

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ЕЛЕКТРОТЕХНИЧКИ ФАКУЛТЕТ

Душка Н. Клеут

РАМАНСКА СПЕКТРОСКОПИЈА
ВИСОКОДЕФЕКТНИХ УГЉЕНИЧНИХ
НАНОМАТЕРИЈАЛА

докторска дисертација

Београд, 2016.

UNIVERSITY OF BELGRADE
SCHOOL OF ELECTRICAL ENGINEERING

Duška N. Kleut

RAMAN SPECTROSCOPY OF
DEFECTIVE CARBON NANOMATERIALS

Doctoral Disertation

Belgrade, 2016

Ментор: др Дејан Раковић, редовни професор Електротехничког факултета
Универзитета у Београду

Ментор: др Зоран Марковић, научни саветник, Институт за нукларна науке
„Винча“

Комисија:

1. др Дејан Раковић, редовни професор, Универзитет у Београду –
Електротехнички факултет
2. др Зоран Марковић, научни саветник, , Универзитет у Београду - Институт
за нуклеарне науке „Винча“
3. др Милан Тадић, редовни професор, Универзитет у Београду –
Електротехнички факултет
4. др Биљана Тодоровић Марковић, научни саветник, Универзитет у Београду
- Институт за нуклеарне науке „Винча“
5. др Милош Вујисић, доцент, Универзитет у Београду – Електротехнички
факултет

Датум одбране: 12.02.2016.

Захвалница

Експериментални део ове дисертације урађен је у Институту за нуклеарне науке "Винча", у Лабораторији за радијациону хемију и физику "Гама", у склопу пројекта Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије "Танки слојеви једнослојних угљеничних нанотуба и графена за примену у електроници" под руководством др Биљане Тодоровић Марковић. Карактеризација раманском спектроскопијом је урађена на Факултету за физичку хемију, Универзитета у Београду.

Захваљујем се менторима др Дејану Раковићу и др Зорану Марковићу на вођењу и саветима током докторских студија и израде дисертације.

Посебну захвалност дугујем др. Биљани Тодоровић Марковић за помоћ у организовању експерименталних резултата и планирања садржаја дисертације.

Др Иванка Холцлајтнер-Антуновић је била незаменљива за снимање и анализу раманских спектра, а др Биљана Бабић за прављење криогелова.

Неизмерно сам захвална др Светлани Јовановић на времену, подршци и дугогодишњем пријатељству, као и осталим колегама из групе: Драгани Тошић, Дејану Кепићу, Јовани Прекодравац и Милици Будимир.

Коначно, захваљујем се породици и др Марку Цвејићу на подршци и стрпљењу.

Раманска спектроскопија високодефектних угљеничних наноматеријала

Резиме: Угљенични наноматеријали су у жижи интересовања научника који се баве материјалима у претходних десет година. Докторском дисертацијом су обухваћена истраживања угљеничних наноматеријала у виду танких слојева на стакленим подлогама, добијени помоћу две различите методе: вакуумске филтрације и пиролизом резорцинол-формалдехид криогелова. Раманска спектроскопија се показала као веома корисна у карактеризацији угљеничних наноматеријала и стога је одабрана као главни метод у испитивању ових слојева. Морфологија слојева утврђена је микроскопијом атомске силе. Испитиван је утицај гама зрачења на графенске танке слојеве и дефекти које зрачење уноси. Добијени су и порозни слојеви настали карбонизацијом резорцинол-формалдехид криогелова допираних са три врсте угљеничних наноматеријала (угљеничне нанотубе, графен, графенске квантне тачке) у више нивоа концентрације. Применом три различите таласне дужине раманског побудног ласера, са различитим дубинама продирања у узорак, испитиване су могућности раманске спектроскопије за дубинску анализу материјала у виду танких слојева на стакленим подлогама.

Кључне речи: угљенични наноматеријали, танки слојеви, раманска спектроскопија, микроскопија атомске силе

Научна област: техничке науке

Ужа научна област: наука о материјалима, угљенични наноматеријали

УДК:

Raman Spectroscopy of defective carbon nanomaterials

Abstract: Carbon nanomaterials are at the high of scientific interest within the Materials Science community in the past ten years. This PhD thesis covers the research of carbon nanomaterials in the form of thin films on glass substrates obtained by two different methods: vacuum filtration and pyrolysis of resorcinol-formaldehyde cryogels that have different carbon nanomaterials as dopants. Raman Spectroscopy has proven to be a very useful method for characterization of carbon nanomaterials and therefore was chosen to be the main method of analysis of these thin films. The morphology of films was explored by Atomic Force Microscopy. The influence of gamma irradiation on graphene thin films and the defects it creates were also investigated. Porous films of various structures were also obtained, ensuing pyrolysis of resorcinol-formaldehyde cryogels with three different types of nanomaterials (carbon nanotubes, graphene, graphene quantum dots) as dopants in various concentrations. By applying three different Raman laser wavelengths, that have different penetration depths, the possibility of in-depth Raman analysis of such thin films on glass substrates was investigated.

Keywords: carbon nanomaterials, thin films, Raman Spectroscopy

Scientific Field: Technical Sciences

Field of research: Materials Science, Carbon Nanomaterials

UDC:

САДРЖАЈ:

1. УВОД.....	1
2. ТЕОРИЈСКЕ ОСНОВЕ	3
2.1. Увод	3
2.2. Угљенични наноматеријали	4
2.2.1. Угљеничне нанотубе	4
2.2.1.1. Структура угљеничних нанотуба	5
2.2.1.2. Вишеслојне угљеничне нанотубе	6
2.2.1.3. Особине једнослојних угљеничних нанотуба	6
2.2.1.4. Примене једнослојних угљеничних нанотуба	9
2.2.2. Графен	13
2.2.2.1. Особине графена	13
2.2.2.2. Структура графена	15
2.2.2.3. Добијање графена влажним хемијским путем	18
2.2.2.4. Примене графена	19
2.2.3. Графенске квантне тачке	22
2.2.3.1. Структура	22
2.2.3.2. Синтеза	24
2.2.3.3. Примена	25
2.3. Криогелови	27
2.4. Утицај гама зрачења на угљеничне наноматеријале	29
3. РАМАНСКА СПЕКТРОСКОПИЈА.....	33
3.1. Увод у раманску спектроскопију	33
3.1.1. Основна теорија	34
3.1.2. Примена раманске спектроскопије	35
3.2. Раманско расејање у угљеничним материјалима	38
3.2.1. Раманска спектроскопија графена	41
3.2.2. Рамански спектри неуређених sp^2 угљеника	43
4. ЦИЉ ИСТРАЖИВАЊА	46

5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО.....	48
5.1. Синтеза графенског колоида	48
5.2. Депоновање танких слојева графена.....	49
5.3. Модификација графенских танких слојева гама зрачењем	50
5.4. Синтеза РФ танких слојева допираних угљеничним наноматеријалима	51
5.5. Методе карактеризације танких слојева	52
6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	57
6.1. Графенски танки слојеви	57
6.1.1. Раманска спектроскопија графенских слојева	57
6.1.2. Површинска морфологија.....	63
6.1.3. Анализа транспаренције и дебљине слојева, дубине продирања ласера и ефекти загревања	66
6.2. Танки слојеви добијени од РФ криогелова допираних графеном, угљеничним нанотубама и графенским квантним тачкама	70
6.2.1. FTIR спектроскопија	70
6.2.2. Раманска спектроскопија.....	72
6.2.3. Површинска морфологија.....	77
7. ЗАКЉУЧАК	85
8. РЕФЕРЕНЦЕ.....	88
9. БИОГРАФИЈА	96
10. ПРИЛОЗИ	97

1. Увод

Раманска спектроскопија је јединствена техника за структурну анализу угљеничних наноматеријала [1]. На основу присуства и позиције трака у раманском спектру могуће је одредити да ли је наноматеријал допиран, функционализован и да ли има дефеката у структури [2, 3]. Испитивањем раманских спектра ових наноматеријала могуће је одредити електронска стања, енергију дисперзије фонона, интеркацију електрон-електрон и тип sp везе.

