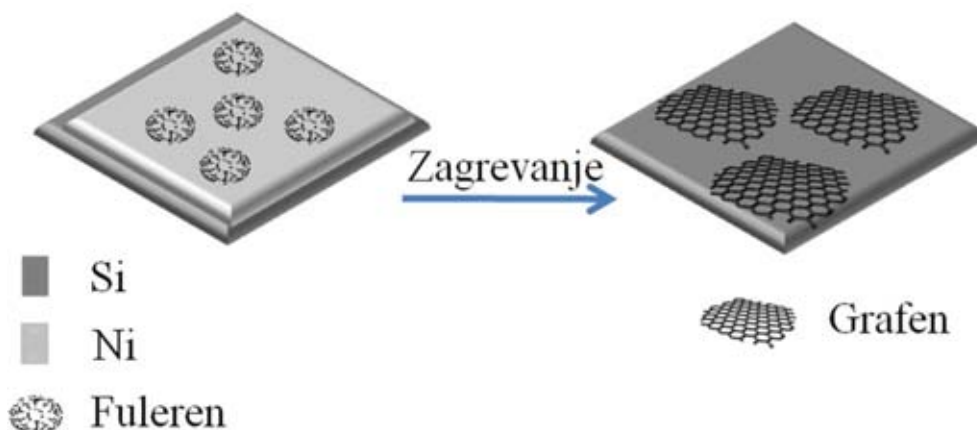
Grafen je moguće dobiti i grafitizacijom silicijum–karbida (SiC) [17]. Metoda podrazumeva sublimaciju silicijuma na visokoj temperaturi od približno $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ i grafitizaciju preostalog ugljenika (*Slika 2.3.2*). Problem koji se javlja prilikom odgrevanja na ovako visokoj temperaturi u vakuumu je formiranje hrapave površine što kao rezultat ima sintezu diskontinualnog grafena. Ovaj problem se donekle prevazilazi odgrevanjem SiC u atmosferi argona.



Slika 2.3.2 Šema sinteze grafena grafitizacijom silicijum–karbida.

Metoda je vrlo jednostavna međutim, nije ekonomski isplativa pre svega zbog visoke cene silicijum–karbida. Pored toga, metoda zahteva odgrevanje na izuzetno visokoj temperaturi od 1400 do 1600 °C a pri tome se sintetišu diskontinualni i nehomogeni slojevi grafena različitih dimenzija [17].

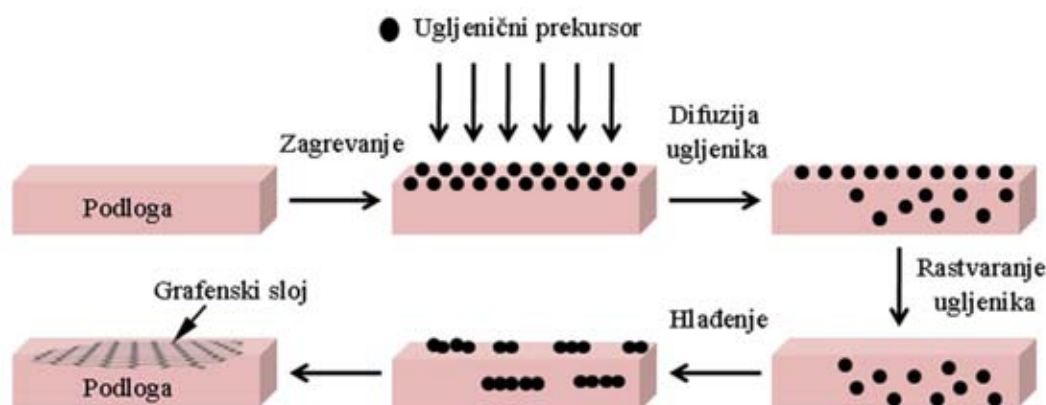
Sintezu grafena moguće je vršiti i iz čvrstog ugljeničnog prekursora na površini prelaznih metala. Postupak sinteze se zasniva na zagrevanju podloge (metala) na visokoj temperaturi i napanjanju ugljeničnog prekursora na njenu površinu. Ovom metodom omogućena je sinteza grafena iz različitih prekursora ugljenika na različitim podlogama, poput polimetilmetakrilata (PMMA) [24] i amornog ugljenika na površini bakra [25], odnosno polistirena (PS) i fulerena (C_{60}) na površini nikla [19] (Slika 2.3.3), itd. Sintezu grafena moguće je vršiti i direktno na silicijumu pri čemu se prevazilazi problem prenosa grafena na neprovodne podloge i uvođenja defekata u strukturu grafena.



Slika 2.3.3 Šema sinteze grafena precipitacijom ugljenika na površini prelaznih metala.

Međutim, veliki nedostatak metode je što nije moguće potpuno kontrolisati uslove sinteze niti osobine sintetisanog grafena. Ekonomska neisplativost i zagrevanje na visokoj temperaturi su još neki od razloga slabe primene ove metode.

Metoda hemijske depozicije iz parne faze (eng. *Chemical Vapor Deposition* – CVD) je metoda sinteze grafena koja se danas najčešće koristi. Metoda se zasniva na fizisorpciji i reakciji ugljeničnog prekursora iz parne faze sa površinom podloge. Kao ugljenični prekursor uglavnom se koriste gasovi koji sadrže ugljenik (npr. metan), ili pare nekog tečnog izvora ugljenika (npr. alkoholi). Sinteza grafena CVD metodom vrši se na površini prelaznih metala poput bakra, nikla, itd. koji se ponašaju kao katalizatori prilikom transformacije ugljovodonika u grafitne materijale [21]. Mehanizam sinteze grafena CVD metodom zasniva se na deponovanju ugljeničnog prekursora u gasovitoj fazi na površinu metala. Usled zagrevanja na atmosferskom pritisku ili vakuumu, ugljenik iz prekursora difunduje u metal i rastvara se, dok prilikom hlađenja na površini metala dolazi do precipitacije ugljenika i formiranja tankog sloja grafena (*Slika 2.3.5*).



Slika 2.3.5 Šematski prikaz sinteze grafena na bakru CVD metodom.

Prednost CVD metode u odnosu na ostale metode sinteze je u mogućnosti sinteze jednog sloja grafena većih dimenzija. Međutim, glavni nedostaci metode su što je sinteza grafena moguća samo iz gasovitog prekursora ugljenika i što se odvija na relativno visokim temperaturama (800 do 1000 °C). Još jedan od nedostataka je i to što se CVD metodom dobija grafen na površini metala a za primenu u elektronici neophodan je prenos grafenskog tankog sloja na neprovodne podloge. Usled prenosa može doći do oštećenja strukture grafenskog tankog sloja što nepovoljno utiče na njegove električne osobine [26].

Tabela 2. Prednosti i nedostaci opisanih metoda sinteze grafena.

Metoda	Prednosti	Nedostaci
Mehanička eksfolijacija	<ul style="list-style-type: none"> • Jednostavna metoda • Ekonomski isplativa 	<ul style="list-style-type: none"> • Diskontinualni slojevi • Visoka defektnost • Ograničene dimenzije
Grafitizacija silicijum–karbida	<ul style="list-style-type: none"> • Jednostavna metoda 	<ul style="list-style-type: none"> • Ekonomski neisplativa • Visoka temperatura • Diskontinualni slojevi
Precipitacija ugljenika na površini prelaznih metala	<ul style="list-style-type: none"> • Sinteza iz različitih prekursora • Sinteza na silicijumu 	<ul style="list-style-type: none"> • Ekonomski neisplativa • Visoka temperatura • Diskontinualni slojevi
Metoda hemijske depozicije iz parne faze (CVD)	<ul style="list-style-type: none"> • Sinteza grafena dobrog kvaliteta većih dimenzija 	<ul style="list-style-type: none"> • Ekonomski neisplativa • Prekursor u gasovitoj fazi • Visoka temperatura

2.4 Primena grafena

Izuzetne optičke [27], električne [16], mehaničke [28] i elektrohemijske [29] osobine grafena omogućile su njegovu primenu u različitim oblastima od elektronike do biomedicine i skladištenja energije [30-33].

Provodljivost, transparentnost i fleksibilnost grafena omogućavaju njegovu primenu u izradi providnih ekrana osetljivih na dodir (mobilni telefoni, tableti) i solarnih ćelija [34]. Elektronske kompanije uveliko tragaju za jeftinim materijalom, koji se može dobiti u većim količinama, za izradu transparentnih elektroda koje bi zamenile skupe i krte indijum–kalaj oksid (ITO) elektrode koje se koriste npr. u LCD (eng. *liquid crystal displays – LCD*) uređajima [35]. Očekuje se da će grafenski tranzistori u budućnosti zameniti silicijumske i omogućiti izradu još efikasnijih računara.

Pomešan sa plastikom grafen bi omogućio izradu laganih i superjakih kompozitnih materijala za sledeću generaciju satelita, aviona i automobila. Poslednja istraživanja ukazuju na mogućnost primene grafenskih kompozita koji bi omogućili

konverziju toplote koju emituju motori u automobilu u električnu energiju [36]. Komponente koje imaju sposobnost apsorpcije i konverzije su uglavnom teške, skupe, toksične i imaju mogućnost rada samo na visokim temperaturama. Naučnici sa Mančester univerziteta su mešanjem grafena sa stroncijum–titanijum dioksidom dobili kompozitni materijal koji ima sposobnost apsorpcije i konverzije toplote u električnu struju u širokom opsegu temperatura [36].

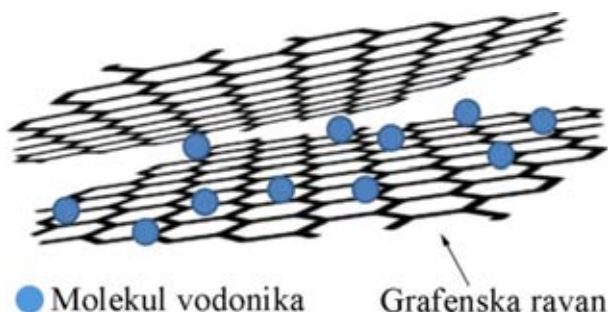
Kompanija *Skeleton Technologies* objavila je pokretanje proizvodnje novih superkondenzatora na bazi grafena sa kapacitetom od 4500 F, pri čemu tvrde da je najbliži konkurent ovom superkondenzatoru proizvod sa kapacitetom od 3500 F [36].

2.4.1 Skladištenje energije

Potencijalnu primenu za skladištenje energije imaju mnogi materijali, međutim glavni ograničavajući faktor njihovoj primeni je visoka cena. Ugljenik ima značajnu prednost u odnosu na ostale materijale pre svega zbog različitih strukturnih formi u kojima se javlja, velike slobodne površine i energetskog kapaciteta. Ugljениčne nanotube (eng. *carbon nanotubes* – CNT) kao vrsta ugljениčnih nanomaterijala imaju veliku slobodnu površinu od 1315 m²/g, međutim prisustvo toksičnih metalnih nečistoća koje je teško ukloniti i visoka cena proizvodnje ograničavaju njihovu primenu. U poređenju sa CNT, grafen ima znatno veću slobodnu površinu od 2630 m²/g. Mala masa, hemijska inertnost, provodnost, mogućnost funkcionalizacije drugim molekulima i pre svega relativno niska cena sinteze samo su neke od osobina grafena koje ga čine vrlo pogodnim materijalom za skladištenje energije [37].

Vodonik kao najperspektivnije „čisto“ ili „zeleno“ gorivo može se skladištiti u tečnoj i gasovitoj fazi ili adsorbovan na supstratu (sorbent) pod pritiskom. Tehnologiju skladištenja vodonika u tečnoj fazi razvila je Nacionalna vazduhoplovna i svemirska administracija (*National Aeronautics and Space Administration* – NASA) pre nekoliko decenija [37]. Međutim, ovaj način skladištenja nije siguran za svakodnevnu primenu, te se smatra da je primena sorbenta najpogodnija tehnika. Grafen kao sorbent adsorbuje na svojoj površini molekule vodonika (H₂) gde se interakcija grafena sa H₂ kao nepolarnim molekulom zasniva na dipol–dipol indukovanim silama, tzv. Londonovim disperzionim silama. Adsorbovani molekuli H₂ su delokalizovani na površini grafena i imaju slobodu perifernog kretanja po površini grafena. U cilju povećanja interakcije i kapaciteta

vezivanja grafena i H_2 formira se, tzv. „sendvič“ struktura gde se H_2 uvodi između dve grafenske ravni (Slika 2.4.1.1). Postavljanjem ravni grafena na tačno utvrđenom rastojanju povećava se slobodna površina i mogućnost uvođenja molekula H_2 [37].



Slika 2.4.1.1 Model „sendvič“ strukture skladištenja vodonika između grafenskih ravni.

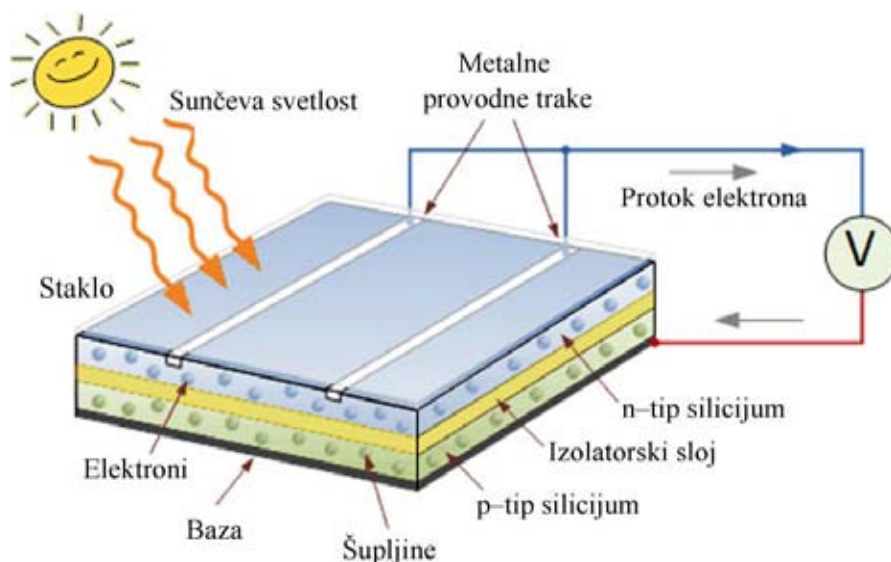
Dok je primena grafena za skladištenje vodonika još uvek daleko od masivne proizvodnje, njegova primena za skladištenje energije u vidu punjivih baterija je znatno uznapredovala. Naime, primenom grafena dobijaju se baterije sa visokim kapacitetom skladištenja energije koje zahtevaju znatno kraće vreme punjenja a pri tome su daleko izdržljivije i sa dužim radnim vekom [37].

2.4.2 Solarne ćelije

Fotonaponska konverzija kao direktna konverzija energije sunca u jednosmernu električnu energiju zasniva se na fotoelektričnom efektu, tj. emisiji elektrona iz metala pod dejstvom svetlosti. Uređaj u kome se odvija fotonaponska konverzija predstavlja fotonaponsku ili solarnu ćeliju.

Solarne ćelije se sastoje od dva materijala gde se jedan ponaša kao donor a drugi kao akceptor elektrona. Donorski materijal apsorbuje upadno zračenje i emituje elektrone dok akceptor omogućava prenos ovih elektrona do elektrode. Da bi valentni elektron postao slobodan i počeo slobodno da se kreće kroz kristalnu rešetku potrebno je dovesti dovoljnu količinu energije koja je veća od energije vezivanja elektrona za atom. Delovanjem sunčeve energije u vidu fotona na površinu solarne ćelije obezbeđuje se dovoljna količina energije za oslobađanje elektrona. Deo energije upadnog fotona se troši na oslobađanje elektrona od uticaja atoma za koji je vezan a preostali deo energije pretvara se u kinetičku energiju sada već slobodnog elektrona (fotoelektrona). Svaki put

kada od valentnog elektrona nastane slobodan elektron u poluprovodnicima se javlja i šupljina. Kod p–n tipa poluprovodnika, fotoelektroni i šupljine se nagomilavaju na suprotnim krajevima i na taj način stvaraju elektromotornu silu. Ako se kontakti ćelije spoje sa spoljašnjim potrošačem poteći će struja što znači da sa porastom inteziteta zračenja sunca raste i protok električne energije (Slika 2.4.2.1) [33].



Slika 2.4.2.1 Šema principa rada solarne ćelije. Slika adaptirana iz reference [38].

Danas se solarne ćelije najčešće proizvode od monokristalnog Si, polikristalnog Si ili tehnologijom tankih filmova (eng. *thin-film*). Monokristalne solarne ćelije imaju najveću efikasnost od približno 15 do 20%, zauzimaju mali prostor i imaju duži vek trajanja u odnosu na druge tipove solarnih ćelija. Nedostaci ovog tipa solarnih ćelija su visoka cena proizvodnje i mogućnost oštećenja ćelije u prisustvu nečistoća, snega, itd. U poređenju sa monokristalnim ćelijama, polikristalne solarne ćelije su jednostavnije i jeftinije za proizvodnju, međutim imaju znatno veće dimenzije i manju efikasnost (13 do 16%). Solarne ćelije na bazi tankih filmova nastaju deponovanjem jednog ili nekoliko slojeva fotonaponskog materijala na podlogu. Nekoliko godina unazad sve veća pažnja se posvećuje proizvodnji organskih solarnih ćelija sa tankim slojem ugljeničnog materijala. Organske solarne ćelije u poređenju sa neorganskim (Si) solarnim ćelijama imaju niz prednosti kao što su jeftinija proizvodnja, manja masa, fleksibilnost, transparentnost, ali imaju i manju efikasnost (7 do 13%) [33].

Transparentnost (T) i slojna provodljivost (S) su dve najvažnije osobine grafena koje omogućavaju njegovu primenu kao providne elektrode u solarnim ćelijama ili fleksibilnim ekranima. Slojna provodljivost grafenskog tankog sloja zavisi od kvaliteta i homogenosti sloja deponovanog na podlogu. Sa druge strane, transparentnost grafena prvenstveno zavisi od broja grafenskih tankih slojeva i varira od približno 97% za jedan sloj pa do 92% za višeslojni grafen. Kako bi se poboljšale karakteristike fotonaponskih uređaja neophodno je da transparentne elektrode imaju što manju električnu otpornost i visoku transparentnost [33]. Grafen se u solarnim ćelijama može koristiti na četiri načina:

- kao aditiv donoru ili donor–akceptor materijalu
- kao transparentna provodna elektroda (anoda ili katoda),
- kao poseban sloj za organske fotonaponske ćelije i
- Šotkijev fotonaponski spoj p– dopirani grafen, n– dopirani silicijum.

U cilju primene grafena kao aditiva u izradi solarnih ćelija, više autora je ispitivalo polimerne rastvore poput poli(3,4–etilendioksitiofen) polistiren sulfonat (PEDOT:PSS) u koje je grafenski koloid dodat kao akceptor [39-40]. Efikasnost ovog tipa ćelija iznosila je od 0,6 do 1,2%. Znatno veći broj radova posvećen je ispitivanju primene grafena kao transparentne elektrode čime bi se omogućila zamena vrlo skupih i krutih ITO elektroda [41-42]. Naime, ITO elektrode pucaju pri savijanju od samo pet stepeni dok je grafenske transparentne elektrode moguće saviti i do šezdeset stepeni bez znatnog povećanja otpornosti. Grafenski tanki slojevi dobijeni CVD metodom imaju četiri puta manju električnu otpornost u poređenju sa tankim slojem ITO istih dimenzija. Koh i saradnici [43] su izračunali da transparentne elektrode sa četiri sloja grafena imaju performanse koje u najvećoj meri pariraju ITO elektrodama i da se kao takve mogu primeniti u izradi fotonaponskih ćelija sa širokim opegom apsorpcije od 350 do 850 nm. Daljim unapređivanjem metoda sinteze i povećanjem kvaliteta grafenskih tankih slojeva, Koh i saradnici smatraju da je moguća izrada transparentnih elektroda na bazi jednog ili dva sloja grafena sa boljim performansama u poređenju sa ITO [33].

2.4.3 Primena u biomedicini

Primena grafena u biomedicini je relativno novo polje primene ovog materijala sa velikim potencijalom. Osobine grafena kao što su velika slobodna površina po jedinici mase, visoka pokretljivost naelektrisanja, termička provodljivost, izuzetna mehanička snaga, biokompatibilnost, niska cena i jednostavna biološka/hemijska funkcionalizacija omogućavaju njegovu primenu kao antibakterijskog materijala, za transport lekova, gena, itd [44].

Grafen i njegovi derivati se mogu koristiti kao nosači prilikom distribucije lekova. Grafen oksid (GO) kao derivat grafena ima veliku slobodnu površinu i reaktivne grupe na površini poput karboksilne ($-\text{COOH}$) i hidroksilne ($-\text{OH}$) koje omogućavaju lako vezivanje biomolekula (DNK, proteina, kvantnih tačaka, itd) što ga čini pogodnim nanonosaćem. GO koji se koristi u ove svrhe sadrži 1 do 3 sloja visine 1 do 2 nm sa dimenzijama od svega nekoliko pa do više stotina nanometara. Nedavno je izvršen *in vivo* tretman kancera sa grafenom na životinjama [32]. Naime, prilikom ovih ispitivanja GO je funkcionalizovan polietilen glikolom (PEG). Korišćen je PEG sa amino grupama na terminalnim krajevima lanaca. Time je dobijen polietilen glikol nano-grafen oksid (NGO-PEG) izuzetno malih dimenzija (10 do 50 nm) sa dobrom rastvorljivošću u fiziološkom rastvoru. Na ovaj način površina grafena sa delokalizovanim π -elektronima može se koristiti kao nosač prilikom uvođenja aromatičnih antikancer lekova poput doksorubicina (DOX). Sa druge strane, krajevi PEG lanca su slobodni za vezivanje liganada (antitela) čime se olakšava ciljano dostavljanje lekova na određene tipove kancer ćelija [45].

Terapija genima predstavlja novi pristup tretmanu različitih bolesti prouzrokovanih genetskim promenama kao što su cistična fibroza, Parkinsonova bolest, kanceri, itd. Za uspešnu terapiju neophodan je vektorski gen koji štiti DNK od degradacije nukleaze i olakšava ćelijsku apsorpciju DNK sa visokim efektom transfekcije¹. Liu i saradnici [46] su ispitali mogućnost transporta gena konjugacijom GO sa pozitivno naelektrisanim polietileniminom (PEI). Na taj način je omogućena kondenzacija DNK plazmida na površini GO elektrostatičkim interakcijama. Ispitivanjem efikasnosti transfekcije polimera vezanog za GO (GO-PEI) i nevezanog

¹ Transfekcija – unos strane DNK u ćeliju

polimera (PEI) utvrđeno je da konjugovani GO–PEI u značajnoj meri snižava citotoksičnost katjonskog polimera i povećava efekat transfekcije polimera [45].

Grafen kao elektroaktivan i transparentan poluprovodnički materijal našao je svoju primenu i u različitim biosenzorskim šemama. Naime, može da se koristi kao pretvarač (elektronski transformator), kao elektrohemijski biosenzor, impedansni biosenzor, fluorescentni biosenzor itd. Neke od interesantnih primena grafena su enzimski biosenzoring, DNK senzing i imunosenzing. Biosenzori su u mogućnosti da detektuju širok spektar komponenata, sa velikom osetljivošću i selektivnošću, čime su našli značajnu primenu u dijagnostici različitih bolesti [44].

Akhavan i saradnici [47] su ispitivali antibakterijski efekat grafenskih slojeva na gram–pozitivne (*Staphylococcus aureus*) i gram–negativne (*Escherichia coli*) bakterije. Ova istraživanja su pokazala da su gram–negativne bakterije koje poseduju spoljašnju membranu otpornije na oštećenja membrane pod dejstvom grafena u odnosu na gram–pozitivne bakterije bez spoljašnje membrane. Ispitivanja su takođe pokazala i da redukovani GO (rGO) ima jače antibakterijsko dejstvo u poređenju sa GO, što je objašnjeno boljim transferom naelektrisanja između bakterija i ivica rGO [47].

Mogućnosti primene grafena u biomedicini su sve veće, međutim ispitivanja u ovoj oblasti su još u početnoj fazi. Izazovi sa kojima se istraživači susreću se pre svega odnose na mehanizam apsorpcije grafena u ćelijama i toksičnost grafena i njegovih derivata. Dosadašnja istraživanja pokazuju da toksičnost grafena zavisi od više faktora i da se ne može generalizovati. Pre svega zavisi od vrste grafenskog materijala (grafen, GO, rGO), broja slojeva i dimenzija, primenjene doze, metode sinteze, itd. Dakle, kako bi se ostvarila praktična primena grafena i njegovih derivata u biomedicini neophodna je detaljna analiza mehanizma delovanja i toksičnosti pojedinačnih grafenskih materijala na ljudsko zdravlje [48].

Reference:

- [1] R.R. Haering, Band structure of rhombohedral graphite, *Can J Phys* 36 (1958) 352-362.
- [2] H.P. Boehm, R. Setton and E. Stumpp, Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds, *Carbon* 24(2) (1986) 241-245.
- [3] J.C. Slonczewski, P.R. Weiss, Band structure of graphite, *Physical Review* 109(272) (1958).
- [4] J.F. Tian, H.L. Cao, W. Wu, Q.K. Yu, Y.P. Chen, Direct Imaging of Graphene Edges: Atomic Structure and Electronic Scattering, *Nano Lett* 11(9) (2011) 3663-3668.
- [5] K.A. Ritter, J.W. Lyding, The influence of edge structure on the electronic properties of graphene quantum dots and nanoribbons, *Nat Mater* 8(3) (2009) 235-242.
- [6] M.S. Fuhrer, C.N. Lau, and A.H. MacDonald, Graphene: Materially Better Carbon, *MRS Bulletin* 35(4) (2010) 289-295.
- [7] L. Vicarelli, S.J. Heerema, C. Dekker, H.W. Zandbergen, Controlling Defects in Graphene for Optimizing the Electrical Properties of Graphene Nanodevices, *Acs Nano* 9(4) (2015) 3428-3435.
- [8] B.W. Smith, D.E. Luzzi, Electron irradiation effects in single wall carbon nanotubes, *J Appl Phys* 90(7) (2001) 3509-3515.
- [9] H.T. Wang, Q.X. Wang, Y.C. Cheng, K. Li, Y.B. Yao, Q. Zhang, C.Z. Dong, P. Wang, U. Schwingenschlogl, W. Yang, X.X. Zhang, Doping Monolayer Graphene with Single Atom Substitutions, *Nano Lett* 12(1) (2012) 141-144.
- [10] O.V. Yazyev, Y.P. Chen, Polycrystalline graphene and other two-dimensional materials, *Nat Nanotechnol* 9(10) (2014) 755-767.
- [11] J.H Warner, F. Schäffel, A. Bachmatiuk, M.H. Rummeli, *Graphene: fundamentals and emergent applications*, Elsevier (First edition) (2013) 470.
- [12] R.S. Edwards, K.S. Coleman, Graphene synthesis: relationship to applications, *Nanoscale* 5(1) (2013) 38-51.
- [13] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A.K. Geim, Fine structure constant defines visual transparency of graphene, *Science* 320(5881) (2008) 1308-1308.
- [14] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano Lett* 8(3) (2008) 902-7.

- [15] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer, Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Commun* 146(9-10) (2008) 351-355.
- [16] 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(5696) (2004) 666-669.
- [17] I. Forbeaux, J.M. Themlin, J.M. Debever, High-temperature graphitization of the 6H-SiC (0001) face, *Surf Sci* 442(1) (1999) 9-18.
- [18] H. Ji, Y. Hao, Y. Ren, M. Charlton, W.H. Lee, Q. Wu, H. Li, Y. Zhu, Y. Wu, R. Piner, R.S. Ruoff, Graphene Growth Using a Solid Carbon Feedstock and Hydrogen, *Acs Nano* 5(9) (2011) 7656-7661.
- [19] L.M.A. Perdigão, S.N. Sabki, J.M. Garfitt, P. Capiod, P.H. Beton, Graphene Formation by Decomposition of C60, *The Journal of Physical Chemistry C* 115(15) (2011) 7472-7476.
- [20] Z. Sun, Z. Yan, J. Yao, E. Beitler, Y. Zhu, J.M. Tour, *Nature* 468 (2010) 549.
- [21] C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin, Production, properties and potential of graphene, *Carbon* 48(8) (2010) 2127-2150.
- [22] Y.B. Zhang, J.P. Small, W.V. Pontius, P. Kim, Fabrication and electric-field-dependent transport measurements of mesoscopic graphite devices, *Appl Phys Lett* 86(7) (2005).
- [23] J.H. Chen, C. Jang, S.D. Xiao, M. Ishigami, M.S. Fuhrer, Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂, *Nat Nanotechnol* 3(4) (2008) 206-209.
- [24] Z. Sun, Z. Yan, J. Yao, E. Beitler, Y. Zhu, J.M. Tour, Growth of graphene from solid carbon sources, *Nature* 468(7323) (2010) 549-552.
- [25] Z.Z. Sun, Z. Yan, J. Yao, E. Beitler, Y. Zhu, J.M. Tour, Growth of Graphene from Solid Carbon Sources, *Nature* 468 (2010) 549.
- [26] H.J. Zhang, G. Lee, C. Gong, L. Colombo, K. Cho, Grain Boundary Effect on Electrical Transport Properties of Graphene, *J Phys Chem C* 118(5) (2014) 2338-2343.
- [27] L.A. Falkovsky, Optical properties of graphene, *International Conference on Theoretical Physics 'Dubna-Nano2008'* 129 (2008).
- [28] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science* 321(5887) (2008) 385-8.

- [29] S. Alwarappan, A. Erdem, C. Liu, C.Z. Li, Probing the Electrochemical Properties of Graphene Nanosheets for Biosensing Applications, *J Phys Chem C* 113(20) (2009) 8853-8857.
- [30] S. Das, P. Sudhagar, Y.S. Kang, W. Choi, Graphene synthesis and application for solar cells, *J Mater Res* 29(3) (2014) 299-319.
- [31] P. Matyba, H. Yamaguchi, G. Eda, M. Chhowalla, L. Edman, N.D. Robinson, Graphene and Mobile Ions: The Key to All-Plastic, Solution-Processed Light-Emitting Devices, *Acs Nano* 4(2) (2010) 637-642.
- [32] K. Yang, S.A. Zhang, G.X. Zhang, X.M. Sun, S.T. Lee, Z.A. Liu, Graphene in Mice: Ultrahigh In Vivo Tumor Uptake and Efficient Photothermal Therapy, *Nano Lett* 10(9) (2010) 3318-3323.
- [33] B.M. Todorović–Marković, Z.M. Marković, *Nanostrukturne solarne ćelije*, Beograd, 2013.
- [34] M. Bernardi, M. Palummo, J.C. Grossman, Extraordinary Sunlight Absorption and One Nanometer Thick Photovoltaics Using Two-Dimensional Monolayer Materials, *Nano Lett* 13(8) (2013) 3664-3670.
- [35] P. Matyba, H. Yamaguchi, G. Eda, M. Chhowalla, L. Edman, N.D. Robinson, Graphene and mobile ions: the key to all-plastic, solution-processed light-emitting devices, *Acs Nano* 4(2) (2010) 637-42.
- [36] www.graphene-info.com/graphene-enhanced-composite-convert-engine-heat-electrical-energy, (accessed 13.09.2016.).
- [37] M. Pumera, Graphene-based nanomaterials for energy storage, *Energ Environ Sci* 4(3) (2011) 668-674.
- [38] www.alternative-energy-tutorials.com/solar-power/photovoltaics.html, (accessed 30.09.2016).
- [39] J.Y. Dai, J.M. Yuan, Modulating the electronic and magnetic structures of P-doped graphene by molecule doping, *J Phys-Condens Mat* 22(22) (2010).
- [40] J. Zhong, J.J. Deng, B.H. Mao, T. Xie, X.H. Sun, Z.G. Mou, C.H. Hong, P. Yang, S.D. Wang, Probing solid state N-doping in graphene by X-ray absorption near-edge structure spectroscopy, *Carbon* 50(1) (2012) 335-338.

- [41] G.X. Ni, Y. Zheng, S. Bae, C.Y. Tan, O. Kahya, J. Wu, B.H. Hong, K. Yao, B. Ozyilmaz, Graphene-Ferroelectric Hybrid Structure for Flexible Transparent Electrodes, *Acs Nano* 6(5) (2012) 3935-3942.
- [42] K. Rana, J. Singh, J.H. Ahn, A graphene-based transparent electrode for use in flexible optoelectronic devices, *J Mater Chem C* 2(15) (2014) 2646-2656.
- [43] W.S. Koh, C.H. Gan, W.K. Phua, Y.A. Akimov, P. Bai, The Potential of Graphene as an ITO Replacement in Organic Solar Cells: An Optical Perspective, *Ieee J Sel Top Quant* 20(1) (2014).
- [44] H. Shen, L.M. Zhang, M. Liu, Z.J. Zhang, Biomedical Applications of Graphene, *Theranostics* 2(3) (2012) 283-294.
- [45] Z. Liu, J.T. Robinson, S.M. Tabakman, K. Yang, H.J. Dai, Carbon materials for drug delivery & cancer therapy, *Mater Today* 14(7-8) (2011) 316-323.
- [46] L.Z. Feng, S.A. Zhang, Z.A. Liu, Graphene based gene transfection, *Nanoscale* 3(3) (2011) 1252-1257.
- [47] O. Akhavan, E. Ghaderi, Toxicity of Graphene and Graphene Oxide Nanowalls Against Bacteria, *Acs Nano* 4(10) (2010) 5731-5736.
- [48] A.B. Seabra, A.J. Paula, R. de Lima, O.L. Alves, N. Duran, Nanotoxicity of Graphene and Graphene Oxide, *Chem Res Toxicol* 27(2) (2014) 159-168.

3 Sinteza grafena metodom brzog termalnog odgrevanja (RTA)

U ovom poglavlju dat je pregled literaturnih podataka sinteze grafena RTA metodom. Detaljno su opisani mehanizam sinteze grafena RTA metodom, postupci pripreme uzoraka za sintezu i prenosa grafenskih tankih slojeva.

3.1 Pregled literature–sinteza grafena RTA metodom

Metoda brzog termalnog odgrevanja (RTA) je pored CVD najčešće primenjivana metoda sinteze grafenskih tankih slojeva. RTA omogućava sintezu grafena na različitim podlogama iz različitih ugljeničnih prekursora uz vrlo preciznu kontrolu uslova sinteze koji imaju značajan uticaj na osobine sintetisanog grafena.

Zhang i saradnici [1] su u svom istraživanju vršili sintezu tankih grafenskih slojeva na površini prelaznih metala iz pirolitičkog ugljenika (99,99 % čistoća). Ugljenični prekursor deponovali su na površinu metala u komori pod vakuumom, delovanjem ultra kratkog pulsnog lasera na metu ugljenika. Uzorci su odgrevani na visokim temperaturama (1100, 1200 i 1300 °C) pri čemu su ispitali uticaj temperature odgrevanja na osobine sintetisanih tankih grafenskih slojeva. Detaljnom analizom zaključili su da su dobijeni grafenski slojevi višeslojni i nehomogeni. Grafenski fragmenti su bili prosečnih dužina od 1 do 3 μm i širina od 200 do 350 nm, sa relativno visokim stepenom defektnosti. Ipak, *Zhang* i saradnici zaključili su da se sa povećanjem temperature poboljšava kvalitet sintetisanih grafenskih slojeva, međutim za to su potrebne izuzetno visoke temperature, čak iznad 1300 °C [1].

Za primenu grafena u elektronici neophodno je grafenski sloj dobiti na neprovodnim podlogama poput silicijuma. Imajući to u vidu, *Duraia* i saradnici [2] su ispitali mogućnost sinteze grafena direktno na silicijumu. Na taj način prevazišli bi se problemi prenosa grafenskog sloja i uvođenje defekata u strukturu grafena prilikom prenosa. Sintezu grafena na silicijumu vršili su u prisustvu grafita kao prekursora na temperaturama od 700, 800, 850 i 900 °C. Pored toga što je sinteza uspešno izvedena na

površini silicijuma, dobijeni slojevi grafena bili su diskontinualni sa značajnim defektima u strukturi [2].

Chu i saradnici su u svom istraživanju pokazali da je sinteza grafena RTA metodom moguća i bez namenskog uvođenja prekursora. Naime, oni su vršili sintezu grafena na niklu koji je na vazduhu nestabilan toliko da apsorbuje ugljen–dioksid iz vazduha i formira izuzetno tanak sloj NiO i NiCO₃ (2 do 3 nm) na površini nikla. U toku RTA procesa zagrevanjem na visokoj temperaturi u vakuumu atomi kiseonika odlaze sa površine, dok atomi ugljenika učestvuju u sintezi grafenskog sloja. Detaljnom analizom, *Chu* i saradnici su ispitali uticaj temperature (800 do 1000 °C), vremena (0,5 do 4 min) odgrevanja i sredine (vakuum, inertni gas) u kojoj je vršeno odgrevanje na sintezu grafena. Utvrdili su da debljina sloja grafena zavisi od temperature i vremena odgrevanja, međutim ograničena je na < 2 nm zbog izuzetno niske koncentracije ugljenika. Takođe su pokazali da RTA proces u atmosferi inertnog gasa (Ar ili N₂) usporava proces izdvajanja atoma kiseonika koji pri ovim uslovima i nakon izdvajanja mogu ponovo da se vežu za površinu usled kolizije sa Ar ili N₂ [3-4].

Prema podacima iz literature, rezultati sinteze RTA metodom pokazuju nastajanje višeslojnog, diskontinualnog sloja grafena sa značajnim defektima u strukturi. Međutim, ova istraživanja takođe pokazuju da je osobine grafena: broj slojeva, njihove dimenzije i kvalitet, moguće kontrolisati i menjati sa promenom uslova sinteze. Sintezu grafena RTA metodom moguće je vršiti:

- na različitim podlogama: direktno na silicijumu, na površini prelaznih metala, čak i na staklu ili kvarcu,
- iz različitih prekursora ugljenika: poput polimera (PMMA) ili molekula znatno niže molekulske mase,
- u vakuumu ili atmosferi inertnog gasa (Ar, N₂),
- pri različitim temperaturama i vremenima odgrevanja.

Svi navedeni faktori, kao i koncentracija prekursora, način pripreme podloge i uzoraka, imaju značajan uticaj na osobine sintetisanih slojeva grafena.

3.2 Mehanizam sinteze grafena RTA metodom

Metoda brzog termalnog odgrevanja (RTA) je metoda koja se najčešće primenjuje u poluprovodničkoj industriji. Princip RTA zasniva se na brzom zagrevanju materijala sa sobne do visoke temperature gde se temperatura održava konstantnom u nekom vremenskom periodu, nakon čega se materijal brzo hladi.

Mehanizam sinteze grafenskog tankog sloja RTA metodom zasniva se upravo na pomenutim fazama. Prva faza podrazumeva rastvaranje ugljeničnog prekursora u metalu tokom zagrevanja u vakuumu ili atmosferi inertnog gasa (Ar, N₂). U drugoj fazi, ugljenični prekursor precipitira u vidu grafenskog sloja na površini metala usled brzog hlađenja sistema. Šematski prikaz procesa sinteze grafena RTA metodom dat je na *Slici 3.2.1*.



Slika 3.2.1 Šematski prikaz sinteze grafena RTA metodom.

Kao prekursori ugljenika mogu se koristiti materijali različitih molekulskih masa najčešće u čvrstom stanju. Prekursor se može deponovati fizičkim ili hemijskim putem na željenu podlogu ili se deponuje zajedno sa nekim metalom na odgovarajuću podlogu [1, 5-7].

Podloga na kojoj se vrši sinteza (metal, silicijum, staklo, itd.) se prvenstveno tretira fizički, hemijski ili termički u cilju uklanjanja nečistoća. Fizički tretman podrazumeva uklanjanje neravnina i brazda koje eventualno mogu biti prisutne na površini podloge odgovarajućim brusnim papirom ili sredstvima za poliranje. Hemijskim tretmanom podloge uklanjaju se organske nečistoće dok se termičkim tretmanom uklanjaju oksidi sa površine podloge i povećava granica zrna koja služe kao centri nukleacije za rast grafena, čime se redukuje uticaj granice zrna na rast grafena [8-9].

Kako na sintezu grafena RTA metodom veliki uticaj ima rastvorljivost prekursora ugljenika u metalu, odabir metala koji će se koristiti prilikom sinteze je od suštinskog značaja. Nikal (Ni) i bakar (Cu) imaju prednost u odnosu na ostale metale, a samim tim i najveću primenu. Rastvorljivost ugljenika u Ni je velika, približno 2,03 atomskih procenata (at.%) na temperaturi od 1000 °C što je značajno za prvu fazu sinteze grafena RTA metodom [10]. Naime, na povišenoj temperaturi usled razlaganja prekursora, atomi ugljenika zbog visoke rastvorljivosti lako difunduju u Ni sloj formirajući sa njim čvrst rastvor. U drugoj fazi sinteze, prilikom brzog hlađenja dolazi do precipitacije ugljenika na površini metala usled supersaturacije rastvorenog ugljenika u metalu. U poređenju sa Ni, rastvorljivost ugljenika u Cu je veoma mala, približno 0,04 at.% na 1000 °C. Primenom Cu kao podloge ili sloja deponovanog na nekoj podlozi za sintezu grafena omogućena je precipitacija ugljenika na površini metala prilikom brzog hlađenja uzorka i sprečena difuzija ugljenika natrag u metal [11]. Nastala jezgra atoma ugljenika na površini metala rastu i formiraju ostrvske strukture koje daljim povezivanjem vode sintezi kontinualnog sloja grafena.

Jedan od nedostataka RTA metode je u tome što je za primenu grafena u elektronici neophodan prenos grafenskog tankog sloja sa metalne podloge na neprovodnu podlogu poput silicijuma. Prednost sa druge strane ogleda se u tome što se sinteza grafena RTA metodom može vršiti direktno na Si i na taj način izbeći prenos grafenskog sloja i mogućnost uvođenja defekata. Velika prednost same metode je i mogućnost kontrole parametara sinteze pa samim tim i osobina sintetisanog grafena.