Због својих изузетних структурних, електронских и оптичких особина, угљенични наноматеријали су постали предмет истраживања многобројних научних група у последњих неколико деценија [4-7]. Једнослојне угљеничне нанотубе су цилиндричне наноструктуре изграђене од атома угљеника. Дужине су од 20 nm до 5000 nm, док им је просечан пречник између 1 и 2 nm [8]. Због изузетно високог односа дужина/пречник (између 10^4 и 10^5), угљеничне нанотубе се сматрају једнодимензионалним структурама [9]. За разлику од њих, графен се сматра дводимензионалном структуром [10]. Састоји се од једног атомског слоја sp^2 хибридизованих атома угљеника који образују шестоугаону решетку. Графенске квантне тачке се сматрају нуладимензионалном структуром, чију основу чине веома мали фрагменти графен оксида, пречника испод 100 nm [11].

Угљенични криогелови су нова врста порозних угљеничних материјала мале густине. Добијају се сол-гел полимеризацијом различитих прекурсора (нпр. резорцинол формалдехида) [12]. Одликују се великом специфичном површином и високом електричном проводношћу [13].

Предмет истраживања ове докторске дисертације је испитивање структурних промена различитих врста угљеничних наноматеријала (графена, угљеничних нанотуба и графенских квантних тачака) у виду танких слојева коришћењем раманске спектроскопије. У овом раду истраживаће се особине две врсте слојева угљеничних наноматеријала који се сматрају високодефектним због неправилности у својој структури. Једна група слојева биће добијена вакуумском филтрацијом дисперзије графена, док ће другу групу чинити слојеви добијени

допирањем криогелова резорцинол-формалдехида са графеном, угљеничним нанотубама и графенским квантним тачакама. Прва група слојева (графенски слојеви) биће додатно третирана гама зрачењем.

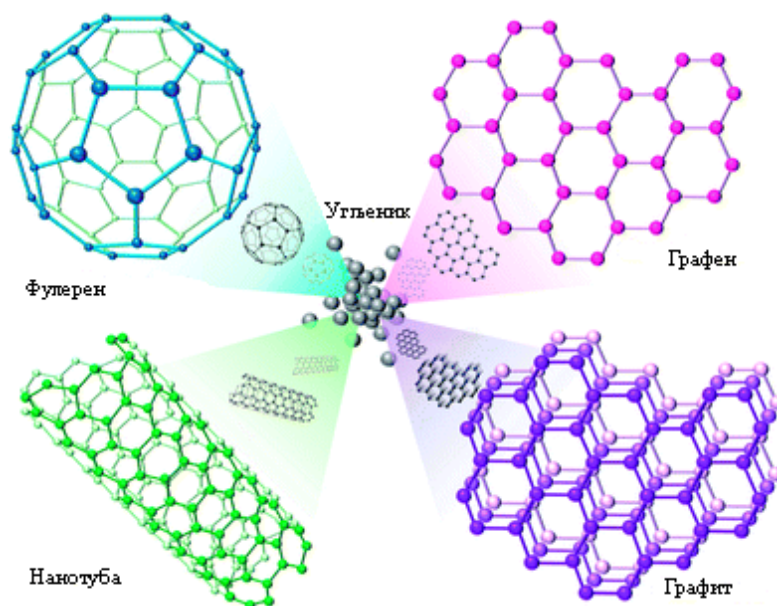
Резултати добијени анализом раманских спектра биће поређени са резултатима микроскопских анализа да би се утврдило да ли постоји веза између структурних карактеристика материјала и морфологије добијених слојева. Доминантно је употребљавана микроскопија атомске силе (Atomic Force Microscopy - AFM).

Такође, испитиваће се и промене у раманским спектрима танких слојева при различитим условима снимања. Анализираће се утицај различитих снага и таласних дужина побудног ласера, као и ефекти подлоге на спектроскопске резултате.

2. Теоријске основе

2.1. Увод

Угљенични наноматеријали су у жижи научне јавности последњих деценија. Особине алотропских облика угљеника чиниле су се познатим и проученим све до открића фулерена, угљеничних нанотуба а потом и графена и графенских квантних тачака. У науци о материјалима ничу идеје о могућој употреби оваквих материјала са необичним својствима на нанометарском нивоу. Испитују се, најпре, различите могућности замене конвенционалних примена графита са овим новим наноматеријалима. Данас се угљенични наноматеријали разматрају као замена за скупе, крте, неотпорне материјале (злато, бакар, силицијум, индијум-калај оксид) поготово у електроници. На слици 1 приказане су структуре фулерена, графена, угљеничних нанотуба и графита.



Слика 1. Структуре угљеничних материјала: фулерена, графена, угљеничних нанотуба и графита. Слика адаптирана из референце [14].

Технолошки проблеми синтезе угљеничних наноматеријала у макроскопским количинама нису у потпуности превазиђени. И поред великих очекивања, графен као нови материјал у деценији од открића још није постигао предвиђане

комерцијалне примене. У међувремену су постигнути добри резултати са наноматеријалима који садрже одређене дефекте у структури на макроскопском нивоу типа нехомогености или примеса. Таква структура овим материјалима пружа својства потребна за специфичне намене. На пример, у соларним ћелијама и батеријама нове генерације, дефектни угљенични наноматеријали су се показали као адекватне замене за до сада коришћене материјале.

У овом поглављу детаљно су описани структура, физичке и хемијске особине, синтеза и потенцијалне примене угљеничних нанотуба, графена, графенских квантних тачака и криогелова, као и утицај гама зрачења на угљеничне наноматеријале.

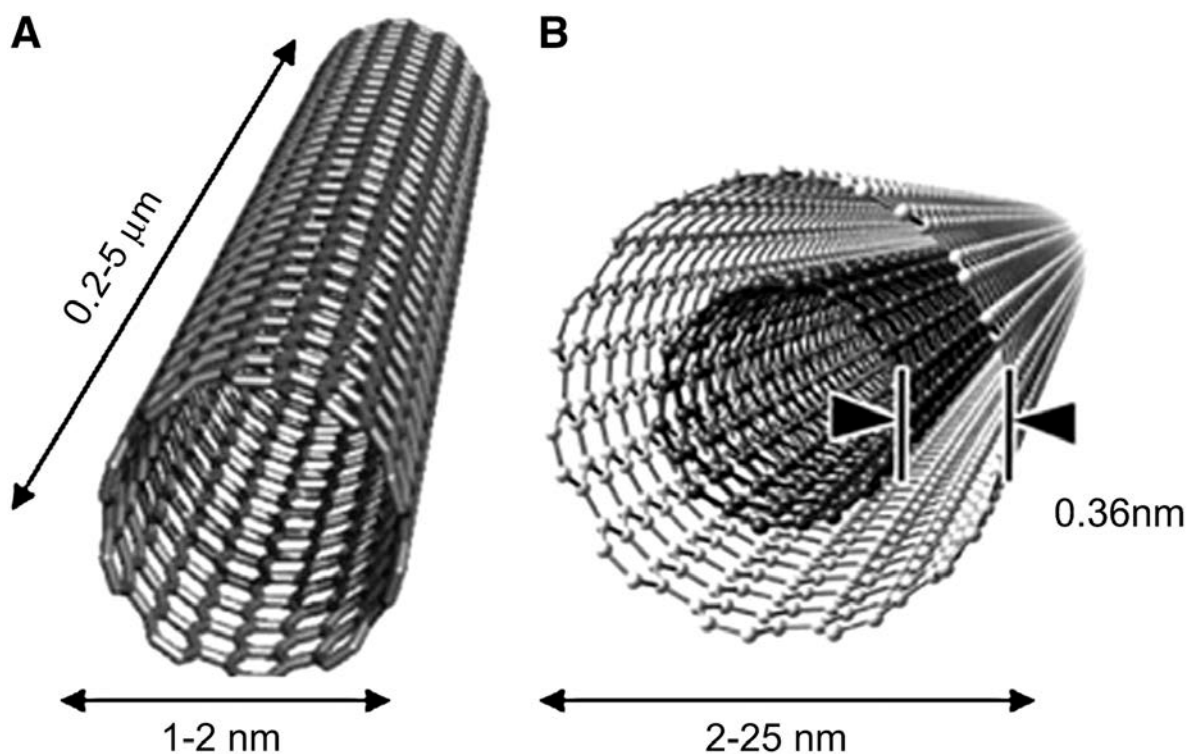
2.2. Угљенични наноматеријали

2.2.1. Угљеничне нанотубе

Највише признања за откриће угљеничних нанотуба добио је Иџима 1991. године [15], мада се анализе оваквих структура могу наћи у литератури већ од 1952. године [16]. Састоје се од графенске равни увијене у бешавни цилиндар (цев, односно тубу), као што је приказано на слици 2. Унутар графенске равни угљеникови атоми су sp^2 хибридизовани и међусобно повезани ковалентним везама у шесточлане прстенове. Уколико је нанотуба састављена од само једног зида, односно ако је чини само једна графенска раван говоримо о једнослојним угљеничним нанотубама (енг. *Single Wall Carbon Nanotubes*, SWCNT), док уколико тих зидова има више и поређани су попут концентричних кругова говоримо о вишеслојним угљеничним нанотубама (енг. *Multi Wall Carbon Nanotubes*, MWCNT). У литератури се могу наћи и двослојне угљеничне нанотубе (енг. *Double Wall Carbon Nanotubes*) [17] које чине посебну подгрупу вишеслојних угљеничних нанотуба.

2.2.1.1. Структура угљеничних нанотуба

У идеализованој структури, угљенична нанотуба се састоји од цилиндричног средишњег дела и крајева које чине две фулеренске полусфере. Између нанотуба владају јаке Ван дер Валсове силе, услед чега оне теже да се збију међусобно и формирају структуре налик на снопове (енг. *Bundle*) [18]. Угљеничне нанотубе се услед свог великог односа између пречника и дужине сматрају једнодимензионалним материјалима (1D). Пречник једнослојних угљеничних нанотуба се креће у опсегу од 0,7 до 2 nm, док је код вишеслојних он већи и креће се од 5-50 nm [19], а дужина како једнослојних тако и вишеслојних може бити од неколико стотина нанометара до неколико микрометара, као што се може видети на слици 2.



Слика 2. Структура и димензије једнослојне (А) и вишеслојне (В) угљеничне нанотубе, адаптирано из референце [20].

2.2.1.2. Вишеслојне угљеничне нанотубе

Пре једнослојних, откривене су вишеслојне угљеничне нанотубе [15]. Приликом анализе угљеничног материјала добијеног након лучног пражњења, трансмисионом електронском микроскопијом откривене су вишеслојне цилиндричне структуре - MWCNT (слика 2). Било је потребно 2 године истраживања да се методом лучног пражњења синтетишу и једнослојне угљеничне нанотубе.

Спољашњи пречник вишеслојних нанотуба добијених лучним пражњењем обично је између 2 и 20 nm, а унутрашњи између 1 и 3 nm [21]. Дужина овако синтетисаних нанотуба је око 1 μm , те им је однос дужине према пречнику у опсегу од 10^2 до 10^3 . Растојање између слојева код MWCNT износи 0,34 nm, што је одређено на основу мерења трансмисионом електронском микроскопијом високе резолуције. Вишеслојне угљеничне нанотубе показују тенденцију да се организују у облику снопова који могу достићи и 50 nm у пречнику.

2.2.1.3. Особине једнослојних угљеничних нанотуба

У оквиру овог рада коришћене су искључиво једнослојне угљеничне нанотубе. У даљем тексту ће само оне бити разматране.

Након успешне синтезе методом лучног пражњења (просечни пречник 1 nm), нанотубе су добијене и методом ласерске аблације графитних шипки [22]. Ове методе дају велику униформност добијених нанотуба (пречника од 0,7 до 1,5 nm, у просеку 1 nm) али се оне добијају у сноповима, велике дужине и пуне примеса. Стога, је неопходно њихово додатно пречишћавање, ради испитивања могућности њихових примена између осталих и у наноелектроници. Применом методе већ актуелне за добијање угљеничних влакана [23, 24], нанотубе су синтетисане методом термалне декомпозиције угљоводоника у присуству катализатора (chemical vapour decomposition - CVD). Овом методом се добијају нанотубе високог квалитета са опсегом пречника од 0,7 nm до 5 nm, највећи проценат са пречником око 1,7 nm.

Једнослојне угљеничне нанотубе су изузетно еластичне и могу се савити у структуре пречника само 20 nm. Што се дужине тиче, она је најчешће у опсегу од неколико стотина нанометара до неколико микрона. Најдуже нанотубе су 18,5 cm, а синтетисане су на подлози уз употребу монодисперзних наночестица гвожђа и молибдена као катализатора. Физичка својства једнослојних угљеничних нанотуба зависе у великој мери од њиховог пречника. Нанотубе најмањег пречника су 0,7 nm [25], будући да је пречник фулерена C₆₀ 0,7 nm (пречник молекула C₆₀ је 0,71 nm, а његов Ван дер Валсов пречник је нешто већи и износи 1,1 nm).

Најранији теоријски модели предвидели су да ће постојати нанотубе са различитим проводним особинама: полупроводним и металним, у зависности од њихове структуре [9, 26]. Електронске густине стања утврђене су ротирањем модела за графен. Металне нанотубе имају коначну густину стања на Фермијевој површини, која је обрнуто пропорционална пречнику нанотуба. Електричне особине снопова нанотуба могу се моделовати групама појединачних нанотуба претпостављајући да је интеракција међу њима довољно слаба да не долази до промене у електронској структури појединачних нанотуба.

Катаура и сарадници су испитали оптичке особине пречишћених нанотуба и могућности њиховог раздвајања по пречницима [27-29]. Угљеничне нанотубе апсорбују електромагнетно зрачење из радио и микроталасне области. Због особина нанотуба да апсорбују електромагнетно зрачење, синтетишу се различити композити нанотуба са полимерима и другим материјалима који се користе као заштитне облоге [30].

Електрични транспорт кроз нанотубе привукао је велику пажњу због њихове потенцијалне примене у наноелектроници. Поређење вредности електричних проводљивости нанотуба и одабраних материјала приказано је у табели 1. Оне су скоро савршени 1D проводници код којих се на ниским температурама примећују занимљиве појаве на мезоскопском нивоу. Мерењем транспорта на полупроводним нанотубама показано је да се нанотубе повезане на две електроде понашају као униполарни транзистори са ефектом поља (енг. *Field Effect*

Transistors, FET) [31]. Подизањем напона на електроди на гејту, нанотуба се може пребацивати из проводног у непроводно стање, већ на собној температури.

Термалне карактеристике нанотуба одређене су фононима. Све нанотубе показују добру проводљивост по дужини тубе и ова особина се назива „балистичка проводљивост“. Вредности термалне проводљивости нанотуба у односу на друге материјале приказано је у табели 1. Такође понашају се као добри изолатори по оси нормалној на осу цеви. Показано је да термална проводљивост нанотуба прати квадратну зависност са температуром. Нанотубе су стабилне до 2800 °C у вакууму и до око 750 °C у ваздуху [32, 33].

Табела 1. Особине проводних материјала [34]

Материјал	Термална проводљивост (W/mK)	Електрична проводљивост (S/m)
Угљеничне нанотубе	>3000	10^6 - 10^7
Бакар	400	6×10^7
Угљенична влакна (од смоле)	1000	$2 - 8,5 \times 10^6$
Угљенична влакна (из PAN)	8-105	$6,5 - 14 \times 10^6$

Због њихове структуре, очекивано је да нанотубе имају велику чврстоћу и аксијалну јачину. Попут вишеслојних, и једнослојне угљеничне нанотубе се услед Ван дер Валсових сила налазе у виду снопова, што доприноси овим особинама.

Да би се испитала могућност њихове практичне примене у индустрији, детаљно су проучене њихове карактеристике: еластичност и нееластично понашање (граница развлачења и фрактуре). Вредности ових параметара за нанотубе у поређењу са другим материјалима дате су у табели 2.