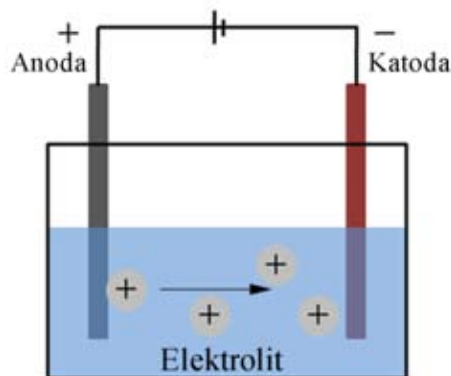
3.3 Deponovanja tankog sloja metala za sintezu grafena RTA metodom

U cilju sinteze grafena RTA postupkom, deponovanje metalnog sloja na različite podloge može se vršiti elektrohemijski [12], autokatalitički [13] ili rasprašivanjem [14].

3.3.1 Deponovanje metala elektrohemijskim putem

Deponovanje metala elektrohemijskim putem podrazumeva nanošenje tankog sloja metala na površinu nekog predmeta (staklo, keramika, itd.) ili drugog metala u elektrohemijskoj ćeliji. Sistem za deponovanje metala se sastoji od elektrolita, odnosno

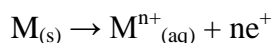
solu metala koji se deponuje, i elektroda (anoda i katoda) spojenim sa izvorom struje (Slika 3.3.1.1) [15].



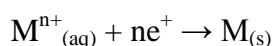
Slika 3.3.1.1 Šematski prikaz deponovanja metala elektrohemijским putem.

Kao anoda koristi se isti metal kao i metal koji je u elektrolitu, npr. ako se u elektrolitu nalaze soli Ni anoda će biti Ni. Kao katoda postavlja se predmet ili metal na kome se vrši taloženje, odnosno deponovanje metala. Zatvaranjem kola jednosmerne struje odigravaju se sledeće elektrohemijske reakcije:

1. Anodna reakcija: na anodi metal (M) otpušta elektrone i u obliku pozitivnih jona prelazi u rastvor svoje soli.



2. Katodna reakcija: pozitivni joni metala (M) se kreću kroz rastvor ka katodi gde primaju elektrone i talože se.

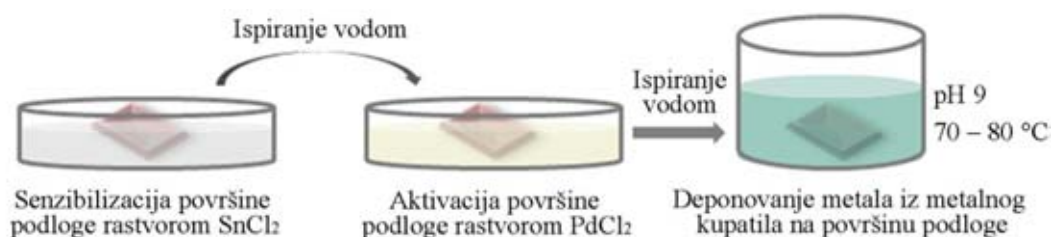


Ovakav način deponovanja metala našao je najveću primenu u industriji u svrhu zaštite materijala od korozije [15]. Za primenu u laboratorijskim uslovima, glavni nedostatak metode deponovanja metala elektrohemijским putem odnosi se na neophodnu aparaturu koja podrazumeva ćeliju, elektrode i izvor struje.

3.3.2 Deponovanje metala hemijskim putem

Autokatalitičko deponovanje metalnog sloja na odgovarajuću podlogu podrazumeva kontrolisanu hemijsku redukciju katalizovanu deponovanim metalom [15], gde redukciono sredstvo u rastvoru redukuje jone metala u elementarno stanje.

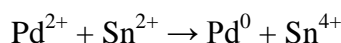
Proces deponovanja metalnog sloja zahteva prvenstveno pripremu podloge na koju se vrši deponovanje, u vidu čišćenja podloge, modifikacije, kao i senzibilizacije i aktivacije podloge. Između svakog koraka neophodno je ispiranje podloge većom količinom vode. Čišćenjem podloge hemijskim putem uklanjaju se nečistoće sa površine podloge dok se modifikacijom podloge, ukoliko je to neophodno, utiče na povećanje broja centara za nukleaciju. Nakon pripreme podloge vrši se njena senzibilizacija i aktivacija (*Slika 3.3.2.1*).



Slika 3.3.2.1 Šematski prikaz autokatalitičkog deponovanja metala.

Senzibilizacija se najčešće vrši u vodenom rastvoru kalaj(II)–hlorida (SnCl₂), dok se za aktivaciju podloge primenjuje kiseo vodeni rastvor paladijum(II)–hlorida (PdCl₂).

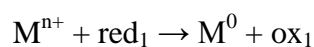
Osnovna uloga SnCl₂ jeste da vrši redukciju aktivnog metala iz rastvora katalizatora što je uglavnom kiseo vodeni rastvor PdCl₂ i to prema reakciji:



Nakon senzibilizacije i aktivacije na površini podloge se nalaze aktivni centri Pd atoma, nakon čega se autokatalitički deponuje sloj metala uranjanjem podloge u metalno kupatilo pod strogo kontrolisanim uslovima temperature i pH (*Slika 3.3.2.1*).

Da bi se deponovao uniforman i homogen sloj metala neophodno je da metalno kupatilo sadrži izvor metalnog jona, redukciono sredstvo, kompleksirajuće sredstvo i stabilizator kupatila [15].

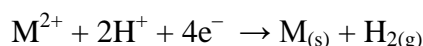
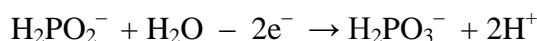
Redukciono sredstvo (red₁) obezbeđuje elektrone neophodne za prevođenje metala iz jonskog (Mⁿ⁺) u elementarno (M⁰) stanje, tj. ponaša se kao donor elektrona koji se pri tome oksiduje prema reakciji:



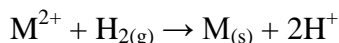
Kao redukciono sredstvo najčešće se primenjuju natrijum–hipofosfit (NaH_2PO_2), amino borani, natrijum–borhidrid, hidrazin, itd. U odnosu na ostala redukciona sredstva NaH_2PO_2 ima prednost pre svega zbog niske cene i veće otpornosti na koroziju [15].

Mehanizam redukcije metalnog jona u prisustvu NaH_2PO_2 zasniva se na dve reakcije:

1. Anodna reakcija: jon hipofosfita se oksiduje dok se metalni jon redukuje na katalitičkoj površini pri čemu se deo oslobođenog vodonika može adsorbovati na površini:



2. Katodna reakcija: redukcija jona metala na površini u prisustvu adsorbovanog aktivnog vodonika:



Pored redukcionog sredstva, metalna kupatila sadrže i kompleksirajuće agense koji sprečavaju raspadanje (dekompoziciju) rastvora i precipitaciju fosfita. Na taj način se pospešuje brzina deponovanja metala jer je omogućeno slobodno kretanje jona metala u kupatilu. Kao kompleksirajući agensi uglavnom se koriste organske kiseline i njihove soli koje kontrolišu količinu slobodnih elektrona za reakciju. Najveću primenu kao kompleksirajućeg agensa našao je trinatrijum–citrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) [15].

Četvrta komponenta metalnog kupatila je stabilizator kupatila koji sprečava precipitaciju soli metala i redukuje koncentraciju slobodnih jona metala. Kao stabilizator često se primenjuje rastvor amonijum–hlorida (NH_4Cl) [15].

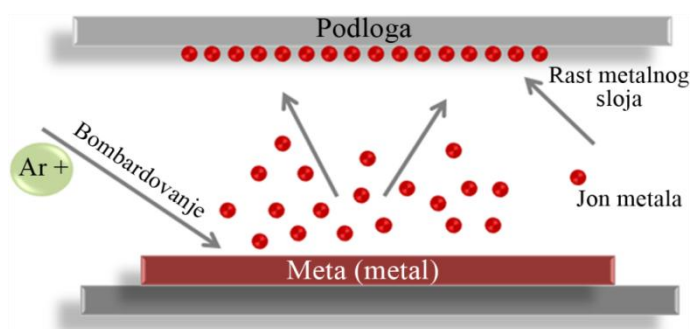
Faktori koji imaju veliki uticaj na brzinu deponovanja i kvalitet metalnog sloja su pH vrednost kupatila i temperatura na kojoj se vrši deponovanje metalnog sloja. Niska pH vrednost kupatila ($\text{pH} < 4$) dovodi do formiranja metalnog sloja sa visokim sadržajem fosfora i dobrom adhezijom na čelik zbog čega se ovakva kupatila uglavnom primenjuju u industriji. U baznom kupatilu je sadržaj fosfora daleko manji, a povećanje pH vrednosti utiče i na povećanje stepena depozicije metalnog sloja. Još jedan od ključnih parametara za dobijanje kvalitetnih i homogenih metalnih slojeva je i temperatura kupatila [15]. Naime, stepen depozicije eksponencijalno raste sa porastom temperature, međutim na temperaturama iznad $90\text{ }^\circ\text{C}$ može doći do raspada kupatila dok se na temperaturama ispod $60\text{ }^\circ\text{C}$ reakcija ne odvija. Prema tome, optimalni uslovi za

kontinualno i kontrolisano deponovanje metalnog sloja su pH vrednost kupatila 9 i temperatura u intervalu od 70 do 80 °C, kako bi se dobili homogeni slojevi metala a da pri tome ne dođe do raspada kupatila [16]. Održavanje pH vrednosti kupatila najčešće se postiže pomoću amonijum–hidroksida (NH₄OH).

3.3.3 Deponovanje metala rasprašivanjem

Deponovanje metala rasprašivanjem (eng. *sputtering*) pripada fizičim metodama deponovanja, kojom se metali u elementarnom stanju deponuju na željenu podlogu prevođenjem metala u parno stanje. Metal se u parno stanje prevodi bombardovanjem mete metala jonima gasa ili elektronskim snopom pri visokom vakuumu, od 10⁻³–10⁻⁶ Torr. Uslov visokog vakuuma je neophodan kako bi ispareni atomi slobodno prešli put od izvora do podloge na koju se naporavaju sa manjim brojem sudara sa atomima/molekulima gasa. Osim toga u oblasti visokog vakuuma isključuje se mogućnost uvođenja nečistoća (npr. vlaga) prilikom deponovanja [17].

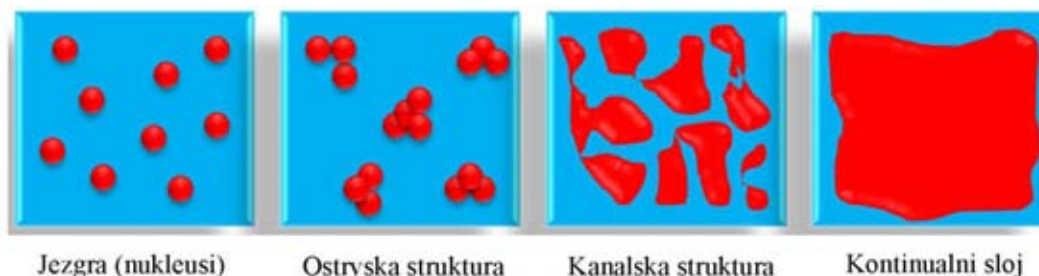
Usled bombardovanja mete metala jonskim snopom, joni metala dobijaju dovoljnu količinu energije da budu izbačeni iz metala. Ispareni atomi prelaze slobodan put od mete do podloge gde prilikom udara o podlogu gube svoju energiju. Na taj način se atomi fizički adsorbuju na podlogu i usled sudara sa drugim atomima na površini grade stabilno jezgro ili nukleus [17] (Slika 3.3.3.1).



Slika 3.3.3.1 Šematski prikaz deponovanja metala rasprašivanjem; bombardovanje jonskim snopom (Ar⁺).

Međusobnim povezivanjem nukleusi formiraju ostrvske strukture koje daljim deponovanjem rastu i dostižu kritične veličine formirajući mrežu deponovanog

materijala. Mreža deponovanog materijala je razdvojena kanalskom strukturom nepravilnog oblika što daljim povezivanjem vodi do formiranja kontinualnog sloja [17] (Slika 3.3.3.2).



Slika 3.3.3.2 Mehанизam rasta tankog sloja deponovanog rasprašivanjem metala.

Preciznim definisanjem uslova deponovanja i izračunavanjem srednjeg puta atoma metala od izvora do podloge moguće je vršiti kontrolu debljine deponovanog sloja po minuti (nm/min) [17]. Kontrola parametara u procesu deponovanja omogućava ravnomerno deponovanje sloja metala čime se nakon odgrevanja dobijaju tanki slojevi boljeg kvaliteta u poređenju sa deponovanjem metala u procesu autokatalize ili elektrohemijским putem.

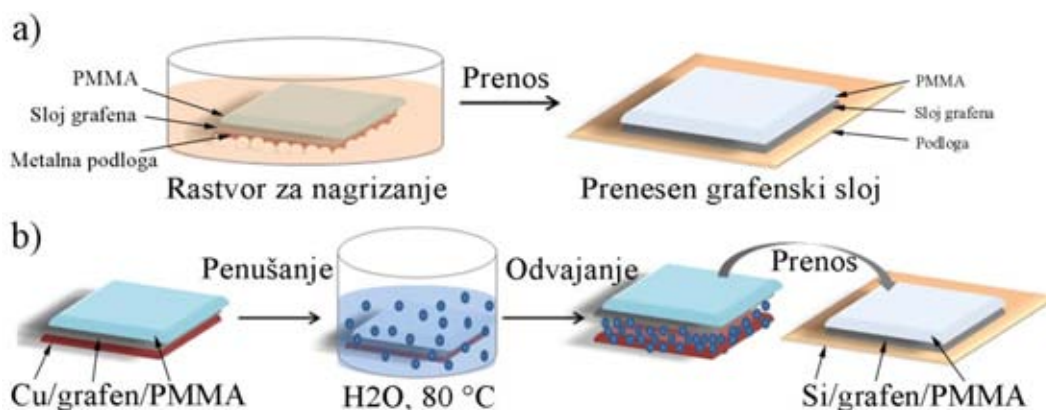
3.4 Postupci prenosa grafena dobijenog RTA metodom

Za primenu grafena u elektronici neophodno je preneti sintetisani grafenski tanki sloj na neprovodne podloge poput Si/SiO₂, staklo ili plastične podloge. Prenos grafena moguće je vršiti hemijskim i elektrohemijским putem pri čemu se u oba slučaja prethodno na površinu grafenskog sloja deponuje tanak sloj polimera poput polimetilmetakrilata (PMMA). Polimer ima ulogu zaštitnog sloja koji se na površinu nanosi nakapavanjem (eng. *drop-casting*) ili se deponuje pri rotaciji (eng. *spin-coating*).

3.4.1 Odvajanje grafenskog tankog sloja hemijskim putem

Hemijska metoda podrazumeva odvajanje grafen/PMMA tankog sloja sa metalne podloge u procesu nagrivanja (eng. *etching*) ili penušanja (eng. *bubbling*).

Nagrivanje podloge podrazumeva rastvaranje ili drugi vid degradacije podloge primenom adekvatnih hemijskih reagenasa, npr. gvožđe(III)–hlorida (FeCl_3), azotne kiseline (HNO_3) ili rastvora na bazi hlorovodonične kiseline (HCl). Odvojen sloj grafen/PMMA se potom ispira dejonizovanom (DI) vodom i prenosi na željenu podlogu (Slika 3.4.1.1a).



Slika 3.4.1.1 Šematski prikaz odvajanja grafenskog tankog sloja hemijskim putem: a) nagrivanje, b) penušanje.

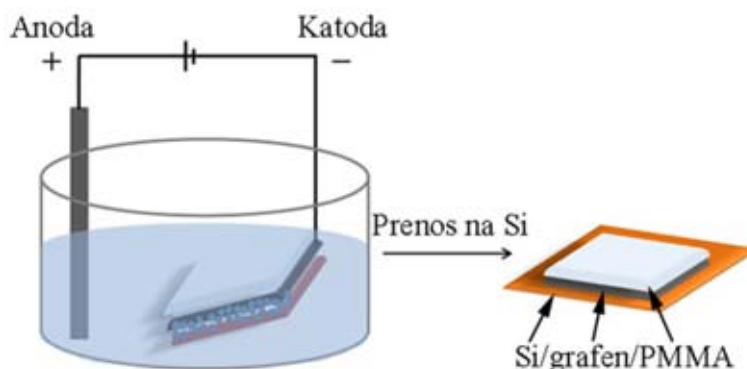
Nakon sušenja, PMMA se sa grafena uklanja parama acetona. Sama metoda nagrivanja podloge ima nekoliko nedostataka koji se uglavnom odnose na uvođenje defekata i stranih jona u strukturu grafena. Osim toga, metalna podloga se u toku nagrivanja oštećuje do te mere da njena ponovna upotreba nije moguća [18].

Odvajanje grafenskog sloja moguće je vršiti i u procesu penušanja u vodi na temperaturi od 80 °C. Usled zagrevanja mehurići vode prodiru između hidrofilne (metal) i hidrofobne (grafen) površine na nanometarskom nivou i omogućavaju odvajanje slojeva (Slika 3.4.1.1b). Nakon odvajanja i prenosa grafen/PMMA sloja na željenu podlogu polimer se uklanja parama acetona. Pored PMMA, kao zaštitni sloj prilikom odvajanja i prenosa grafenskog tankog sloja moguće je koristiti i Kapton traku (eng. *Kapton tape*) [19].

Prednost metode penušanja u odnosu na metodu nagrivanja se pre svega ogleda u odsustvu agresivnih hemijskih sredstava koji uvode nečistoće u grafensku ravan i uništavaju podlogu.

3.4.2 Odvajanje grafenskog tankog sloja elektrohemijским putem

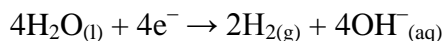
Metoda elektrohemijского odvajanja i prenosa grafena primenjuje se tek od 2011. godine. Princip se zasniva na odvajanju sloja grafen/PMMA sa površine metala u prisustvu mehurića vodonika (H_2) koji nastaju usled redukcije vode u procesu elektrolize (Slika 3.4.2.1).



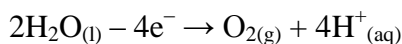
Slika 3.4.2.1 Šematski prikaz odvajanja grafenskog tankog sloja elektrohemijским putem.

Ćelija za elektrolizu se sastoji od elektrolita, anode i katode koje su povezane sa izvorom struje. Kao elektrolit u elektrohemijском procesu odvajanja grafena, čija je osnovna uloga da poveća provodljivost vode, mogu se koristiti kalijum–persulfat (K_2SO_8), sumporna kiselina (H_2SO_4), kalijum ili natrijum–hlorid (KCl , $NaCl$), natrijum–hidroksid ($NaOH$), itd [20]. Primenom struje, elektrohemijские reakcije koje se odvijaju na katodi i anodi su:

2 Katodna reakcija:



3 Anodna reakcija:



Metal/grafen/PMMA se postavlja kao katoda. Brzina odvajanja grafen/PMMA sloja zavisi od primenjenog napona na elektrodama. Primena većeg napona ubrzava proces odvajanja ali se pri tome uvode defekti u strukturu grafena [21]. Nakon odvajanja sloja grafen/PMMA, sloj se prenosi na željenu podlogu (Si/SiO_2) i suši, a sam polimer se uklanja parama acetona.

Reference:

- [1] H.X. Zhang, P.X. Feng, Fabrication and characterization of few-layer graphene, *Carbon* 48(2) (2010) 359-364.
- [2] E.S.M. Duraia, Z. Mansurov and S. Tokmoldin, Formation of graphene by the thermal annealing of a graphite layer on silicon substrate in vacuum, *Vacuum* 86(2) (2011) 232-234.
- [3] G.R. Fonda, Evaporation of Tungsten Under Various Pressures of Argon, *Physical Review* 31(2) (1928) 260-266.
- [4] I. Langmuir, Convection and Conduction of Heat in Gases, *Physical Review (Series I)* 34(6) (1912) 401-422.
- [5] J.M. Garcia, R. He, M.P. Jiang, P. Kim, L.N. Pfeiffer, A. Pinczuk, Multi layer graphene grown by precipitation upon cooling of nickel on diamond, *Carbon* 49(3) (2011) 1006-1012.
- [6] Z.Z. Sun, Z. Yan, J. Yao, E. Beitler, Y. Zhu, J.M. Tour, Growth of graphene from solid carbon sources, *Nature* 468(7323) (2010) 549-552.
- [7] M. Zheng, K. Takei, B. Hsia, H. Fang, X.B. Zhang, N. Ferralis, H. Ko, Y.L. Chueh, Y.G. Zhang, R. Maboudian, A. Javey, Metal-catalyzed crystallization of amorphous carbon to graphene, *Appl Phys Lett* 96(6) (2010).
- [8] W. Liu, H. Li, C. Xu, Y. Khatami, K. Banerjee, Synthesis of high-quality monolayer and bilayer graphene on copper using chemical vapor deposition, *Carbon* 49(13) (2011) 4122-4130.
- [9] K. Soo Min, H. Allen, L. Yi-Hsien, D. Mildred, P. Tomás, K. Ki Kang, K. Jing, The effect of copper pre-cleaning on graphene synthesis, *Nanotechnology* 24(36) (2013) 365602.
- [10] 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(4) (2011).
- [11] A. Dahal, M. Batzill, Graphene-nickel interfaces: a review, *Nanoscale* 6(5) (2014) 2548-62.
- [12] G.A. Di Bari, Electrodeposition of Nickel, *Modern Electroplating*, John Wiley & Sons, Inc.2010, pp. 79-114.

- [13] M. Schlesinger, Electroless deposition of nickel, *Modern Electroplating* 4 (2000) 667-684.
- [14] P. Horak, V. Bejsovec, V. Lavrentiev, J. Khun, M. Vrnata, Characterization of the Nanostructured Nickel Oxide Layers Prepared by Ion Beam Sputtering, *Nanocon 2011* (2011) 674-677.
- [15] M. Schlesinger, Electroless Deposition of Nickel, *Modern Electroplating*, John Wiley & Sons, Inc.2010, pp. 447-458.
- [16] S. Sabharwal, S. Palit, R. Tokas, A. Poswal, Sangeeta, Electroless deposition, post annealing and characterization of nickel films on silicon, *B Mater Sci* 31(5) (2008) 729-736.
- [17] T.M. Nenadović, T.M. Pavlović, Fizičke metode deponovanja, *Fizika i tehnika tankih slojeva*, Institut za nuklearne nauke "Vinča", Univerzitet u Nišu, Beograd, 1997, pp. 39-57.
- [18] K.S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee, J.M. Kim, K.S. Kim, J.H. Ahn, P. Kim, J.Y. Choi, B.H. Hong, Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, *Nature* 457(7230) (2009) 706-710.
- [19] P. Gupta, P.D. Dongare, S. Grover, S. Dubey, H. Mamgain, A. Bhattacharya, M.M. Deshmukh, A facile process for soak-and-peel delamination of CVD graphene from substrates using water, *Sci Rep-Uk* 4 (2014).
- [20] L.B. Gao, W.C. Ren, H.L. Xu, L. Jin, Z.X. Wang, T. Ma, L.P. Ma, Z.Y. Zhang, Q. Fu, L.M. Peng, X.H. Bao, H.M. Cheng, Repeated growth and bubbling transfer of graphene with millimetre-size single-crystal grains using platinum, *Nat Commun* 3 (2012).
- [21] X.W. Yang, H.L. Peng, Q. Xie, Y. Zhou, Z.F. Liu, Clean and efficient transfer of CVD-grown graphene by electrochemical etching of metal substrate, *J Electroanal Chem* 688 (2013) 243-248.

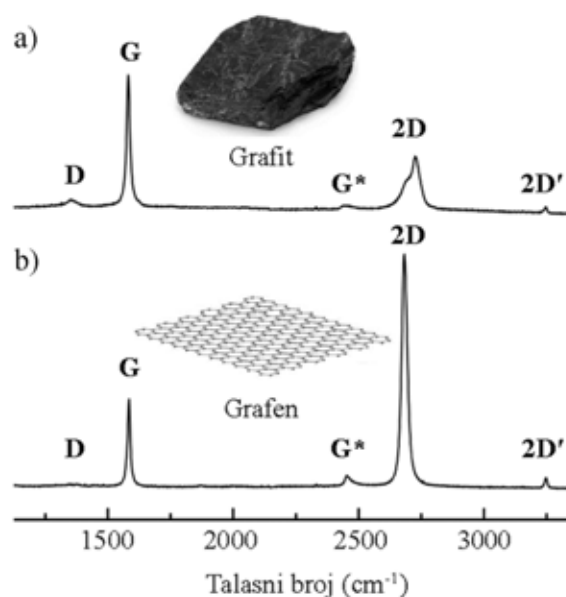
4 Metode karakterizacije grafenskih tankih slojeva

U ovom poglavlju opisane su metode koje će biti korištene pri karakterizaciji sintetisanih grafenskih tankih slojeva: ramanska spektroskopija, mikroskopija atomskih sila, skenirajuća i transmisiona elektronska mikroskopija.

4.1 Ramanska spektroskopija

Ramanska spektroskopija spada u vibracione spektroskopske tehnike i izuzetno je osjetljiva na geometrijsku strukturu i vezivanje unutar molekula. Ovako visoka osjetljivost omogućava primenu ramanske spektroskopije pri karakterizaciji različitih alotropskih modifikacija ugljenika (fuleren, dijamant, ugljenične nanotube, grafit, grafen oksid, itd) koji se međusobno razlikuju u položaju i načinu vezivanja atoma ugljenika. Ramanska spektroskopija se pokazala kao pouzdana, brza i nedestruktivna metoda za utvrđivanje tačnog broja grafenskih tankih slojeva i stepena njihove defektnosti [1].

Na *Slici 4.1.1* predstavljeni su ramanski spektri grafita i jednog sloja grafena sa karakterističnim trakama.

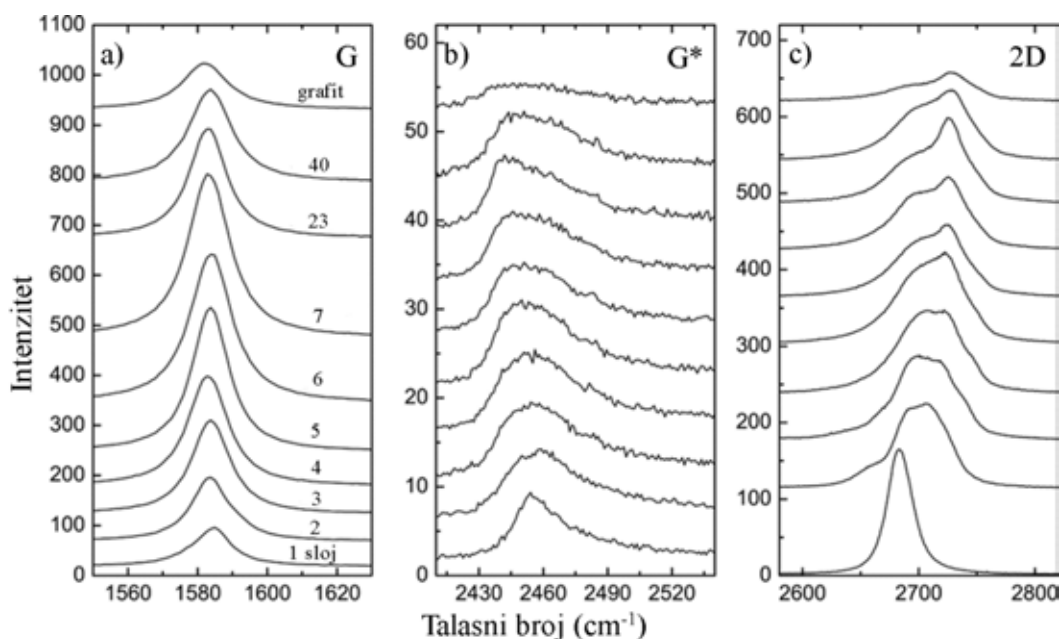


Slika 4.1.1 Ramanski spektri: a) grafit, b) jedan sloj grafena. Slika pruzeta i adaptirana iz reference [2] sa dozvolom izdavača *Thermo Fisher Scientific*.

Ramanski spektri ovih materijala sadrže dve trake višeg intenziteta poznate kao G i 2D trake i tri trake znatno nižeg intenziteta definisane kao D, G* i 2D' trake [3-7]. D traka na 1350 cm^{-1} ukazuje na prisustvo defekata u ravni ili na ivicama grafenskog sloja, dok G traka na 1580 cm^{-1} potiče od vibracija sp^2 hibridizovanih atoma ugljenika u ravni grafena. 2D traka ili G' kako je još prihvaćeno u literaturi [8] predstavlja drugi harmonik D trake i javlja se na 2700 cm^{-1} za talasne dužine laserske pobude od 532 nm [9]. Ova traka potiče od interakcija između pojedinačnih grafenskih slojeva.

Detaljnijom analizom intenziteta (I), oblika, položaja (ω) i širine na polovini visine (eng. *full width at half maximum* – FWHM) 2D i G trake u ramanskom spektru grafena, moguće je odrediti tačan broj slojeva grafena prisutnih u uzorku. U ramanskom spektru grafena javljaju se i dve trake slabijeg intenziteta na 2450 cm^{-1} (G*) i 3248 cm^{-1} (2D'). G* traka predstavlja kombinaciju prostiranja longitudinalnog i transferzalnog talasa, dok 2D' traka predstavlja drugi harmonik D' trake (1620 cm^{-1}) i nije osetljiva na promenu broja slojeva grafena [10-11].

Na Slici 4.1.2 predstavljena je evolucija traka u ramanskom spektru grafenskih tankih slojeva sa povećanjem broja slojeva do sedam, slika je preuzeta i adaptirana iz reference [12] sa dozvolom izdavača *The Korean Physical Society*.

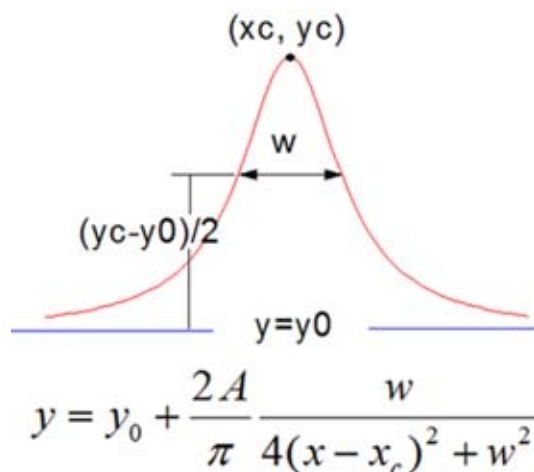


Slika 4.1.2 Evolucija traka u ramanskom spektru grafena sa brojem slojeva: a) G traka, b) G* traka i c) 2D traka. Slika preuzeta i adaptirana iz reference [12] sa dozvolom izdavača *The Korean Physical Society*.

Najuočljivija promena izražena je u odnosu intenziteta G (I_G) i 2D (I_{2D}) traka sa promenom broja slojeva, gde I_G monotono raste sa porastom broja slojeva (*Slika 4.1.2a*) dok I_{2D} opada (*Slika 4.1.2c*) [12]. Prema podacima iz literature, ukoliko odnos intenziteta G i 2D trake (I_{2D}/I_G) iznosi približno 2 ili više ($I_{2D}/I_G \geq 2$) u uzorku je prisutan jedan sloj grafena. Sa povećanjem broja slojeva odnos I_{2D}/I_G pada ispod 2 ($I_{2D}/I_G < 2$) [1].

Oblik i intenzitet G^* trake se ne menjaju značajno sa promenom broja slojeva, dok se ω_{G^*} pomera ka nižim vrednostima talasnog broja (*Slika 4.1.2b*) sa povećanjem broja slojeva grafena [12]. Pored promene intenziteta traka, u ramanskim spektrima na *Slici 4.1.2* uočava se promena u obliku i položaju G i 2D trake sa povećanjem broja slojeva grafena. Oblik G trake se ne menja značajno sa povećanjem broja slojeva dok se njen položaj (ω_G) pomera ka nižim vrednostima talasnog broja za čak 6–8 cm^{-1} [6, 13]. Kako položaj G trake u znatnoj meri zavisi od primesa i deformacija prisutnih u uzorku, samim tim ω_G nije pouzdan način za precizno određivanje broja slojeva [1]. Za razliku od G trake, sa povećanjem broja slojeva grafena položaj 2D trake (ω_{2D}) se pomera ka višim vrednostima talasnih brojeva i do približno 30 cm^{-1} [4, 13] pri čemu se u isto vreme uočava drastična promena u obliku ove trake. U ramanskom spektru jednoslojnog grafena 2D traka je oštra, simetrična i ima oblik Lorencijanske funkcije. Međutim, kod višeslojnog grafena 2D traka je šira, gubi simetričnost i ima složenu strukturu sa više Lorencijanskih funkcija. Broj Lorencijanskih funkcija koje zbirno odgovaraju krivoj trake određuju broj slojeva grafena [4, 8]. Prema podacima iz literature, 2D traku dvoslojnog grafena je moguće fitovati sa četiri Lorencijana dok se u slučaju višeslojnog grafena 2D traka fituje sa šest Lorencijana [14].

Promena u širini 2D trake u ramanskom spektru grafena sa povećanjem broja slojeva prati se izračunavanjem FWHM vrednosti 2D trake (*Slika 4.1.3*). Promena u FWHM (2D) sa promenom broja slojeva grafena se kreće u intervalu od 20 do 75 cm^{-1} . Za jednoslojni grafen FWHM (2D) iznosi približno od 20 do 30 cm^{-1} , dok je FWHM (2D) od približno 30 do 45 cm^{-1} karakteristična za dvoslojni grafen, a kod višeslojnog grafena FWHM (2D) raste i do 75 cm^{-1} [15-16]. Niža vrednost FWHM (2D) ukazuje na manja naprezanja u strukturi grafena i bolji kvalitet grafenskog tankog sloja.



Slika 4.1.3 Jednačina za određivanje FWHM (2D). Slika preuzeta i modifikovana iz programa Origin 8.

Ramanska spektroskopija pored preciznosti u određivanju broja slojeva grafena prisutnih u uzorku omogućava ispitivanje kvaliteta grafenskih tankih slojeva. Naime, D traka koja se u ramanskom spektru javlja na 1350 cm^{-1} ukazuje na prisustvo defekata u ravni grafena ili na ivicama grafenskog tankog sloja. Stepenn defektnosti grafenskog tankog sloja određuje se na osnovu odnosa intenziteta D i G trake (I_D/I_G). Povećan stepenn defektnosti u ravni grafena može uzrokovati pojavu još dve trake u ramanskom spektru definisane kao D' i D+D' trake. D' traka se javlja na 1620 cm^{-1} kao posledica deljenja G trake na dve komponente, dok D+D' traka na 2940 cm^{-1} nastaje kombinovanjem D i D' trake. D i D' trake su direktno proporcionalne koncentraciji defekata te njihov intenzitet raste sa povećanjem broja defekata. Na osnovu odnosa intenziteta D i D' trake ($I_D/I_{D'}$) moguće je odrediti prirodu defekata prisutnih u uzorku. Naime, vrednosti odnosa $I_D/I_{D'}$ od približno 13 pripisuju se sp^3 defektima u ravni grafena. Usled prisustva rupa ili šupljina u ravni, vrednosti odnosa $I_D/I_{D'}$ su približno 7, dok vrednost odnosa $I_D/I_{D'}$ od približno 3,5 ukazuje na defekte koji potiču od ivica grafenskog sloja [17].

4.2 Mikroskopija atomskih sila

Mikroskop atomskih sila (eng. *atomic force microscopy* – AFM) je uređaj koji pripada AFM mikroskopija je našla primenu i prilikom karakterizacije grafenskih tankih

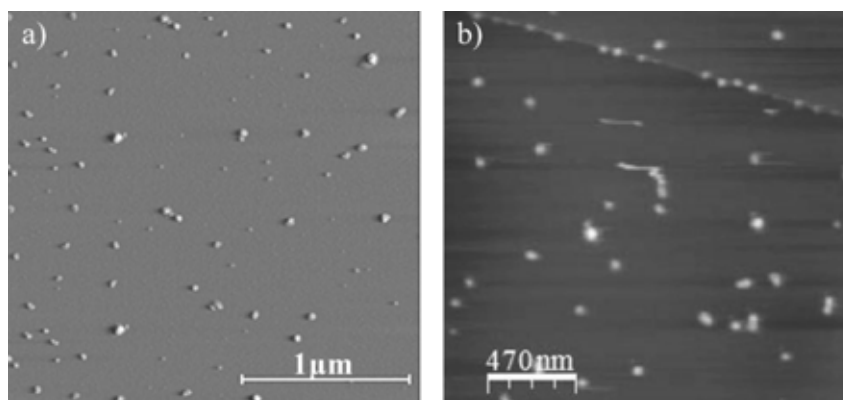
slojeva s obzirom na to da omogućava ne samo analizu površine i dimenzija grafenskog sloja već i analizu broja slojeva grafena.

porodici mikroskopa sa skenirajućom sondom. Rad ovog uređaja zasniva se na merenju međumolekulskih sila koje deluju između atoma merne sonde i atoma ispitivanog uzorka. Merenje se vrši od tačke do tačke, nakon čega se podaci svih ispitivanih tačaka prevode u snimak ispitivane površine [18].

AFM mikroskop se često primenjuje prilikom karakterizacije ugljeničnih nanomaterijala. Prednost ove mikroskopske tehnike je u tome što ne oštećuje uzorak, kao što je to slučaj kod transmisionog elektronskog mikroskopa (eng. *transmission electron microscopy* – TEM) gde fokusirani elektronski snop može dovesti do destrukcije uzorka.

Karakterizacija uzoraka AFM mikroskopijom obezbeđuje vizualizaciju uzorka u tri dimenzije. Ovim je omogućeno dobijanje informacija o veličini čestica (dužina, širina, visina) kao i o fizičkim karakteristikama poput morfologije, hrapavosti i teksture površine. Definisanje dužine i širine čestica (x–y osa) ograničeno je dimenzijama vrha igle koja se primenjuje prilikom skeniranja, dok je rezolucija duž z ose (visina) pod snažnim uticajem vibracija instrumenta i sredine u kojoj se vrši snimanje.

Na *Slici 4.2.1a* data je AFM slika grafenskih kvantnih tačaka (GKT) preuzeta i adaptirana iz reference [19] sa dozvolom izdavača *Elsevier*.

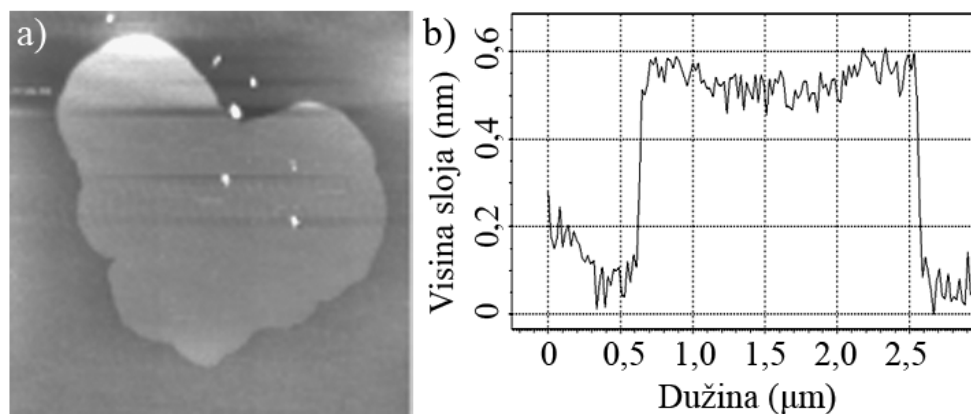


Slika 4.2.1 AFM slike: a) GKT (slika preuzeta i adaptirana iz reference [19] sa dozvolom izdavača *Elsevier*), b) fullerol (slika preuzeta i adaptirana iz reference [20] sa dozvolom izdavača *National Institute R & D of Materials Physics*).

Na prikazanoj površini uzorka $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, jasno se uočavaju čestice nanometarskih veličina. Čestice GKT su prosečnih prečnika od 30 do 40 nm i visine od 1 do 10 nm, slika preuzeta i adaptirana iz reference [19] sa dozvolom izdavača *Elsevier*. Slika 4.2.1b prikazuje AFM sliku čestica fullerola na površini $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. Prosečna izmerena vrednost prečnika čestica fullerola je oko 82 nm dok je visina približno 5 nm. Slika preuzeta i adaptirana iz reference [20] sa dozvolom izdavača *National Institute R & D of Materials Physics*.

AFM mikroskopija je našla primenu i prilikom karakterizacije grafenskih tankih slojeva s obzirom na to da omogućava ne samo analizu površine i dimenzija grafenskog sloja već i analizu broja slojeva grafena.

Na Slici 4.2.2a predstavljena je AFM slika jednoslojnog grafena ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$), slika preuzeta i adaptirana iz reference [21] sa dozvolom izdavača *Celting company*. Dužina sintetisanog fragmenta grafena iznosi približno $4 \mu\text{m}$. Merenjem visine sloja (Slika 4.2.2b) pomoću Gvidion (eng. *Gwyddion*) softvera utvrđeno je da sintetisani sloj grafena ima prosečnu visinu od približno 0,4 nm (Slika 4.2.2b) što teorijski odgovara visini jednoslojnog grafena [21].



Slika 4.2.2 AFM slika: a) jednoslojni grafen, b) profil visine. Slika preuzeta i adaptirana iz reference [21] sa dozvolom izdavača *Celting company*.

Međutim, u praksi uslovi snimanja i faktori sredine kao što su: vibracije instrumenta, sredina i uslovi pod kojima se vrši snimanje, način pripreme uzorka i interakcija između igle i uzorka prilikom skeniranja površine, imaju značajan uticaj na tačnost rezultata. U literaturi se stoga nailazi na različite podatke za visinu jednog sloja

grafena dobijenu analizom AFM slika, koja se kreće u intervalu od 0,35 nm pa čak i do 1 nm u zavisnosti od gore navedenih uslova [22-23]. Samim tim pouzdanost preciznog definisanja broja grafenskih slojeva na osnovu AFM slika je svakako diskutabilna.