Табела 2. Механичка својства различитих типова влакана за инжењерске потребе

Материјал влакна	Специфична густина	Модуо еластичности Е (ТПа)	Затезна чврстоћа (GPa)	Издужење при пуцању (%)
Угљеничне нанотубе	1,3-2	1	10-60	10
Нерђајући челик	7,8	0,2	4-1	<10
Угљенична влакна	1,7-2,2	0,2-1	1,7-5	0,3-0,6
Стаклена влакна	2,5	0,07	2,4	4,8
Кевлар	1,4	0,13	3,6	2,8

2.2.1.4. Примене једнослојних угљеничних нанотуба

Захваљујући својим особинама, које се у неким аспектима драстично разликују од особина осталих материјала, угљеничне нанотубе имају веома широко поље примене. Области у којима се интензивно испитују могућности примене једнослојних угљеничних нанотуба су:

- електроника (код равних екрана, микро и наноелектронике, ултракондензатора, батерија са дугим трајањем итд.) [35, 36]
- медицина (носачи лекова, сензори за опасне гасове) [37, 38]
- нови материјали (проводне пластике, композитни материјали, технички текстили, ултра јака влакана, иглице за микроскопју атомске силе на атомском нивоу) [39, 40] и сл

Будући да су истраживања урађена у оквиру ове докторске дисертације саставни део пројекта "Танки слојеви једнослојних угљеничних нанотуба и графена за

примену у електроници", овде ће бити дат детаљнији опис потенцијалних примена нанотуба у области електронике.

Комбинација високе електричне и топлотне проводљивости и велике механичке чврстоће сврстава угљеничне нанотубе у веома погодне материјале за израду елемената за електронику, који ће унапредити или потпуно заменити постојеће. Тренутни ограничавајући фактор ове примене је велика нехомогеност у синтетисаном узорку нанотуба у погледу дужина, пречника и типа.

Области примене у којима је искоришћена особина угљеничних нанотуба да апсорбују електромагнетно зрачење су израда заштите од електромагнетног зрачења (енг. *Electromagnetic Shielding Devices*, EMI) [41] и у медицини за хипертермију канцерогеног ткива.

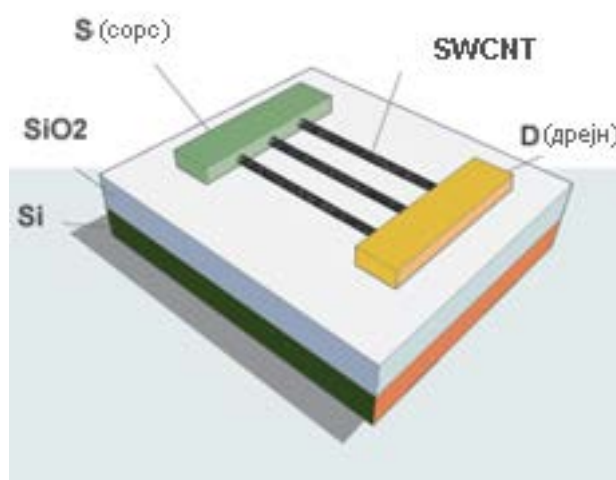
Једна од потенцијалних примена нанотуба је и у изради превлака за радарски невидљиве објекте. Радарски систем је систем за детекцију објеката који емитује импулсе електромагнетног зрачења из радио и микроталасне области. То зрачење се одбија од објеката и враћа на радарску антену и на тај начин је могуће прецизно утврдити његову удаљеност, правац и брзину. Угљеничне нанотубе добро апсорбују зрачење у овим областима, те су погодне за израду превлака за радарски невидљиве (тзв. стелт) објекте. Ипак, да би се постигла задовољавајућа радарска, али и оптичка невидљивост у условима слабе осветљености, неопходно је нанотубе нанети на предмет тако да остане одређени простор између појединих нанотуба. На тај начин превлака нанотуба би имала исти индекс преламања као и сам ваздух. Овакве превлаке се сада примењују на велике и скупе објекте, попут авиона и бродова. Гуо и сарадници [42] предлажу да се нанотубе претходно синтетишу на наночестицама метала а потом суспендују у одговарајући премаз који би био нанет на објекат. У електроници се превлаке нанотуба могу успешно искористити да, услед ефекта Фарадејевог кавеза, заштите компоненте од електромагнетног зрачења. За те сврхе се израђују композити одговарајућег полимера са SWCNT. Ли и сарадници су утврдили да се уз помоћ оваквих композита лако може постићи заштитна ефикасност од 20 dB [41].

Захваљујући особини да апсорбују електромагнетно зрачење и доброј топлотној проводљивости, SWCNT се испитују за примене у медицини [43]. Могуће је изазвати хипертермију канцерогеног ткива што доводи до одумирања туморских ћелија [44, 45]. То се постиже локалном апликацијом угљеничних нанотуба у ћелије тумора, а потом се туморско ткиво подвргава зрачењу из радио или блиске инфрацрвене области. При томе нанотубе апсорбују зрачење и долази до њиховог загревања, а посредно и до загревања туморске ћелије, која касније одумире. Услед одсуства апсорбујућих једињења, у здравим ћелијама не долази до загревања, те оне остају очуване. Предност овог приступа у лечењу канцера је његова неинвазивност, односно он не захтева компликоване операционе захвате. Међутим, препрека коју треба превазићи је избор одговарајућег сурфактанта који ће учинити колоид нанотуба стабилним у воденој средини и који не испољава цитотоксичне ефекте. Улажу се значајни напори да се обећавајући резултати *in vitro* експеримената понове у *in vivo* условима.

Апсорпција електромагнетног зрачења из видљивог и ултраљубичастог дела спектра чини нанотубе кандидатима за израду соларних ћелија [46, 47]. Код ових ћелија, фулерени и угљеничне нанотубе се користе као фотоексцитабилни електрон донори [48]. Приликом конверзије сунчеве енергије у електричну, нанотубе имају улогу проводника електрона. Том приликом се на њиховој површини стварају парови електрон-шупљина и на тај начин се ефикасност соларне ћелије може повећати за 8,5%.

Раздвајање металних и полупроводних нанотуба је од великог значаја за израду FET транзистора, односно униполарних транзистора. Шематски приказ конструкције овог уређаја на бази угљеничних нанотуба дат је на слици 3. Код FET транзистора, проводљивост зависи само од већинских носилаца наелектрисања (од електрона у N-каналном типу и шупљинама у P-каналном типу). Главни импулс развоју FET технологије је огромна потражња за електронским компонентама које су саставни делови савремених рачунара. По Муровом закону, на сваке две године величина интегралних кола се смањује за фактор два. Наредно смањење компонената достиже своје максимуме услед технолошких ограничења. Један од начина за решавање овог проблема је замена

класичних материјала у полупроводничким метал-оксид транзисторима са ефектом поља (енг. *Metal Oxide Semiconductor Field-Effect Transistor*, MOS-FET) угљеничним нанотубама [31, 49]. Оно што нанотубе сврстава у одличне кандидате за израду FET транзистора су: њихова велика дужина (идеалан балистички проводник), хемијска инертност, добра проводљивост струје и топлоте, могућност пребацивања стања при много мањој енергији него што је то код силицијумских компонената.

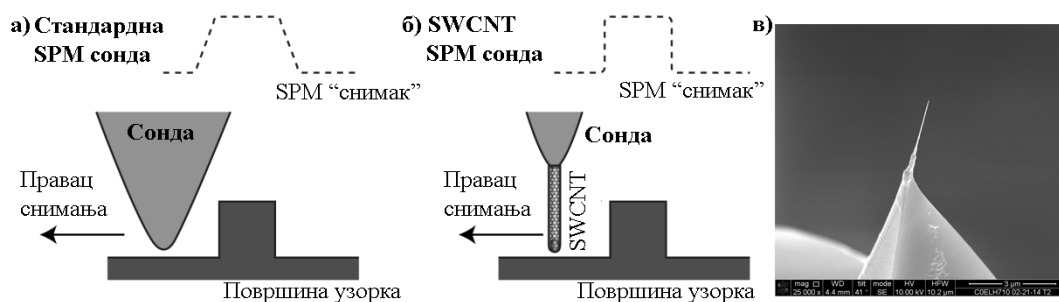


Слика 3. Шематски приказ FET транзистора од угљеничних нанотуба, слика модификована из референце [50].

Један овакав транзистор се састоји од шаблонских паралелних металних пруга на подлози од силицијум-диоксида на коју су насумично депоноване угљеничне нанотубе. За ове транзисторе су од значаја полупроводне нанотубе које се оријентишу тако да спајају металне пруге на подлози. Једна метална пруга представља улазни контакт, док је суседна излазни. Полупроводне нанотубе се, због своје могућности да буду у потпуности искључене чак и при малим улазно/излазним поларизацијама, користе за израду ових транзистора. Мана ових транзистора је мала контактна површина између нанотуба и металних пруга, те се стога улажу напори да се пронађе најбољи контактни материјал.