4.3 Skenirajuća elektronska mikroskopija

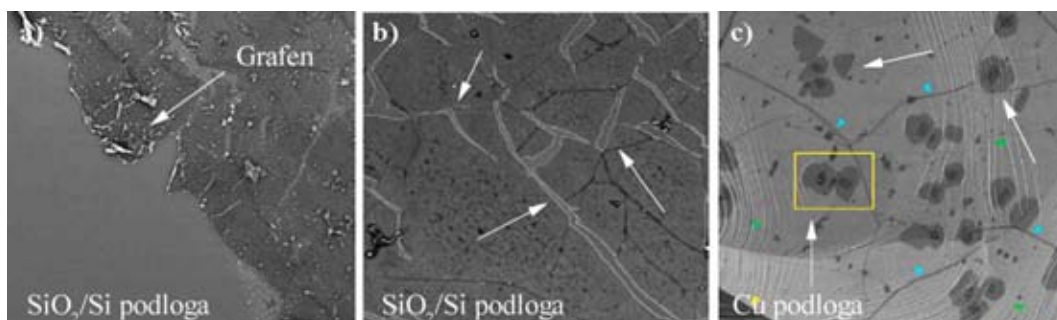
Skenirajuća elektronska mikroskopija (eng. *Scanning electron microscopy* – SEM) kao elektronska mikroskopija omogućava analizu površine uzorka čime se dobijaju informacije o morfologiji uzorka, teksturi površine i veličini čestica granularnih uzoraka. Sam mikroskop može biti opremljen detektorom za energijski disperzivnu spektroskopiju (eng. *Energy dispersive spectroscopy* – EDS). EDS analiza prikazuje zastupljenost pojedinih elemenata u uzorku izraženih u masenim (mas %) ili atomskim (at %) procentima. Na ovaj način omogućena je hemijska analiza posmatranog dela površine uzorka i dobijanje informacija o elementarnom sastavu uzoraka.

SEM kao brza, neinvazivna i efektivna metoda za ispitivanje morfologije površine materijala, našla je primenu u karakterizaciji grafenskih tankih slojeva na različitim podlogama. Zbog ograničenja u rezoluciji SEM-a, ponekad je vrlo teško dobiti dobru sliku jednoslojnog grafena čija je teorijska visina svega 0,34 nm. Pored toga, grafen je transparentan materijal i može da propusti snop elektrona visoke energije te se na taj način često dobijaju informacije o morfologiji podloge na kojoj se nalazi grafen a ne o samom uzorku [24]. Međutim, smanjenjem napona snopa povećava se rezolucija, smanjuje dubina prodiranja snopa u uzorak i povećava kontrast između podloge i uzorka. Ispitivanjem kontrasta površina, ivica i debljine sloja omogućena je analiza grafenskih tankih slojeva kao i detekcija defekata u ravni grafena u vidu nečistoća, nabora, šupljina i diskontinualnosti [25].

Na *Slici 4.3.1* predstavljene su SEM slike grafenskog tankog sloja na SiO₂/Si (*Slika 4.3.1a, b*) i bakarnoj (*Slika 4.3.1c*) podlozi gde su ispitane razlike u kontrastu grafenski sloj/podloga i kontrast između samih grafenskih slojeva. Slika je preuzeta i adaptirana iz reference [25] sa dozvolom izdavača *Keysight Technologies*.

Slika 4.3.1a prikazuje morfologiju grafenskog tankog sloja prenesenog na SiO₂/Si podlogu gde se na osnovu kontrasta jasno uočava ivica grafena i razlika između podloge

i sloja grafena. U poređenju sa podlogom, grafenski sloj ima znatno veću hrapavost usled prisustva pukotina, šupljina i nečistoća. Bele linije označene strelicama na *Slici 4.3.1b* ukazuju na konturu ivica grafenskog sloja koji je ispucao u procesu prenosa [26]. Na osnovu slika zaključuje se da preneseni grafenski sloj nije kontinualan već se sastoji od većeg broja grafenskih fragmenata manjih dimenzija.



Slika 4.3.1 SEM analiza grafenskog tankog sloja: a) kontrast između ivica grafenskog tankog sloja i podloge, b) kontrast konturnih ivica na granicama grafenskih fragmenata, c) kontrasti na površini grafenskog sloja ukazuju na prisustvo višeslojnog grafena. Slika preuzeta i adaptirana iz reference [25] sa dozvolom izdavača *Keysight Technologies*.

Na *Slici 4.3.1c* prikazan je grafenski tanki sloj dobijen CVD metodom na Cu foliji. Na osnovu kontrasta sa slike prvenstveno se uočava formiranje jednoslojnog grafena koji pokriva veći deo površine podloge, dok tamniji regioni obeleženi strelicama ukazuju na prisustvo višeslojnog grafena. Posmatranjem regiona sa *Slike 4.3.1c* obeleženog žutim kvadratom može se na osnovu kontrasta tačno definisati broj slojeva u višeslojnom grafenu [25].

EDS omogućava elementarnu analizu uzorka što ima značajnu primenu u karakterizaciji grafenskih tankih slojeva jer se dobijaju informacije o čistoći grafenskog sloja. Sa EDS spektra se na osnovu intenziteta traka pojedinačno određuje prisustvo elemenata u uzorku. Elementi koji se u EDS spektru registruju u tragovima ukazuju na prisustvo vrlo tankog sloja ili nečistoća deponovanih na površini ispitivanog uzorka. Prema podacima iz literature [27], analizom grafenskih tankih slojeva, traka najvišeg intenziteta u EDS spektru pokazuje prisustvo ugljenika (C) u najvišem procentu. Trake znatno nižeg intenziteta koje se javljaju u spektru mogu poticati od nikla (Ni), kiseonika (O), sumpora (S) i hlora (Cl). Tragovi Ni ukazuju na to da na površini uzorka zaostaje

tanak sloj deponovanog metala [27], dok prisustvo kiseonika (O), sumpora (S) i hlora (Cl) ukazuje na prisustvo nečistoća uvedenih prilikom sinteze ili su to nečistoće iz sredine u kojoj se vrši analiza [27].

Dakle, SEM–EDS analizom dobijaju se ključne informacije o homogenosti, kvalitetu i sastavu grafenskog tankog sloja.

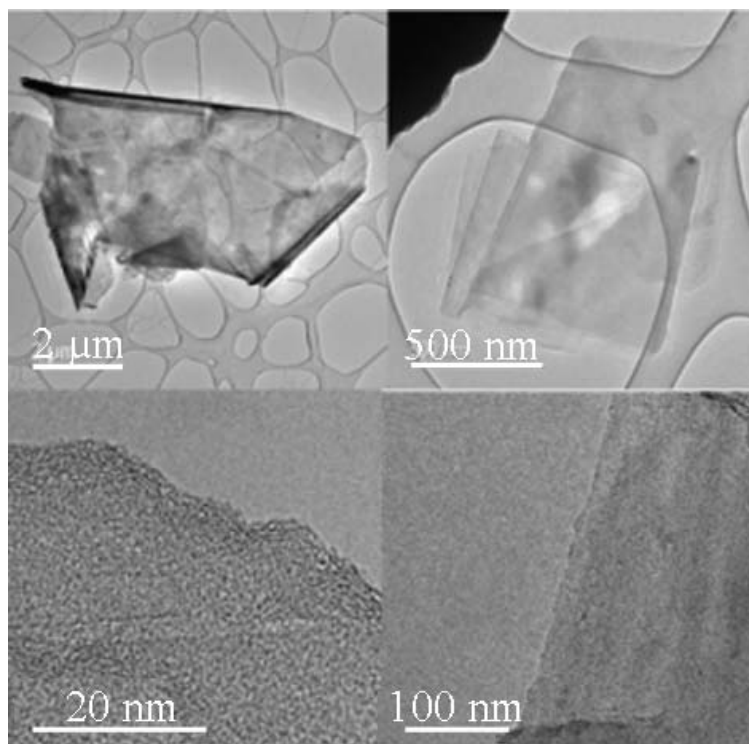
4.4 Transmisiona elektronska mikroskopija

Transmisiona elektronska mikroskopija (eng. *Transmission electron microscopy* – TEM) kao mikroskopska tehnika omogućava vrlo detaljnu analizu morfologije i defekata prisutnih u uzorku. Zbog visoke preciznosti kojoj ne može parirati nijedna mikroskopska tehnika, TEM analiza je postala osnovna metoda karakterizacije kristalnih materijala i njihovih defekata u vidu dislokacija, granica zrna, planarnih defekata, itd. [24].

TEM mikroskopija našla je značajnu primenu u karakterizaciji vrlo tankih materijala, s obzirom da se metoda zasniva na analizi elektrona koji prolaze kroz uzorak. Na *Slici 4.4.1* predstavljene su TEM slike fragmenata grafenskih tankih slojeva. Slika je preuzeta i adaptirana iz reference [21] sa dozvolom izdavača *Celting company*.

Na gornjim slikama (*Slika 4.4.1*) prikazani su grafenski fragmenti gde se na osnovu kontrasta sa slika primećuje promena u broju slojeva grafena, tj. formiranje više slojeva grafena sa savijenim ivicama. Na donjim slikama (*Slika 4.4.1*) prikazani su uvećani regioni sa gornjih slika gde se jano uočava ivica grafenskog tankog sloja [21].

TEM analiza može se koristiti i pri karakterizaciji defekata prisutnih u materijalu koji se u grafenskom sloju javljaju u vidu nabora ili pukotina. Ovakvi defekti mogu nastati u procesu sinteze grafena ili prilikom prenosa grafenskog tankog sloja na podlogu [28].



Slika 4.4.1 TEM slike višeslojnih grafenskih fragmenata. Slika preuzeta i adaptirana iz reference [21] sa dozvolom izdavača *Celting company*.

Reference:

- [1] The Raman Spectroscopy of Graphene and the Determination of Layer Thickness. http://www.thermoscientific.com/content/dam/tfs/ATG/CAD/CAD%20Documents/Application%20&%20Technical%20Notes/Molecular%20Spectroscopy/Raman/Raman%20Instruments/AN52252_E%201111%20LayerThkns_H_1.pdf, (accessed 23.03.2016.).
- [2] Characterizing Carbon Materials with Raman Spectroscopy, www.thermoscientific.com/content/dam/tfs/ATG/CAD/CAD%20Documents/Application%20&%20Technical%20Notes/Molecular%20Spectroscopy/Raman/Raman%20Instruments/D19504~.pdf, (accessed 21.03.2016.).
- [3] C. Casiraghi, A. Hartschuh, E. Lidorikis, H. Qian, H. Harutyunyan, T. Gokus, K.S. Novoselov, A.C. Ferrari, Rayleigh imaging of graphene and graphene layers, *Nano Lett* 7(9) (2007) 2711-2717.
- [4] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Phys Rev Lett* 97(18) (2006).
- [5] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, L. Wirtz, Spatially resolved raman spectroscopy of single- and few-layer graphene, *Nano Lett* 7(2) (2007) 238-242.
- [6] A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa, P.C. Eklund, Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films, *Nano Lett* 6(12) (2006) 2667-2673.
- [7] Z.H. Ni, H.M. Wang, J. Kasim, H.M. Fan, T. Yu, Y.H. Wu, Y.P. Feng, Z.X. Shen, Graphene thickness determination using reflection and contrast spectroscopy, *Nano Lett* 7(9) (2007) 2758-2763.
- [8] L.G. Cancado, A. Reina, J. Kong, M.S. Dresselhaus, Geometrical approach for the study of G' band in the Raman spectrum of monolayer graphene, bilayer graphene, and bulk graphite, *Phys Rev B* 77(24) (2008).
- [9] I. Childres, L.A. Jauregui, W. Park, H. Cao and Y.P. Chen, Raman Spectroscopy of Graphene and Related Materials, *New Developments in Photon & Materials Research*, Nova Science Publishers Inc, New York, 2013, pp. 1-20.

- [10] 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(4) (2009) 1433-1441.
- [11] D.L. Mafra, G. Samsonidze, L.M. Malard, D.C. Elias, J.C. Brant, F. Plentz, E.S. Alves, M.A. Pimenta, Determination of LA and TO phonon dispersion relations of graphene near the Dirac point by double resonance Raman scattering, *Phys Rev B* 76(23) (2007).
- [12] D. Yoon, H. Moon, H. Cheong, J.S. Choi, J.A. Choi, B.H. Park, Variations in the Raman Spectrum as a Function of the Number of Graphene Layers, *J Korean Phys Soc* 55(3) (2009) 1299-1303.
- [13] Z.H. Ni, Y.Y. Wang, T. Yu, Z.X. Shen, Raman Spectroscopy and Imaging of Graphene, *Nano Res* 1(4) (2008) 273-291.
- [14] M.F. Khan, M.Z. Iqbal, M.W. Iqbal, J. Eom, Improving the electrical properties of graphene layers by chemical doping, *Sci Technol Adv Mat* 15(5) (2014).
- [15] M. Ahmed, N. Kishi, R. Sugita, A. Fukaya, I. Khatri, J.B. Liang, S.M. Mominuzzaman, T. Soga, T. Jimbo, Graphene synthesis by thermal chemical vapor deposition using solid precursor, *J Mater Sci-Mater El* 24(6) (2013) 2151-2155.
- [16] S. Lee, K. Lee, Z.H. Zhong, Wafer Scale Homogeneous Bilayer Graphene Films by Chemical Vapor Deposition, *Nano Lett* 10(11) (2010) 4702-4707.
- [17] A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko, L. Britnell, R. Krupke, K.S. Novoselov, C. Casiraghi, Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy, *Nano Lett* 12(8) (2012) 3925-3930.
- [18] G. Binnig, C.F. Quate and C. Gerber, Atomic force microscope, *Phys Rev Lett* 56 (1986) 930-933.
- [19] D.P. Kepic, Z.M. Markovic, S.P. Jovanovic, D.B. Perusko, M.D. Budimir, I.D. Holclajtner-Antunovic, V.B. Pavlovic, B.M.Todorovic–Markovic, Preparation of PEDOT:PSS thin films doped with graphene and graphene quantum dots, *Synthetic Met* 198 (2014) 150-154.
- [20] J.Z. Mrdanovic, S.V. Solajic, V.V. Bogdanovic, A.N. Djordjevic, G.M. Bogdanovic, R.D. Injac, Z.L. Rakocevic, Effects of Fullerenol Nano Particles C-60(Oh)(24) on Micronuclei and Chromosomal Aberrations' Frequency in Peripheral Blood Lymphocytes, *Dig J Nanomater Bios* 7(2) (2012) 673-686.

- [21] www.celtig.com/cicarbo-graphene/ (accessed 15.12.2016.).
- [22] P. Nemes-Incze, Z. Osvath, K. Kamaras, L.P. Biro, Anomalies in thickness measurements of graphene and few layer graphite crystals by tapping mode atomic force microscopy, *Carbon* 46(11) (2008) 1435-1442.
- [23] E.A. Obraztsova, A.V. Osadchy, E.D. Obraztsova, S. Lefrant, I.V. Yaminsky, Statistical analysis of atomic force microscopy and Raman spectroscopy data for estimation of graphene layer numbers, *Phys Status Solidi B* 245(10) (2008) 2055-2059.
- [24] D.E. Newbury, D.B. Williams, The electron microscope: The materials characterization tool of the millennium, *Acta Mater* 48(1) (2000) 323-346.
- [25] J. Xie, J.P. Spallas, Keysight Technologies Inc. Application Note, Different contrast mechanisms in SEM imaging of graphene, www.keysight.com/main/facet.jsp?t=79831.g.1&cc=RS&lc=eng&sm=g&pageMode=TM, (accessed 05.04.2016.).
- [26] X.W. Yang, H.L. Peng, Q. Xie, Y. Zhou, Z.F. Liu, Clean and efficient transfer of CVD-grown graphene by electrochemical etching of metal substrate, *J Electroanal Chem* 688 (2013) 243-248.
- [27] J. Wozniak, P. Kurtycz, K. Broniszewski, M. Kostecki, J. Morgiel, A. Olszyna, Properties of alumina matrix composites reinforced with nickel-coated graphene, *Mater Today-Proc* 2(1) (2015) 376-382.
- [28] H.X. Zhang, P.X. Feng, Fabrication and characterization of few-layer graphene, *Carbon* 48(2) (2010) 359-364.

5 Cilj istraživanja

Uprkos brojnim metodama sinteze grafenskih tankih slojeva koje su opisane u literaturi, i dalje se javlja potreba za pronalaženjem odgovarajuće jednostavne i ekonomski isplative metode pomoću koje je moguće dobiti homogen i uniforman tanak sloj grafena makroskopskih dimenzija. Opisani postupci sinteze grafena iz različitih ugljениčnih prekursora i na različitim podlogama imaju svoje prednosti i nedostatke. Ono što se svakako može zaključiti na osnovu prethodnih istraživanja jeste da sinteza grafenskih tankih slojeva većih dimenzija i zadovoljavajućeg kvaliteta zavisi od niza faktora. Neki od pomenutih faktora su: osobine podloge na kojoj se vrši sinteza, izbor ugljениčnog prekursora, temperatura pri kojoj se vrši sinteza, odabir metode prenosa grafenskog tankog sloja i mnogi drugi.

Cilj ove doktorske disertacije je sinteza tankih slojeva jednoslojnog i višeslojnog grafena na različitim podlogama iz različitih ugljениčnih prekursora. U okviru disertacije će se ispitati uticaj podloge, ugljениčnog prekursora, temperature i vremena odgreivanja na osobine tankih slojeva jednoslojnog i višeslojnog grafena.

Sinteza grafenskih tankih slojeva će biti vršena metodom brzog termalnog odgreivanja u različitim temperaturnim i vremenskim intervalima na silicijumu, bakarnoj foliji i grafitu kao podlozi. Kao ugljениčni prekursori koristitiće se amorfni ugljenik, grafenske kvantne tačke, fullerol i grafit.

U okviru ove doktorske disertacije biće urađena sinteza grafenskih kvantnih tačaka i fullerola kao ugljениčnih prekursora pri sintezi grafenskih tankih slojeva. Detaljno će se analizirati sintetisani ugljениčni prekursori (grafenske kvantne tačke, fullerol) i sami grafenski tanki slojevi u cilju ispitivanja homogenosti, uniformnosti, kvaliteta i broja sintetisanih grafenskih slojeva.

Za sintezu grafenskih tankih slojeva metodom brzog termalnog odgreivanja sloj metala će biti deponovan na dva načina: hemijskim putem (autokatalitički) na silicijumu i bakarnoj foliji i fizičkim putem (rasprašivanjem) na grafitu. Autokatalizom deponovaće se sloj nikla iz niklenog kupatila zajedno sa ugljениčnim prekursorom: grafenskim kvantnim tačkama, fullerolom ili amorfnim ugljenikom. Prilikom autokatalitičkog deponovanja metala, proizvodi koji nastaju u reakciji ponašaće se kao katalizatori i ubrzavati samu reakciju. Tanki slojevi metala sa ugljениčnim prekursorom

(grafenske kvantne tačke, fullerol, amorfni ugljenik) na silicijumu će biti zagrejane na visokoj temperaturi od 1000 °C u toku 1 min, nakon čega će se vršiti brzo hlađenje kako bi se formirao grafen. Ispitaće se mogućnost sinteze grafenskih tankih slojeva na Cu podlozi. Uzorci će biti pripremljeni autokatalitičkim deponovanjem tankog sloja metala sa ugljeničnim prekursorom (grafenske kvantne tačke, fullerol, amorfni ugljenik) na Cu podlogu. Nakon toga uzorci će biti zagrevani na temperaturi od 600 °C u toku 30 min uz brzo hlađenje. Ispitaće se i mogućnost sinteze grafenskih tankih slojeva iz čvrstog prekursora gde će se kao prekursor koristiti grafit. Na površinu grafita rasprašivanjem će se deponovati tanak sloj metala Cu/Ni. Uzorci će biti odgrevani na različitim temperaturama (600, 700, 800 i 900 °C) u različitim vremenskim intervalima (30, 60, 120 i 180 min) kako bi se ispitao uticaj vremena i temperature odgrevanja na sintezu grafenskih tankih slojeva i njihove osobine. Ispitaće se i mogućnost prenosa grafena sa Cu podloge i čvrstog prekursora na neprovodnu podlogu (SiO₂/Si).

6 Materijali i metode

U ovom poglavlju biće opisani poreklo i postupci sinteze ugljeničnog prekursora. Detaljno će biti opisati postupci pripreme uzoraka za sintezu grafenskih tankih slojeva, uslovi sinteze metodom brzog termalnog odgrevanja, proces odvajanja grafenskih tankih slojeva i njihov prenos na željenu podlogu. Takođe će biti opisan sistem za deponovanje metala rasprašivanjem kao i vakuumska peć kojom je vršena sinteza grafenskih tankih slojeva RTA metodom. Opisane su metode i eksperimentalni uslovi korišćeni za karakterizaciju ugljeničnog prekursora i dobijenih grafenskih tankih slojeva: termogravimetrijska analiza, infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom, UV–Vis spektroskopija, ramanska spektroskopija, mikroskopija atomskih sila, skenirajuća elektronska mikroskopija sa detektorom za energijski disperzivnu spektroskopiju i transmisiona elektronska mikroskopija.

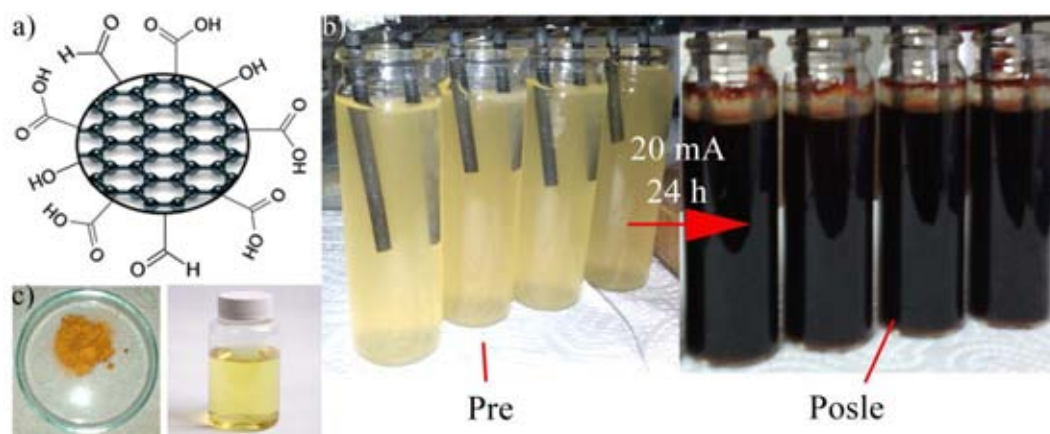
6.1 Izvor ugljenika

6.1.1 Grafenske kvantne tačke

Grafenske kvantne tačke (eng. *Graphene quantum dots* – GKT) su ugljenične nano–čestice u obliku diska, prečnika do 100 nm i visine od 1 do 2 nm. Sastoje se od hidrofobnog sp^2 hibridizovanog grafitnog jezgra i hidrofilnih grupa raspoređenih po ivicama i bazalnoj ravni (*Slika 6.1.1.1a*). Funkcionalne grupe na površini grafitnog jezgra, kao što su hidroksilna (–OH), karbonilna (C=O) i karboksilna (–COOH), omogućavaju dobru rastvorljivost GKT u vodi.

Za potrebe sinteze grafenskih tankih slojeva, GKT su pripremljene elektrohemijским putem. Kao anoda i katoda korišćeni su grafitni štapići čistoće 99,99 % (*Ringsdorff Spektralkohlestäbe, höchster Reinheit, SGL Carbon, Germany*) dok je kao elektrolit korišćen 3% rastvor natrijum–hidroksida (NaOH) u 98% etanolu (C_2H_5OH) (*Slika 6.1.1.1b*). Bazna sredina je bitan faktor prilikom sinteze s obzirom da je prisustvo –OH grupe neophodno za sintezu GKT u procesu elektrohemijske oksidacije. U toku sinteze jačina primenjene struje održavana je 24h na 20 mA (*Slika 6.1.1.1b*). Etanolni rastvor sa GKT je zatim neutralizovan rastvorom hlorovodonične

kiseline (HCl) do pH 7, a nastali natrijum–hlorid (NaCl) uklonjen iz rastvora filtracijom. Etanolni rastvor je uparen do suva. Suvom ostatku dodat je svež etanol nakon čega je smeša sonicirana i filtrirana. Filtrat je uparen, a suvi ostatak pokupljen i osušen sa acetonom. Kao krajnji proizvod dobijen je žuto–narandžast prah GKT (*Slika 6.1.1.1c*) [1].



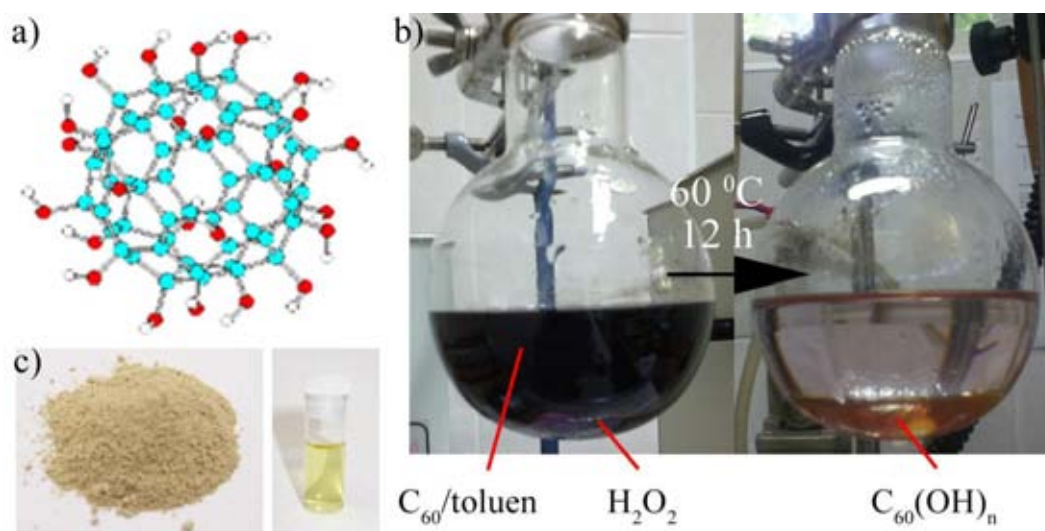
Slika 6.1.1.1 Grafenske kvantne tačke: a) struktura, b) postavka eksperimenta grafitne elektrode u elektrolitu pre (levo) i posle (desno) 24 h, c) krajnji proizvod, prah i vodeni rastvor GKT.

6.1.2 Fulerol

Strukturu fulerola kao polihidroksilovanog derivata fullerena čini kavez fullerena C_{60} koji na svojoj površini ima vezane hidroksilne funkcionalne grupe $C_{60}(OH)_n$. Prisustvo hidroksilnih grupa obezbeđuje dobru rastvorljivost fulerola u vodi.

Za potrebe sinteze grafena, fulerol je sintetisan oksidacijom na granici faza. Odmereno je 200 mg C_{60} (*Bucky, USA*), dodato 100 ml toluena i tretirano u ultrazvučnom kupatilu u toku 30 min nakon čega je dodano 20 ml 30% rastvora vodonik–peroksida (H_2O_2). Kako je fuleren C_{60} potpuno nerastvoran u vodi i teži agregaciji, izuzetno polaran hidrofilni reagens kao što je H_2O_2 ne može da pristupi reakcionim položajima hidrofobnog C_{60} . Rastvaranjem C_{60} u toluenu ($C_6H_5CH_3$) formira se pravi rastvor, sprečava agregacija i poboljšava reaktivnost kaveza za dalju hidroksilaciju. S obzirom da se toluen i H_2O_2 ne mešaju formiraju se dva sloja, tj. dve faze. Gornju fazu čini rastvor C_{60} u toluenu (tamno ljubičase boje) dok donju vodenu

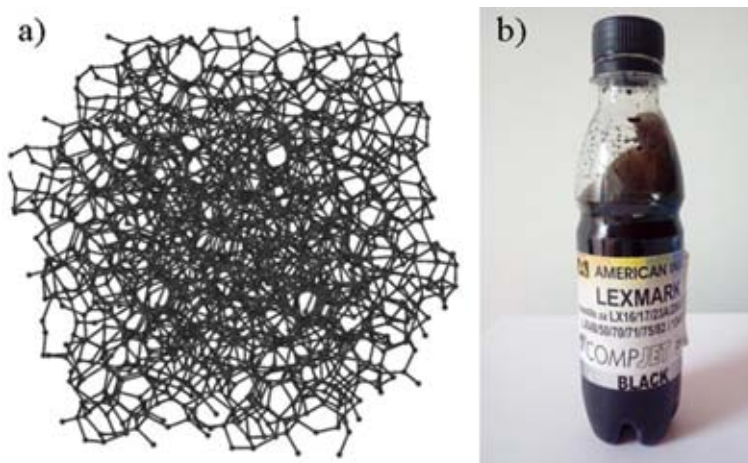
fazu čini H_2O_2 koji oksiduje C_{60} (Slika 6.1.2.1b levo). U vodenu fazu je dodan tetrabutil–amonijum hidroksid kao fazni katalizator (1 ml). Reakciona smeša je mešana preko noći na grejnom telu na temperaturi od $60\text{ }^\circ\text{C}$ do obezbojenja toluenske faze (Slika 6.1.2.1b desno). Nakon hlađenja smeše, faze su odvojene u levku za odvajanje. U vodenu fazu (žuta) je potom dodana smeša izopropil alkohol, dietil etar i heksan u odnosu 7:5:5 (85 ml). Nakon precipitacije kao krajnji proizvod dobijen je $\text{C}_{60}(\text{OH})_{44} \times 8\text{H}_2\text{O}$ (Slika 6.1.2.1a) prah žuto–braon boje (Slika 6.1.2.1c) [2].



Slika 6.1.2.1 Fulerol: a) struktura, b) dvofazna reakcija pre (levo) i posle (desno) 12h na $60\text{ }^\circ\text{C}$, c) krajnji proizvod prah i vodeni rastvor $\text{C}_{60}(\text{OH})_{44} \times 8\text{H}_2\text{O}$.

6.1.3 Amorfni ugljenik

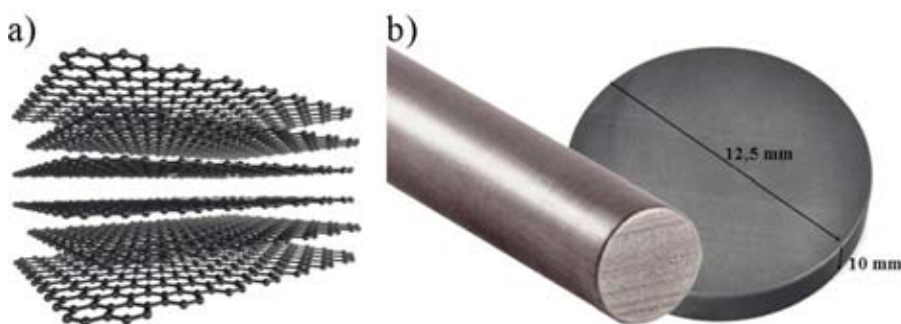
Kao jedan od izvora ugljenika prilikom sinteze grafenskih tankih slojeva na silicijumu i bakarnoj foliji korišten je amorfni ugljenik (Slika 6.1.3.1a) iz Lexmark crnog mastila za dopunu ketridža štampača (Slika 6.1.3.1b). Mastilo (refil Lexmark black 37LBK) je proizvedeno od strane American Ink Jet korporacije (American Ink Jet Corporation, Billerica, MA, USA). Koncentracija mastila određena je gravimetrijski i iznosi $214,2\text{ mg/ml}$.



6.1.3.1 Amorfni ugljenik: a) struktura, b) izvor amornog ugljenika, Lexmark boja za štampač.

6.1.4 Grafitna elektroda

Pri sintezi grafenskih tankih slojeva grafitna elektroda čistoće 99,99 % (*Ringsdorff Spektralkohlestäbe, höchster Reinheit, SGL Carbon, Germany*) je korištena kao izvor ugljenika i kao podloga na kojoj je vršena sinteza (*Slika 6.1.4.1*). U cilju primene kao podloge za sintezu grafena, grafitna elektroda je isečena na manje delove prečnika 12,5 mm. Površina grafitne elektrode je glačana u prisustvu vode brusnim papirom različite finoće od 1200, 2400 do 4000 a potom polirana dijamantskim pastama (*CJSC Poltava diamond tools, Poltava, Ukraine*) različite granulacije idući od 10, 5 do 1 μm .



Slika 6.1.4.1 Grafit: a) struktura, b) elektroda.

6.2 Sinteza grafenskih tankih slojeva

Sinteza grafenskih tankih slojeva u ovoj doktorskoj disertaciji vršena je metodom brzog termalnog odgrevanja na različitim podlogama iz različitih ugljeničnih prekursora. Kao podloge pri sintezi korišteni su silicijum (Si), bakarna (Cu) folija i grafitna elektroda. Kao ugljenični prekursor prilikom sinteze grafenskih tankih slojeva na silicijumu i bakarnoj foliji kao podlozi korištene su grafenske kvantne tačke (GKT), fullerol i amorfni ugljenik dok je grafitna elektroda ujedno primenjena i kao podloga i kao ugljenični prekursor. Priprema uzoraka za sintezu vršena je hemijskim (autokatalitički) i fizičkim putem.

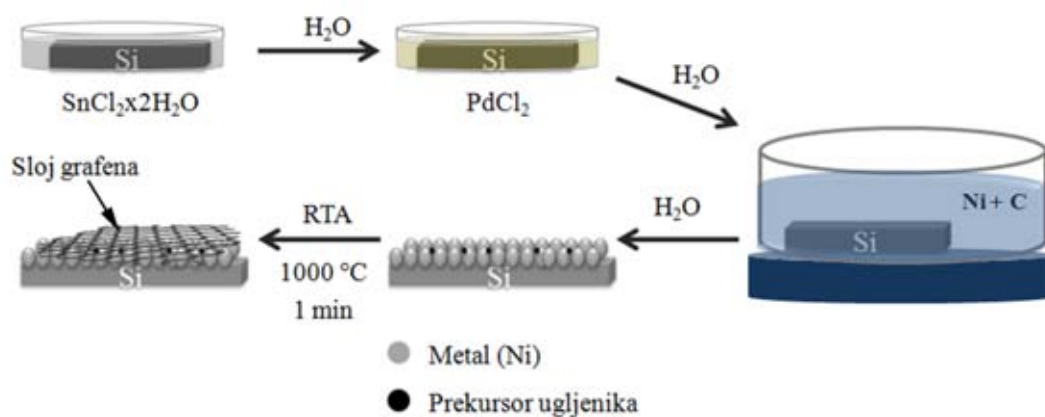
6.2.1 Sinteza grafenskih tankih slojeva na silicijumu

Uzorci za sintezu grafenskih tankih slojeva na Si pripremljeni su deponovanjem sloja metala autokatalitički sa izvorom ugljenika na prethodno očišćenu i pripremljenu podlogu Si.

U cilju uklanjanja organskih nečistoća sa površine podloge, Si je tretiran Pirana rastvorom (15 min) koji predstavlja smešu koncentrovane sumporne kiseline (cc H₂SO₄) i 30% vodonik-peroksida (H₂O₂) u odnosu 4:1. Nakon tretmana Si je opran većom količinom vode i osušen. Senzibilizacija površine Si vršena je njegovim potapanjem u svež vodeni rastvor SnCl₂ u koncentraciji 5 mg/ml u toku 5 min nakon čega je Si ponovo ispran vodom. Aktivacija površine vršena je potapanjem Si na 5 min u svež kiseo vodeni rastvor PdCl₂ u koncentraciji od 0,02 mg/ml. Rastvor PdCl₂ pripremljen je rastvaranjem 2 mg PdCl₂ u 1 ml 35% HCl uz refluks i izlivanjem smeše nakon hlađenja u 100 ml vode.

Na Si podlogu je zatim autokatalitički, pri temperaturi od 80 °C, deponovan tanak sloj metala zajedno sa izvorom ugljenika iz Ni kupatila. Ni kupatilo je pripremljeno mešanjem po 10 ml od svakog rastvora: NiCl₂ x 6H₂O (6,6 mg/ml), NaH₂PO₂ x H₂O (20 mg/ml), Na₃C₆H₅O₇ x H₂O (45 mg/ml) i NH₄Cl (30 mg/ml) [3]. U 40 ml Ni kupatila je potom dodan ugljenični prekursor (GKT, fullerol ili amorfni ugljenik) u koncentraciji od 0,06 mg/ml, a pH vrednost Ni kupatila podešena na 9 pomoću NH₄OH. Nakon svega 5 min na površini Si izdvaja se kontinualan sivi metalni

sloj. Uzorci su potom osušeni i odgrevani u vakuumskoj peći na 1000 °C u trajanju od 1 min uz brzo zagrevanje i hlađenje (100 °C/min). Postupak pripreme uzorka i sinteze grafenskih tankih slojeva na Si prikazan je na *Slici 6.2.1.1*.



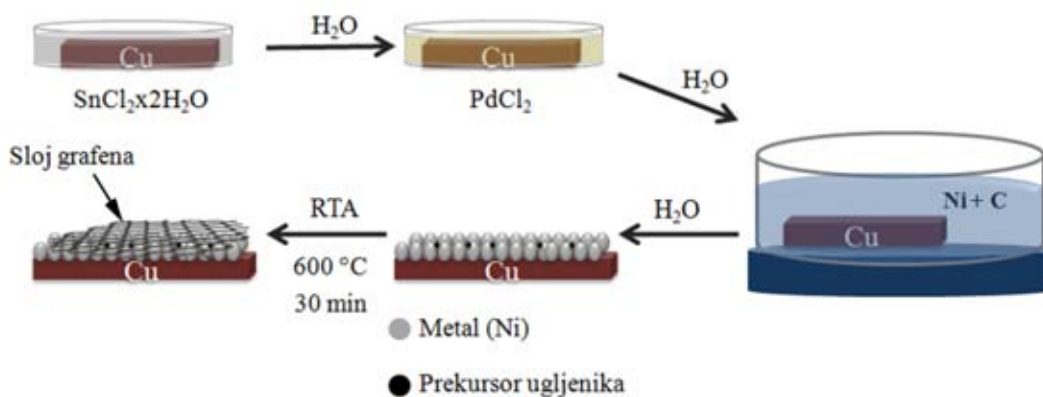
Slika 6.2.1.1 Šematski prikaz sinteze grafena na Si.

6.2.2 Sinteza grafenskih tankih slojeva na bakarnoj foliji

U cilju sinteze grafenskih tankih slojeva na Cu foliji podloga je tretirana hemijskim i termičkim putem kako bi se uklonile nečistoće i redukovala hrapavost. Organske nečistoće sa površine Cu folije uklonjene su hemijskim tretmanom potapanjem folije u sirćetnu kiselinu (5 min) a potom u aceton (5 min). Nakon toga Cu folija je potopljena u metanol (5 min) kojim se uklanja ostatak acetona, a zatim isprana većom količinom vode kako bi se uklonili organski rastvarači. Kako se hemijskim tretmanom povećava hrapavost površine Cu folije, neophodna je i njena termička obrada. Osim toga termalnim odgrevanjem redukuje se uticaj granice zrna na rast grafena s obzirom da Cu folija u startu ima mala zrna sa velikim brojem granica zrna gde raste grafen što može dovesti do rasta višeslojnog grafena. Termičkim tretmanom Cu folija se odgreva u vakuumskoj peći na 900 °C u toku 120 min uz sporo zagrevanje i hlađenje (45 °C/min).

Površina hemijski i termički tretirane Cu folije je potom potopljena u vodeni rastvor SnCl_2 radi senzibilizacije površine a potom u kiseo vodeni rastvor PdCl_2 radi aktivacije površine. Sloj metala Ni sa izvorom ugljenika (GKT, fullerol ili amorfni ugljenik) deponovan je autokatalitički iz Ni kupatila na temperaturi od 80 °C i pH 9. U 40 ml Ni kupatila pripremljenog prema recepturi [3] opisanoj u podpoglavlju 6.2.1,

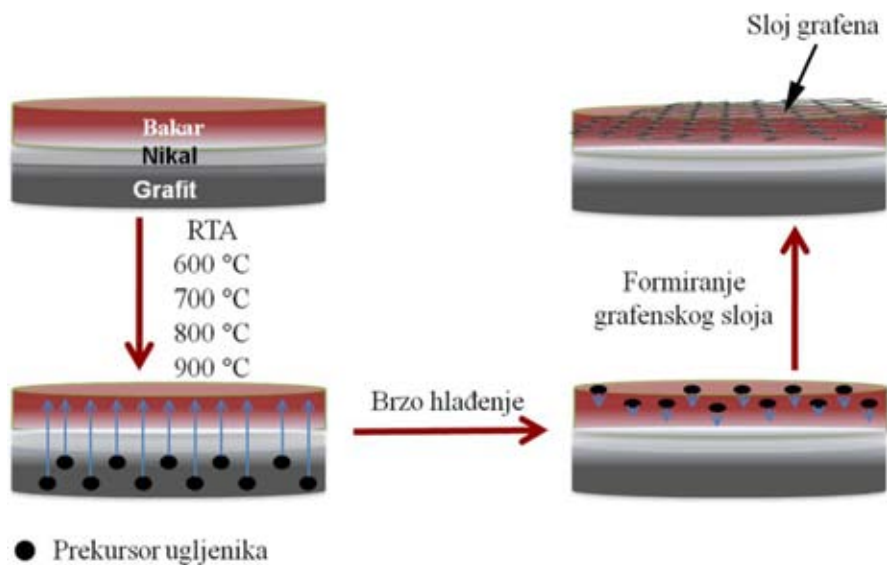
dotat je ugljenični prekursor u koncentracijama: 0,25, 0,50, 0,75 i 1 mg/ml za GKT i fullerol, odnosno 0,06 i 0,12 mg/ml za amorfni ugljenik. Pripremljeni uzorci su potom odgrevani u vakuumskoj peći na temperaturi od 600 °C u toku 30 min uz brzo zagrevanje i hlađenje (100 °C/min). Na *Slici 6.2.2.1* prikazana je šema postupka sinteze grafenskih tankih slojeva na Cu foliji.



Slika 6.2.2.1 Šematski prikaz sinteze grafena na Cu foliji.

6.2.3 Sinteza grafenskih tankih slojeva na grafitnoj elektrodi kao podlozi

Šematski prikaz sinteze grafenskih tankih slojeva na grafitnoj elektrodi prikazan je na *Slici 6.2.3.1*.



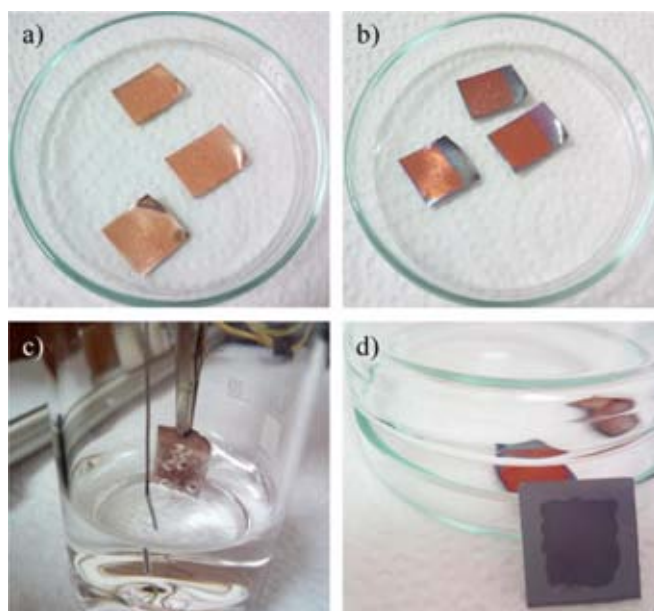
Slika 6.2.3.1 Šematski prikaz sinteze grafena na grafitnoj elektrodi.

Na poliranu površinu grafitne elektrode rasprašivanjem su deponovani slojevi Ni i Cu bez zagrevanja podloge. Prvo je deponovan sloj Ni debljine 50 nm pri brzini depozicije 9,5 nm/min a zatim sloj Cu debljine 700 nm brzinom 16 nm/min [4]. Debljina pojedinačnih slojeva je izmerena profilometrom. Pripremljeni uzorci su odgrevani u vakuumskoj peći uz brzo zagrevanje i hlađenje (100 °C/min) na različitim temperaturama: 600, 700, 800 i 900 °C u toku 30 min; a druga grupa uzoraka je odgrevana na 900 °C u različitim vremenskim intervalima: 30, 60, 120 i 180 min.

6.3 Prenos grafenskog tankog sloja

Prenos grafenskog tankog sloja na Si vršen je elektrohemijским procesom odvajanja, čiji je postupak opisan u poglavlju 3 ove doktorske disertacije.

Na površinu grafenskog tankog sloja sintetisanog na Cu foliji (Cu/grafen), nakapavanjem je deponovan tanak sloj rastvora PMMA u toluenu (*Slika 6.3.1a*). Rastvor polimera (50 mg/ml) pripremljen je rastvaranjem polimera ($M_r = 96\ 000$ g/mol) u toluenu na grejnom telu pri temperaturi od 80 °C u toku 30 min.



Slika 6.3.1 Postupak prenosa grafenskog tankog sloja: a) deponovanje PMMA, b) adhezija PMMA na površinu grafena, c) elektrohemijski proces odvajanja i d) grafen/PMMA na površini Si.

Uzorak Cu/grafen/PMMA je zatim zagrejan na grejnom telu na 150 °C u toku 5 min u cilju bolje adhezije polimera na površinu grafenskog tankog sloja (Slika 6.3.1b). Kao elektrolit za elektrohemijsko odvajanje PMMA/grafen sloja sa Cu folije, korišten je rastvor NaOH u vodi (10 mg/ml). U elektrolit su postavljene elektrode, gde je Ni žica postavljena kao anoda a Cu/grafen/PMMA kao katoda (Slika 6.3.1c). Napon i struja su podešeni na 30 V odnosno 20 mA, redom. Odvojen sloj grafen/PMMA prenesen je u vodu i hvatan na površinu Si (Slika 6.3.1d) nakon čega je osušen na grejnom telu na temperaturi od 200 °C u toku 5 min. Sa površine uzorka Si/grafen/PMMA polimer je uklonjen parama acetona zagrejanog na 70 °C.

6.4 Sistem za rasprašivanje metala

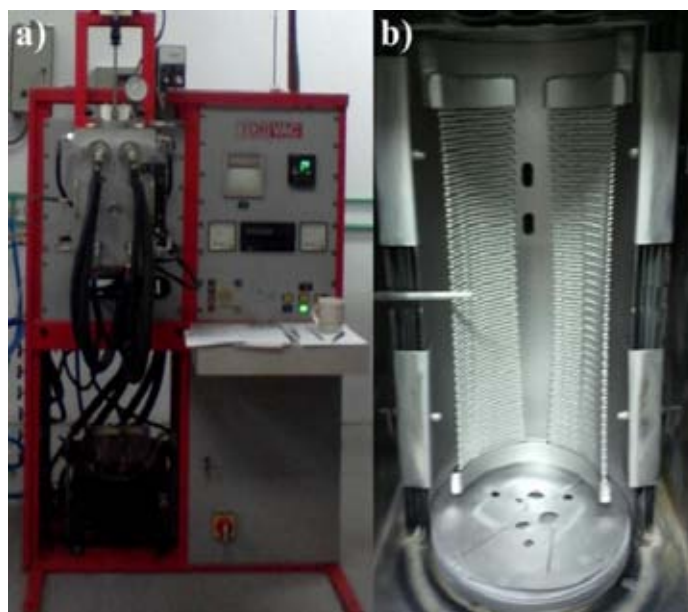
Deponovanje metalnog sloja fizičkim putem vršeno je rasprašivanjem metala po površini uzorka. Sistem za deponovanje metala prikazan je na Slici 6.4.1 (Balzers Sputtron II system Switzerland). Pritisak u komori održavan je na 7×10^{-6} mbar. Mete metala Ni i Cu (99,99 % čistoća) bombardovane su jonskim snopom argona (Ar) snage 1,3 keV, dok je parcijalni pritisak u toku depozicije iznosio 1×10^{-3} mbar.



Slika 6.4.1 Balzers Sputtron II sistem (Switzerland).

6.5 Vakuumska peć za sintezu grafena RTA metodom

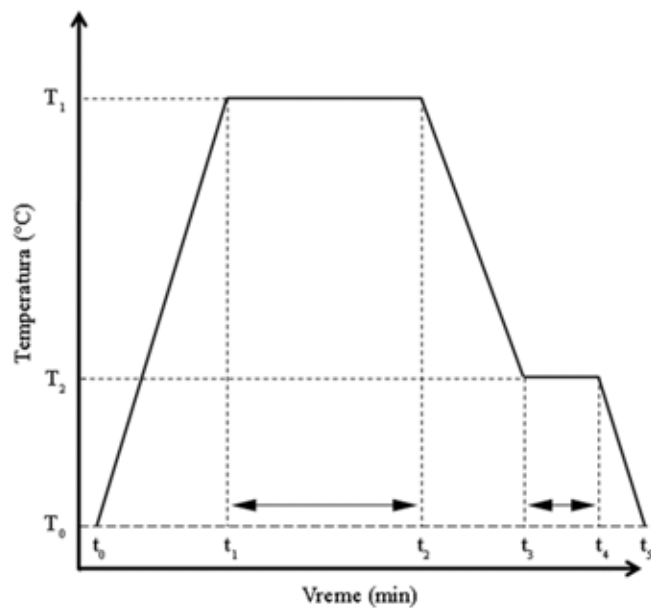
Sinteza grafenskih tankih slojeva vršena je u vakuumskoj peći (*TorVac system, United Kingdom*) koja ima mogućnost rada na visokim temperaturama od 100 °C do 1800 °C (*Slika 6.5.1a*). Osnovnu jedinicu peći čini komora za odgrevanje prikazana na *Slici 6.5.1b* koja se sastoji od grejača i termopara za kontrolu temperature.



Slika 6.5.1 TorVac vakuumska peć: a) izgled peći, b) komora za odgrevanje.

TorVac vakuumska peć omogućava sintezu grafenskih tankih slojeva RTA metodom s obzirom da obezbeđuje vrlo jednostavnu i preciznu kontrolu uslova sinteze (*Slika 6.5.2*):

1. kontrola brzine podizanja temperature T_0-T_1 izraženo u °C/min, u toku kontrolisanog vremenskog intervala t_0-t_1 ,
2. kontrola vremenskog intervala t_1-t_2 u kome se održava temperatura T_1 , odnosno t_3-t_4 na temperaturi T_2 ,
3. kontrola brzine hlađenja T_1-T_2 izraženo u °C/min u toku kontrolisanog vremenskog intervala t_2-t_3 , odnosno T_2-T_0 u vremenskom intervalu t_4-t_5 .



Slika 6.5.2 Dijagram rada vakuumske peći.

6.6 Termogravimetrijska analiza

Termička stabilnost i procena količine funkcionalnih grupa u strukturi grafenskih kvantnih tačaka i fullerola kao ugljeničnih prekursora ispitana je termogravimetrijskom analizom (TGA). Za TGA analizu korišten je instrument Q500 (TA INSTRUMENTS) prikazan na Slici 6.6.1.



Slika 6.6.1 TGA instrument Q500 (TA INSTRUMENTS).

Merenja su urađena pri brzini zagrevanja uzorka od 10 °C/min u dinamičkoj atmosferi azota ($\phi = 30 \text{ mL/min}$). Uzorci su ispitani u opsegu temperatura od 100 °C do 800 °C.

6.7 Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom

Za identifikaciju funkcionalnih grupa GKT i fullerola korišten je infracrveni spektrofotometar sa Furijeovom transformacijom (FTIC). Spektri su snimljeni instrumentom *IR Perkin Elmer 2000 spectrometer* (Slika 6.7.1) na sobnoj temperaturi u spektralnom opsegu od 4000 do 500 cm^{-1} . Pastile za FTIC merenja dobijene su mešanjem praha GKT, odnosno fullerola sa prahom KBr.



Slika 6.7.1 FTIR spektrofotometar “IR Perkin Elmer 2000”.

6.8 UV–Vis spektrofotometrija

Optičke osobine ugljeničnih prekursora ispitane su pomoću *Avantes UV–Vis* spektrofotometra, prikazanog na *Slici 4.8.1*. Spektrofotometar ima mogućnost rada u ultraljubičastoj, vidljivoj i infracrvenoj oblasti (200 do 2500 nm).

Za merenja su korištene vodene disperzije, koncentracija 0,5 mg/ml. Snimanja su urađena u polietilenskim kivetama sa optičkim putem 10 mm na sobnoj temperaturi, pri čemu su spektri snimljeni u opsegu od 200 do 800 nm. Svi snimljeni spektri su automatski korigovani u odnosu na korišćeni medijum, odnosno vodu.



Slika 6.8.1 UV–Vis spektrofotometar Avantes.

6.9 Ramanska spektroskopija

Ramanska spektroskopija primenjena je za karakterizaciju sintetisanih ugljeničnih prekursora (GKT i fullerola) kao i grafenskih tankih slojeva sintetisanih na različitim podlogama iz različitih ugljeničnih prekursora.

Ramanski spektri svih uzoraka snimljeni su na instrumentu *Thermo Scientific DXR Raman*, pri talasnoj dužini 532 nm diodnog lasera, snage 2 mW kako bi se izbeglo zagrevanje uzorka. Spektralna rezolucija je bila 2 cm^{-1} . Thermo Scientific DXR Raman instrument prikazan je na *Slici 6.9.1*. Ramanski spektri su analizirani u programu Origin 8.



Slika 6.9.1 Ramanski spektrometar: Thermo Scientific DXR Raman.

6.10 Mikroskopija atomskih sila

Morfologija ugljeničnih prekursora i sintetisanih grafenskih tankih slojeva analizirana je na *Quesant* mikroskopu atomskih sila (AFM), prikazanom na *Slici 6.10.1* koji je pogodan za topografsku analizu dvodimenzionalnih i niskoprofilnih materijala.



Slika 6.10.1 Quesant Mikroskop atomskih sila (AFM).

AFM snimanja rađena su na vazduhu i sobnoj temperaturi u beskontaktnom režimu kako bi se izbeglo oštećenje površine uzorka grafenskih tankih slojeva. Za snimanje su korišćene standardne silicijumske iglice (*Nano and more, Wetzlar, Germany*) konstante sile od 40 N/m. Dimenzije i visine izvora ugljenika, odnosno sintetisanih grafenskih tankih slojeva izmereni su pomoću Gwyddion softvera.

6.11 Skenirajuća elektronska mikroskopija

Površinska morfologija sintetisanih grafenskih tankih slojeva ispitana je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). Analiza je urađena na SEM mikroskopu *QUANTA FEI 200 FEG-ESEM* (*Slika 6.11.1*) na 10 do 30 kV u visokom vakuumu. Energijski disperzivna spektroskopija (EDS) primenjena je u cilju kvantitativne hemijske analize uzoraka grafenskih tankih slojeva.



Slika 6.11.1 Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) QUANTA FEI 200 FEG-ESEM.

Uzorci za SEM analizu pripremljeni su prenosom grafenskih tankih slojeva na bakarne mrežice presvučene slojem ugljenika (eng. *carbon coated copper grid 200 mesh*). Karakterizacija grafenskih tankih slojeva rađena je i na skenirajućem elektronskom mikroskopu SEM, *JEOL JSM-6390LV* (Slika 6.11.2) u vakuumu na sobnoj temperaturi na 15 kV. Elementarna analiza urađena je pomoću EDS, *Oxford Aztec X-max*.



Slika 6.11.2 Skenirajući elektronski mikroskop SEM, JEOL JSM-6390LV.

6.12 Transmisiona elektronska mikroskopija

Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) korištena je za posmatranje strukture tankih slojeva grafena i određivanje broja slojeva grafena. TEM analiza rađena je na elektronskom mikroskopu *TEM JEOL Jem 1210* (Slika 6.12.1) na 120 kV. Za TEM analizu uzorci grafenskih tankih slojeva su bili preneseni na ugljenikom presvučene bakarne mrežice (eng. *carbon coated copper grid 200 mesh*).



6.12.1 Elektronski mikroskop TEM JEOL Jem 1210.

Reference:

- [1] 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(26) (2010) 4430-4434.
- [2] K. Kokubo, S. Shirakawa, N. Kobayashi, H. Aoshima, T. Oshima, Facile and Scalable Synthesis of a Highly Hydroxylated Water-Soluble Fullerenol as a Single Nanoparticle, *Nano Res* 4(2) (2011) 204-215.
- [3] M. Schlesinger, Electroless Deposition of Nickel, *Modern Electroplating*, John Wiley & Sons, Inc.2010, pp. 447-458.
- [4] Y.S. Woo, D.H. Seo, D.H. Yeon, J. Heo, H.J. Chung, A. Benayad, J.G. Chung, H. Han, H.S. Lee, S. Seo, J.Y. Choi, Low temperature growth of complete monolayer graphene films on Ni-doped copper and gold catalysts by a self-limiting surface reaction, *Carbon* 64 (2013) 315-323.

7 Rezultati i diskusija

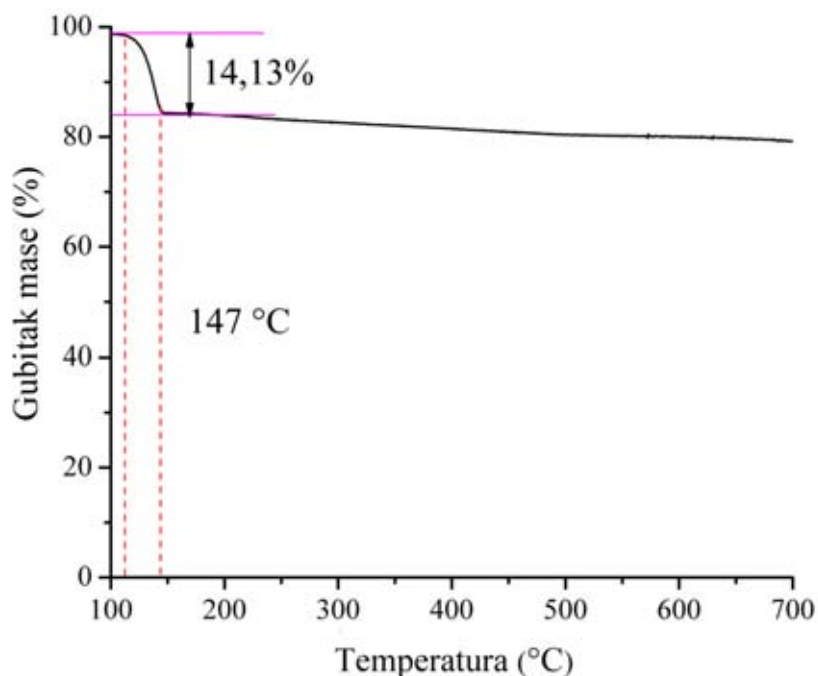
U ovom poglavlju prikazani su rezultati analize strukturnih i morfoloških karakteristika ugljeničnih prekursora i sintetisanih grafenskih tankih slojeva.

7.1 Karakterizacija ugljeničnih prekursora

U cilju karakterizacije ugljeničnih prekursora primenjenih za sintezu grafenskih tankih slojeva korištene su termogravimetrijska analiza, infracrvena spektroskopija sa Furijevom transformacijom, UV–Vis spektroskopija, ramanska spektroskopija i mikroskopija atomskih sila.

U procesu termogravimetrijske analize (TGA) u atmosferi azota, GKT i fullerol podležu pirolizi. Na ovaj način moguće je ispitati stepen funkcionalizacije GKT i fullerola, čistoću uzoraka i njihovu termičku stabilnost.

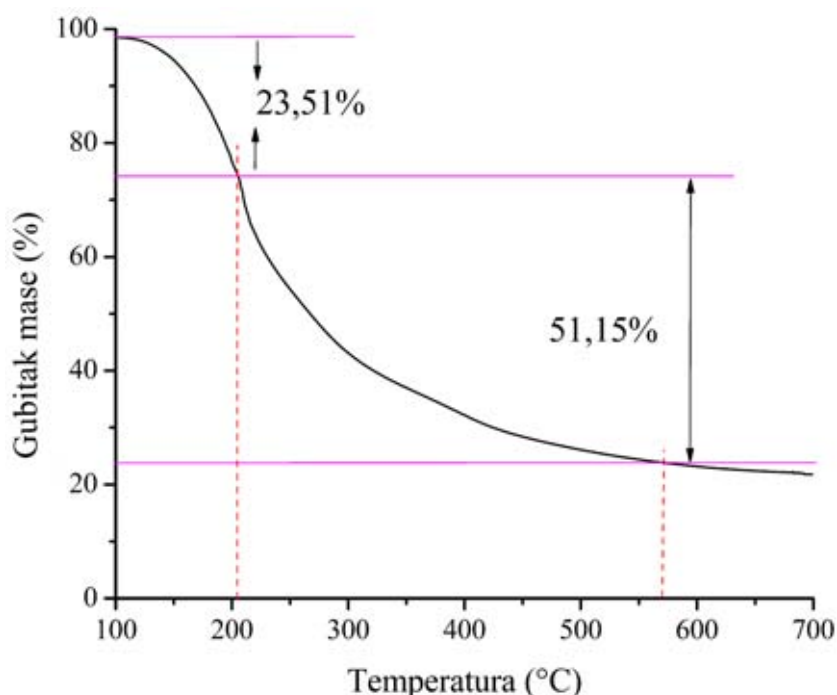
Na *Slici 7.1.1* prikazana je termogravimetrijska kriva (termogram) GKT u atmosferi azota.



Slika 7.1.1 TGA kriva GKT.

Sa termograma GKT uočava se dominantni gubitak mase od približno 14,13 % u temperaturnom intervalu od 110 do 147 °C koji se pripisuje dekompoziciji karboksilnih grupa. Daljim povećanjem temperature u intervalu od 200 do 500 °C uočava se trend blagog opadanja mase što ukazuje na gubitak zaostalih funkcionalnih grupa vezanih na površini GKT. Na temperaturama iznad 600 °C dolazi do strukturne degradacije grafenskog dela strukture GKT.

Slika 7.1.2 prikazuje TGA krivu fullerola sa koje se uočava da proces gubitka mase započinje na temperaturi od oko 100 °C. Gubitak mase u iznosu od 23,51 % u temperaturnom intervalu od 100 do 200 °C potiče od fizički adsorbovane vode i kristalizacione vode s obzirom da sintetisani molekul fullerola sadrži osam molekula vode ($C_{60}(OH)_{44} \times 8H_2O$) [1]. Najveći gubitak u masi od približno 51,15 % nastaje usled gubitka hidroksilnih grupa u temperaturnom intervalu od oko 200 do 570 °C. Dalji gubitak mase na temperaturama iznad 570 °C ukazuje na strukturnu degradaciju kaveza fullerena [2].

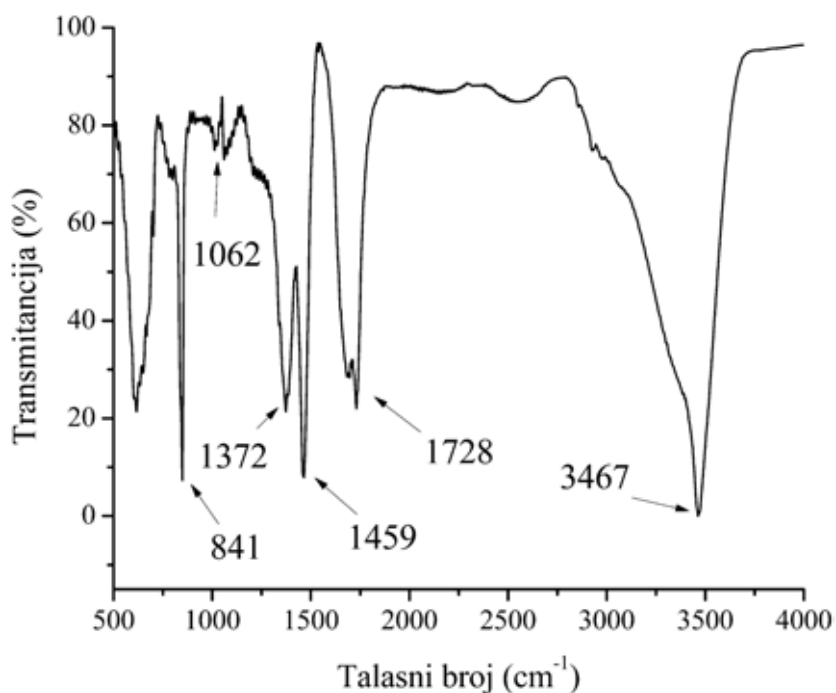


Slika 7.1.2 TGA kriva fullerola.

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIC) je izuzetno pogodna metoda za analizu strukture GKT i fullerola jer omogućava identifikaciju

njihovih funkcionalnih grupa, karbonilnih (C=O), karboksilnih (–COOH) i hidroksilnih (–OH).

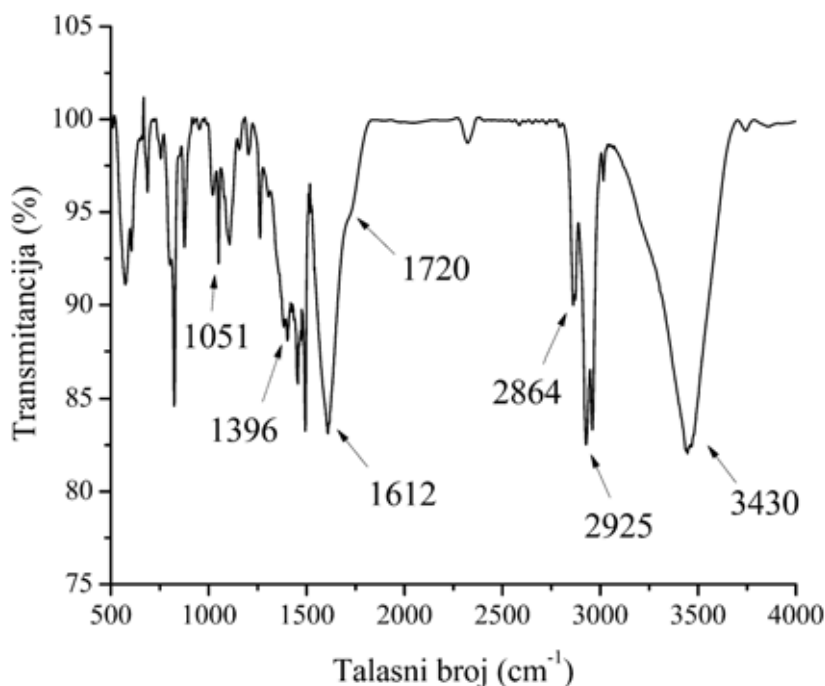
Na *Slici 7.1.3* predstavljen je FTIC spektar sintetisanih GKT. U spektru se javlja dominantna široka traka na 3467 cm^{-1} koja potiče od valentne vibracije hidroksilne grupe, odnosno O–H veza. Traka na 1728 cm^{-1} potiče od valentnih vibracija jako polarne karbonilne grupe (C=O), dok traka na 1459 cm^{-1} može da se pripiše vibracionim istežanjima C=C veza. Traka na 1372 cm^{-1} potiče od deformacionih vibracija O–H grupe i C–O istežućih vibracija, dok traka na 841 cm^{-1} potiče od savijajuće vibracije C–O–C grupe. Slaba traka na 1062 cm^{-1} potiče od valentnih vibracija C–O grupe. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa podacima u literaturi [3-4]. FTIC spektar GKT pokazuje prisustvo polarnih funkcionalnih grupa u strukturi GKT (hidroksilna, karbonilna, karboksilna) koje omogućavaju dobru rastvorljivost GKT u vodi.



Slika 7.1.3 FTIC spektar GKT.

Na *Slici 7.1.4* predstavljen je FTIC spektar sintetisanog fullerola. Široka traka na 3430 cm^{-1} potiče od valentne vibracije hidroksilne grupe O–H. Intenzivna traka koja se javlja na 1051 cm^{-1} potiče od C–O valentnih vibracija, dok slaba traka na 1720 cm^{-1} potiče od C=O valentnih vibracija jako polarne karbonilne grupe. Traka koja se javlja

na 1612 cm^{-1} potiče od istežuće vibracije manje polarnih C=C grupa. U FTIC spektru fullerola takođe se mogu zapaziti i dve intenzivne trake na 2925 i 2864 cm^{-1} koje potiču od valentnih vibracija slabih C–H veza.

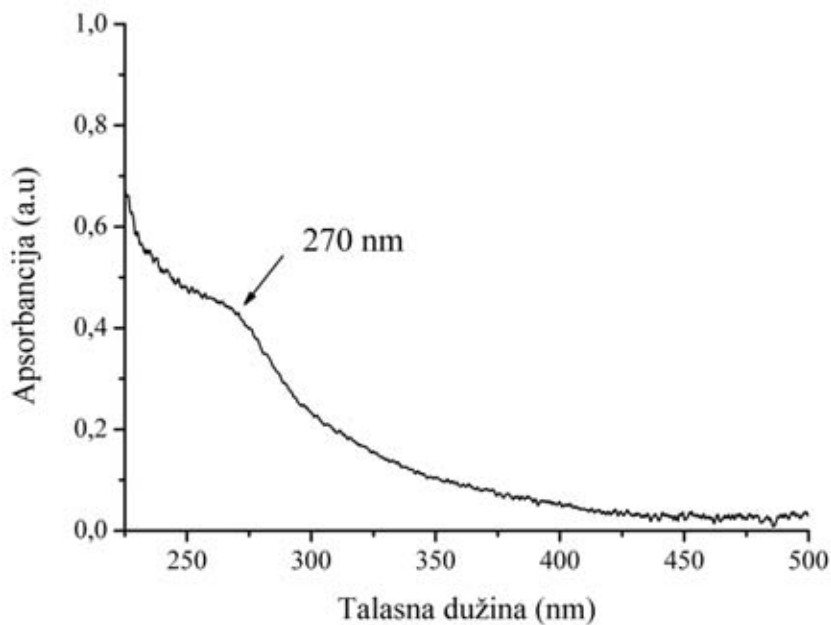


Slika 7.1.4 FTIC spektar fullerola.

Formiranje karbonilnih grupa prilikom sinteze fullerola je moguće usled delimične konverzije vicinalnih hidroksilnih grupa, tj. hidroksilnih grupa vezanih na susednim atomima ugljenika, u keto strukture uz otvaranje prstena fullerena. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa literaturnim podacima [5].

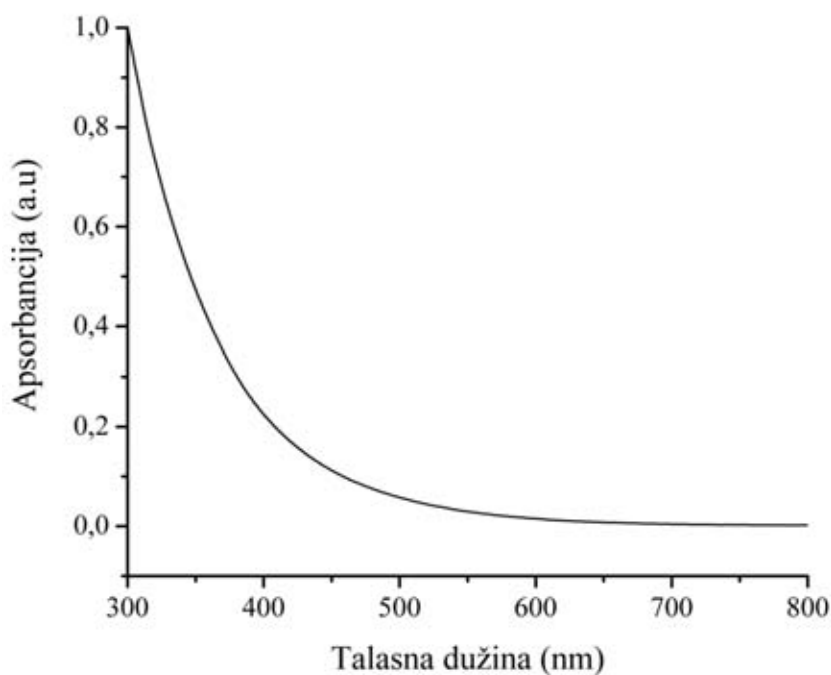
FTIC spektar fullerola, dakle pokazuje prisustvo hidroksilnih funkcionalnih grupa što objašnjava dobru rastvorljivost fullerola u vodi.

Na *Slici 7.1.5* predstavljen je UV–Vis apsorpcioni spektar GKT u vodenom rastvoru. Sa spektra se jasno uočava apsorpcioni maksimum u UV oblasti na 260 nm koji se pripisuje $\pi\text{--}\pi^*$ prelazima, odnosno vibraciji aromatičnih grupa, kao i dugačak „rep” koji se prostire duž vidljive oblasti [6-7].



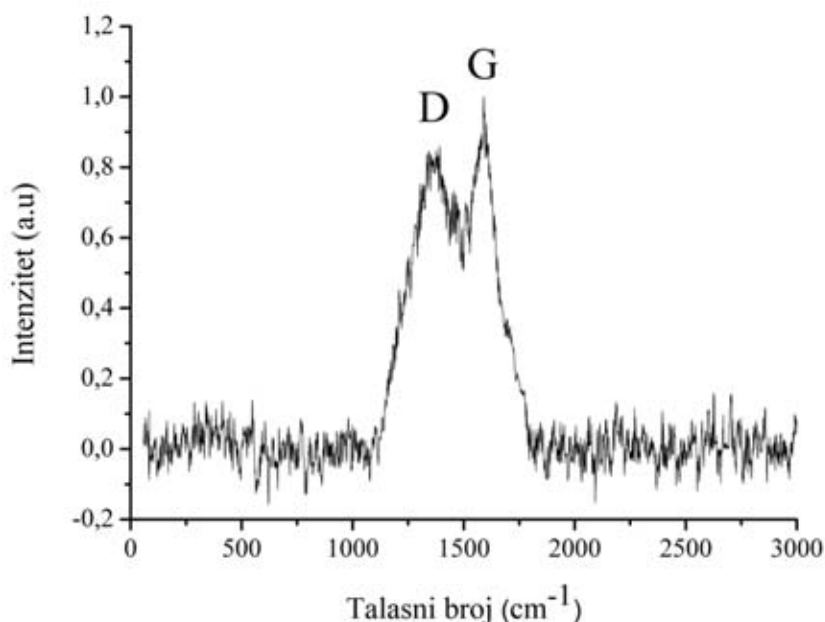
Slika 7.1.5 UV–Vis apsorpcioni spektar GKT.

Slika 7.1.6 prikazuje UV–Vis apsorpcioni spektar fullerola koji ima visoku apsorpciju u UV oblasti. Konstantan opadajući trend koji se prostire kroz vidljivu oblast (300 do 800 nm) javlja se usled funkcionalizacije kaveza fullerena hidroksilnim grupama ne–hromoforne prirode.



Slika 7.1.6 UV–Vis apsorpcioni spektar fullerola.

Ramanska spektroskopija kao vrlo pogodna metoda karakterizacije ugljeničnih nanomaterijala primenjena je za karakterizaciju GKT i fullerola. Na *Slici 7.1.7* predstavljen je ramanski spektar GKT na kome se uočava prisustvo dve karakteristične trake definisane kao D i G trake. Traka na 1352 cm^{-1} (D traka) ukazuje na prisustvo defekata u ravni ili na ivicama dok prisustvo G trake na približno 1590 cm^{-1} potiče od vibracija grafitne rešetke koja čini osnovu GKT. U ramanskom spektru grafita, G traka je oštra i simetrična dok je intenzitet D trake vrlo mali. Funkcionalizacijom grafitne ravni grupama kao što su karbonilna, karboksilna i/ili hidroksilna dolazi do širenja G i D traka usled povećane defektnosti grafitne ravni. Prisustvo pomenutih funkcionalnih grupa u strukturi GKT prethodno je potvrđeno FTIC spektroskopijom [3, 8].

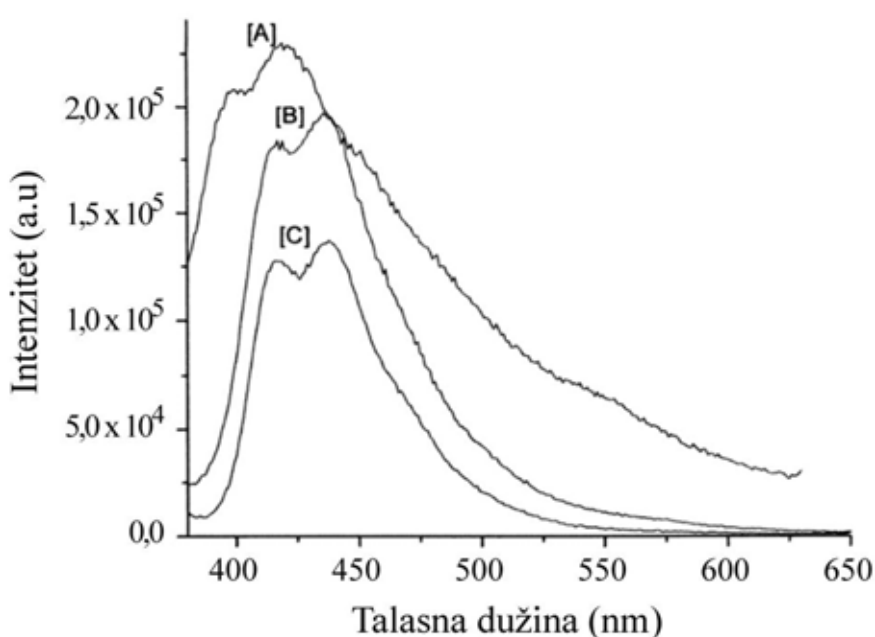


Slika 7.1.7 Ramanski spektar GKT.

Ramanski spektar fullerola je teško registrovati zbog izuzetno visoke fluorescencije molekula čiju strukturu čini kavez fullerena (C_{60}) sa vezanim hidroksilnim grupama na površini. Fotoluminiscentnom spektroskopijom (eng. *photoluminescent spectroscopy* – PL), koja predstavlja nedestruktivnu metodu za dobijanje informacija o elektronskoj strukturi uzorka, dobija se emisioni spektar fullerola. PL emisioni spektar fullerola pokazuje prisustvo dve emisione trake na 419 nm i 441 nm (*Slika 7.1.8*). Traka slabijeg intenziteta na 419 nm nastaje kao posledica relaksacije fotoekscitovanog elektrona iz ekscitovanog singletnog stanja S_1 ($v = 2$) u osnovno stanje, dok traka nešto

višeg intenziteta na 441 nm ukazuje na to da se osnovna emisija odigrava usled prelaza elektrona iz S_1 ($v = 1$) u osnovno stanje.

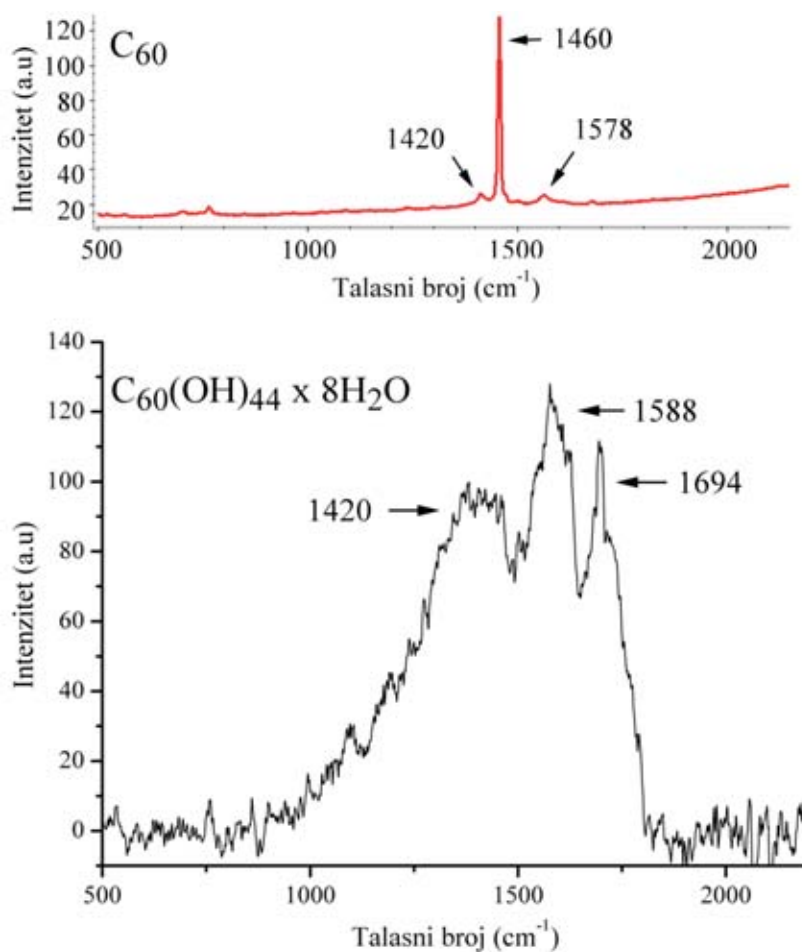
Hidroksilne grupe nisu fotoaktivne prirode dok sam molekul C_{60} ima vrlo malu fluorescenciju te je njegov ramanski spektar moguće registrovati. Međutim, narušavanje simetrije molekula C_{60} dovodi do povećanja fluorescencije molekula što se postiže upravo vezivanjem hidroksilnih grupa na površinu molekula C_{60} . Pri tome, intenzitet fluorescencije raste srazmerno sa povećanjem broja hidroksilnih grupa (*Slika 7.1.8*) vezanih za kavez C_{60} . [9].



Slika 7.1.8 PL emisioni spektri fullerola sa različitim brojem hidroksilnih grupa vezanih za kavez C_{60} : A) $C_{60}(OH)_{26-28}$, B) $C_{60}(OH)_{12-14}$ i C) $C_{60}(OH)_2$. Slika preuzeta i adaptirana iz reference [9] sa dozvolom izdavača *Nova Science Publishers*.

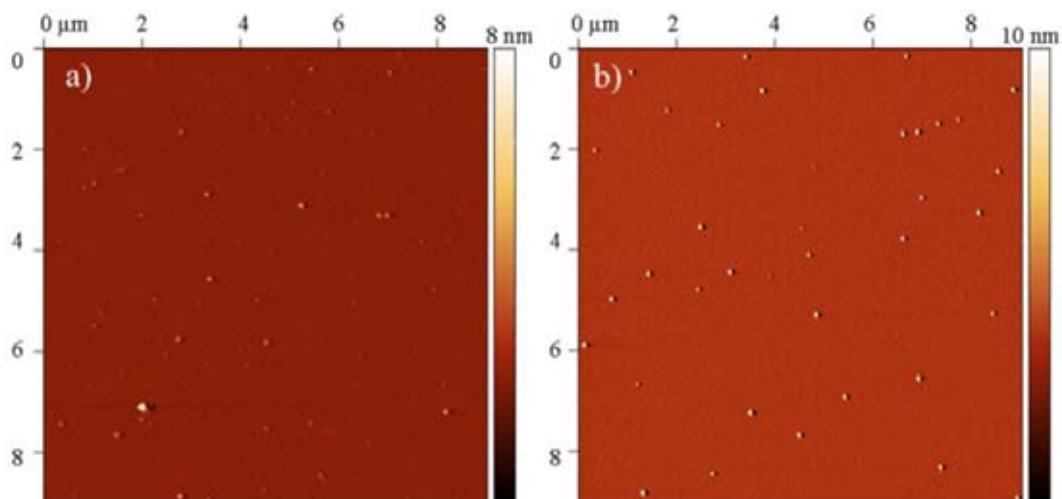
Na *Slici 7.1.9* prikazani su ramanski spektri molekula C_{60} i sintetisanog fullerola ($C_{60}(OH)_{44} \times 8H_2O$). Ramanski spektar molekula C_{60} (*Slika 7.1.9a*) pokazuje prisustvo vrlo intenzivne, oštre dominantne trake na približno 1460 cm^{-1} koja sugeriše sp^2 vezivanje atoma ugljenika i njihov simetričan raspored. Pored pomenute trake u ramanskom spektru C_{60} javljaju se i dve trake znatno slabijeg intenziteta na približno 1420 i 1578 cm^{-1} .