Угљеничне нанотубе, како вишеслојне тако и једнослојне, могу бити употребљене за израду сонди скенирајућих микроскопа као што се може видети на слици 4. Од њих се могу изградити врхови, односно сонде за микроскоп атомских сила, а

пошто су електропроводљиве, могу се употребити и за израду сонде скенирајуће микроскопије (Scanning Probe Microscopy - SPM) [51]. Предност им је што су савитљиве и веома уске, тако да могу детектовати веома мале и дубоке пукотине на површини узорка које се најчешће не могу видети помоћу стандардних силицијумских иглица. На тај начин је могуће добити микроскопску слику велике резолуције. Еластичност нанотуба истовремено значи и дужи животни век микроскопске сонде, будући да се она неће сломити приликом неког грубог контакта са површином.

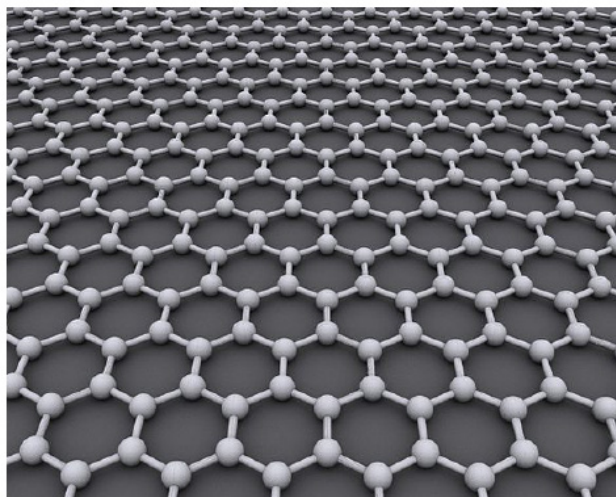


Слика 4. Примена нанотуба као иглица за SPM: а) пример скенирања стандардном силицијумском иглицом, б) скенирање иглицом од нанотубе, в) слика иглице од нанотубе на носачу снимљена скенирајућим електронским микроскопом, адаптирано из референци [51, 52].

2.2.2. Графен

2.2.2.1. Особине графена

Иако су други облици угљеника у жижи научне јавности последњих деценија, графен се тек од 2004. године експериментално проучаван као појединачан атомски монослој [53]. Тада су Гајм и Новоселов први пут успели да издвоје једноатомски кристалични монослој из комадног графита и да електронском микроскопијом потврде стабилност његове структуре. На слици 5 приказана је структура једног слоја графена.



Слика 5. Структура решетке једног слоја графена на атомском нивоу, модификовано из референце [54].

Још је 1948. године трансмисионом електронском микроскопијом снимљен слој састављен од неколико атомских равни угљеника [55]. Проблем је био наћи начин да се графит раздвоји на што тање (појединачне) слојеве како би се могло посматрати понашање оваквих дводимензионалних структура. То је тек 2004. године постигнуто на неочекивано једноставан начин: одвајањем једне кристалне равни са комадног графита помоћу обичне лепљиве траке (слика 6) и преношењем на силицијумску подлогу. За истраживања особина овако добијеног моноатомског слоја 2010. године Гајм и Новоселов добили су Нобелову награду из физике.



Слика 6. Комад графита, графенски транзистор и лепљива трака којом су отцепљени први монослојеви графена. Донација Нобеловом музеју 2010. године од стране Андреа Гајма и Константина Новоселова по додељивању Нобелове награде за физику за истраживања графена, преузето са [56].

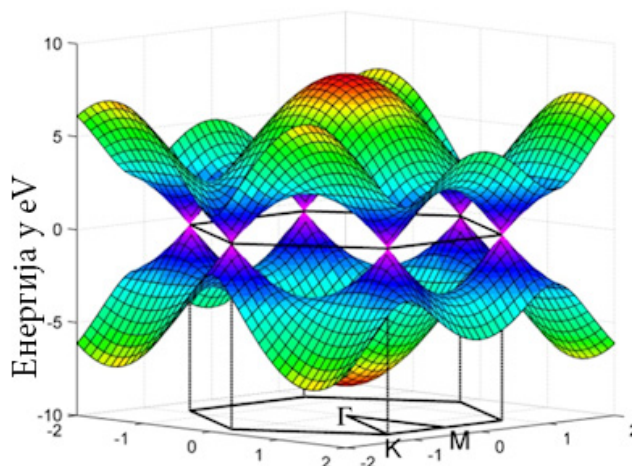
Интересовање физичара пробудили су његова необична електрична својства и неочекивано понашање при излагању магнетном пољу и ниским температурама: полуцелобројни квантни Холов ефекат и постојање Диракових фермиона [57]. Последњих година, хемичари и физичари покушавају да добију макроскопске количине једнослојног графена, било у облику суспензија или у виду танког слоја.

Графен има могућност провођења електричне струје чак и при минималној концентрацији носилаца наелектрисања, зато што се електрони не успоравају и не локализују [58]. Могући разлог је то да се електрони крећу по периодичној електронској структури, што ствара нове квази-честице које су изгубиле своју масу или масу мировања [59]. Електрони могу да се крећу великим брзинама кроз графен зато што је њихово понашање вођено законима релативистичке а не класичне физике. Мобилност електрона у графену је већа него у било ком другом материјалу [60]. Пошто постоји мали губитак енергије, графен је идеалан кандидат за будуће примене у електроници, поготову на нанонивоу. Због његове планарне геометрије, графен би пре могао наћи примену у електронским уређајима у односу на остале перспективне материјале, укључујући и угљеничне нанотубе. Могао би да замени силицијум у следећој генерацији полупроводника [61], чинећи их много мањим и бржим од актуелних технологија. Графен поседује не само одличну електричну него и топлотну проводљивост, велику механичку чврстоћу а има и полупроводничку баријеру, што га чини одличним за примене у проводним материјалима. Механичка чврстоћа графена је око 200 пута већа од челика. Његове карактеристике чине га интересантним за нове технологије микрочипова нове технологије [62], хемијских сензорских инструмената [63], биосензора [64], флексибилних екрана [65] итд. Због једноатомске дебљине, графен је транспарентан и може се користити за проводне електроде за ЛЕД диоде [66] и соларне ћелије [67].

2.2.2.2. Структура графена

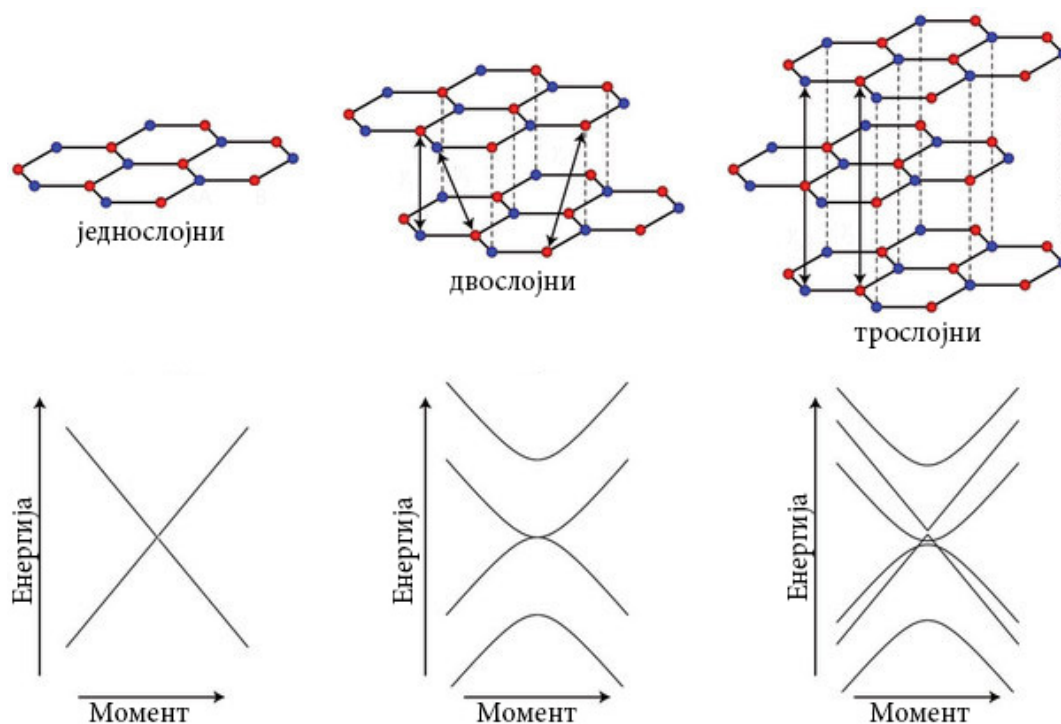
Графен је састављен од угљеникових атома распоређених у шестоугаонике који чине раванску структуру. Ако се јединична ћелија посматра као троугао од атома у