Sa druge strane, fullerol (*Slika 7.1.9b*) pokazuje prisustvo tri dominantne trake približnih intenziteta koje su u odnosu na položaje traka u ramanskom spektru molekula C_{60} pomerene ka višim vrednostima talasnog broja i nalaze se na približno 1420, 1588 i 1694 cm^{-1} . Promena u položaju i intenzitetu traka nastaje usled vezivanja hidrosilnih grupa na površinu molekula C_{60} čime se narušava simetrija kaveza [10].



Slika 7.1.9 Ramanski spektri: a) C_{60} (slika preuzeta i adaptirana iz reference [10] sa dozvolom izdavača *Thermo Fisher Scientific*) i b) sintetisanog fullerola $C_{60}(\text{OH})_{44} \times 8\text{H}_2\text{O}$.

AFM mikroskopijom ispitani su morfologija i dimenzije GKT i fullerola. AFM slike površine analiziranog uzorka $9 \times 9 \mu\text{m}^2$ predstavljene su na *Slici 7.1.10a, b*. Sa slika se uočava da su GKT i fullerol čestice kružnih oblika i ujednačenih dimenzija. Prosečne visine i poluprečnici čestica, analizom približno pedeset objekata sa slika, određene su pomoću Gwyddion softvera.



Slika 7.1.10 AFM slike: a) GKT i b) fullerol.

Za GKT izmerena visina čestica iznosila je $0,45 \pm 0,15$ nm sa prosečnim poluprečnikom od $27 \pm 0,19$ nm, dok su za čestice fullerola dobijene vrednosti za visinu bile $1,36 \pm 0,21$ nm sa prosečnim poluprečnikom od $41 \pm 0,36$ nm. Na osnovu izmerenih vrednosti zaključuje se da su čestice fullerola većih dimenzija u poređenju sa česticama GKT. AFM analizom potvrđena je loptasta struktura čestica fullerola čija je visina približno tri puta veća u poređenju sa česticama GKT ravanske strukture.

7.2 Grafenski tanki slojevi

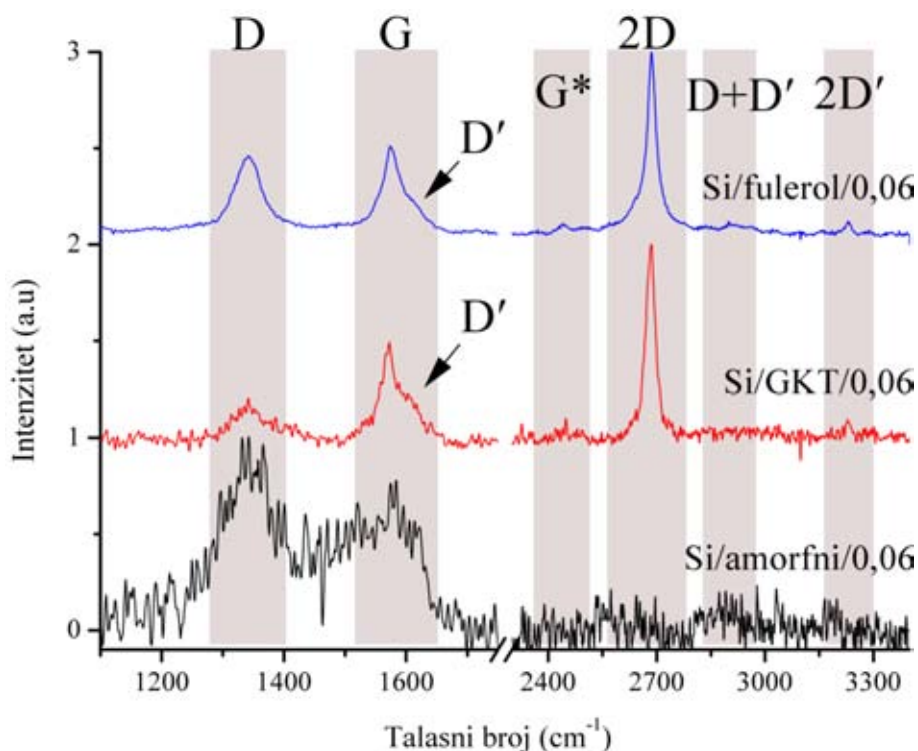
Detaljna analiza grafenskih tankih slojeva vršena je ramanskom spektroskopijom, mikroskopijom atomskih sila (AFM), skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) sa detektorom za energijski disperzionu spektroskopiju (EDS) i transmissionom elektronskom mikroskopijom (TEM). Pomenutim metodama karakterizacije ispitane su strukturne i morfološke osobine sintetisanih grafenskih tankih slojeva.

7.2.1 Grafenski tanki slojevi sintetisani na silicijumu

Sintetiza grafenskih tankih slojeva vršena je na Si podlozi u prisustvu GKT, fullerola i amornog ugljenika u koncentraciji 0,06 mg/ml. Ovi slojevi analizirani su ramanskom spektroskopijom u cilju određivanja broja grafenskih tankih slojeva i

stepena njihove defektnosti. S obzirom da su svi izvori ugljenika iste koncentracije (0,06 mg/ml), uzorci grafenskih tankih slojeva će u zavisnosti od primenjenog izvora ugljenika biti pominjani u tekstu kao Si/amorfni/0,06, Si/GKT/0,06 odnosno Si/fulerol/0,06.

Na *Slici 7.2.1.1* predstavljeni su ramanski spektri grafenskih tankih slojeva sintetisani na Si iz različitih ugljeničnih prekursora. Prikazani ramanski spektri su reprezentativni spektri odabrani od spektara snimljenih na više mesta na površini uzorka. Radi boljeg poređenja rezultata, svi spektri su normalizovani u odnosu na trake najvišeg intenziteta. Na spektrima je prikazan opseg od 1100 do 3400 cm^{-1} u kome se javljaju trake karakteristične za ispitivani materijal. Detaljni rezultati ramanske analize uzoraka prikazanih na *Slici 7.2.1.1* predstavljeni su u *Tabeli 1*.



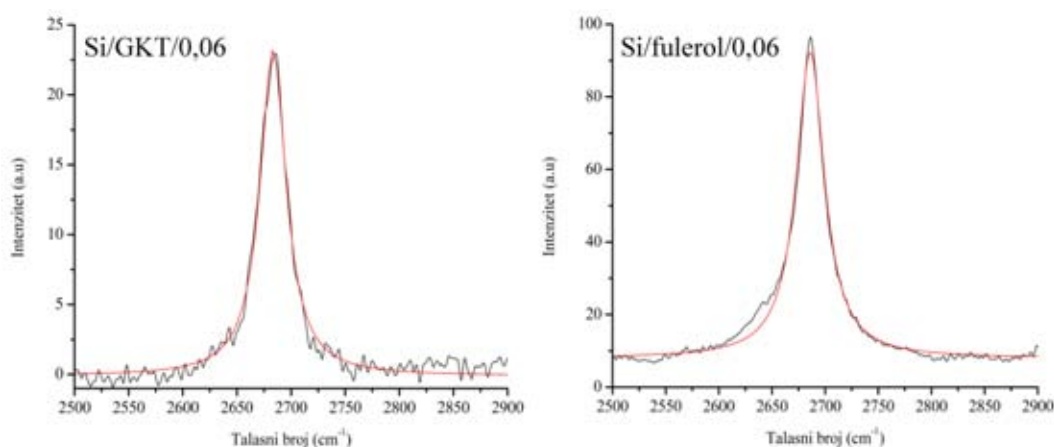
Slika 7.2.1.1 Ramanski spektri uzoraka sintetisanih na Si iz različitih ugljeničnih prekursora.

Ramanski spektri Si/GKT/0,06 i Si/fulerol/0,06 predstavljeni na *Slici 7.2.1.1* pokazuju prisustvo tri trake izraženih intenziteta koje su karakteristične za grafen. Pomenute trake su: D traka na približno 1342 cm^{-1} , G traka na približno 1573 cm^{-1} i 2D

traka na približno 2685 cm^{-1} . U ramanskom spektru uzorka Si/amorfni/0,06 uočava se prisustvo samo dve široke trake, D na približno 1346 cm^{-1} i G na oko 1574 cm^{-1} . Ove trake su karakteristične za amorfni ugljenik.

Na osnovu prikazanih rezultata zaključuje se da pod navedenim uslovima sinteze u uzorcima Si/GKT/0,06 i Si/fulerol/0,06 dolazi do sinteze grafenskih tankih slojeva. Sa druge strane, u uzorku Si/amorfni/0,06 ne dolazi do sinteze grafenskog tankog sloja, već amorfni ugljenik zadržava svoju strukturu i ne menja se pri opisanim uslovima. Dobijeni rezultati mogu biti posledica izuzetno neuređene strukture amornog ugljenika kao ugljeničnog prekursora primenjenog pri sintezi grafena i njegove nemogućnosti da podleže grafitizaciji pri opisanom tretmanu. Shodno tome, u nastavku će biti detaljno analizirani samo ramanski spektri uzoraka Si/GKT/0,06 i Si/fulerol/0,06 kako bi se ispitale osobine slojeva: broj sintetisanih grafenskih tankih slojeva, homogenost slojeva i njihov kvalitet.

Broj formiranih grafenskih tankih slojeva u uzorcima Si/GKT/0,06 i Si/fulerol/0,06 ispitan je analizom oblika i intenziteta 2D trake (*Slika 7.2.1.2*).



Slika 7.2.1.2 Analiza 2D traka uzoraka Si/GKT/0,06 i Si/fulerol/0,06.

Kao što se može videti sa *Slike 7.2.1.2*, 2D traka u oba uzorka je oštra, simetrična i moguće ju je fitovati sa samo jednom lorencijanskom krivom. Za uzorke Si/GKT/0,06 i Si/fulerol/0,06 izračunat je odnos intenziteta 2D i G trake (I_{2D}/I_G) i za oba je dobijena vrednost od približno 2 (*Tabela 1*). Sa druge strane, vrednosti FWHM (2D) dobijene za oba uzorka iznose približno 30 cm^{-1} (*Tabela 1*). Dobijeni rezultati ukazuju na formiranje jednoslojnog grafena.

Tabela 1. Analiza ramanskih spektara grafenskih tankih slojeva dobijenih na Si u prisustvu različitih ugljeničnih prekursora.

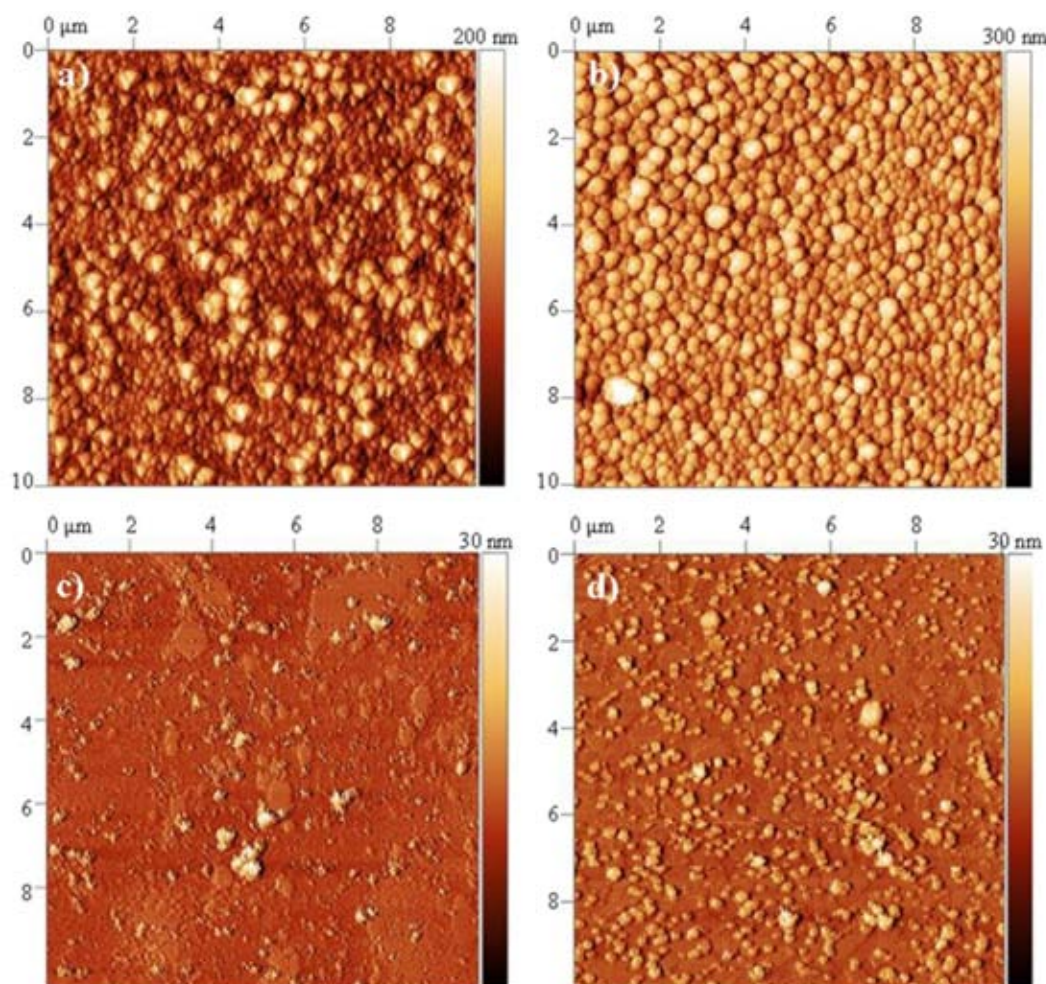
Identifikovane trake	Ugljenični rekurzor		
	Si/amorfni/0,06	Si/GKT/0,06	Si/fulerol/0,06
D traka	I=1	I=0,20	I=0,46
	$\omega=1342$	$\omega=1342$	$\omega=1342$
G traka	I=0,76	I=0,48	I=0,51
	$\omega=1575$	$\omega=1572$	$\omega=1573$
D' traka	–	I=0,20	I=0,23
	–	$\omega=1610$	$\omega=1610$
G* traka	–	I=0,01	I=0,11
	–	$\omega=2466$	$\omega=2442$
2D traka	–	I=1	I=1
	–	$\omega=2685$	$\omega=2686$
D+D' traka	–	I=0,05	I=0,09
	–	$\omega=2939$	$\omega=2924$
2D' traka	–	I=0,08	I=0,12
	–	$\omega=3230$	$\omega=3229$
I_D/I_G	1,31	0,41	0,90
I_{2D}/I_G	–	2,04	1,96
FWHM (2D)	–	$30 \pm 0,8$	$31 \pm 1,1$
Lorentz fit (2D)	–	1	1
Broj slojeva	–	1	1

Analizom ramanskih spektara Si/GKT/0,06 i Si/fulerol/0,06 ispitan je kvalitet sintetisanih grafenskih slojeva. Određivanjem odnosa intenziteta traka D i G, I_D/I_G odnos (Tabela 1) uočena je visoka vrednost ovog parametra koji ukazuje na stepen defekata u strukturi grafena. Što je njegova vrednost veća, veći je i udeo defekata u sp^2 strukturi grafena. Prisustvo D' trake na približno 1610 cm^{-1} takođe ukazuje na prisustvo defekata u strukturi grafena. Poređenjem ramanskih spektara uzoraka Si/GKT/0,06 i Si/fulerol/0,06 uočeno je da ramanski spektar uzorka Si/fulerol/0,06 pokazuje ne samo

veću vrednost I_D/I_G nego i viši intenzitet D+D' trake (Tabela 1) koja se javlja na približno 2935 cm^{-1} , a ukazuje na visoku neuređenost.

Ramanskom analizom uzoraka potvrđena je sinteza jednoslojnog grafena visoke neuređenosti u uzorcima gde su kao ugljenični prekursor korišteni GKT, odnosno fullerol. Neuređenost grafenskih tankih slojeva potencijalno potiče od defekata koji se javljaju u ravni ili na ivicama grafenske ravni što preliminarno ukazuje na diskontinualnost sintetisanih grafenskih tankih slojeva.

AFM analizom ispitana je morfologija uzoraka Si/GKT i Si/fullerol pre i posle odgreivanja (Slika 7.2.1.3).



Slika 7.2.1.3 AFM slike: a) Si/GKT/0,06 pre odgreivanja ($10 \times 10\ \mu\text{m}^2$), b) Si/fullerol/0,06 pre odgreivanja ($10 \times 10\ \mu\text{m}^2$), c) Si/GKT/0,06 posle odgreivanja ($10 \times 10\ \mu\text{m}^2$) i d) Si/fullerol/0,06 posle odgreivanja ($10 \times 10\ \mu\text{m}^2$).

Snimljeno je u proseku po 20 slika za svaki uzorak a u ovom poglavlju predstavljene su reprezentativne slike analiziranih uzoraka. Rezultati AFM analize uzoraka pre i posle odgreivanja prikazani su u *Tabeli 2*.

Kao što se može videti sa *Slike 7.2.1.3a,b* sloj Ni/ugljenični prekursor pre odgreivanja je granularne strukture, ravnomerno i kontinualno deponovan po površini Si. AFM analizom uzoraka Si/GKT/0,06 i Si/fulerol/0,06 nakon odgreivanja na 1000 °C (*Slika 7.2.1.3c,d*), uočava se formiranje diskontinualnih grafenskih tankih slojeva sa tragovima Ni granularne strukture. AFM analiza pokazuje da se pri termičkom tretmanu granularna struktura Ni menja, usled čega drastično opada hrapavost nakon odgreivanja. Ova pojava verovatno je rezultat delimičnog topljenja Ni granula pod dejstvom visoke temperature.

Izmerena hrapavost sintetisanih grafenskih tankih slojeva iznosi u proseku 0,5 nm za uzorke Si/GKT/0,06, odnosno 2,7 nm za uzorke Si/fulerol/0,06. Prosečne dužine grafenskih fragmenata iznose približno 900 nm za Si/GKT/0,06 i 600 nm za Si/fulerol/0,06 (*Tabela 2*).

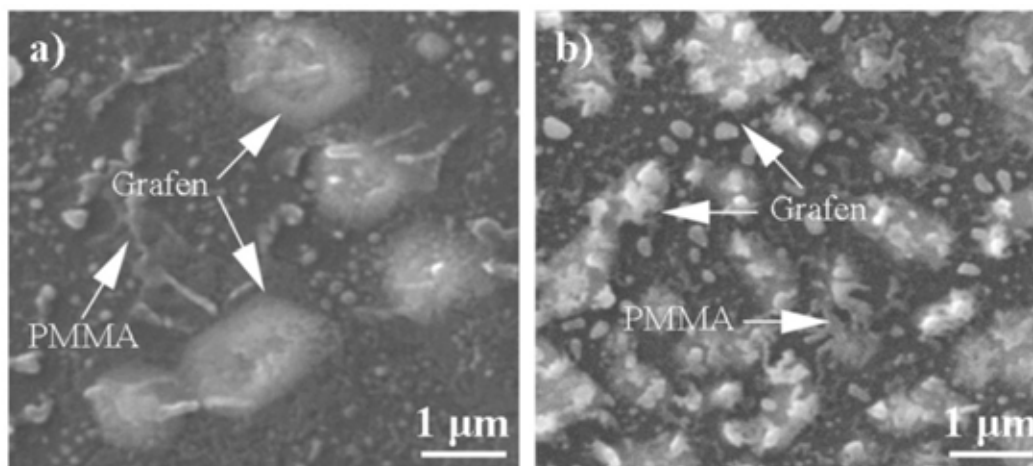
Rezultati AFM analize pokazuju da je u uzorku Si/GKT/0,06 postignuta sinteza većih grafenskih fragmenata nego u slučaju Si/fulerol/0,06.

Tabela 2. Rezultati AFM analize uzoraka pre i posle odgreivanja na 1000 °C iz GKT i fulerola kao ugljeničnih prekursora.

Uzorak	Dužina (nm)	Hrapavost (nm)
Si/GKT/0,06 pre odgreivanja	110	2,2
Si/GKT/0,06 posle odgreivanja	900	0,5
Si/fulerol/0,06 pre odgreivanja	165	218
Si/fulerol/0,06 posle odgreivanja	600	2,7

Uzorci grafenskih tankih slojeva sintetisanih iz GKT i fulerola kao ugljeničnih prekursora ispitani su i pomoću SEM mikroskopije (*Slika 7.2.1.4*). Prosečne dužine grafenskih fragmenata na osnovu SEM slika iznose 1 µm u uzorcima Si/GKT/0,06 i 600 nm u uzorcima Si/fulerol/0,06 [11].

SEM analizom potvrđeni su rezultati dobijeni AFM merenjima, odnosno potvrđeno je formiranje diskontinualnih grafenskih tankih slojeva sa tragovima Ni.



Slika 7.2.1.4 SEM slike grafenskih tankih slojeva u uzorcima: a) Si/GKT/0,06 i b) Si/fulerol/0,06.

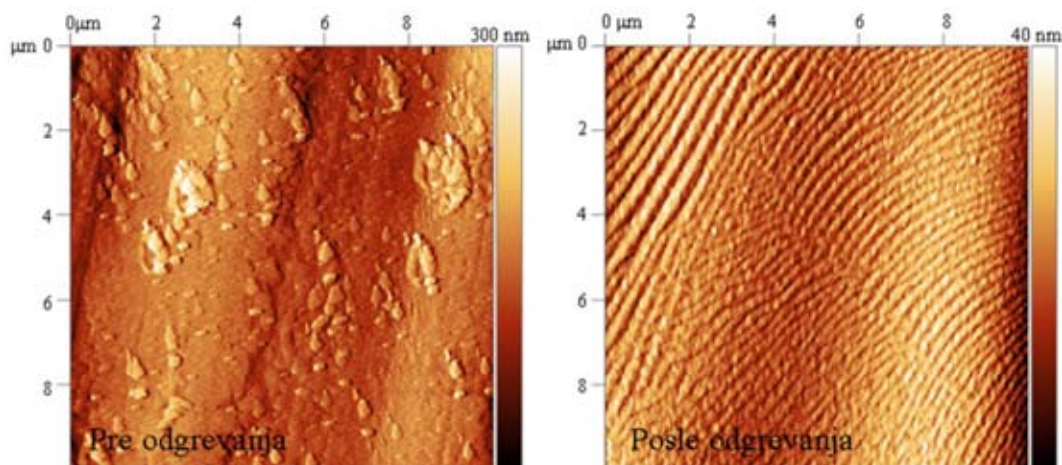
U pogledu kvaliteta i kvantiteta grafenskih tankih slojeva, na osnovu SEM analize zaključuje se da se u uzorcima Si/GKT/0,06 formira manji broj grafenskih fragmenata većih dimenzija (Slika 7.2.1.4a). Veći broj fragmenata grafena manjih dimenzija formira se u uzorcima Si/fulerol/0,06 (Slika 7.2.1.4b) što utiče na porast defektnosti u ovim uzorcima koja potiče upravo od ivica grafenske ravni čime su potvrđeni rezultati ramanske analize.

7.2.2 Grafenski tanki slojevi sintetisani na bakarnoj foliji

Sinteza grafenskih tankih slojeva na bakarnoj foliji (Cu) vršena je autokatalitičkim deponovanjem Ni na Cu foliju, pri čemu su u Ni kupatilu bili prisutni GKT i fullerol u koncentracijama od 0,25, 0,50, 0,75 i 1 mgml⁻¹, odnosno amorfni ugljenik u koncentracijama od 0,06 i 0,12 mgml⁻¹.

Na sintezu grafenskih tankih slojeva u značajnoj meri utiču karakteristike podloge na kojoj se vrši sinteza. U cilju eliminacije uticaja nečistoća, neravnina ili brazdi prisutnih na površini Cu folije, kao i granica zrna Cu na rast grafenskog tankog sloja, Cu folija je pre deponovanja Ni sloja tretirana hemijskim a zatim i termičkim putem kako je opisano u poglavlju 6.2.2. AFM mikroskopijom ispitana je morfologija

površine Cu folije, kao podloge na kojoj je vršena sinteza grafenskih tankih slojeva, pre i posle fizičko/hemijskog tretmana (Slika 7.2.2.1).



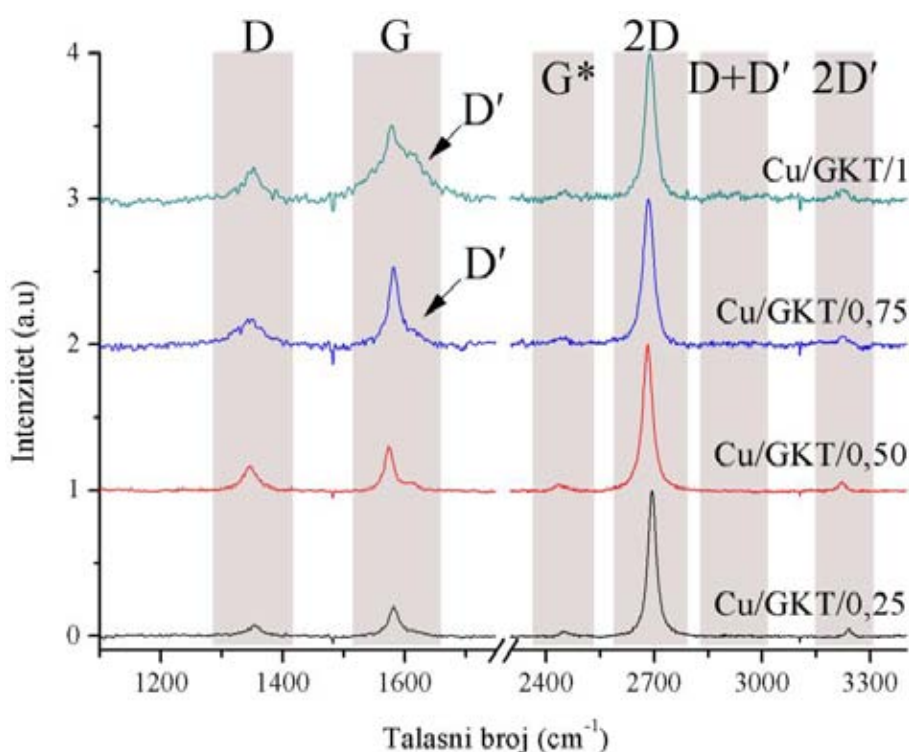
Slika 7.2.2.1 AFM slike površine Cu folije pre i posle odgrevanja na 900 °C.

Hrapavost Cu folije izmerena pomoću AFM-a primenom Gwyddion softvera na površini $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ pre tretmana iznosila je 51 nm a nakon odgrevanja na 900 °C svega 6,1 nm. Ovi rezultati pokazuju da opisanim tretmanom podloge dolazi do značajnog smanjenja hrapavosti Cu folije, čime se može obezbediti homogeno deponovanje Ni autokatalitičkim postupkom.

Nakon tretmana Cu folije, Ni kupatila sa različitim sadržajem ugljeničnog prekursora su korišćena za deponovanje Ni sloja. Dobijene podloge su potom izložene RTA tretmanu, a tanki slojevi grafena su nakon sinteze preneseni na Si pomoću PMMA kao nosača. Odvajanje grafena zajedno sa polimerom PMMA od podloge postignuto je elektrohemijским putem (detaljno opisano u poglavlju 3). Nakon prenosa sloja grafen/PMMA na Si podlogu, polimer je uklonjen parama acetona a grafenski tanki slojevi dalje karakterisani. U daljem tekstu uzorci će u zavisnosti od primenjenog izvora ugljenika i koncentracije biti pominjani kao Cu/GKT/*N*, Cu/fulerol/*N* odnosno Cu/amorfni/*N*. Oznaka *N* se odnosi na prethodno navedene koncentracije izvora ugljenika u mgml^{-1} . Ovakav način označavanja uzoraka predložen je kako bi se napravila razlika u odnosu na uzorke grafenskih tankih slojeva sintetisane na Si podlozi koji su opisani u prethodnom poglavlju.

Ramanskom spektroskopijom ispitan je uticaj ugljeničnog prekursora i njegove koncentracije na broj i kvalitet dobijenih grafenskih tankih slojeva. Svi analizirani spektri su reprezentativni spektri odabrani od spektara snimljenih na više mesta na površini uzorka i prikazani u opsegu od 1100 do 3400 cm^{-1} u kome se javljaju trake karakteristične za ispitivani materijal. Radi boljeg poređenja rezultata svi spektri su normalizovani u odnosu na trake najvišeg intenziteta.

Na *Slici 7.2.2.2* predstavljeni su ramanski spektri grafenskih tankih slojeva dobijenih RTA sintezom iz GKT ugljeničnog prekursora u različitim koncentracijama. U spektrima se uočava prisustvo tri trake višeg intenziteta karakteristične za grafenske tanke slojeve. D traka na približno 1342 cm^{-1} , G traka na oko 1574 cm^{-1} i 2D traka na približno 2685 cm^{-1} . Rezultati ramanske analize grafenskih tankih slojeva sintetisanih pri različitim koncentracijama GKT sa položajima (ω) i intenzitetima (I) traka prikazani su u *Tabeli 3*.

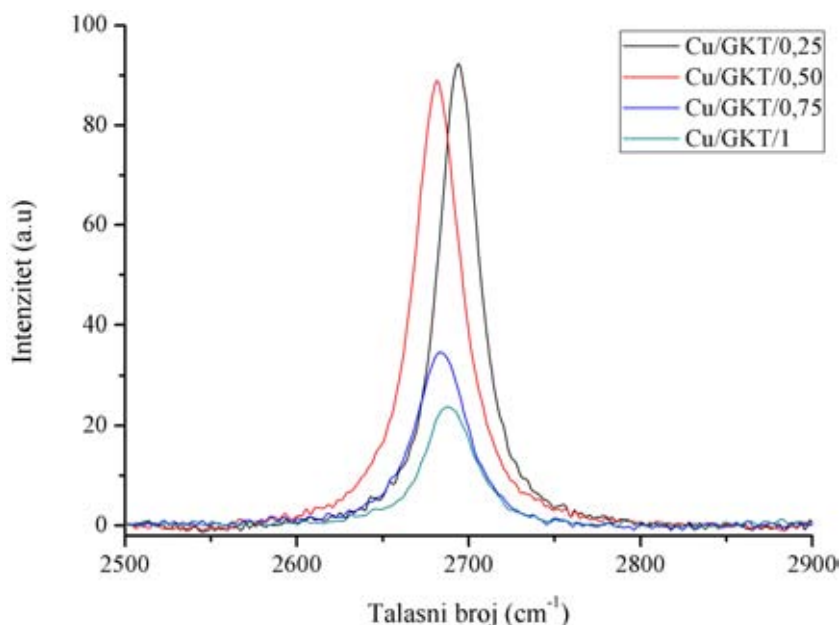


Slika 7.2.2.2 Ramanski spektri grafenskih tankih slojeva sintetisanih iz GKT kao ugljeničnog prekursora pri različitim koncentracijama.

Analizom G i 2D trake u uzorcima grafenskih tankih slojeva GKT ugljeničnog prekursora razmatrana je debljina formiranih grafenskih tankih slojeva. Kao što se može videti iz ramanskih spektara, u uzorcima Cu/GKT/0,25 i Cu/GKT/0,50, 2D traka je u proseku četiri puta višeg intenziteta u odnosu na intenzitet G trake (I_{2D}/I_G). Sa povećanjem koncentracije GKT ugljeničnog prekursora (Cu/GKT/0,75; Cu/GKT/1) I_G raste dok I_{2D} značajno opada (Slika 7.2.2.2) što dovodi do smanjenja odnosa I_{2D}/I_G i sugerije porast broja grafenskih tankih slojeva [12].

Položaj 2D i G traka je takođe pod uticajem promene koncentracije GKT, odnosno usled porasta koncentracije GKT položaj 2D (ω_{2D}) trake se pomera ka višim vrednostima talasnog broja dok se položaj G (ω_G) trake pomera ka nižim vrednostima talasnih brojeva za približno 8 cm^{-1} . Promene položaja traka ukazuju na porast broja grafenskih tankih slojeva sa porastom koncentracije.

Pored promene intenziteta i položaja uočava se i promena u obliku 2D trake (Slika 7.2.2.3) sa povećanjem koncentracije ugljeničnog prekursora usled čega one gube simetričnost. Promena oblika 2D trake ukazuje na promenu broja sintetisanih grafenskih slojeva dok promena oblika G trake ukazuje na porast defekata u uzorcima i pod snažnim je uticajem primesa i deformacija prisutnih u uzorku [12].

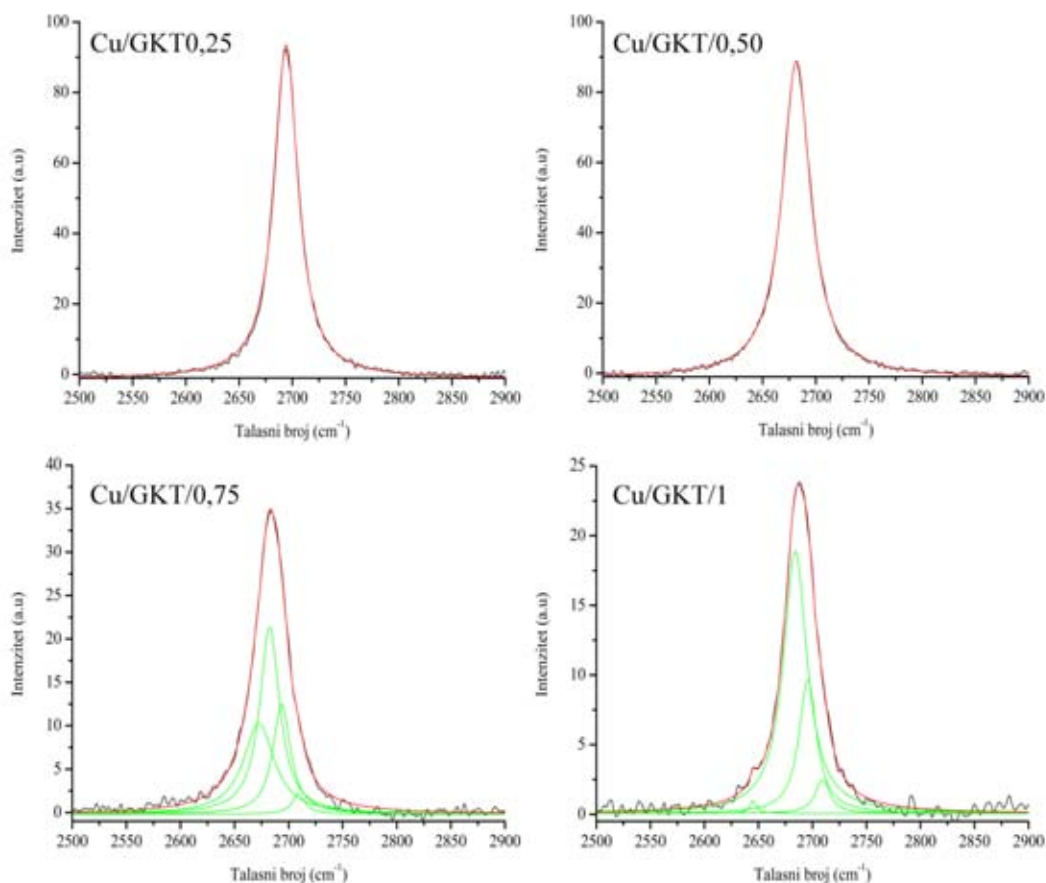


Slika 7.2.2.3 Promena intenziteta i oblika 2D trake sa promenom koncentracije GKT kao ugljeničnog prekursora.

Pri nižim koncentracijama GKT (Cu/GKT/0,25 i Cu/GKT/0,50) 2D traka je oštra, simetrična i moguće ju je fitovati samo sa jednom lorencijanskom krivom. Pri višim koncentracijama GKT ugljeničnog prekursora (Cu/GKT/0,75 i Cu/GKT/1) 2D traka gubi simetričnost i moguće je fitovati sa četiri lorencijanske krive (Slika 7.2.2.4).

Navedene karakteristike 2D trake ukazuju na formiranje jednoslojnog grafena pri nižim koncentracijama GKT kao ugljeničnog prekursora, dok rezultati ramanske analize uzoraka na višim koncentracijama ukazuju na formiranje dvoslojnog grafena.

Broj sintetisanih slojeva grafena određen je merenjem i FWHM (2D) trake čije su vrednosti prikazane u Tabeli 3. U uzorcima Cu/GKT/0,25 i Cu/GKT/0,50 na osnovu vrednosti FWHM (2D) potvrđena je sinteza jednoslojnog grafena. Sa druge strane, u uzorcima Cu/GKT/0,75 i Cu/GKT/1 izmerene su vrednosti FWHM (2D) karakteristične za dvoslojni grafen [12] (Tabela 3).



Slika 7.2.2.4 Analiza 2D trake u ramanskim spektrima uzoraka pri različitim koncentracijama GKT kao ugljeničnog prekursora.

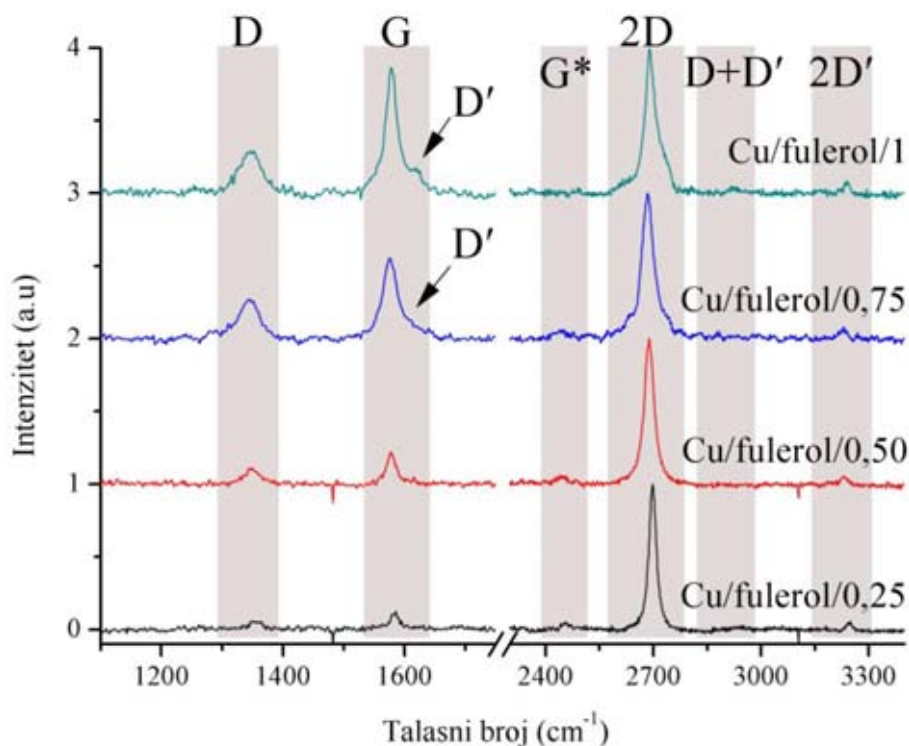
Tabela 3. Rezultati ramanske analize uzoraka grafenskih tankih slojeva sintetisanih pri različitim koncentracijama GKT ugljeničnog prekursora.

Identifikovane trake	GKT kao ugljenični prekursor			
	Cu/GKT/0,25	Cu/GKT/0,50	Cu/GKT/0,75	Cu/GKT/1
D traka	I=0,07	I=0,12	I=0,26	I=0,29
	$\omega=1354$	$\omega=1348$	$\omega=1341$	$\omega=1351$
G traka	I=0,20	I=0,30	I=0,55	I=0,58
	$\omega=1581$	$\omega=1573$	$\omega=1581$	$\omega=1578$
D' traka	–	–	I=0,10	I=0,31
	–	–	$\omega=1611$	$\omega=1611$
G* traka	I=0,02	I=0,03	I=0,04	I=0,04
	$\omega=2453$	$\omega=2443$	$\omega=2445$	$\omega=2449$
2D traka	I=1	I=1	I=1	I=1
	$\omega=2693$	$\omega=2681$	$\omega=2683$	$\omega=2688$
D+D' traka	–	–	I=0,02	I=0,03
	–	–	$\omega=2932$	$\omega=2940$
2D' traka	I=0,04	I=0,06	I=0,06	I=0,06
	$\omega=3241$	$\omega=3231$	$\omega=3225$	$\omega=3224$
I_D/I_G	0,35	0,42	0,47	0,50
I_{2D}/I_G	4,97	3,30	1,80	1,72
FWHM (2D)	$26 \pm 0,23$	$27 \pm 0,69$	$30 \pm 1,01$	$35 \pm 0,45$
Lorentz fit (2D)	1	1	4	4
Broj slojeva	1	1	2	2

Kvalitet sintetisanih grafenskih tankih slojeva ispitan je praćenjem promene intenziteta D trake (I_D) koji evidentno raste sa porastom koncentracije GKT kao ugljeničnog prekursora (Tabela 3). Pri višim koncentracijama GKT, ramanski spektri pokazuju prisustvo dve dodatne trake definisane kao D' traka na približno 1611 cm^{-1} nastala usled deljenja G trake na dve komponente i D+D' traka vrlo slabog intenziteta na približno 2935 cm^{-1} koje ukazuju na povećan stepen defektnosti uzorka. D' traka se javlja usled površinskih promena grafenskog tankog sloja ili u prisustvu nečistoća, dok

pojava D+D' trake može da potiče od rezidualnog polimera koji ostaje vezan u tragovima nakon procesa odvajanja. Pored pomenutih traka, u ramanskim spektrima uzoraka dobijenih iz GKT kao ugljeničnog prekursora uočava se prisustvo G* i 2D' koje se ne menjaju značajno sa promenom koncentracije prekursora.

Na *Slici 7.2.2.5* predstavljeni su ramanski spektri uzoraka grafenskih tankih slojeva dobijenih sintezom iz fullerola kao ugljeničnog prekursora u različitim koncentracijama. Trake najizraženijih intenziteta definisane kao: D traka na približno 1342 cm^{-1} , G traka na oko 1574 cm^{-1} i 2D traka na približno 2685 cm^{-1} , karakteristične su za grafenske tanke slojeve. Rezultati ramanske analize uzoraka prikazanih na *Slici 7.2.2.5* pri različitim koncentracija fullerola sa tačnim pozicijama (ω) i intenzitetima (I) traka prikazani su u *Tabeli 4*.