чијем се центру налази један атом, са удаљеношћу атома у угловима од $1,42 \text{ \AA}$, може се сматрати да је таква ћелија идентична након ротације од 120° око било ког атома. Угљеникови атоми у структури графена су sp^2 хибридовани а везе су истој равни што утиче на чврстоћу листа графена [58]. Слободна, нехибридована р орбитала локализована је нормално у односу на раван графена и учествује у изградњи валентних и проводних зона које омогућавају добру раванску проводност листа графена. Енергије ових зона зависе од момента које наелектрисање носи у Брилуеновој зони. У режиму ниске енергије, у близини К и К' тачака, ове две зоне се додирују чиме се добијају конична удубљења (слика 7) [60]. У околини овог минимума енергије, релација дисперзије енергије и момента је линеаран и носиоци се понашају као да имају нулту масу мировања. Ова својствена електронска структура омогућава појаву феномена који су типични за дводимензионални Ферми-Дираков гас [68].



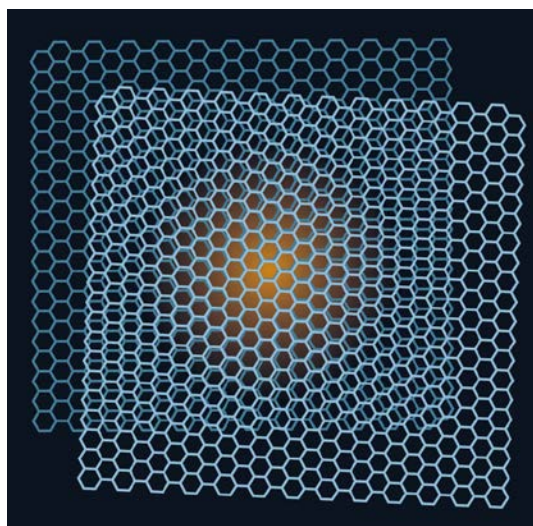
Слика 7. Електронска структура графена – π и π^* везе по целој Брилуеновој зони, модификовано из референце [69].

При слагању оваквих слојева један преко другог добија се двослојни графен чије су особине опет веома специфичне у односу на све друге материјале. Центри ароматичних прстенова горњег листа графена налази се изнад атома у доњем листу тако да је симетрија тригонална а не хексагонална (слика 8).



Слика 8. Енергетска структура графена, једнослојног, двослојног, трослојног, модификовано из референце [70].

Са међураванским интеракцијама, добија се стандардна параболична расподела. Интерпланарна растојања између два слоја су $3,45 \text{ \AA}$ али уколико су графенске равни међусобно заротиране вредности ових растојања могу бити и веће (слика 9).



Слика 9. Два графенска слоја преклопљена под малим углом, преузето са <http://www.condmat.physics.manchester.ac.uk/imagelibrary/>.

2.2.2.3. Добијање графена влажним хемијским путем

У овом раду описана је метода добијања графена влажним хемијским путем док се у пракси користе и друге методе, чији је преглед наведен у табели 3. Влажна метода синтезе графена подразумева дисперговање графитног праха са сурфактантом у ултразвучном купатилу, око 8 сати ефективно [71]. При овом поступку, појединачни графенски слојеви се стабилизују помоћу сурфактанта у воденој средини. Било који поступак при коме се појединачни графенски слојеви издвајају, односно изолују, назива се ексфолијација. У влажном хемијском поступку се центрифугирањем одваја део графена који није ексфолиран док се стабилан раствор користи за припрему слојева графена. Предност влажне хемијске методе је у томе што се из течне фазе могу добити велике количине хомогених слојева графена разних површина, дебљина и транспаренције. Јављају се проблеми са подлогама (супстратима) на које се слојеви депонују односно губи се у квалитету слојева због преноса графена на одговарајуће подлоге, намењене одређеним применама. Један од проблема је што се при синтези графенског колоида користе помоћне супстанце, полимери или растварачи, неопходни за стабилизацију хидрофобног графена у раствору. Ове супстанце неповољно утичу на квалитет графенског слоја, узрокују појаву дефеката и мењају електричне особине графена. Нехомогеност или порозност танког слоја код оваквих материјала одражавају се на њихове особине и потенцијалну примену. Стога је потребно наћи одговарајући компромис између оптималне величине добијеног слоја и квалитета односно дозвољених несавршености (дефеката) коначног материјала зависно од потенцијалне примене за коју се слој испитује.

Графен се, осим влажним путем, може добити на више различитих начина. Преглед одабраних метода добијања графена и њихове предности и мане приказане су у табели 3 [57].

Табела 3. Методе за добијање графена

Техника	Предности	Мане
Механичка ексфолијација	Јефтина и лака Није потребна посебна опрема Практично добијање на силицијумској подлози, дебљина слоја SiO₂ се може подесити	Непредвидљива Неуједначен број слојева Временски захтевна, није погодна за масовну производњу
Епитаксијални раст	Униформни слојеви Добијају се велике површине	Тешко се контролише морфологија односно избегава појава острвских структура или рупа Високотемпературни процес
Редукција графен оксида и добијање из течне фазе	Могућност производње у макроскопским количинама Разноврсне могућности рада са суспензијом Брз процес	Стабилност дисперзије временски ограничена Графен оксид се не редукује у потпуности до графена

2.2.2.4. Примене графена

До 2015. године само једна фирма је почела да користи графен у комерцијалној производњи. Компанија „Noble 3D Printers“ из Лас Вегаса производи материјал “Graphenite” као репроматеријал за 3D штампу [72], са тек 0,03% графена у већ

постојећем композиту. То омогућава знатно повећање у чврстоћи коначног производа (31-50%). „Graphene Lighting PLC“ [73], спиноф компанија групе научника из Манчестера, требало би ускоро да пусти у продају сијалицу са влакном направљеним од графена. За разлику од ових комерцијализованих примена, активно се испитују многе потенцијалне примене графена у разним гранама индустрије.

Велики потенцијал има примена графена при изради нове генерације литијум јонских батерија због особина пуњивости, високе специфичне енергије и дужег циклуса живота [74]. Јединствена својства графена попут високе електричне проводности, високог односа слободне површине и запремине, ултратанке флексибилне природе и хемијске стабилности, чине их идеалним кандидатима за стварање композитних материјала [75]. Са наночестицама метала и оксида метала овакви композити се могу користити у сврху складиштења енергије.

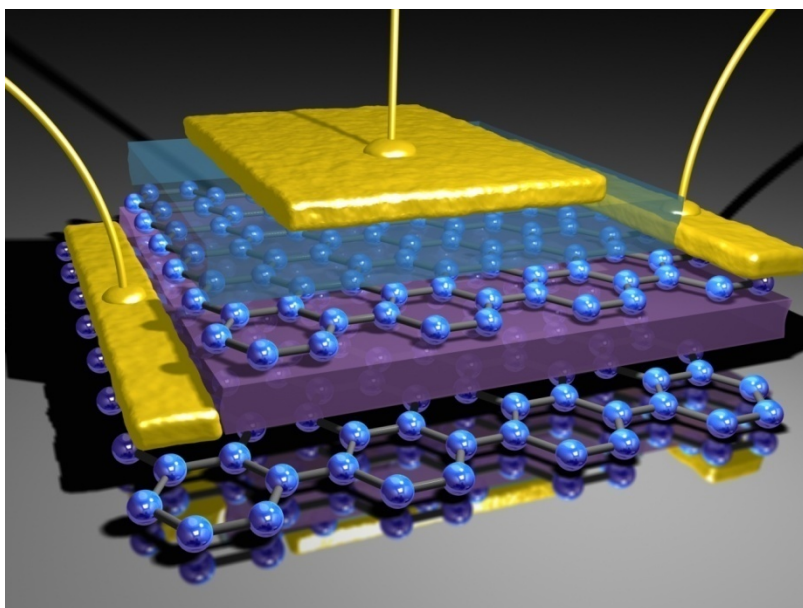
Суперкондензатори или ултракондензатори су пасивни или активни уређаји за складиштење енергије за примене са малим пуњењима. Суперкондензатори са графеном у проводним плочама имају високу густину енергије, могућност брзог пуњења/пражњења без деградације и способност наглог ослобађања [76]. То их чини идеалним кандидатима за примену у мобилним уређајима и хибридным електричним аутомобилима.