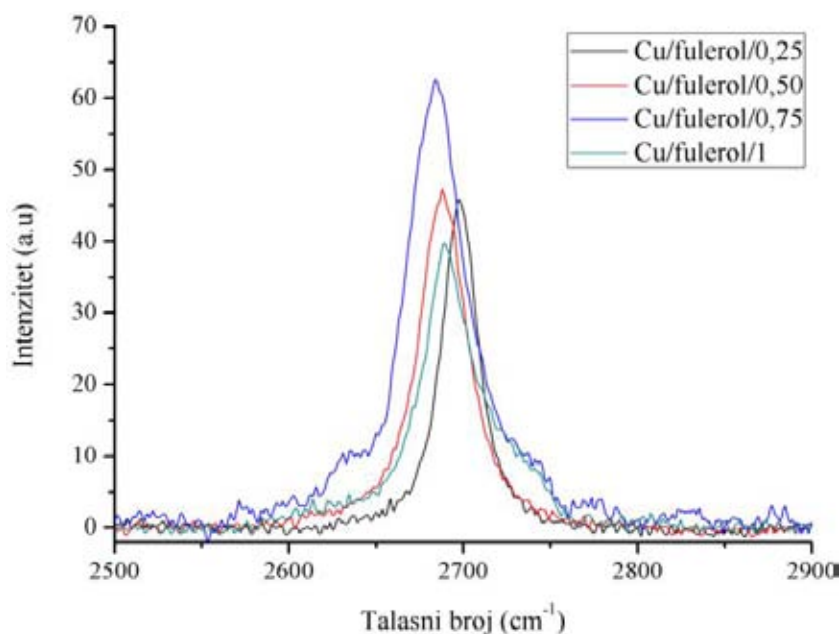
Slika 7.2.2.5 Ramanski spektri grafenskih tankih slojeva sintetisanih iz fullerola kao ugljeničnog prekursora pri različitim koncentracijama.

Analizom intenziteta, položaja i oblika G i 2D traka ispitan je broj sintetisanih grafenskih tankih slojeva u uzorcima čiji su ramanski spektri predstavljeni na *Slici 7.2.2.5*. Iz prikazanih ramanskih spektara uočava se porast intenziteta G trake (I_G) sa

povećanjem koncentracije ugljeničnog prekursora što ukazuje na promenu broja sintetisanih slojeva sa promenom koncentracije ugljeničnog prekursora. Pri nižim koncentracijam fullerola, tj. u uzorcima Cu/fullerol/0,25 i Cu/fullerol/0,50, uočava se znatno viši I_{2D} u poređenju sa I_G dok sa povećanjem koncentracije fullerola (Cu/fullerol/0,75 i Cu/fullerol/1) odnos I_{2D}/I_G značajno opada ($I_{2D}/I_G < 2$) [12]. Promena broja sintetisanih grafenskih tankih slojeva potvrđena je analizom položaja G trake (ω_G). Naime, ω_G se pomera ka nižim vrednostima talasnih brojeva za približno 6 cm^{-1} sa porastom koncentracije fullerola što ukazuje na povećanje broja grafenskih slojeva.

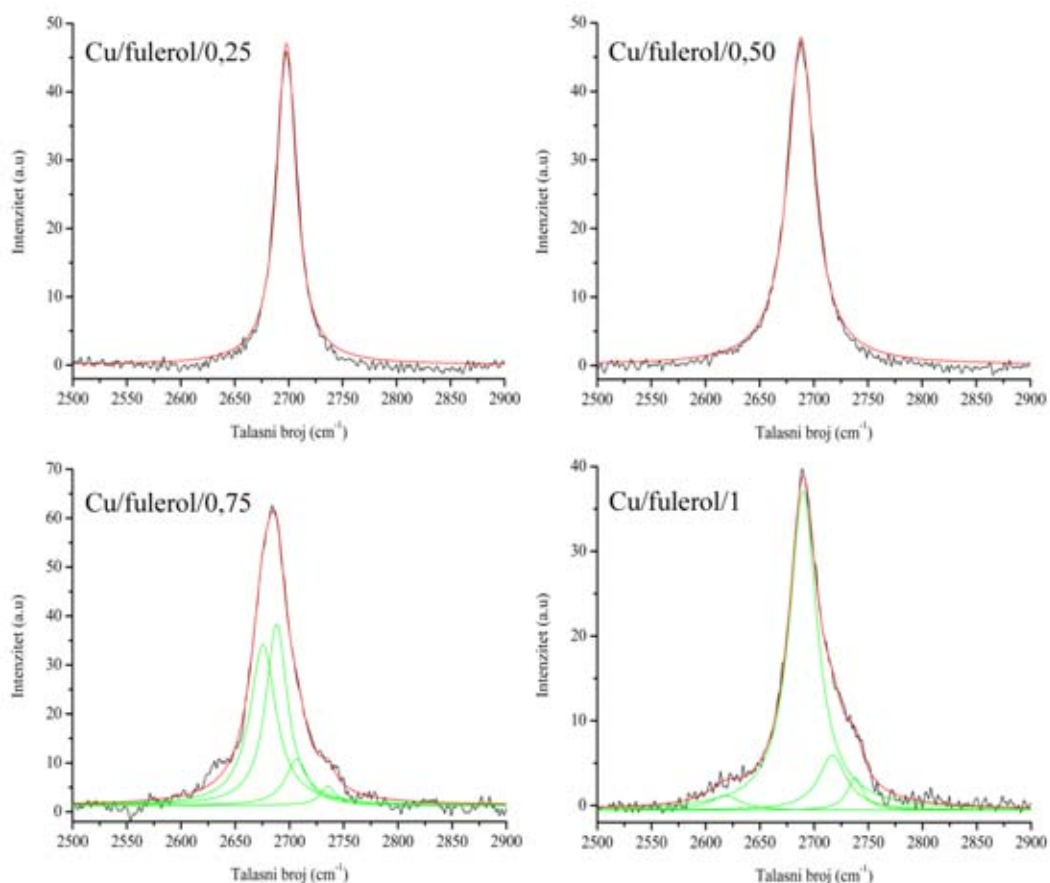
Pored promene intenziteta, u ramanskim spektrima (Slika 7.2.2.5) uočava se i promena u obliku G i 2D traka koje sa porastom koncentracije fullerola kao prekursora u znatnoj meri gube simetričnost. Promena oblika G trake ukazuje na prisustvo defekata u uzorcima, dok promena oblika 2D trake ukazuje na porast broja sintetisanih grafenskih tankih slojeva.

Na Slici 7.2.2.6 prikazani su ne normirani intenziteti 2D traka ramanskih spektara uzoraka grafena iz fullerola u različitim koncentracijama, gde se jasno uočava promena oblika i intenziteta 2D traka sa promenom koncentracije.



Slika 7.2.2.6 Promena intenziteta i oblika 2D trake sa promenom koncentracije fullerola kao ugljeničnog prekursora.

S obzirom da je u uzorcima Cu/fulerol/0,25 i Cu/fulerol/0,50 2D traka izrazito oštra i simetrična, moguće ju je fitovati samo sa jednom lorencijanskom krivom. Sa povećanjem koncentracije, u uzorcima Cu/fulerol/0,75 i Cu/fulerol/1, 2D traka gubi simetričnost i moguće ju je fitovati sa četiri lorencijanske krive (Slika 7.2.2.7) što ukazuje na promenu broja sintetisanih slojeva grafena. Broj sintetisanih slojeva grafena definisan je i merenjem FWHM (2D) trake (Tabela 4).



Slika 7.2.2.7 Analiza 2D trake u ramanskim spektrima uzoraka pri različitim koncentracijama fulerola kao ugljeničnog prekursora.

Dobijeni rezultati ramanske analize ukazuju na sintezu jednoslojnog grafena pri nižim koncentracijama fulerola kao prekursora ugljenika (Cu/fulerol/0,25 i Cu/fulerol/0,50). Povećanjem koncentracije prekursora povećava se i broj sintetisanih grafenskih tankih slojeva, tako da je u uzorcima Cu/fulerol/0,75 i Cu/fulerol/1 potvrđena sinteza dvoslojnog grafena [12].

Tabela 4. Rezultati ramanske analize uzoraka grafenskih tankih slojeva sintetisanih pri različitim koncentracijama fullerola kao ugljениčnog prekursora.

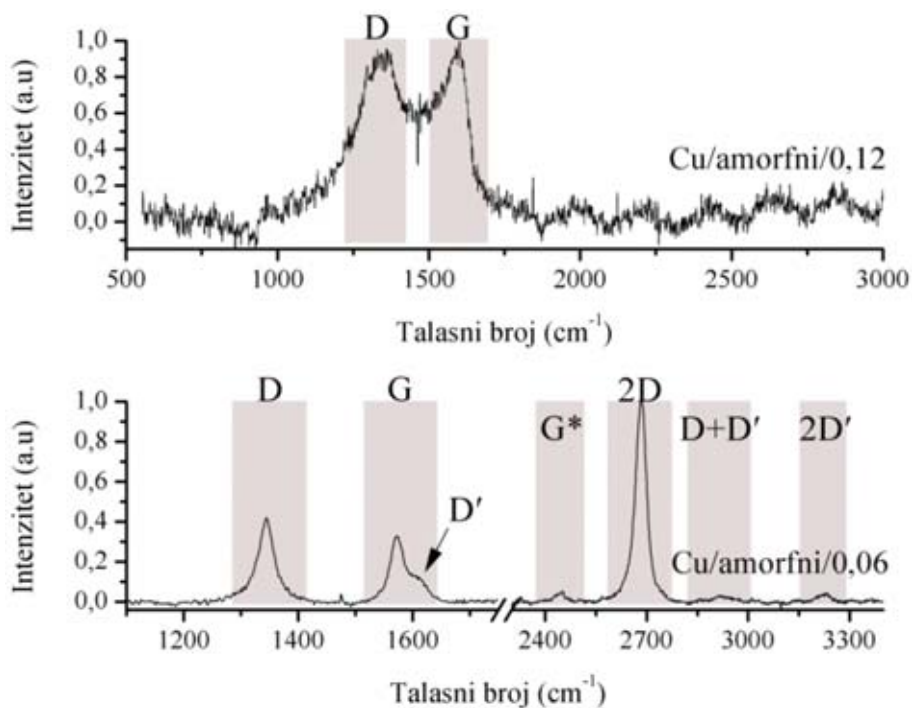
Identifikovane trake	Fullerol kao ugljениčni prekursor			
	Cu/fullerol/0,25	Cu/ fullerol/0,50	Cu/ fullerol/0,75	Cu/fullerol/1
D traka	I=0,06	I=0,13	I=0,31	I=0,35
	$\omega=1354$	$\omega=1349$	$\omega=1344$	$\omega=1346$
G traka	I=0,10	I=0,22	I=0,55	I=0,80
	$\omega=1583$	$\omega=1577$	$\omega=1576$	$\omega=1578$
D' traka	–	–	I=0,13	I=0,16
	–	–	$\omega=1610$	$\omega=1611$
G* traka	I=0,049	I=0,05	I=0,05	I=0,03
	$\omega=2456$	$\omega=2447$	$\omega=2447$	$\omega=2443$
2D traka	I=1	I=1	I=1	I=1
	$\omega=2697$	$\omega=2688$	$\omega=2683$	$\omega=2688$
D+D' traka	–	–	I=0,18	I=0,04
	–	–	$\omega=2880$	$\omega=2927$
2D' traka	I=0,05	I=0,05	I=0,72	I=0,08
	$\omega=3244$	$\omega=3232$	$\omega=3226$	$\omega=3240$
I_D/I_G	0,55	0,59	0,56	0,44
I_{2D}/I_G	9,80	4,50	1,80	1,25
FWHM (2D)	$22 \pm 0,17$	$30 \pm 0,29$	$40 \pm 0,21$	$38 \pm 0,17$
Lorentz fit (2D)	1	1	4	4
Broj slojeva	1	1	2	2

Kvalitet sintetisanih grafenskih tankih slojeva ispitan je praćenjem promene intenziteta D trake (I_D) i odnosa intenziteta D i G traka (I_D/I_G) koji su direktno srazmerni defektnosti uzorka. Iz Tabele 4 evidentno je da intenziteti pomenutih traka rastu sa porastom koncentracije fullerola kao ugljениčnog prekursora. Pri višim koncentracijama fullerola, u ramanskim spektrima rastu i intenziteti dve dodatne trake definisane kao D'

traka na približno 1610 cm^{-1} i $D+D'$ traka na približno 2920 cm^{-1} , koje takođe ukazuju na povećan stepen defektnosti uzorka.

Pored pomenutih traka kojima je moguće ispitati broj formiranih grafenskih tankih slojeva i njihov kvalitet, u ramanskim spektrima (Slika 7.2.2.5) javljaju se G^* i $2D'$ trake koje se ne menjaju značajno sa promenom koncentracije ugljeničnog prekursora.

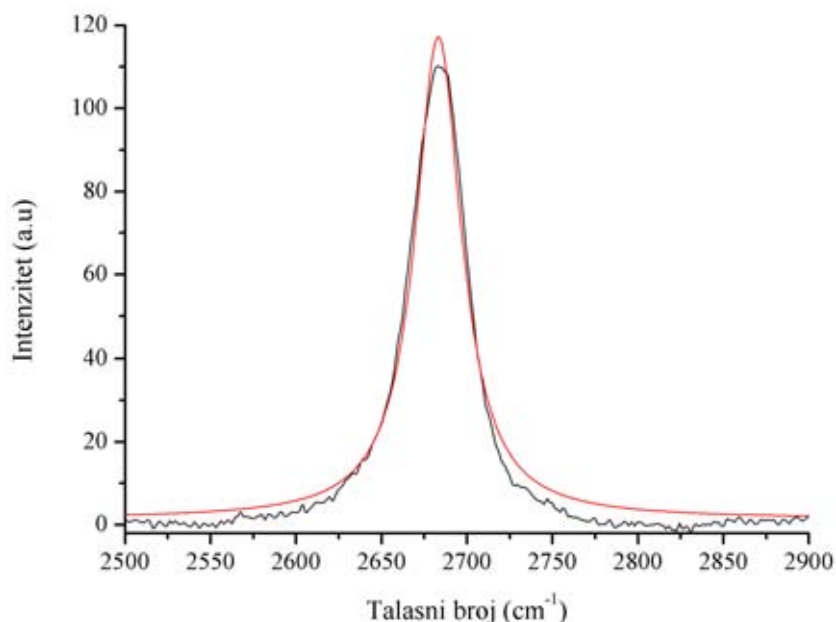
Ramanskom analizom ispitana je i mogućnost sinteze grafenskih tankih slojeva na Cu foliji iz amornog ugljenika kao ugljeničnog prekursora u dve koncentracije (Slika 7.2.2.8). Rezultati ramanske analize uzoraka prikazanih na Slici 7.2.2.8 pri različitim koncentracija amornog ugljenika sa tačnim položajima (ω) i intenzitetima (I) traka prikazani su u Tabeli 5.



Slika 7.2.2.8 Ramanski spektri uzoraka grafenskih tankih slojeva sintetisanih iz amornog ugljenika kao ugljeničnog prekursora pri različitim koncentracijama.

Ramanski spektar uzorka grafena sintetisanog pri nižoj koncentraciji ugljeničnog prekursora (Cu/amorfni/0,06) pokazuje prisustvo: D trake na približno 1344 cm^{-1} , G trake na oko 1574 cm^{-1} i 2D trake na približno 2682 cm^{-1} koje su karakteristične za grafenske tanke slojeve. 2D traka u uzorcima Cu/amorfni/0,06 je izraženog intenziteta,

simetrična i moguće ju je fitovati sa samo jednom lorencijanskom krivom (Slika 7.2.2.9). Merenjem FWHM (2D) trake i odnosa intenziteta 2D i G traka (I_{2D}/I_G) dobijene su vrednosti (Tabela 5) karakteristične za jednoslojni grafen.



Slika 7.2.2.9 Analiza 2D trake u ramanskom spektru uzorka Cu/amorfni/0,06.

Položaj G trake u uzorku Cu/amorfni/0,06 pomeren je ka nižim vrednostima talasnih brojeva u poređenju sa prethodno prikazanim rezultatima sinteze iz GKT i fullerola kao ugljeničnih prekursora pri nižim koncentracijama. Kako su oblik i položaj G trake pod snažnim uticajem defekata prisutnih u uzorku, ova promena se može pripisati neuređenosti uzorka što potvrđuje i dodatna traka (D') na približno 1609 cm^{-1} nastala usled deljenja G trake na dve komponente u prisustvu defekata. Na visok stepen defekata u uzorku Cu/amorfni/0,06, ukazuje i visoka vrednost I_D (Tabela 5), kao i prisustvo dodatne trake na približno 2915 cm^{-1} ($D+D'$). Trake u uzorku Cu/amorfni/0,06 definisane kao G^* i $2D'$ trake imaju vrlo bliske položaje i intenzitete u poređenju sa trakama ramanskih spektara uzoraka gde su kao ugljenični prekursor korišteni GKT i fullerol.

Dobijeni rezultati ramanske analize ukazuju na formiranje jednoslojnog grafenskog tankog sloja na 3 od 10 tačaka analiziranog uzorka Cu/amorfni/0,06. Na osnovu uočenog se zaključuje da sintetisani grafenski slojevi nisu homogeno distribuirani po površini uzorka što otežava dalju karakterizaciju uzoraka.

Ramanski spektar uzoraka grafena sintetisanih pri višoj koncentraciji prekursora (Cu/amorfni/0,12) pokazuje prisustvo samo D i G traka (Slika 7.2.2.7) na približno 1347 i 1585 cm^{-1} redom. Prisustvo širokih, nesimetričnih traka (D i G) ukazuje na to da pri ovoj koncentraciji ne dolazi do sinteze grafenskog tankog sloja.

Tabela 5. Rezultati ramanske analize uzoraka grafenskih tankih slojeva sintetisanih pri različitim koncentracijama amornog ugljenika kao ugljeničnog prekursora.

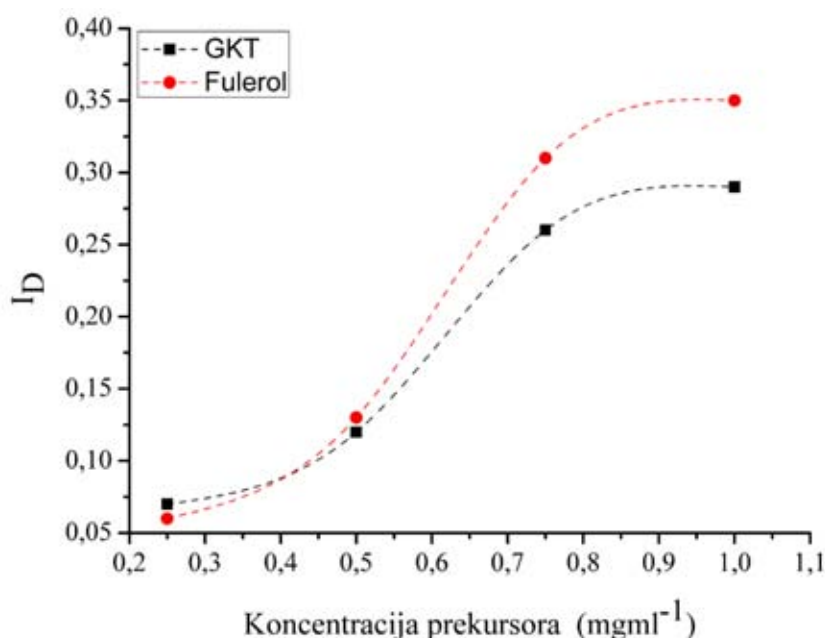
Identifikovane trake	Amorfni ugljenik kao ugljenični prekursor	
	Cu/amorfni/0,06	Cu/amorfni/0,12
D traka	I=0,42	I=0,87
	$\omega=1344$	$\omega=1347$
G traka	I=0,33	I=0,89
	$\omega=1574$	$\omega=1585$
D' traka	I=0,13	–
	$\omega=1609$	–
G* traka	I=0,04	–
	$\omega=2445$	–
2D traka	I=1	–
	$\omega=2682$	–
D+D' traka	I=0,05	–
	$\omega=2915$	–
2D' traka	I=0,04	–
	$\omega=3230$	–
I_D/I_G	1,28	0,98
I_{2D}/I_G	3,05	–
FWHM (2D)	$31 \pm 0,41$	–
Lorentz fit (2D)	1	–
Broj slojeva	1	–

Poređenjem rezultata dobijenih ramanskom analizom uzoraka grafenskih tankih slojeva sintetisanih na Cu foliji u prisustvu različitih ugljeničnih prekursora, zaključuje se da uzorci grafenskih tankih slojeva sintetisanih u prisustvu amornog ugljenika imaju

najviši stepen defektnosti. Pri nižim koncentracijama amorfno ugljenika (Cu/amorfni/0,06) formira se jednoslojni grafenski tanki sloj visoke defektnosti dok pri višoj koncentraciji amorfno ugljenika (Cu/amorfni/0,12) ne dolazi do sinteze grafena. Dobijeni rezultati mogu biti posledica visoke koncentracije i izuzetno neuređene strukture amorfno ugljenika čime je otežan proces transformacije prekursora u uređenu sp^2 strukturu grafenskog tankog sloja.

Neuređenost u uzorcima grafenskih tankih slojeva sintetisanih iz fullerola i GKT je međusobno uporediva i znatno niža u odnosu na neuređenost u strukturi grafena dobijenog iz amorfno ugljenika. Grafenski slojevi dobijeni iz GKT ugljениčnog prekursora imaju niži stepen defektnosti pri svim ispitanim koncentracijama prekursora u poređenju sa uzorcima grafenskih tankih slojeva sintetisanih iz fullerola kao prekursora (Tabela 3 i 4).

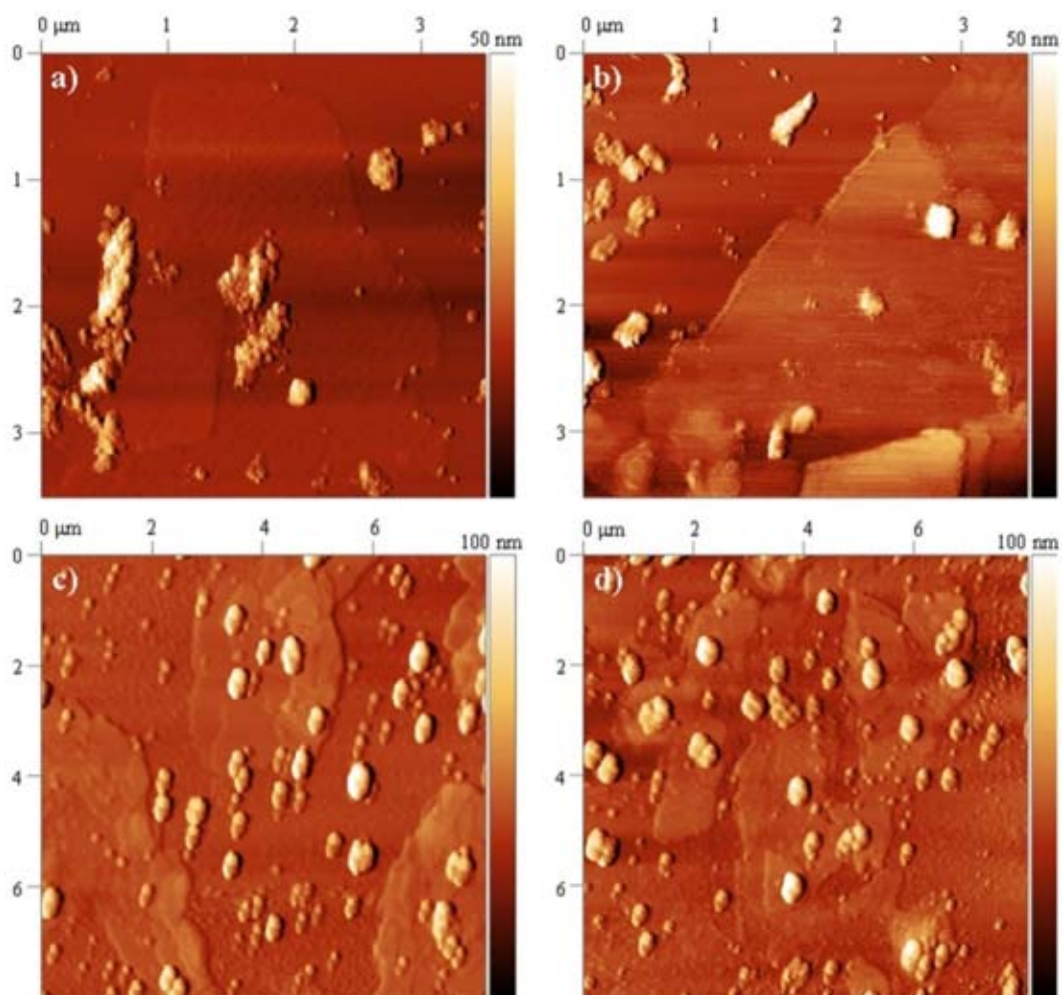
Na Slici 7.2.2.10 prikazana je promena intenziteta D trake (I_D) normirane u odnosu na 2D traku, sa promenom koncentracije GKT i fullerola kao ugljениčnih prekursora. Niža vrednost I_D u uzorcima Cu/GKT/N posledica je urednosti GKT ugljениčnog prekursora manjih dimenzija koji u osnovi svoje strukture ima grafensku ravan.



Slika 7.2.2.10 Promena intenzitet D trake (I_D) normirane u odnosu na 2D traku, sa promenom koncentracije GKT i fullerola kao ugljениčnih prekursora.

Uticaj koncentracije prekursora izražen je i u pogledu broja sintetisanih grafenskih tankih slojeva. Pri nižim koncentracijama GKT i fullerol ugljeničnih prekursora formiraju se jednoslojni grafenski tanki slojevi dok sa povećanjem koncentracije broj sintetisanih grafenskih tankih slojeva raste, tj. formira se dvoslojni grafenski tanki sloj.

AFM mikroskopijom ispitana je morfologija površine grafenskih tankih slojeva sintetisanih u prisustvu različitih ugljeničnih prekursora. AFM analizom uzoraka Cu/GKT/N (*Slika 7.2.2.11*) uočava se formiranje grafenskih fragmenata prosečnih dužina od 3 do 4,5 μm i visina od 0,6 do 2 nm. Izmerene dužine i hrapavost sintetisanih grafenskih slojeva prikazani su u *Tabeli 6*.

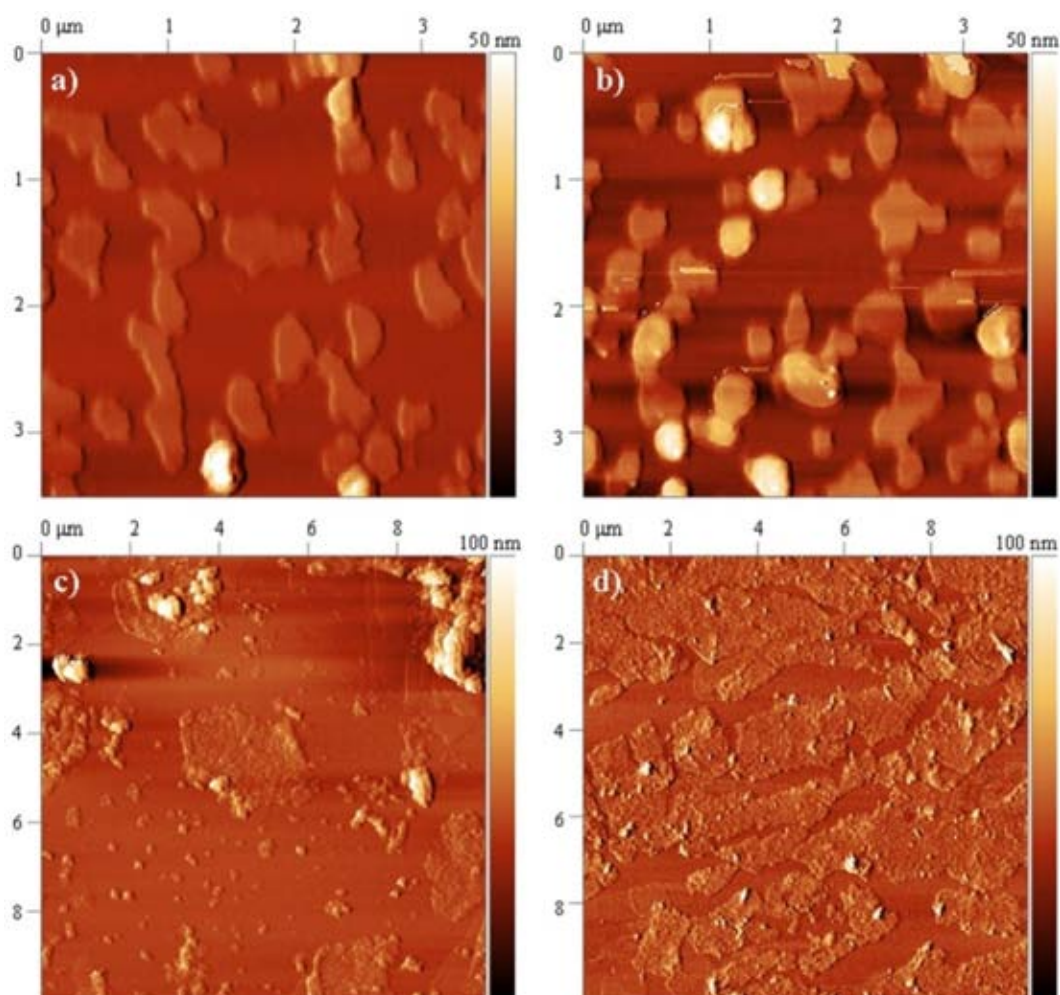


Slika 7.2.2.11 AFM slike grafenskih tankih slojeva uzoraka: a) Cu/GKT/0,25 ($3,5 \times 3,5 \mu\text{m}^2$), b) Cu/GKT/0,50 ($3,5 \times 3,5 \mu\text{m}^2$), c) Cu/GKT/0,75 ($8 \times 8 \mu\text{m}^2$) i d) Cu/GKT/1 ($8 \times 8 \mu\text{m}^2$).

Sa AFM slika primećuje se i prisustvo čestica granularne strukture visine do 50 nm koje ukazuju na ostatke polimera (PMMA). Polimer PMMA zaostaje u uzorcima nakon prenosa grafenskih tankih slojeva sa Cu folije na Si, s obzirom da PMMA nije moguće u potpunosti ukloniti samo parama acetona.

Rezultati AFM analize ukazuju na formiranje jednoslojnog grafena pri nižim koncentracijama GKT dok pri višim koncentracijama ugljeničnog prekursora dolazi do formiranja dvoslojnog grafenskog tankog sloja što potvrđuje rezultate ramanske analize.

AFM slike uzoraka grafenskih tankih slojeva sintetisanih u prisustvu fullerola kao ugljeničnog prekursora prikazane su na *Slici 7.2.2.12*.



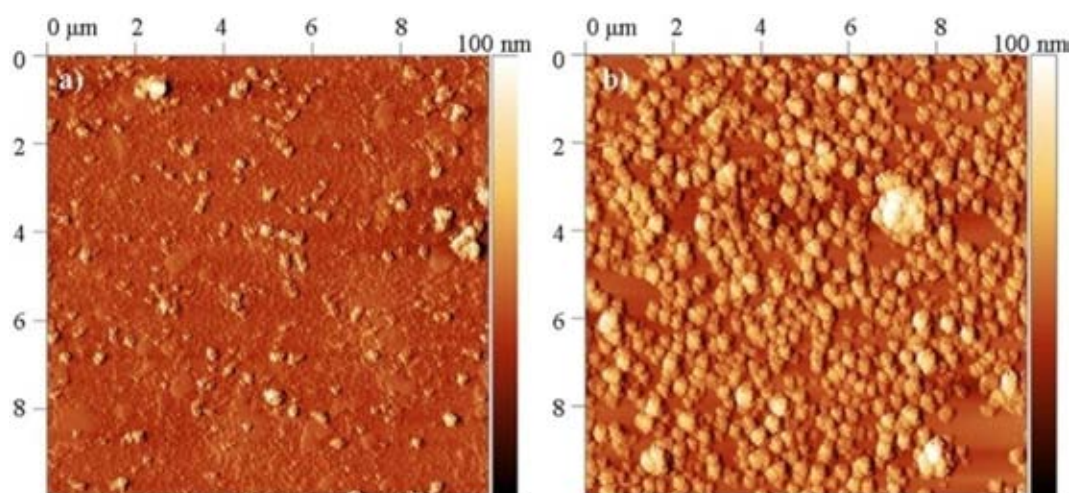
Slika 7.2.2.12 AFM slike grafenskih tankih slojeva uzoraka: a) Cu/fullerol/0,25 ($3,5 \times 3,5 \mu\text{m}^2$), b) Cu/fullerol/0,50 ($3,5 \times 3,5 \mu\text{m}^2$), c) Cu/fullerol/0,75 ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) i d) Cu/fullerol/1 ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$).

Rezultati AFM analize uzoraka Cu/fulerol/N predstavljeni su u *Tabeli 6*. Sa *Slike 7.2.2.12a,b* uočava se formiranje velikog broja grafenskih fragmenata dužina od oko 0,8 odnosno 0,6 μm , čija je izmerena visina od 0,9 do 1,1 nm. Pri višim koncentracijama fulerola dolazi do formiranja kanalske strukture i povezivanja grafenskih fragmenata (*Slika 7.2.2.12d*) čije su izmerene dužine i visine u proseku 3 μm i 1,9 nm, redom.

Izmerena hrapavost uzoraka je nešto viša u poređenju sa uzorcima Cu/GKT/N što je posledica ostatka polimera koji u značajnoj meri pokriva površinu grafenskih slojeva (*Slika 7.2.2.12c,d*).

Rezultati AFM analize ukazuju na formiranje jednoslojnog grafena pri nižim koncentracijama fulerola dok pri višim koncentracijama prekursora dolazi do formiranja dvoslojnog grafenskog tankog sloja što potvrđuje rezultate ramanske analize.

Na *Slici 7.2.2.13a* predstavljena je AFM slika uzorka Cu/amorfni/0,06 na kojoj se primećuju čestice dužina od 50 do 100 nm koje potiču od ostatka polimera. Ispod površine PMMA uočavaju se fragmenti grafena prosečnih dužina 1 μm i visina 1 nm. Prisustvo ostatka polimera utiče na povećanje hrapavosti površine uzorka koja je čak 2 do 3 puta viša u poređenju sa uzorcima Cu/GKT/N i Cu/fulerol/N (*Tabela 6*). Na *Slici 7.2.2.13b* predstavljena je AFM slika uzorka Cu/amorfni/0,12 gde se uočavaju samo čestice granularne strukture. Čestice potiču od polimera PMMA koji zaostaje na površini uzorka nakon prenosa slojeva i uklanjanja polimera parama acetona.



Slika 7.2.2.13 AFM slike uzoraka: a) Cu/amorfni/0,06 ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$), b) Cu/amorfni/0,12 ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$).

Tabela 6. Rezultati AFM analize uzoraka grafenskih tankih slojeva sintetisanih na Cu foliji u prisustvu različitih ugljeničnih prekursora.

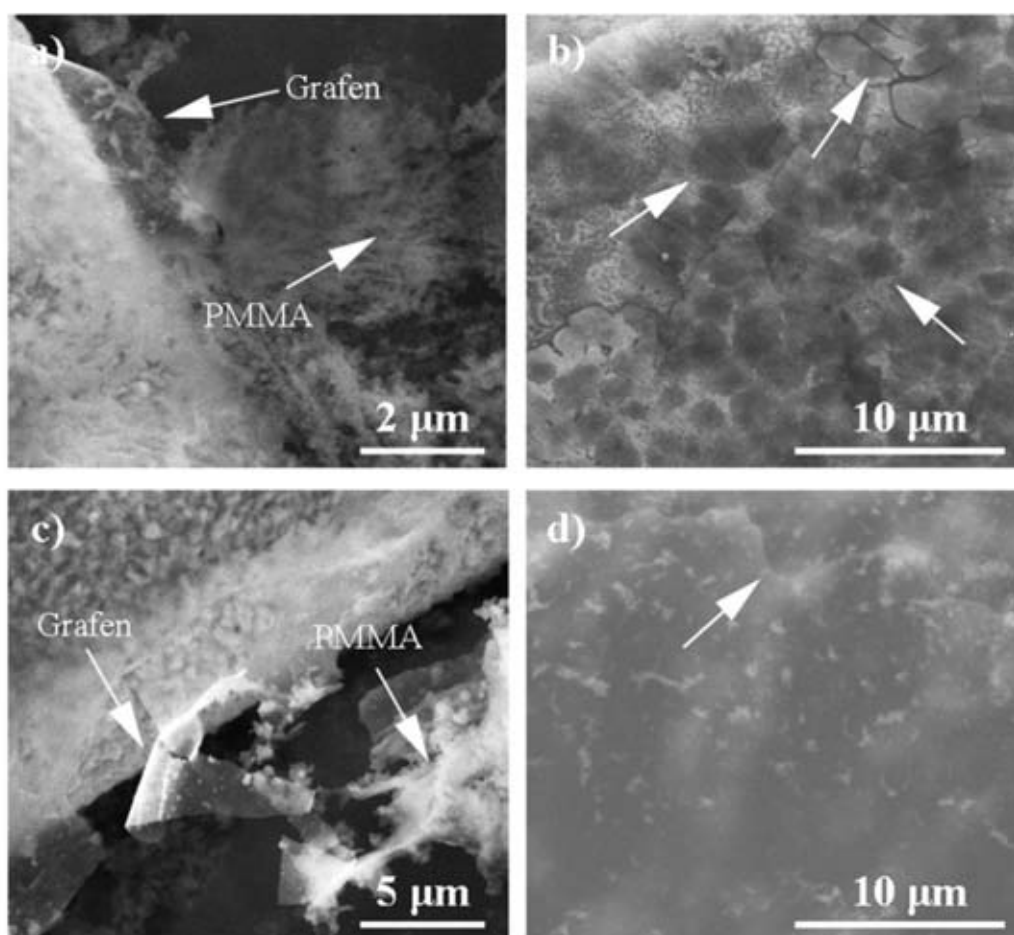
Ugljenični prekursor	Uzorak	Dužina (μm)	Visina (nm)	Hrapavost (nm)
GKT	Cu/GKT/0,25	3,0	0,6	0,8
	Cu/GKT/0,50	3,7	0,9	0,7
	Cu/GKT/0,75	4,2	1,6	1
	Cu/GKT/1	4,5	2	1,2
Fulerol	Cu/fulerol/0,25	0,8	0,9	0,6
	Cu/fulerol/0,50	0,6	1,1	0,9
	Cu/fulerol/0,75	3,0	1,8	1,1
	Cu/fulerol/1	3,2	2	1,5
Amorfni ugljenik	Cu/amorfni/0,06	0,8	1	2,7
	Cu/amorfni/0,12	–	–	3

Ramanska analiza pokazala je da se u prisustvu amornog ugljenika kao ugljeničnog prekursora formira jednoslojni grafenski tanki sloj pri nižoj koncentraciji prekursora (Cu/amorfni/0,06). Dobijeni grafenski tanki slojevi imaju visok stepen defektnosti što može poticati od ivica grafena ili defekata u samoj grafenskoj ravni. Rezultati AFM analize ukazuju na sintezu diskontinualnog jednoslojnog grafena pri nižoj koncentraciji amornog ugljenika što je u saglasnosti sa rezultatima ramanske analize. Sa druge strane rezultati ramanske analize ukazuju na to da u uzorcima Cu/amorfni/0,12 ne dolazi do sinteze grafenskih tankih slojeva što je potvrđeno AFM mikroskopijom (*Slika 7.2.2.13b*).

SEM mikroskopijom ispitana je površina uzoraka grafenskih tankih slojeva u cilju dobijanja informacija o morfologiji uzorka, teksturi površine i veličini čestica. Analizom SEM slika ispitan je i broj sintetisanih grafenskih tankih slojeva u prisustvu različitih ugljeničnih prekursora posmatranjem razlike kontrasta grafenski sloj/podloga i kontrasta između samih grafenskih slojeva. Rezolucija SEM-a je ograničena zbog sposobnosti transparentnih materijala da propuštaju snop elektrona pri čemu se dobijaju informacije o morfologiji podloge na kojoj se nalazi materijal a ne o samom uzorku.

Upravo iz tog razloga grafenski tanki slojevi sintetisani na Cu foliji su preneseni na TEM mrežice.

Na *Slici 7.2.2.14* predstavljene su SEM slike uzoraka grafenskih tankih slojeva sintetisanih iz GKT i fullerola kao ugljeničnih prekursora u koncentracijama $0,25 \text{ mgml}^{-1}$ i $0,75 \text{ mgml}^{-1}$. SEM slike uzoraka Cu/GKT/0,25 i Cu/fullerol/0,25 prikazane su na *Slici 7.2.2.14a,c* gde se na osnovu kontrasta jasno uočava ivica grafena i razlika između podloge i sloja grafena. Sintetisani grafenski tanki slojevi su prosečnih veličina $5 \mu\text{m}$ i sadrže defekte u vidu nabora i ivičnih defekata nastalih u toku procesa prenosa grafena sa Cu folije. Pored defekata koji se javljaju u samom grafenskom sloju SEM analiza pokazala je i prisustvo zaostalog polimera PMMA korištenog prilikom transfera grafenskih slojeva [12].



Slika 7.2.2.14 SEM slike grafenskih tankih slojeva u uzorcima: a) Cu/GKT/0,25, b) Cu/GKT/0,75, c) Cu/fullerol/0,25 i d) Cu/fullerol/0,75. Slika preuzeta i adaptirana iz reference [12] sa dozvolom izdavača *Elsevier*.