Горивне ћелије се сматрају једним од главних извора енергије за мобилне и стационарне примене услед велике ефикасности конверзије енергије, ниске температуре рада и лакоће руковања. Материјали засновани на платини се користе за побољшавања квалитета мембрана које одвајају протоне настале при катализи атома водоника. Прототипови горивних ћелија на принципу мембране за размену протона (proton exchange membrane (PEM)) од графена показали су одлична својства, поготову на повишеним температурама [77].

Без значајне претходне модификације могућа је примена графена у композитним материјалима. Проводне пластике са мање од 1% запремине графена и ниским трошковима производње чине графенске композите привлачним за широки спектар примена [78]. Графен има тржиште у индустрији полимерних композита

имајући у виду да његове карактеристике побољшавају електростатичку дисипацију, дају нижи коефицијент температурског ширења и побољшану дисипацију топлоте. То спречава појаву топлих тачака у композитном материјалу које могу да доведу до деградације полимера у затвореним деловима уређаја изложеним хемикалијама и високим температурама.

Висока покретљивост носилаца наелектрисања и низак шум омогућавају да се графен користи као канал у FET транзисторима. Пример FET транзистора налази се на слици 10. Са првим резултатима синтезе графена 2004. године показан је и потенцијал овог материјала за производњу транзистора на атомском нивоу [53]. Већ 2006. године је у САД патентирана цела област електронике заснована на графену [79]. Проблем су представљале методе добијања једнослојних графена на одговарајућој подлози. У 2011. години су помоћу 3D штампе успешно створене основне електронске структуре [80]. Велика покретљивост носилаца наелектрисања показала је да су графенски уређаји ефикасни у тетрагерцној електроници за детекторе или прекидаче [81].



Слика 10. Модел вертикалног графенског транзистора, преузето са <http://www.condmat.physics.manchester.ac.uk/images/pictures/VerticalTransistorM%202012.jpg>

Трослојни графен је показао необична својства у електричном пољу, прелазећи из металног у полупроводни материјал [70]. Оштром иглицом за скенирајућу тунелујућу микроскопију могу се мењати границе домена између горње и доње површине трослојног графенског листића. Такође може се и контролисати и начин слагања слојева у трослојном графиту у две могуће конфигурације са различитим слободним енергијама и које имају веома различите електронске особине [82].

Транспарентне проводне електроде су потребне за уређаје попут екрана осетљивих на додир, дисплеја од течног кристала, органских фотоволтаичних ћелија или органских диода (OLED) [83]. Механичке карактеристике попут јачине и флексибилности пружају графену предност у односу на индијум калијум оксид (ITO) који је крт

2.2.3. Графенске квантне тачке

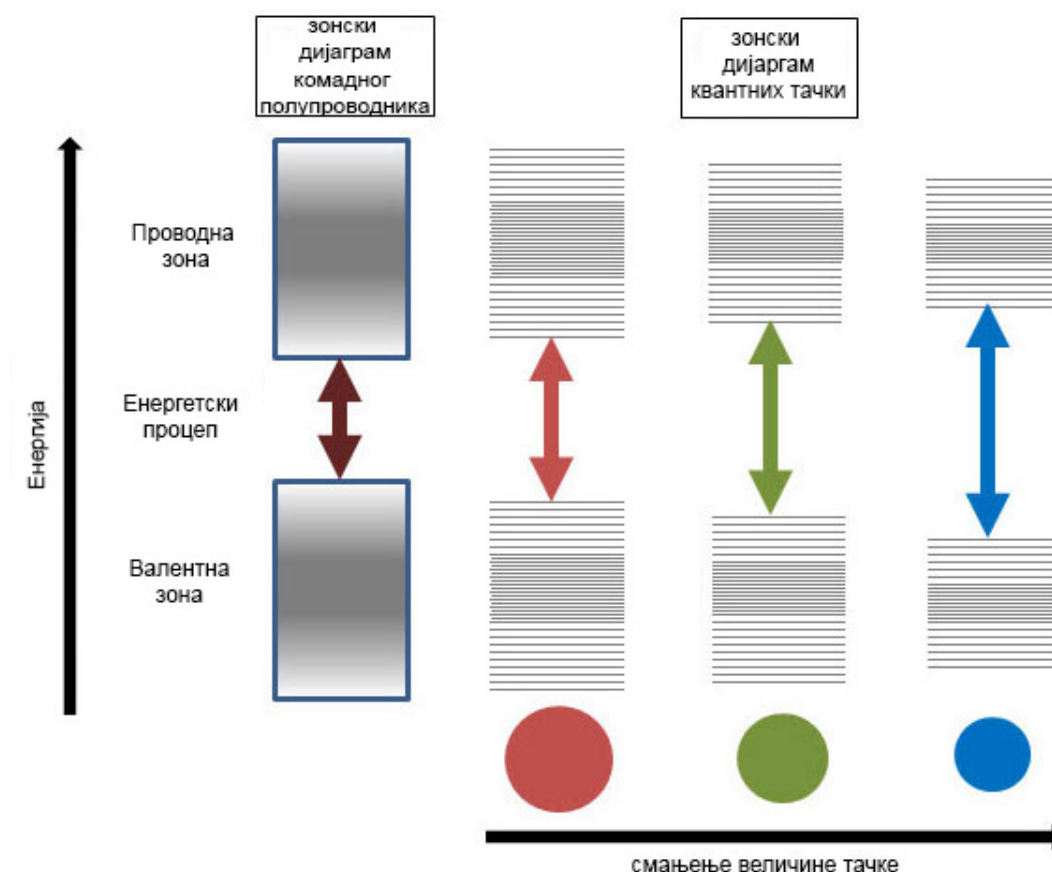
2.2.3.1. Структура

Под термином квантна тачка подразумева се структура у којој је кретање електрона ограничено у сва три правца што доводи до квантизације енергетског спектра. Оваква структура енергетског облака може се сматрати аналогном структури атома, где позитивно наелектрисање језгра заробљава електроне на одређеним квантним стањима. Као последица овога, код симетричних квантних тачака, физичка својства оваквих структура могу се теоријски описати аналогно атомској физици. Притом се посматра слојевита структура енергетских нивоа у електронском облаку квантне тачке. Зато се у литератури може наћи термин „вештачки атом“ када се помињу симетричне квантне тачке [84].

Квантне тачке се сматрају нуладимезионим материјалима (0D) зато што вредности у све три димензије не превазилазе 100 nm. Квантне тачке се уобичајено састоје од неколико стотина до неколико милиона атома. Мада показују све квантне ефекте сродне атомима, оне поседују и нова физичка својства која су квантна по пореклу [85].

Квантне тачке представљају полупроводне наноструктуре. Као последица тога да је кретање носилаца наелектрисања ограничено у све три димензије, овакви системи се по својим особинама значајно разликују од полупроводника макроскопске структуре [86].