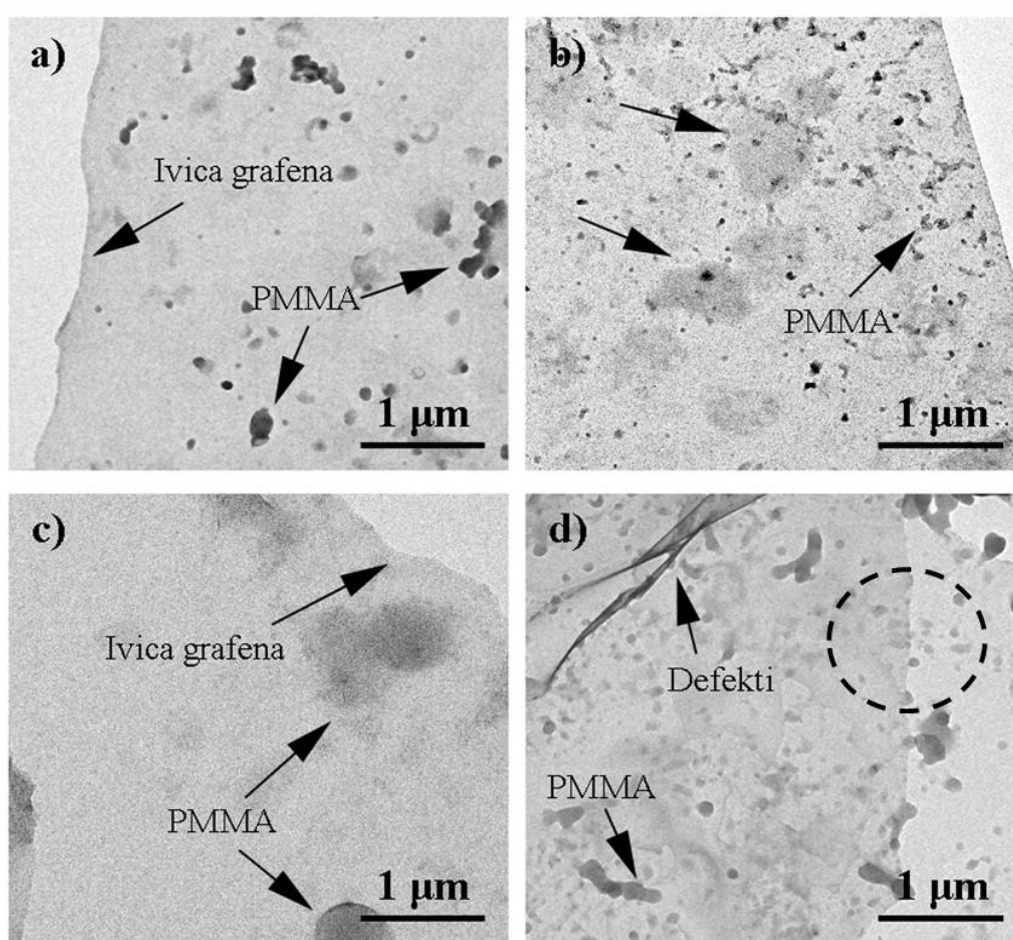
U uzorku Cu/GKT/0,75 (*Slika 7.2.2.14b*) na osnovu kontrasta sa slike uočava se formiranje grafenskog sloja koji pokriva veći deo površine podloge prosečne veličine više oko 20 μm . Na površini sloja nalaze se manji, tamniji regioni obeleženi strelicama. Fragmenti na površini su različitih oblika nedefinisane strukture prosečnih veličina od 3 do 5 μm . Sa SEM slike uzorka Cu/fulerol/0,75 (*Slika 7.2.2.14d*) primećuje se prisustvo grafenskog tankog sloja većih dimenzija (više od 20 μm) čija je ivica obeležena strelicom. Na površini sloja nalaze se tragovi PMMA i manji fragmenti nedefinisane strukture. Veličina formiranih grafenskih fragmenata je u proseku 10 μm .

EDS analizom ispitan je elementarni sastav uzoraka prikazanih na *Slici 7.2.2.14* u cilju dobijanja informacija o čistoći grafenskog tankog sloja. Najzastupljeniji element u analiziranim uzorcima na osnovu EDS-a je ugljenik i to u proseku od 80 do 93 mas%, a zatim kiseonik koji se detektuje u znatno nižem procentu od 7 do 13 mas%. Prisustvo kiseonika u uzorcima potiče od vezanog kiseonika iz atmosfere ili od zaostalog polimera PMMA koji u svojoj strukturi ima visok sadržaj kiseonika $(\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_8)_n$. U uzorcima se u tragovima (< 1,5 mas%) javljaju Cu koji potiče od same podloge, kao i natrijum (Na) i sumpor (S) koji potiču od nečistoća uvedenih u toku sinteze ili nečistoća iz sredine u kojoj se vrši analiza.

Ramanskom analizom u uzorcima čije su SEM slike predstavljene na *Slici 7.2.2.14* dokazana je sinteza jednoslojnog i dvoslojnog grafena sa najnižim stepenom defektnosti što je potvrđeno rezultatima SEM analize.

Analiza morfologije uzoraka i defekata prisutnih u strukturi vršena je pomoću TEM mikroskopije [12]. TEM omogućava ispitivanje ne samo morfoloških karakteristika uzorka već se na osnovu kontrasta može vrlo precizno odrediti broj slojeva. Na *Slici 7.2.2.15* predstavljene su TEM slike uzoraka grafenskih tankih slojeva sintetisanih iz GKT i fulerola u koncentracijama 0,25 i 0,75 mgml^{-1} . Na *Slici 7.2.2.15a,c* vidi se jasna ivica (obeležena strelicom) sintetisanih grafenskih tankih slojeva na čijoj se površini nalaze manji tamniji objekti zrnaste strukture. Pomenuti objekti na površini grafenskog sloja obeleženi strelicom ukazuju na prisustvo polimera PMMA zaostalog u uzorcima nakon procesa odvajanja sloja grafena. Sintetisani grafenski tanki slojevi su homogeni, prosečnih veličina preko 5 μm i zadovoljavajućeg kvaliteta bez defekata u vidu nabora ili praznina. Na *Slici 7.2.2.15b* predstavljena je TEM slika uzorka Cu/GKT/0,75 gde se može primetiti formiranje homogenog grafenskog tankog sloja

veličina preko $5 \mu\text{m}$ na čijoj površini se nalaze tamniji objekti prosečnih veličina $1 \mu\text{m}$ obeleženi strelicama. Izražena razlika u kontrastu između slojeva uočava se i na *Slici 7.2.2.15d* u uzorku Cu/fulerol/0,75. Na osnovu kontrasta sa slike prvenstveno se zapaža formiranje grafenskog sloja koji pokriva veći deo površine podloge. U oblasti sa *Slike 7.2.2.15d* koja je obeležena kružnom isprekidanom linijom primećuje se vrlo jasna granica između dva sloja. Sintetisani grafenski tanki slojevi su homogeni i kontinualni prosečnih veličina iznad $5 \mu\text{m}^2$.



Slika 7.2.2.15 TEM slika grafenskih tankih slojeva u uzorcima: a) Cu/GKT/0,25, b) Cu/GKT/0,75, c) Cu/fulerol/0,25 i d) Cu/fulerol/0,75. Slika preuzeta i adaptirana iz reference [12] sa dozvolom izdavača *Elsevier*.

Ramanskom analizom pokazano je da u uzorcima Cu/GKT/0,25 i Cu/fulerol/0,25 dolazi do sinteze jednoslojnog grafena sa relativno niskim stepenom

defektnosti što je potvrđeno i pomoću TEM mikroskopije. Na osnovu razlike kontrasta sa *Slike 7.2.2.15b, d*, zaključuje se da je u uzorcima Cu/GKT/0,75 i Cu/fulerol/0,75 došlo do sinteze dvoslojnog grafenskog tankog sloja. Prisustvo zaostalog polimera PMMA nedefinisane strukture koji narušava kvalitet sintetisanih grafenskih tankih slojeva je u oba uzorka dvoslojnog grafena izražen. Međutim, nešto viši stepen defektnosti, kako je potvrđeno ramanskom analizom, uočava se i na TEM slikama u uzorcima Cu/fulerol/0,75 usled prisustva defekata u vidu nabora.

7.2.3 Grafenski tanki slojevi sintetisani na grafitnoj elektrodi

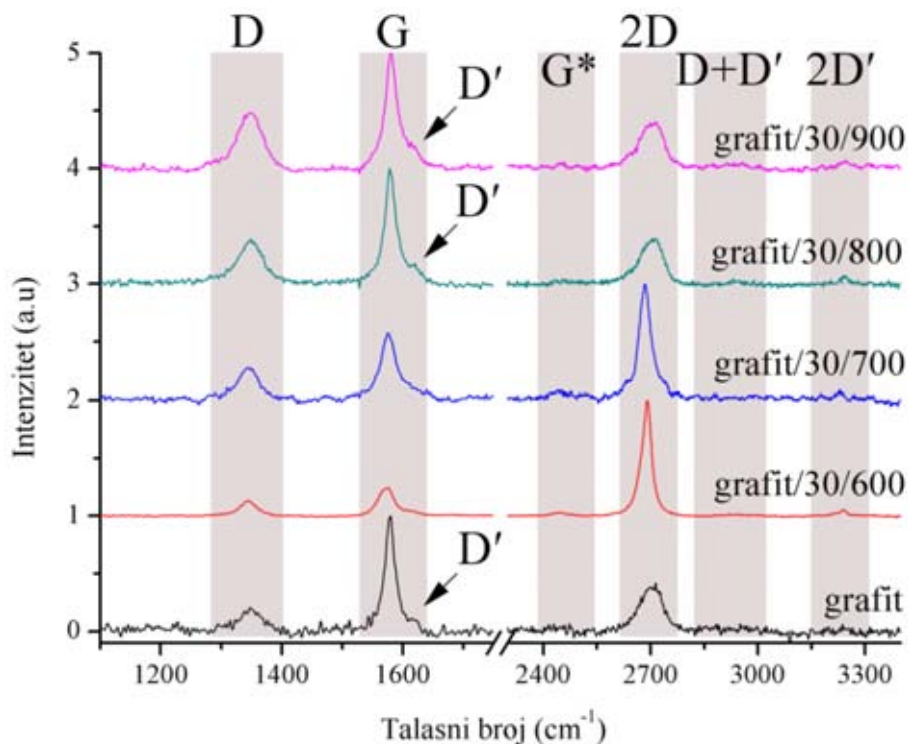
Sinteza grafenskih tankih slojeva na grafitnoj elektrodi kao podlozi vršena je deponovanjem tankog sloja metala Ni/Cu, rasprašivanjem metala po površini grafitne elektrode. Jedna grupa pripremljenih uzoraka odgrevana je u vakuumskoj peći uz brzo zagrevanje i hlađenje (100 °C/min) u toku 30 min na različitim temperaturama, 600, 700, 800 i 900 °C. Druga grupa uzoraka je odgrevana na 900 °C u različitim vremenskim intervalima: 30, 60, 120 i 180 min.

Radi boljeg prikazivanja rezultata prva grupa uzoraka odgrevanih u toku 30 min na različitim temperaturama u daljem tekstu biće pominjana kao *grafit/30/N*, gde se *grafit* odnosi na grafitnu podlogu na kojoj je vršena sinteza, broj *30* odnosi se na konstantnu vrednost vremena odgrevanja (30 min) a oznaka *N* na primenjenu temperaturu odgrevanja ($N = 600, 700, 800$ i 900 °C). Za grupu uzoraka odgrevanih na 900 °C u različitim vremenskim intervalima primeniće se skraćenica *grafit/900/M* gde se *900* odnosi na konstantnu vrednost temperature odgrevanja (900 °C) a oznaka *M* na različita vremena odgrevanja uzoraka ($M = 30, 60, 120$ i 180 min).

Ramanskom analizom ispitan je uticaj temperature i vremena odgrevanja na homogenost, kontinualnost i kvalitet sintetisanih grafenskih tankih slojeva. Svi analizirani spektri su reprezentativni spektri odabrani od spektara snimljenih na više mesta na površini uzorka. Na spektrima je prikazan opseg od 1100 do 3400 cm^{-1} u kome se javljaju trake karakteristične za ispitivani materijal. Radi boljeg poređenja rezultata svi spektri su normalizovani u odnosu na trake najvišeg intenziteta.

Na *Slici 7.2.3.1* predstavljeni su ramanski spektri: grafitne elektrode pre odgrevanja i uzoraka grafenskih tankih slojeva sintetisanih pri različitim temperaturama odgrevanja u toku 30 min. Rezultati ramanske analize uzoraka *grafit/30/N* prikazanih na

Slici 7.2.3.1 predstavljeni su u Tabeli 7. U ramanskim spektrima svih uzoraka uočava se prisustvo tri trake karakteristične za grafenske tanke slojeve, D traka na približno 1342 cm^{-1} , G traka na oko 1574 cm^{-1} i 2D traka na približno 2685 cm^{-1} .



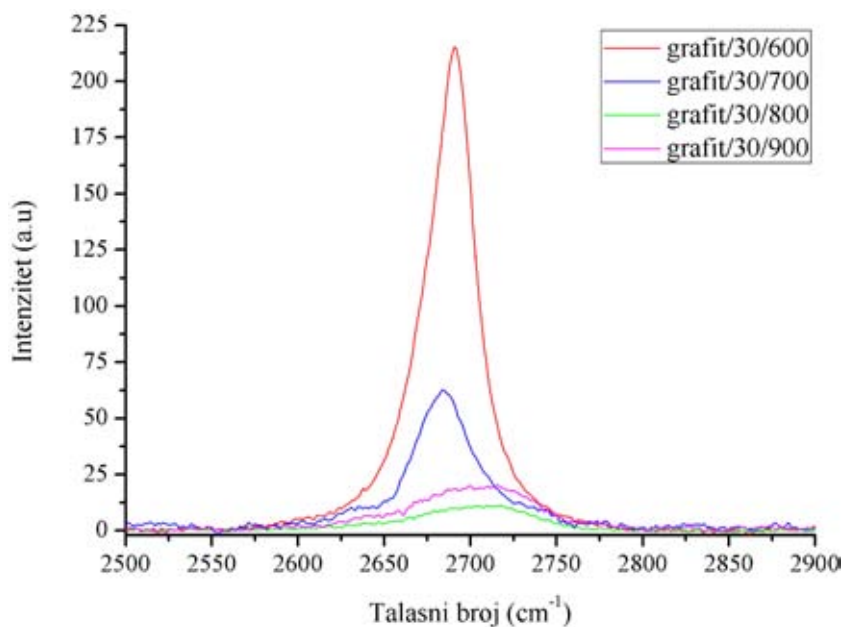
Slika 7.2.3.1 Ramanski spektri uzorka pre odgrevanja i uzorka grafenskih tankih slojeva sintetisanih na grafitnoj elektrodi odgrevanjem na različitim temperaturama u toku 30 min.

Merenjem odnosa intenziteta 2D i G trake (I_{2D}/I_G), u ramanskom spektru grafita pre odgrevanja izračunata vrednost od približno 0,28 potvrđuje prisustvo grafitnog materijala. Izmeren stepen defektnosti od približno 0,20, određen na osnovu odnosa intenziteta D i G traka (I_D/I_G), ukazuje na relativno nizak broj defekata prisutnih u uzorku.

Analizom ramanskih spektara grafenskih tankih slojeva sintetisanih na različitim temperaturama odgrevanja (Slika 7.2.3.1) uočava se vrlo izražena razlika u obliku i intenzitetu traka prisutnih u spektrima. Naime, u uzorcima odgrevanim na nižim temperaturama (grafit/30/600 i grafit/30/700) utvrđeno je da je odnos I_{2D}/I_G približno 2. Povećanjem temperature odgrevanja na 800 ili 900 $^{\circ}\text{C}$ odnos intenziteta se drastično

menja ($I_{2D}/I_G < 2$) (Tabela 7) [13]. Promena intenziteta G i 2D traka sa povećanjem temperature odgrevanja praćena je promenom položaja (ω) i oblika G i 2D traka. Sa povećanjem temperature odgrevanja ω_G pomera se neznatno ka višim vrednostima talasnog broja za maksimalno 4 cm^{-1} . Kako su položaj i oblik G trake pod uticajem nečistoća i defekata prisutnih u uzorku urađena je detaljna analiza 2D traka.

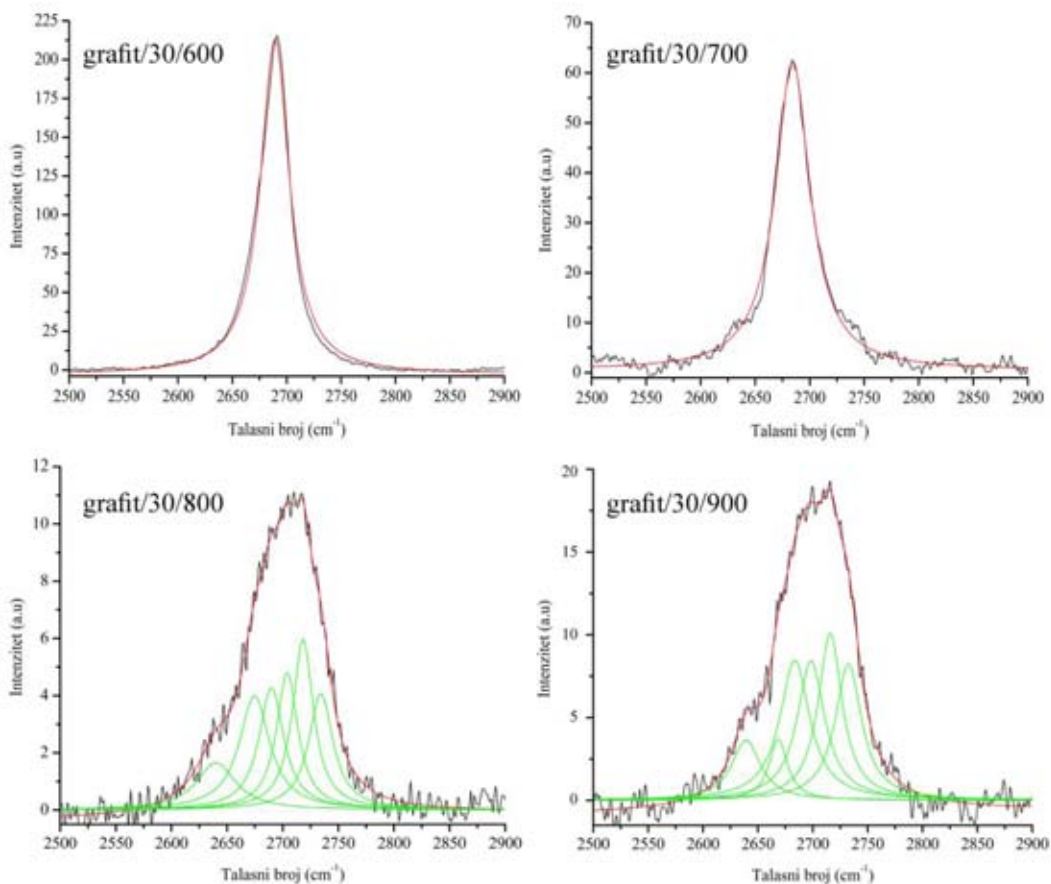
Na *Slici 7.2.3.2* predstavljeni su ne normirani intenziteti 2D traka ramanskih spektara uzoraka odgrevanih u toku 30 min na različitim temperaturama. Sa slike se uočava promena položaja, oblika i intenziteta 2D trake sa povećanjem temperature odgrevanja.



Slika 7.2.3.2 Promena položaja, intenziteta i oblika 2D trake sa promenom temperature odgrevanja.

Pri navedenim uslovima odgrevanja, ω_{2D} pomera se ka višim vrednostima talasnog broja za maksimalno 16 cm^{-1} . Na niskim temperaturama odgrevanja (grafit/30/600) 2D traka je izraženog intenziteta, oštra i simetrična, te je moguće fitovati sa samo jednom lorencijan krivom (*Slika 7.2.3.3*) [14]. Povećanjem temperature odgrevanja, I_{2D} trake drastično opada usled čega se 2D traka u ramanskim spektrima uzoraka grafit/30/800 i grafit/30/900 širi i gubi simetričnost. Mogućnost fitovanja 2D traka sa šest lorencijanskih krivih u uzorcima grafit/30/800 i grafit/30/900 ukazuje na promenu broja sintetisanih grafenskih tankih slojeva u ovim uzorcima [15]. Promena

broja slojeva grafena sa promenom temperature potvrđena je merenjem FWHM (2D) čije su vrednosti prikazane u *Tabeli 7*.



Slika 7.2.3.3 Analiza 2D trake u ramanskim spektrima uzoraka odgrevanih u toku 30 min na različitim temperaturama.

Kako se sa *Slike 7.2.3.1* jasno vidi, I_D raste sa povećanjem temperature odgrevanja te se zaključuje da porast temperature utiče i na kvalitet sintetisanih grafenskih tankih slojeva. Relativno visoka defektnost uzoraka praćena je pojavom dve dodatne trake u ramanskim spektrima na približno 1614 i 2930 cm^{-1} , definisane kao D' i $D+D'$ redom. Intenziteti pomenutih traka rastu sa porastom temperature odgrevanja (*Tabela 7*) a najizraženiji su u uzorcima grafit/30/800 i grafit/30/900. Međutim, merenjem odnosa intenziteta I_D/I_G primećuje se nešto niži stepen defektnosti u uzorcima grafenskih tankih slojeva sintetisanih pri višim temperaturama odgrevanja (*Tabela 7*). Ramanski spektri uzoraka (*Slika 7.2.3.1*) pokazuju i prisustvo G^* i $2D'$ traka koje se ne menjaju značajno sa promenom temperature odgrevanja.

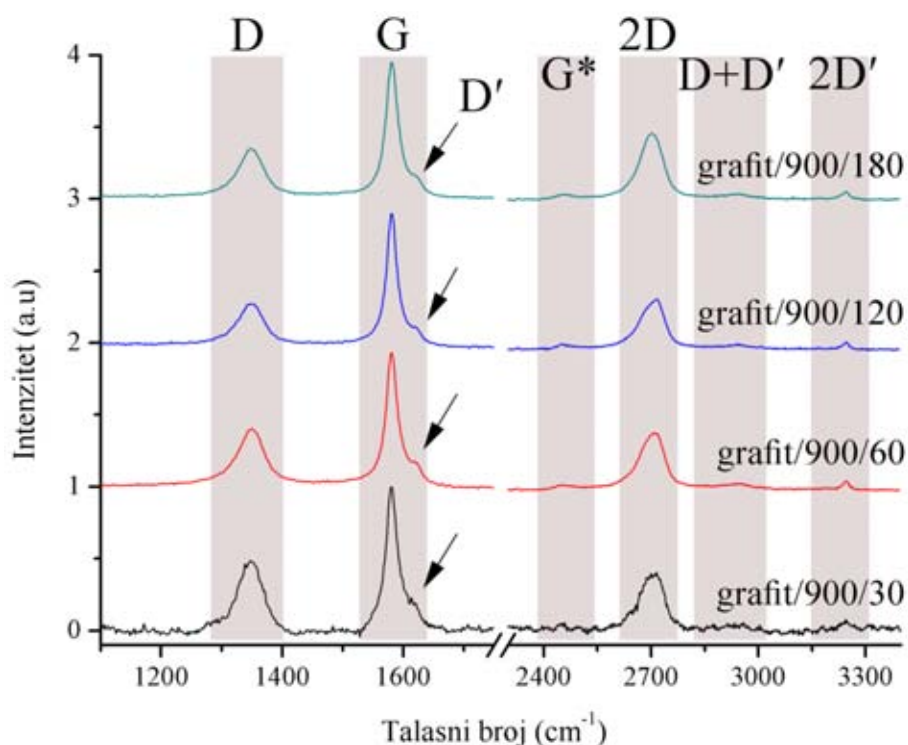
Tabela 7. Rezultati ramanske analize uzoraka grafenskih tankih slojeva sintetisanih iz grafita kao prekursora pri različitim temperaturama odgrevanja u toku 30 minuta.

	Grafit kao ugljenični prekursor			
Raman analiza	grafit/30/600	grafit/30/700	grafit/30/800	grafit/30/900
D traka	I=0,13	I=0,28	I=0,38	I=0,41
	$\omega=1345$	$\omega=1346$	$\omega=1349$	$\omega=1347$
G traka	I=0,25	I=0,58	I=1	I=1
	$\omega=1576$	$\omega=1576$	$\omega=1578$	$\omega=1580$
D' traka	I= 0,04	I=0,13	I=0,18	I=0,23
	$\omega= 1611$	$\omega=1611$	$\omega=1615$	$\omega=1613$
G* traka	I=0,03	I=0,07	I=0,04	I=0,05
	$\omega=2445$	$\omega=2448$	$\omega=2453$	$\omega=2452$
2D traka	I=1	I=1	I=0,39	I=0,40
	$\omega=2690$	$\omega=2683$	$\omega=2716$	$\omega=2714$
D+D' traka	I=0,01	I=0,02	I=0,04	I=0,04
	$\omega=2943$	$\omega=2950$	$\omega=2942$	$\omega=2938$
2D' traka	I=0,05	I=0,06	I=0,07	I=0,06
	$\omega=3242$	$\omega=3228$	$\omega=3245$	$\omega=3240$
I_D/I_G	0,52	0,48	0,38	0,41
I_{2D}/I_G	4,00	1,72	0,39	0,40
FWHM (2D)	$26 \pm 0,17$	$32 \pm 0,29$	$72 \pm 0,21$	$77 \pm 0,37$
Lorentz fit (2D)	1	1	6	6
Broj slojeva	1	1	3	3

Na osnovu prikazanih rezultata ramanske analize u spektrima uzoraka predstavljenih na *Slici 7.2.3.1* zaključuje se da povećanje temperature odgrevanja utiče na promenu broja sintetisanih grafenskih tankih slojeva. Pri nižim temperaturama odgrevanja, u uzorcima grafit/30/600 i grafit/30/700, potvrđena je sinteza jednoslojnog grafenskog tankog sloja. Analizom osobina G i 2D traka u uzorcima grafit/30/800 i

grafit/30/900 potvrđena je sinteza višeslojnog grafena [14] koji najverovatnije sadrži tri sloja. U pogledu kvaliteta, uzorci odgrevani na nižim temperaturama (grafit/30/600 i grafit/30/700) imaju veću neuređenost u odnosu na uzorke odgrevane na višim temperaturama (grafit/30/800 i grafit/30/900) [13]. Pretpostavka je da se neuređenost javlja usled prisustva defekata koji potiču od ivica grafenske ravni što bi ukazalo na diskontinualnost i sintezu grafenskih slojeva manjih dimenzija. Stoga se može reći da jednoslojni grafenski tanki slojevi sintetisani na nižim temperaturama nisu homogeno distribuirani po površini uzorka. Niži stepen defektnosti u uzorcima odgrevanim na višim temperaturama sugerije formiranje homogenijeg sloja višeslojnog grafena većih dimenzija.

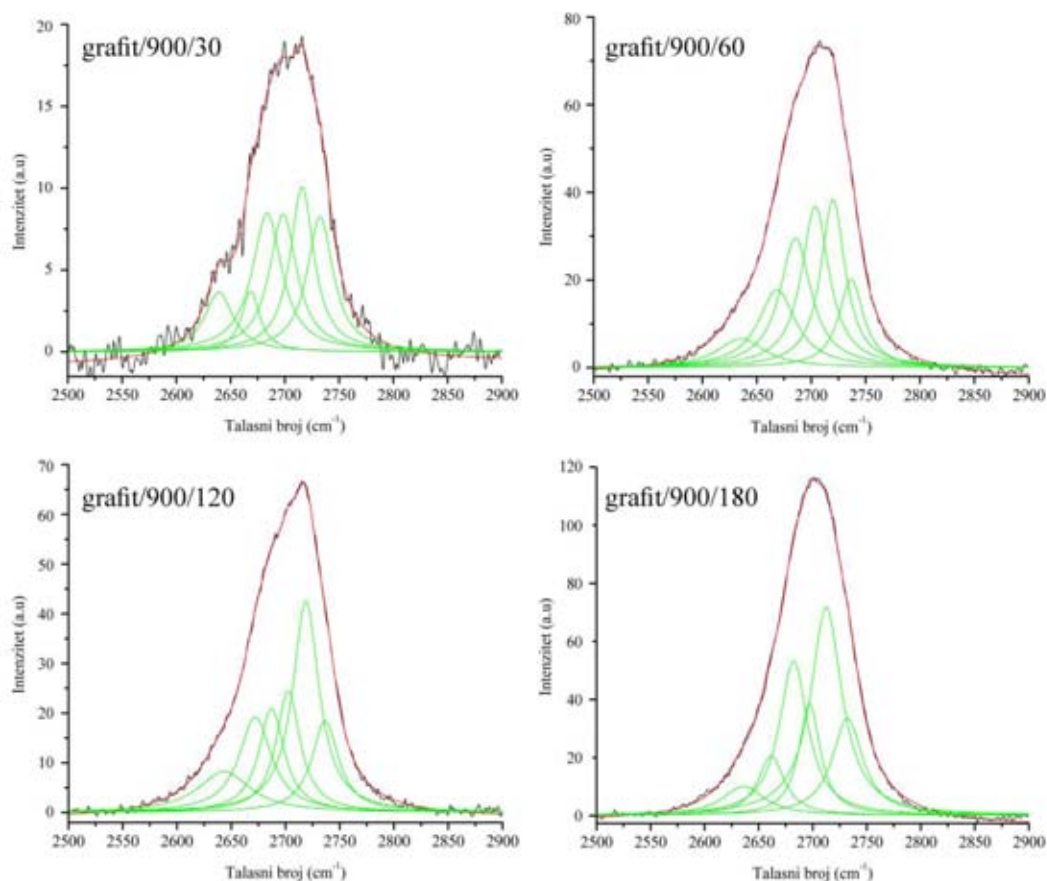
Kako bi se ispitaio uticaj produžavanja vremena odgrevanja na kvalitet samih uzoraka, uzorci su odgrevani na 900 °C u toku 30, 60, 120 i 180 min. Na *Slici 7.2.3.4* predstavljeni su spektri uzoraka grafenskih tankih slojeva sintetisanih na 900 °C pri različitim vremenima odgrevanja. Radi boljeg poređenja rezultata svi spektri su normalizovani u odnosu na trake najvišeg intenziteta.



Slika 7.2.3.4 Ramanski spektri uzoraka grafenskih tankih slojeva sintetisanih na grafitnoj elektrodi odgrevanjem na 900 °C u različitim vremenskim intervalima.

U ramanskim spektrima uzoraka prikazanim na *Slici 7.2.3.4*, uočava se prisustvo traka karakterističnih za grafenske tanke slojeve, D traka na približno 1348 cm^{-1} , G traka na oko 1581 cm^{-1} i 2D traka na približno 2710 cm^{-1} . Rezultati ramanske analize uzoraka grafenskih tankih slojeva sintetisanih pri različitim vremenima odgreivanja na 900 °C prikazani su u *Tabeli 8*.

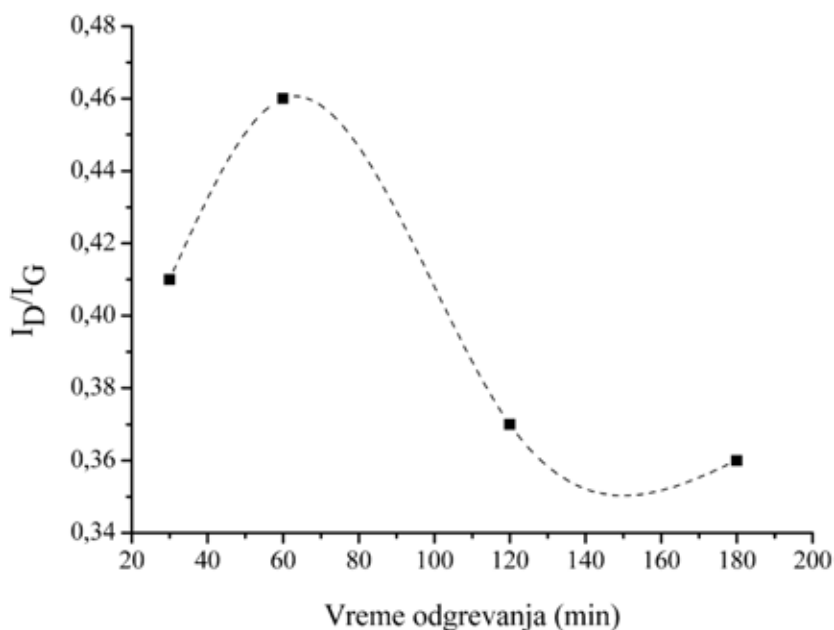
Detaljnijom analizom osobina G i 2D traka u spektrima uzoraka prikazanih na *Slici 7.2.3.4*, primećuje se da se položaji i intenziteti pomenutih traka ne menjaju značajno sa povećanjem vremena odgreivanja (*Tabela 8*). Izračunavanjem odnosa intenziteta I_{2D}/I_G dobijene su prosečne vrednosti od 0,43 ($I_{2D}/I_G < 2$) za sva četiri uzorka, dok izmerene prosečne vrednosti za FWHM (2D) traka iznose 74 cm^{-1} . Rezultati dekonvolucije 2D trake na šest komponenata (*Slika 7.2.3.5*) ukazuju na formiranje višeslojnog grafena, najverovatnije troslojnog (*Tabela 8*).



Slika 7.2.3.5 Analiza 2D trake u ramanskim spektrima uzoraka odgreivanih na 900 °C u različitim vremenskim intervalima.

Na osnovu rezultata ramanske analize pokazano je da prolongacija vremena odgrevanja nema uticaja na promenu broja sintetisanih grafenskih tankih slojeva. Određivanjem broja slojeva grafena na osnovu odnosa intenziteta I_{2D}/I_G , u sva četiri uzorka dobijene su vrednosti koje ukazuju na sintezu višeslojnog grafena koji sadrži najverovatnije tri sloja. Rezultat je potvrđen merenjem vrednosti FWHM (2D) za koju su dobijene vrednosti karakteristične za višeslojni grafen.

Kvalitet sintetisanih grafenskih tankih slojeva analiziran je praćenjem promene intenziteta D, D', D+D' trake i odnosa intenziteta I_D/I_G kao mere stepena defektnosti uzoraka. Na osnovu rezultata prikazanih u *Tabeli 8* zapaža se da intenziteti pomenutih traka opadaju sa porastom vremena odgrevanja. Na *Slici 7.2.3.6* prikazan je odnos I_D/I_G (*Tabela 8*) izračunat iz ramanskih spektara uzoraka prikazanih na *Slici 7.2.3.4*, u funkciji vremena odgrevanja. Kako se može videti, odnos I_D/I_G prvo neznatno raste za približno 0,05 sa porastom vremena odgrevanja sa 30 na 60 min. Prolongacijom vremena odgrevanja na 120 i 180 min na dijagramu se uočava značajno smanjenje defektnosti uzoraka, gde vrednost parametara I_D/I_G opada za maksimalno 0,1.

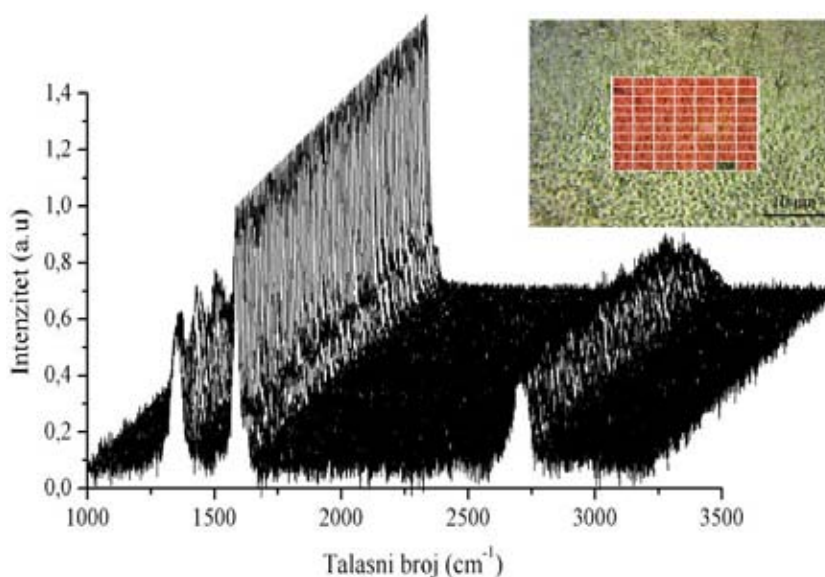


Slika 7.2.3.6 Promena I_D/I_G sa promenom vremena odgrevanja.

Prikazani rezultati pokazuju da povećanje vremena odgrevanja sa 30 na 60 min dovodi do blagog povećanja defekata u uzorcima što se može pripisati nehomogenosti

grafenskih tankih slojeva. Međutim, daljim povećanjem vremena odgrevanja na 120 i 180 min, poboljšava se kvalitet sintetisanih grafenskih tankih slojeva što evidentno vodi sintezi homogenijeg i kontinualnijeg sloja grafena.

Homogenost i kontinualnost sintetisanih grafenskih tankih slojeva u uzorku grafit/900/180 gde je potvrđen najviši kvalitet uzoraka ispitana je ramanskim mapiranjem (Slika 7.2.3.7). Na skeniranoj površini uzorka $15\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$ snimljeno je ukupno 70 ramanskih spektara koji pokazuju prisustvo tri trake karakteristične za grafenske tanke slojeve D, G i 2D trake. Nasumičnim odabirom, iz 35 ramanskih spektara izračunati su odnosi intenziteta I_{2D}/I_G i I_D/I_G kako bi se odredio broj sintetisanih grafenskih tankih slojeva i njihov stepen defektnosti. Prosečne izmerene vrednosti sa pripisanom greškom iznosile su približno $0,34 \pm 0,07$ za odnos I_{2D}/I_G i $0,57 \pm 0,03$ za odnos I_D/I_G .



Slika 7.2.3.7 Ramanski spektri dobijeni sa 70 mesta na površini uzorka grafit/900/180. Slika u pozadini prikazuje skeniranu površinu uzorka ($15\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$). Slika preuzeta i adaptirana iz reference [13] sa dozvolom izdavača *Elsevier*.

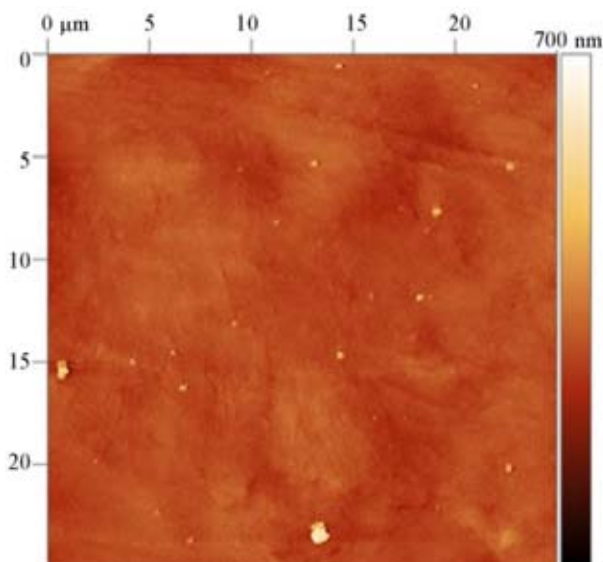
Rezultati ramanskog mapiranja pokazali su da je višeslojni grafenski sloj po površini uzorka homogeno raspoređen sa relativno visokim stepenom defektnosti [13]. Dakle, homogenost, kontinualnost i kvalitet sintetisanih grafenskih tankih slojeva su pod velikim uticajem vremena odgrevanja, tj. rastu sa povećanjem vremena odgrevanja uzoraka.

Tabela 8. Rezultati ramanske analize uzoraka grafenskih tankih slojeva sintetisanih pri različitim vremenima odgrevanja na 900 °C.

Identifikovane trake	Grafitna elektroda, 900 °C			
	grafit/900/30	grafit/900/60	grafit/900/120	grafit/900/180
D traka	I=0,41	I=0,46	I=0,37	I=0,36
	$\omega=1347$	$\omega=1350$	$\omega=1350$	$\omega=1349$
G traka	I=1	I=1	I=1	I=1
	$\omega=1580$	$\omega=1581$	$\omega=1581$	$\omega=1581$
D' traka	I= 0,23	I=0,24	I=0,21	I=0,22
	$\omega= 1613$	$\omega=1619$	$\omega=1621$	$\omega=1615$
G* traka	I=0,05	I=0,08	I=0,09	I=0,08
	$\omega=2452$	$\omega=2449$	$\omega=2452$	$\omega=2459$
2D traka	I=0,40	I=0,44	I=0,41	I=0,50
	$\omega=2714$	$\omega=2709$	$\omega=2715$	$\omega=2704$
D+D' traka	I=0,04	I=0,01	I=0,01	I=0,02
	$\omega=2938$	$\omega=2950$	$\omega=2946$	$\omega=2950$
2D' traka	I=0,06	I=0,11	I=0,11	I=0,10
	$\omega=3240$	$\omega=3245$	$\omega=3246$	$\omega=3246$
I _D /I _G	0,41	0,46	0,37	0,36
I _{2D} /I _G	0,40	0,44	0,41	0,50
FWHM (2D)	77 ± 0,37	73 ± 0,19	72 ± 0,25	76 ± 0,37
Lorentz fit (2D)	6	6	6	6
Broj slojeva	3	3	3	3

Morfologija površine uzoraka grafenskih tankih slojeva sintetisanih pri različitim temperaturnim i vremenskim intervalima ispitana je pomoću AFM mikroskopije. Na *Slici 7.2.3.8* prikazana je površina (25 x 25 μm^2) uzorka grafitne elektrode na koju je deponovan sloj Ni/Cu pre odgrevanja. Sa slike se zapaža da je sloj metala homogeno i ravnomerno deponovan po površini grafitne elektrode. Izmerena

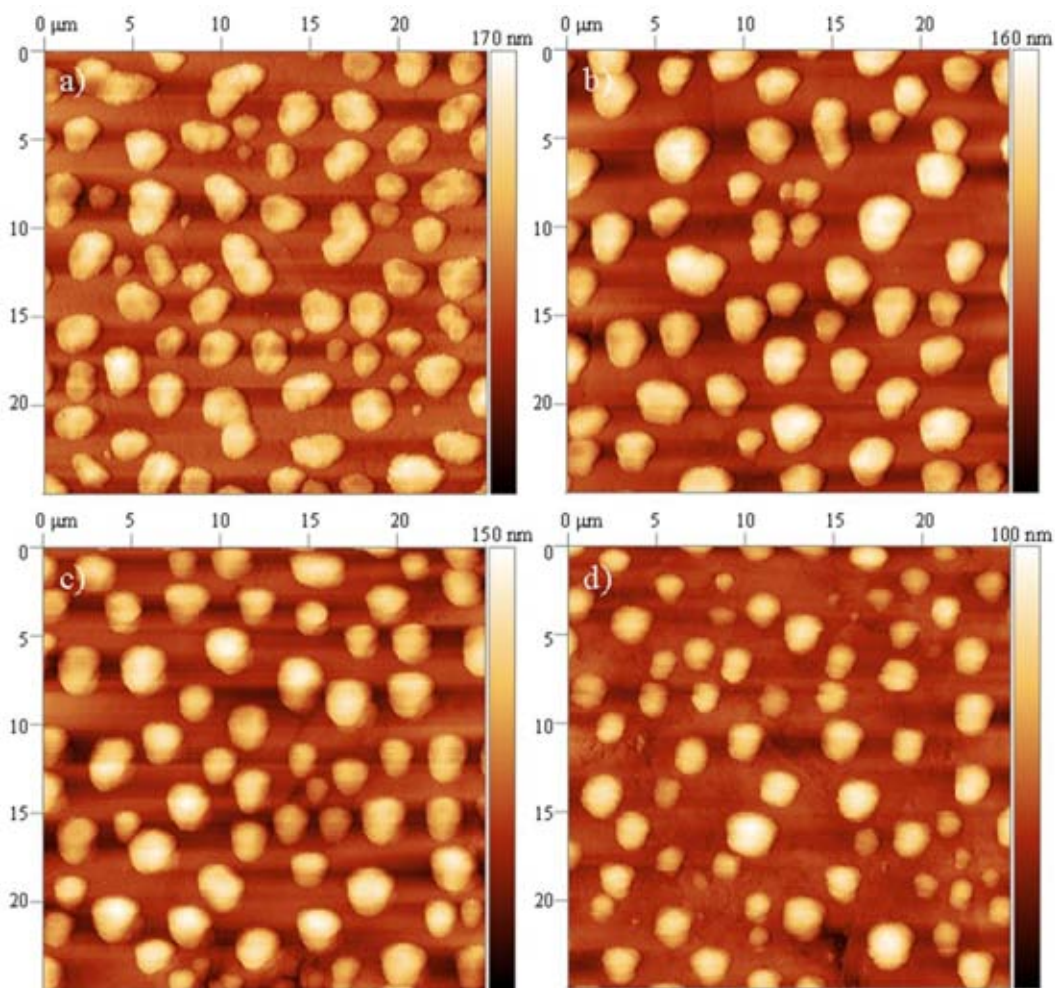
vrednost hrapavosti površine određena pomoću Gwyddion softvera je vrlo niska i iznosi svega 19 nm kako je i prikazano u *Tabeli 9*.



Slika 7.2.3.8 AFM slika površine uzorka grafit/Ni/Cu pre odgrevanja ($25 \times 25 \mu\text{m}^2$).

Na *Slici 7.2.3.9* predstavljene su AFM slike uzoraka odgrevanih na različitim temperaturama u toku 30 min. Predstavljene slike su razmera $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ na kojima se uočava prisustvo objekata približno kružnog oblika. Veličina objekata u proseku iznosi $1 \mu\text{m}^2$ za uzorke odgrevane na nižim temperaturama (grafit/30/600 i grafit/30/700). Sa povećanjem temperature odgrevanja veličina objekata se smanjuje za približno 200 nm.

Hrapavost samih uzoraka se takođe smanjuje sa povećanjem temperature odgrevanja. U uzorcima odgrevanim na 600, 700 i 800 °C, izmerene vrednosti hrapavosti su približno 221, 218 i 201 nm redom, odnosno u blagom opadanju. Međutim, pri temperaturi odgrevanja od 900 °C izmerena je znatno niža vrednost hrapavosti uzorka od približno 160 nm (*Tabela 9*).



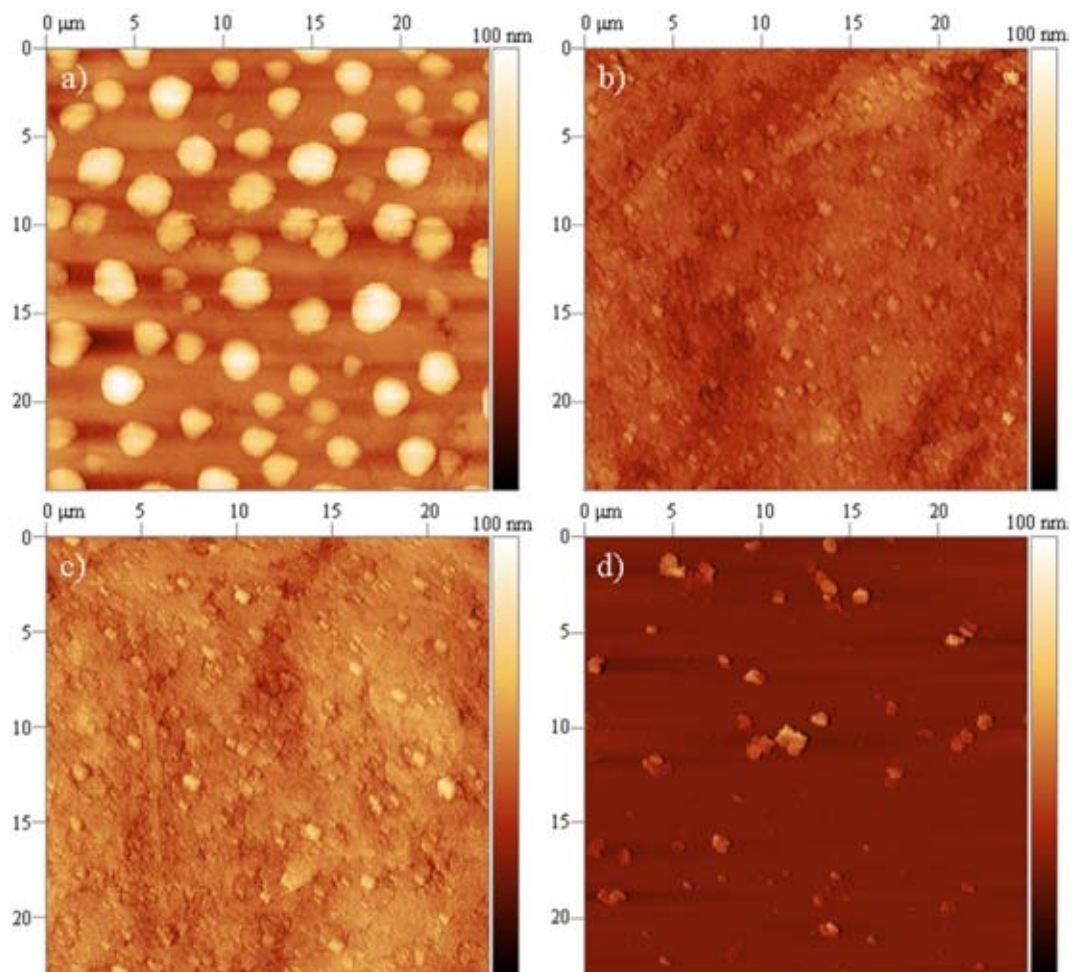
Slika 7.2.3.9 AFM slike ($25 \times 25 \mu\text{m}^2$) uzoraka odgrevanih u toku 30 minuta: a) grafit/30/600, b) grafit/30/700, c) grafit/30/800 i d) grafit/30/900.

Tabela 9. Rezultati AFM analize uzoraka pre odgrevanja i uzoraka odgrevanih u toku 30 minuta na različitim temperaturama.

Uzorak	Dužina (nm)	Hrapavost (nm)
pre odgrevanja	–	19
grafit/30/600	1000	221
grafit/30/700	1000	218
grafit/30/800	950	201
grafit/30/900	710	160

AFM mikroskopijom ispitana je i morfologija površine uzoraka odgrevanih na $900 \text{ }^\circ\text{C}$ u različitim vremenskim intervalima. Na *Slici 7.2.3.10* predstavljene su AFM

slike razmera $25 \times 25 \mu\text{m}^2$, uzoraka odgrevanih u toku 30, 60, 120 i 180 min. Rezultati AFM analize prikazani su u *Tabeli 10*.



Slika 7.2.3.10 AFM slike ($25 \times 25 \mu\text{m}^2$) uzoraka odgrevanih u na $900 \text{ }^\circ\text{C}$: a) grafit/900/30, b) grafit/900/60, c) grafit/900/120 i d) grafit/900/180.

Kako je prethodno opisano u uzorcima grafit/900/30 na površini uzorka nakon odgrevanja formiraju se čestice granularne morfologije (*Slika 7.2.3.10a*). Dimenzije čestica u proseku iznose 750 nm dok je izmerena hrapavost površine uzorka u proseku 174 nm (*Tabela 10*). Povećanjem vremena odgrevanja sa 30 min na 60, 120 i 180 min uočava se formiranje čestica granularne morfologije u znatno manjem broju. Izmerene veličine čestica i hrapavost površine uzoraka prikazanih na *Slici 7.2.3.10b, c i d* se takođe značajno smanjuju pri navedenim uslovima što se može videti iz *Tabele 10*.

Tabela 10. Rezultati AFM analize uzoraka pre odgreivanja i uzoraka odgreivanih na 900 °C u razliĉitim vremenskim intervalima.

Uzorak	DuŹina (nm)	Hrapavost (nm)
pre odgreivanja	–	19
grafit/900/30	750	174
grafit/900/60	540	80
grafit/900/120	280	44
grafit/900/180	86	14

Rezultati dobijeni na osnovu AFM analize ukazuju na formiranje ĉestica granularne morfologije u uzorcima odgreivanim na bilo kojoj temperaturi u toku 30 min. Pomenute ĉestice mogu predstavljati ĉestice Ni/Cu legure koje nastaju u toku odgreivanja na visokim temperaturama [16]. Meĉutim, veliĉine ĉestica se smanjuju sa povećanjem temperature odgreivanja. Naime, rastvorljivost ugljenika u Ni i njegova difuzija na površinu uzorka zavise od primenjene temperature. Merenjem rastvorljivosti ugljenika u Ni u at%/cm³, kao što se moŹe videti iz *Tabele 11* (tabela adaptirana iz reference [13] sa dozvolom izdavaĉa *Elsevier*), primećuje se da rastvorljivost u znatnoj meri raste sa povećanjem temperature. Upravo iz tog razloga sa povećanjem temperature odgreivanja omogućena je uniformnija difuzija atoma ugljenika izmeĉu granica zrna Ni/Cu legure na površinu uzorka što utiĉe na smanjenje dimenzija ĉestica nastale legure i hrapavosti uzorka.

Tabela 11. Rastvorljivost ugljenika u Ni u zavisnosti od primenjene temperature. Tabela preuzeta i adaptirana iz reference [13] sa dozvolom izdavaĉa *Elsevier*.

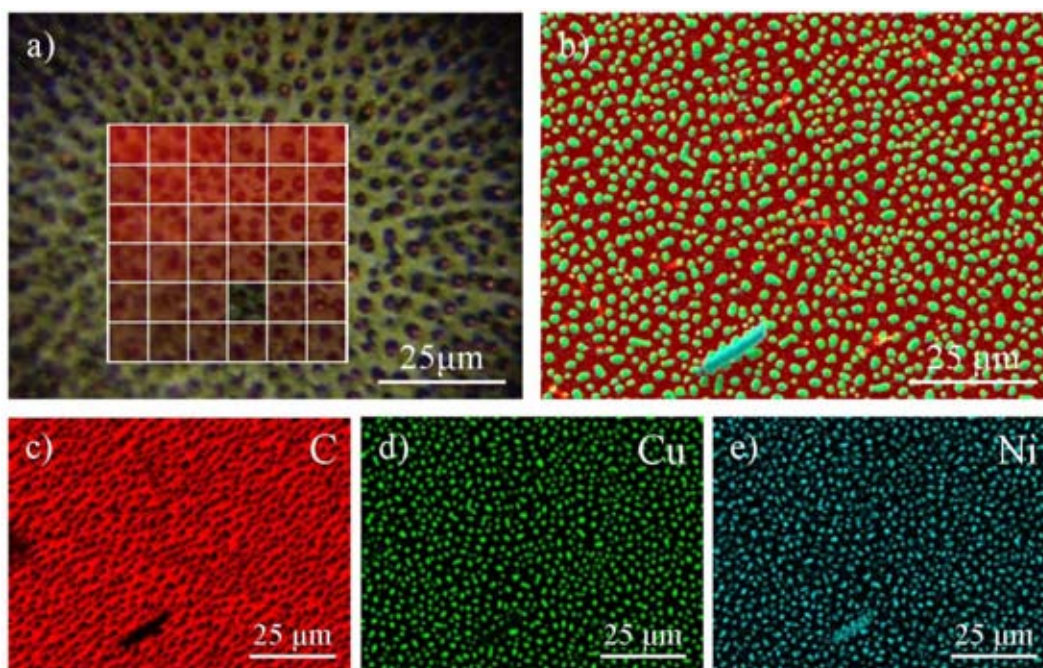
Temperatura odgreivanja (°C)	Rastvorljivost ugljenika u Ni (at%/cm ³)
600	2,4 x 10 ⁹
700	4,1 x 10 ⁹
800	6,3 x 10 ⁹
900	9,2 x 10 ⁹

Kako je prethodno pokazano ramanskom analizom, odgreivanje uzorka na 900 °C vodi sintezi višeslojnog grafenskog tankog sloja [13]. Pretpostavka je da usled

povećanja vremena odgrevanja na 60, 120 i 180 min, više ugljenika difunduje na površinu uzorka što rezultuje sintezom homogenijeg sloja višeslojnog grafena ravnomerno distribuiranog po površini uzorka [13]. Otuda potiče i izražena razlika u hrapavosti uzoraka odgrevanih na 900 °C u toku 30 i 180 min.

Prisustvo objekata granularne morfologije Ni/Cu granula velikih dimenzija koji imaju značajan uticaj na hrapavost uzoraka, onemogućavaju AFM analizu grafenskih tankih slojeva na površini grafitne elektrode čija je teorijska visina u proseku svega 0,33 nm do približno 2 nm.

Kako je rastvorljivost ugljenika u metalu na 600 °C najniža, SEM–EDS analizom ispitani su površina i elementarni sastav uzorka grafit/30/600 sa najvišom izmerenom RMS hrapavosti. Na *Slici 7.2.3.11a, b* predstavljene su slike (100 x 100 μm^2) površine uzorka grafit/30/600 dobijene pomoću kamere instrumenta za ramansku analizu i SEM mikroskopa, redom.



Slika 7.2.3.6 Površina uzorka grafit/30/600: a) slika snimljena kamerom ramanskog spektrometra, b) slika snimljena na SEM–u, c–e) raspodela dobijena SEM–EDS analizom. Slike c–e preuzete i adaptirane iz reference [13] sa dozvolom izdavača *Elsevier*.

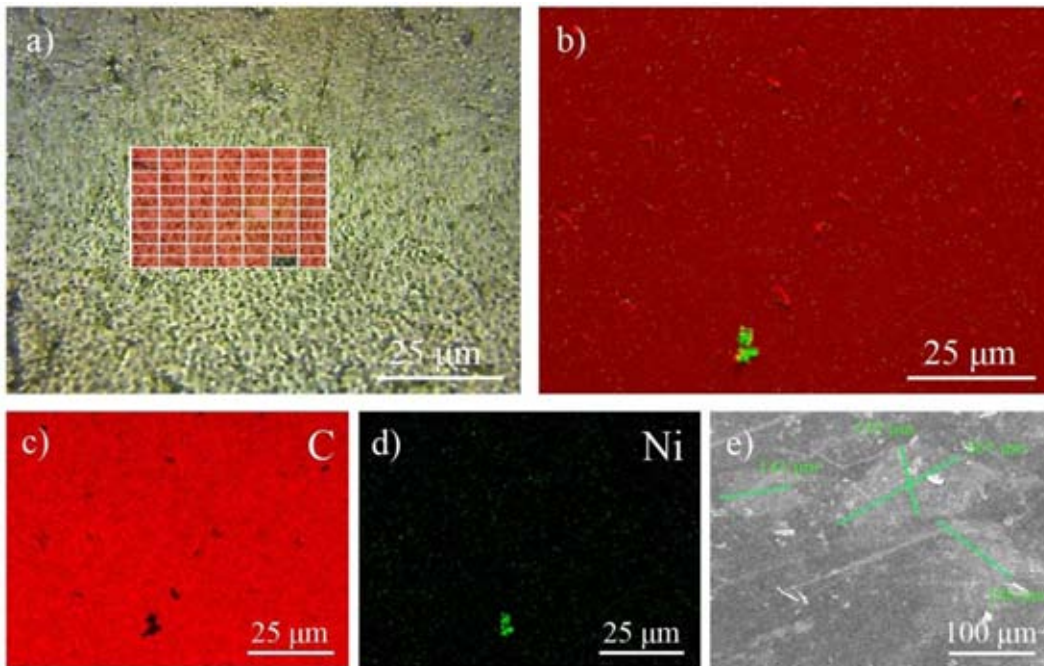
Sa slika se jasno vidi formiranje čestica granularne morfologije na površini uzorka. Raspodela čestica po površini uzorka prikazana je na *Slici 7.2.3.6c–e*, gde crvene čestice pokazuju distribuciju ugljenika, zelene čestice ukazuju na distribuciju Cu a plave na raspodelu Ni. Zbog jake interakcije Ni/Cu, raspodela čestica Cu (*Slika 7.2.3.6d*) je vrlo slična raspodeli Ni (*Slika 7.2.3.6e*). Međutim, elementarnom analizom površine uzorka utvrđen je sastav u masenim procentima (mas%). Najzastupljeniji element na osnovu EDS analize jeste ugljenik sa približno 90 mas%, zatim Cu (< 10 mas%) i Ni u niskom procentu (< 2 mas%). Rezultati ukazuju na to je površina čestica Ni pokrivena česticama Cu, jer je Cu deponovan na grafitnu elektrodu u većem odnosu (Ni : Cu = 1 : 14), formirajući nakon odgreivanja na 600 °C leguru Ni/Cu.

Poređenjem rezultata dobijenih SEM–EDS analizom (*Slika 7.2.3.6*) sa podacima iz literature, zaključuje se da je u uzorcima grafit/30/600, usled odgreivanja na relativno niskoj temperaturi (600 °C), rastvorljivost ugljenika u Ni vrlo mala (*Tabela 11*). Zbog slabe rastvorljivosti ugljenika prilikom sinteze grafena formiraju se diskontinualni i nehomogeni grafenski tanki slojevi [15]. Sa druge strane, na ovako niskoj temperaturi interakcija Ni/Cu je vrlo jaka te se pri ovim uslovima formira legura Ni/Cu.

SEM–EDS analizom ispitani su površina i elementarni sastav uzorka grafit/900/180 gde su pomoću Gwyddion softvera izmerene najniže vrednost hrapavosti površine i najmanje dimenzije čestica. Na *Slici 7.2.3.11a,b* dimenzija (100 x 100 μm²), prikazan je izgled površine uzorka grafit/900/180 registrovan pomoću kamere ramanskog spektrometra i SEM mikroskopa, redom.

Sa slika se prvenstveno uočava odsustvo granularne strukture čestica koje potiču od Ni/Cu legure što potvrđuje rezultate AFM analize. Raspodela čestica po površini uzorka prikazana je na *Slici 7.2.3.11c,d* gde crvene čestice prikazuju distribuciju atoma ugljenika dok čestice obeležene zelenom bojom pokazuju distribuciju atoma Ni po površini uzorka.

Elementarnom analizom površine uzorka određen je sastav u masenim procentima (mas%). Najzastupljeniji element na osnovu rezultata EDS analize jeste ugljenik sa približno 98 do 99 mas%, zatim Ni sa približno 1 do 2 mas%, dok je Cu registrovan u zanemarljivom procentu [13].



Slika 7.2.3.11 Površina uzorka grafit/900/180: a) slika snimljena kamerom ramanskog spektrometra, b) slika snimljena na SEM-u, c, d) raspodela dobijena SEM-EDS analizom i e) grafenski slojevi na površini uzorka. Slike c-e preuzete i adaptirane iz reference [13] sa dozvolom izdavača *Elsevier*.

Kako je rastvorljivost ugljenika u Ni na 900 °C visoka, dobijeni rezultati SEM-EDS analize pokazuju odsustvo granularne strukture Ni/Cu legure i ukazuju na sintezu višeslojnog grafenskog tankog sloja. Sintetisani sloj grafena je diskontinualan i homogeno distribuiran po površini uzorka. Izmerene dimenzije sintetisanih grafenskih tankih slojeva prikazanih na *Slici 7.2.3.11e* u proseku iznose od 170 do 190 µm [13].

Reference:

- [1] K. Kokubo, S. Shirakawa, N. Kobayashi, H. Aoshima, T. Oshima, Facile and Scalable Synthesis of a Highly Hydroxylated Water-Soluble Fullerenol as a Single Nanoparticle, *Nano Res* 4(2) (2011) 204-215.
- [2] A. Đorđević, I. Ičević, V. Bogdanović, Complex with fullerenol and copper (II), *Hem Ind* 63(3) (2009) 171-175.
- [3] D. Kepic, Z. Markovic, S. Jovanovic, I.H. Antunovic, D. Kleut, B.T. Markovic, Novel method for graphene functionalization, *Phys Scripta* T162 (2014).
- [4] J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon, Graphene oxide dispersions in organic solvents, *Langmuir* 24(19) (2008) 10560-10564.
- [5] R.F. Cai, Y. Chen, S. Chen, Z.E. Huang, Synthesis and characterization of fullerol derived from C_{60}^{n-} precursors, *J Phys Chem Solids* 62 (2001) 999-1001.
- [6] D. Jiang, Y.P. Chen, N. Li, W. Li, Z.G. Wang, J.L. Zhu, H. Zhang, B. Liu, S. Xu, Synthesis of Luminescent Graphene Quantum Dots with High Quantum Yield and Their Toxicity Study, *Plos One* 10(12) (2015).
- [7] W.J. Shi, H. Fan, S.Y. Ai, L.S. Zhu, Preparation of fluorescent graphene quantum dots from humic acid for bioimaging application, *New J Chem* 39(9) (2015) 7054-7059.
- [8] G.C. Alves, L.O. Ladeira, A. Righi, K. Krambrock, H.D. Calado, R.P.d. F. Gil, M.V.B. Pinheiro, Synthesis of $C_{60}(OH)_{18-20}$ in aqueous alkaline solution under O_2 -atmosphere, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 17 (2006) 1186-1190.
- [9] T.H. Goswami, R. Singh, Recent Development of Fullerenol Research, in: C.N. Kramer (Ed.), *Fullerene Research Advances*, NOVA Science Publishers, New York, 2007, pp. 55-96.
- [10] *Characterizing Carbon Materials with Raman Spectroscopy*. Thermo Scientific, <https://www.thermoscientific.com/content/dam/tfs/ATG/CAD/CAD%20Documents/Application%20&%20Technical%20Notes/Molecular%20Spectroscopy/Raman/Raman%20Instruments/D19504~.pdf>, (accessed 21.03.2016.).
- [11] J.R. Prekodravac, S.P. Jovanovic, I.D. Holclajtner-Antunovic, D.B. Perusko, V.B. Pavlovic, D.D. Tomic, B.M. Todorovic-Markovic, Z.M. Markovic, Monolayer graphene films through nickel catalyzed transformation of fullerol and graphene quantum dots: a Raman spectroscopy study, *Phys Scripta* T162 (2014) 014030(4pp).

-
- [12] J.R. Prekodravac, Z.M. Marković, S.P. Jovanovic, I.D. Holclajtner-Antunović, D.P. Kević, M.D. Budimir, B.M. Todorović-Marković, Graphene quantum dots and fullerenol as new carbon sources for single-layer and bi-layer graphene synthesis by rapid thermal annealing method, *Mater Res Bull*, accepted for publication, available online: 19-DEC-2016, DOI: 10.1016/j.materresbull.2016.12.018.
- [13] J. Prekodravac, Z. Markovic, S. Jovanovic, M. Budimir, D. Perusko, I. Holclajtner-Antunovic, V. Pavlovic, Z. Syrgiannis, A. Bonasera, B. Todorovic-Markovic, The effect of annealing temperature and time on synthesis of graphene thin films by rapid thermal annealing, *Synth Met* 209 (2015) 461-467.
- [14] J. Prekodravac, Z. Makovic, S. Jovanovic, I. Holclajtner–Antunovic, V. Pavlovic, B. Todorovic–Markovic, Raman spectroscopy study of graphene thin films synthesized from solid precursor, *Opt Quant Electron* 48(115) (2016) 1–6.
- [15] M.F. Khan, M.Z. Iqbal, M.W. Iqbal, J. Eom, Improving the electrical properties of graphene layers by chemical doping, *Sci Technol Adv Mat* 15(5) (2014).
- [16] B. Subramanian, S. Jayakumar, M. Jayachandran, S. Jayakrishnan, Studies on nickel electrodeposits on dc magnetron sputtered copper substrates, *Surf Eng* 21(2) (2005) 151-155.

8 Zaključak

U okviru ove doktorske disertacije ispitana je mogućnost sinteze grafenskih tankih slojeva metodom brzog termalnog odgrevanja na različitim podlogama iz različitih ugljeničnih prekursora. Detaljno su ispitani uticaji: podloge na kojoj je vršena sinteza, vrste i koncentracije ugljeničnog prekursora kao i temperature i vremena odgrevanja na broj sintetisanih grafenskih tankih slojeva i njihov kvalitet.

Uspešno je urađena sinteza grafenskih kvantnih tačaka i fullerola kao ugljeničnih prekursora pri sintezi grafenskih slojeva. Detaljno su ispitane optičke, strukturne i morfološke osobine sintetisanih materijala.

Sinteza grafenskih tankih slojeva na silicijumu vršena je RTA metodom iz amorfnog ugljenika, grafenskih kvantnih tačaka i fullerola kao ugljeničnih prekursora. Prekursori su deponovani na silicijum autokatalitički iz niklenog kupatila u koncentraciji 0,06 mg/ml. Analizom uzoraka sintetisanih grafenskih slojeva zaključeno je sledeće:

- Na osnovu analize ramanskih spektara zaključeno je da sinteza grafenskih tankih slojeva iz amorfno ugljenika kao ugljeničnog prekursora nije moguća. Naime, u navedenim uzorcima potvrđeno je prisustvo amorfno ugljenika visoke defektnosti. Međutim, sinteza grafenskih tankih slojeva na silicijumu uspešno je izvedena iz grafenskih kvantnih tačaka i fullerola kao ugljeničnih prekursora. Ramanska spektroskopska analiza pokazala je da grafenski tanki slojevi sintetisani pri navedenim uslovima sadrže jedan sloj relativno visoke defektnosti. Poređenjem osobina slojeva utvrđeno je da uzorci grafena sintetisanog iz fullerola imaju izraženiju neuređenost u poređenju sa uzorcima grafena sintetisanog iz grafenskih kvantnih tačaka kao ugljeničnog prekursora.
- Mikroskopijom atomskih sila (AFM) pokazano je da sintetisani grafenski tanki slojevi nisu kontinualni. Izmerene veličine grafenskih fragmenata iznose približno $1 \mu\text{m}^2$ u uzorcima grafenskih tankih slojeva sintetisanih iz grafenskih kvantnih tačaka, odnosno približno $0,6 \mu\text{m}^2$ u slučaju fullerola kao ugljeničnog prekursora.
- Skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) potvrđena je nehomogenost sloja i zaključeno da se u uzorcima grafena sintetisanog iz grafenskih kvantnih tačaka kao

prekursora formira manji broj grafenskih fragmenata većih dimenzija dok se iz fullerola kao prekursora formira veći broj grafenskih fragmenata manjih dimenzija.

Sinteza grafenskih tankih slojeva na bakarnoj foliji kao podlozi vršena je RTA metodom iz amornog ugljenika, grafenskih kvantnih tačaka i fullerola kao ugljeničnih prekursora. Po prvi put prekursori su deponovani autokatalitički iz niklenog kupatila u koncentracijama: amorfni ugljenik 0,06 i 0,12 mg/ml odnosno, grafenske kvantne tačke i fullerol 0,25; 0,50; 0,75 i 1 mg/ml. Nakon odgrevanja sintetisani grafenski tanki slojevi su preneseni na silicijumsku podlogu i karakterisani. Na osnovu dobijenih rezultata zaključeno je sledeće:

- Ramanskom spektroskopskom analizom pokazano je da do sinteze grafenskih tankih slojeva iz amornog ugljenika kao ugljeničnog prekursora dolazi samo pri koncentraciji od 0,06 mg/ml. Pri navedenoj koncentraciji ramanskom analizom potvrđena je sinteza jednoslojnog grafena visoke defektnosti. Sa druge strane, sinteza grafenskih tankih slojeva iz grafenskih kvantnih tačaka i fullerola je moguća pri svim ispitanim koncentracijama. Povećanje koncentracije ugljeničnog prekursora utiče na promenu broja sintetisanih grafenskih tankih slojeva i njihov kvalitet. Pri nižim koncentracijama (0,25 i 0,50 mg/ml) grafenskih kvantnih tačaka ili fullerola sintetisani su jednoslojni grafenski tanki slojevi niskog stepena defektnosti. Povećanjem koncentracije ugljeničnog prekursora (0,75 i 1 mg/ml) povećava se broj sintetisanih grafenskih tankih slojeva i njihova defektnost.
- Mikroskopija atomskih sila (AFM) pokazala je da su sintetisani grafenski tanki slojevi diskontinualni. Izmerene veličine grafenskih fragmenata sintetisanih iz amornog ugljenika (konc. 0,06 mg/ml) iznosile su u proseku $1 \mu\text{m}^2$. Dužina grafenskih fragmenata sintetisanih iz grafenskih kvantnih tačaka i fullerola povećava se sa povećanjem koncentracije ugljeničnog prekursora. Grafenski fragmenti dobijeni iz grafenskih kvantnih tačaka imaju veće dužine u poređenju sa fragmentima sintetisanim iz fullerola kao ugljeničnog prekursora.
- Skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) pokazano je da povećanje koncentracije ugljeničnog prekursora utiče na promenu broja sintetisanih grafenskih tankih slojeva i njihov kvalitet. U uzorcima je takođe primećeno prisustvo PMMA u tragovima koji zaostaje nakon prenosa slojeva sa bakarne folije na silicijum. Najzastupljeniji element u ispitivanim uzorcima na osnovu energijski disperzione

spektroskopije (EDS) je ugljenik sa više od 80 mas%, a zatim kiseonik sa manje od 13 mas%.

- Transmissionom elektronskom mikroskopijom (TEM) ispitane su morfološke karakteristike površine uzorka. Na osnovu kontrasta sa slika pokazano je da se broj sintetisanih grafenskih tankih slojeva menja sa promenom koncentracije ugljeničnog prekursora. Pri nižim koncentracijama grafenskih kvantnih tačaka i fullerola, TEM analizom potvrđena je sinteza jednoslojnog grafena. Povećanjem koncentracije prekursora dokazana je sinteza dvoslojnog grafenskog tankog sloja.

Sinteza grafenskih tankih slojeva na grafitnoj elektrodi koja je korištena kao podloga i kao ugljenični prekursor vršena je RTA metodom u različitim temperaturnim i vremenskim intervalima. Jedna grupa uzoraka odgrevana je u toku 30 min na različitim temperaturama (600, 700, 800 i 900 °C) dok je druga grupa uzoraka odgrevana na 900 °C u različitim vremenskim intervalima (30, 60, 120 i 180 min). Rezultati analize ovih uzoraka pokazali su sledeće:

- Ramanskom spektroskopijom pokazano je da povećanje temperature odgrevanja utiče na promenu broja sintetisanih grafenskih tankih slojeva i njihov kvalitet. Na nižim temperaturama (600 i 700 °C) dokazana je sinteza jednoslojnog grafena veće neuređenosti u poređenju sa višeslojnim grafenom koji je sintetisan na višoj temperaturi odgrevanja (800 i 900 °C) i sadrži najverovatnije tri sloja. Rezultati ukazuju na to da su jednoslojni grafenski slojevi diskontinualni te da sa povećanjem temperature odgrevanja dolazi do sinteze homogenijeg sloja višeslojnog grafena. Za drugu grupu uzoraka ramanska analiza pokazala je da povećanje vremena odgrevanja nema uticaja na promenu broja sintetisanih grafenskih tankih slojeva. Međutim, povećanjem vremena odgrevanja smanjuje se stepen defektnosti sintetisanog višeslojnog grafena. Dakle, vreme odgrevanja utiče na homogenost, kontinualnost i kvalitet sintetisanih grafenskih tankih slojeva.
- Mikroskopijom atomskih sila (AFM) ispitana je morfologija površine uzoraka. AFM analizom pokazano je da se na površini uzoraka odgrevanih u toku 30 min na 900 °C formiraju čestice Ni/Cu legure granularne morfologije. Prosečne izmerene veličine čestica su do 1 μm^2 čime je onemogućena AFM analiza grafenskih tankih slojeva na površini grafitne elektrode. Sa povećanjem temperature odgrevanja smanjuju se

hrapavost površine uzorka i dimenzije čestica legure usled bolje rastvorljivosti ugljenika u metalu i njegove difuzije na površinu uzorka. Povećanjem vremena odgrevanja više ugljenika difunduje na površinu uzorka što rezultuje sintezom homogenijeg sloja višeslojnog grafena ravnomerno distribuiranog po površini uzorka. Dobijeni rezultat potvrđen je i raman mapiranjem uzorka odgrevanog na 900 °C u toku 180 min.

- Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) pokazala je prisustvo čestica Ni/Cu u uzorcima grafit/30/600. Elementarna analiza ovog uzorka pokazala je prisustvo Cu i Ni u manjem procentu od približno 12 mas%. Zastupljenost i mas% čestica legure se značajno smanjuju sa povećanjem vremena odgrevanja čime je omogućena sinteza fragmenata višeslojnog grafena na površini. Prosečne izmerene dužine fragmenata grafena iznose približno 170 do 190 μm . Prikazani rezultati SEM–EDS analize su u saglasnosti sa rezultatima AFM analize.

Rezultati prikazani u ovoj doktorskoj disertaciji pokazuju da je sintezu grafena moguće vršiti RTA metodom na različitim podlogama iz različitih ugljeničnih prekursora u čvrstom i tečnom agregatnom stanju.

Po prvi put kao ugljenični prekursor za sintezu grafenskih tankih slojeva primenjene su grafenske kvantne tačke i fullerol. Grafit je po prvi put korišten istovremeno kao podloga i ugljenični prekursor za sintezu grafenskih tankih slojeva.

Prilikom pripreme uzorka za sintezu grafena na Si i Cu, vršena je modifikacija sadržaja Ni kupatila rastvaranjem ugljeničnog prekursora direktno u Ni kupatilu. Originalnim eksperimentalnim postupkom postignuto je dobijanje tankog sloja Ni dopiranog različitim ugljeničnim prekursorima na odabranim podlogama. Odabirom koncentracije prekursora ali i drugih parametara omogućeno je kontrolisanje broja slojeva grafena, od jednoslojnog do višeslojnog.

Na osnovu rezultata dobijenih u ovoj doktorskoj disertaciji može se zaključiti da ispitani parametri imaju značajan uticaj na sintezu grafenskih tankih slojeva i njihov kvalitet. Dakle, odabirom pogodne podloge, vrste i koncentracije ugljeničnog prekursora i uslova sinteze (temperatura, vreme), moguće je kontrolisati proces sinteze i osobine sintetisanog grafena.

9 Skraćenice i simboli

AFM – Mikroskopija atomskih sila (eng. *Atomic force microscopy*)

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

GO – Grafen oksid

rGO – redukovan grafen oksid

DNK – Dezoksiribonukleinska kiselina

DOX – Doksorubicin

EDS – Energijski disperzivna spektroskopija

I – Intenzitet trake u ramanskom spektru

ITO – Indijum–kalaj oksid

NASA – Nacionalna vazduhoplovna i svemirska administracija (eng. *National Aeronautics and Space Administration*)

PEG – Polietilen glikol

PEDOT – Poli(3,4–etilendioksitiofen)

PEI – Polietilenimin

PMMA – Polimetilmetakrilat

PSE – Periodni sistem elemenata

PSS – Polistiren sulfonat

RTA – Brzo termalno odgrevanje (eng. *Rapid thermal annealing*)

S – slojna provodljivost

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

T – transparentnost

TGA – Termogravimetrijska analiza

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

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

FWHM – Širina na polovini visine pika (eng. *Full width at half maximum*)

HOPG – Visoko uređeni pirolitički grafit (eng. *Highly oriented pyrolytic graphite*)

CVD – Hemijska depozicija iz gasovite faze (eng. *Chemical vapour deposition*)

CNT – Ugljenična nanotuba (eng. *Carbon nanotube*)

ω – položaj trake u ramanskom spektru (cm^{-1})

10 Stručna biografija

Jovana R Prekodravac rođena je u Osijeku, R. Hrvatska 13.06.1985. godine. Diplomirala je na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine Prirodno–matematičkog fakulteta u Novom Sadu 2010. godine. Diplomski rad „Uticaj vode na stabilnost i formiranje hloridnih kompleksa kobalta(II) u smeši kalcijum–nitrat – amonijum–nitrat – voda“ urađen je pod rukovodstvom prof. dr Slobodana Gadžurića na katedri za Analitičku hemiju. Diplomске akademske (master) studije završila je u januaru 2012. godine na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine Prirodno–matematičkog fakulteta u Novom Sadu. Master rad „Sinteza acetil estara fulerena C₆₀“ urađen je pod rukovodstvom prof. dr Aleksandra Đorđevića na katedri za Neorgansku hemiju. Doktorske studije upisala je u martu 2012. na fakultetu za Fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu i istraživanja u okviru doktorske teze uradila pod mentorstvom prof. Dr Ivanke Holclajter–Antunović.

Zaposlena je u institutu za nuklearne nauke „Vinča“ od juna 2012. godine na projektu “Tanki slojevi jednoslojnih ugljeničnih nanotuba i grafena za primenu u elektronici“. Rukovodilac projekta i mentor istraživanja urađenih u okviru doktorske disertacije je naučni savetnik dr Biljana Todorović–Marković. U svom dosadašnjem naučno–istraživačkom radu, do dana odbrane doktorske disertacije, Jovana R Prekodravac ima 9 objavljenih radova u međunarodnim časopisima. Od navedenih, Jovana R Prekodravac ima 4 objavljena rada u časopisima kategorije M21, 4 radova publikovanih u časopisima kategorije M22 i 1 rad objavljen u časopisu kategorije M23. Na 4 rada koja su u direktnoj vezi sa istraživanjima u ovoj doktorskoj disertaciji je prvi autor.

Naučno–istraživački rad Jovane R Prekodravac usmeren je na ispitivanje novih načina sinteze grafenskih tankih slojeva. U svom dosadašnjem radu, Jovana R Prekodravac bavila se ispitivanjem mogućnosti sinteze grafenskih tankih slojeva na različitim podlogama u prisustvu različitih ugljeničnih prekursora. Pri tome, ispitivala je optimalne uslove sinteze grafena kao i mogućnost prenosa sintetisanih grafenskih tankih slojeva na različite podloge.

11 Prilozi

Spisak publikovanih radova proisteklih iz ove doktorske disertacije

1. J.R. Prekodravac, S.P. Jovanovic, I.D. Holclajtner–Antunovic, D.B. Perusko, V.B. Pavlovic, D.D. Tomic, B.M. Todorovic–Markovic, Z.M. Markovic, Monolayer graphene films through nickel catalyzed transformation of fullerol and graphene quantum dots: a Raman spectroscopy study, *Phys Scripta* T162 (2014) 014030(4pp).
2. J. Prekodravac, Z. Markovic, S. Jovanovic, M. Budimir, D. Perusko, I. Holclajtner–Antunovic, V. Pavlovic, Z. Syrgiannis, A. Bonasera, B. Todorovic–Markovic, The effect of annealing temperature and time on synthesis of graphene thin films by rapid thermal annealing, *Synth Met* 209 (2015) 461–467.
3. J. Prekodravac, Z. Makovic, S. Jovanovic, I. Holclajtner–Antunovic, V. Pavlovic, B. Todorovic–Markovic, Raman spectroscopy study of graphene thin films synthesized from solid precursor, *Opt Quant Electron* 48(115) (2016) 1–6.
4. Jovana Prekodravac, Zoran M Marković, Svetlana P Jovanovic, Ivanka D Holclajtner-Antunović, Dejan P Kepić, Milica D Budimir, Biljana M Todorović-Marković, Graphene quantum dots and fullerol as new carbon sources for single-layer and bi-layer graphene synthesis by rapid thermal annealing method, *Mater Res Bull*, accepted for publication, available online: 19-DEC-2016, DOI: 10.1016/j.materresbull.2016.12.018.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Јована Прекодрaвaц
број индекса 330/11

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

СИНТЕЗА ТАЊКИХ СЛОЈЕВА ГРАФЕНА МЕТОДОМ БРЗОГ ТЕРМАЛНОГ ОДБРЕВАНЈА
ИЗ РАЗЛИЧИТИХ УГЛЕНИЧНИХ ПРЕКУРСОРА И ЊИХОВА КАРАКТЕРИЗАЦИЈА

- 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, 20.12.2016.

Prekodravac Jovana

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора JOVANA PREKODRAVAC

Број индекса 330/11

Студијски програм _____

Наслов рада SINTEZA TANJIN SLOJeva GRAFENA METODOM BRZOG TERMIJALNOG ODREVAJANJA
IZ RAZLIČITIH UGLEDNIČNIH PREKURSORA I NJIHOVA KARAKTERIZACIJA

Ментор PROF. DR. IVANKA HOJČIĆIĆ - ANTONIĆ I DR. BIJANA TOĐIKOVIĆ - MARKIĆ

Потписани/а JOVANA PREKODRAVAC

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, 20.12.2016.Prekodravac Jovana

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

SINTEZA TANJIN SLOJEVA GRAFENA METODOM BRZOG TERMALNOG ODBEVANJA
IZ RAZLIČITIH UGAJENIČNIH PREKURSORA I NJIHOVA KARAKTERIZACIJA

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, 20.12.2016.

Prekodravac Jovana