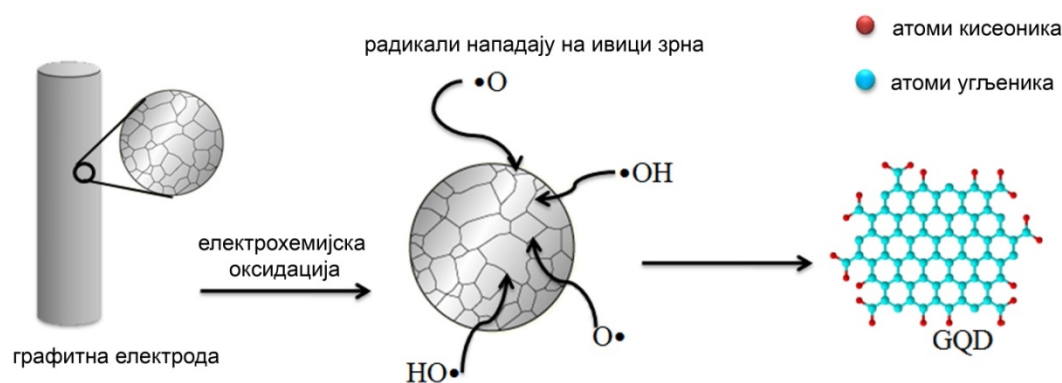
Квантне тачке карактерише обојеност. Материјал од којих су тачке израђене дефинише њихове спектралне карактеристике [87]. У зависности од њихове величине, одређена је и вредност енергетског процепа. Стога квантне тачке изграђене од истог материјала а различитих величина емитују различите таласне дужине светлости. Захваљујући свом полупроводном карактеру и малој величини квантне тачке су фотолуминисцентни материјали [88]. Таласне дужине флуоресцентног спектра квантне тачке су обрнуто пропорционалне њеној величини. Веће квантне тачке емитују светлост ближе црвеном делу спектра док мање квантне тачке емитују светлост ближе плавом делу (слика 11).



Слика 11: Квантни нивои енергија у зонама квантних тачака и промена зона са величином квантних тачака, слика модификована из референце [89].

Угљеничне тачке су група угљеничних материјала које могу имати аморфну или кристалну квазисферичну структуру [90]. Графенске квантне тачке су подгрупа угљеничних тачака које поседују графенску структуру, пречника до 100 nm и са различитим бројем графенских слојева [91]. У својој структури, поред sp^2 атома угљеника, оне садрже и поларне функционалне групе: карбоксилне, карбонилне, хидроксилне, епокси. Ове функционалне групе одговорне су за њихову високу растворљивост у води и добру биокомпатибилност [92].

До данас су развијени бројни поступци синтезе графенских квантних тачака, пример електрохемијске методе приказан је на слици 12.



Слика 12. Графенске квантне тачке добијене помоћу електрохемијске методе.

2.2.3.2. Синтеза

Графенске квантне тачке се добијају различитим физичким или хемијским поступцима. Све методе синтезе се могу поделити на две основне групе: „одозго на доле“ (top-down) и „одоздо на горе“ (bottom-up) [87]. Методе „одозго на доле“ подразумевају цепање угљеничних материјала на ситније делове, физичким или хемијским путем. У ове методе се убрајају оксидација графена у присуству киселина; хидротермалне или солвотермалне методе сечења прекурсора; методе цепања под утицајем микроталасног или ултразвучног третмана; електрохемијски метод и друге хемијске методе. Методе „одоздо на горе“ су засноване на супротном процесу у односу на претходно описане. Заснивају се на хемијским реакцијама кондензације, односно међусобног повезивања мањих молекула у

графенску квантну тачку; такође, од одабраних прекурсора графенске квантне тачке се могу добити пиролизом или карбонизацијом под одређеним условима. Такође, синтетисане су и механохемијским путем на рутенијумској површини са фулеренским молекулом C_{60} као прекурсором.

Електрохемијски метод добијања графенских квантних тачака заснива се на употреби графита или вишеслојних угљеничних нанотуба као електрода у процесу електрохемијског сечења [93]. Током електрохемијске оксидације кисеонични и хидроксилни радикали реагују са графитном електродом и доводе до ослобађања графенске квантне тачке у раствор [94]. Апаратура за ову методу је приказана на слици 13.



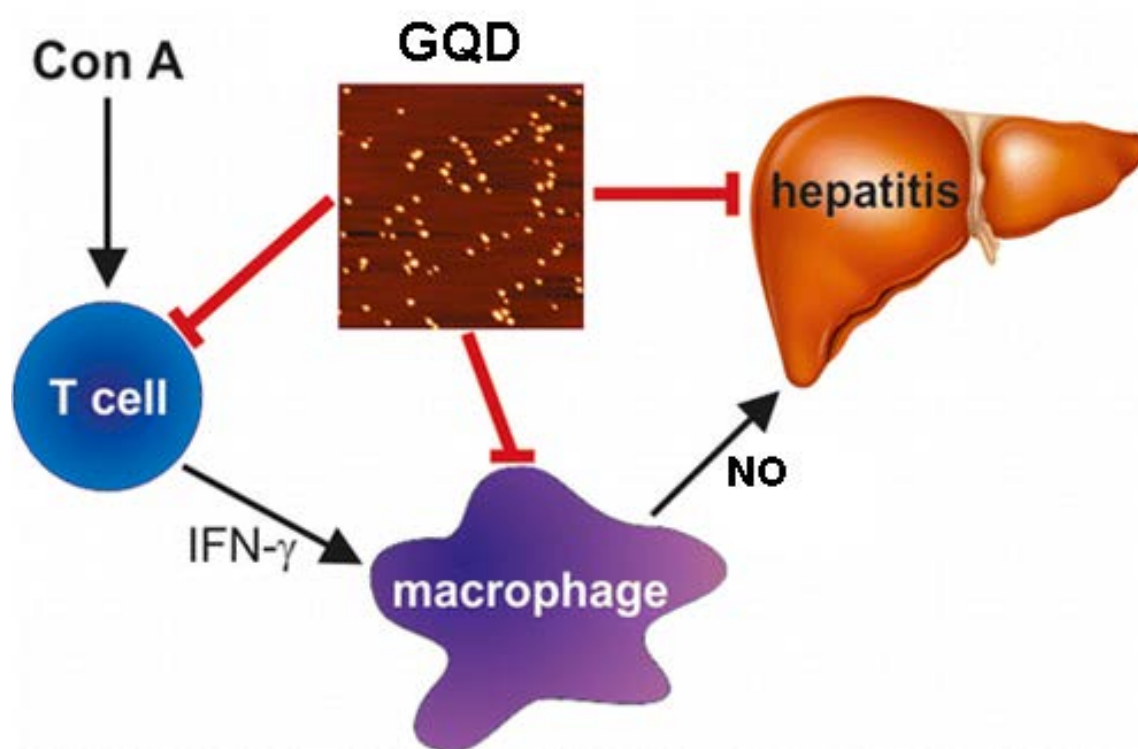
Слика 13. Апаратура за електрохемијску синтезу графитних квантних тачака

2.2.3.3. Примена

Графенске квантне тачке су луминесцентне наночестице које се интензивно испитују за праћење биолошких процеса унутар организама и ћелија (биоимицинг), истражују се њихове примене као фотосензитери, за транспорт лекова, за праћење нивоа загађивача у води земљишту, или као фотокатализатори у комплексима са TiO_2 [95].

Мање су токсичне од других полупроводних луминесцентних наночестица, што их чини пожељнијим за примену у живим биолошким системима. Међутим интензитет њихове фотолуминисценце мора бити повећан, како би се оне могле ефикасно примењивати у медицинској пракси.

Квантне тачке синтетисане у нашој групи показале су хепатопротективни ефекат (слика 14) на ћелијама јетре мишева [96].



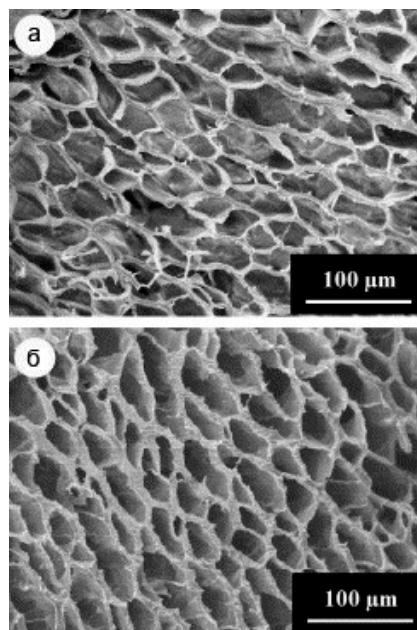
Слика 14. Потенцијална примена квантних тачака у медицини, слика адаптирана из референце [96].

2.3. Криогелови

Криогелови су геласте порозни материјали који се формирају при замрзавању раствора мономерских и полимерских прекурсора. Они се састоје од међуповезаних макропора које чине матрицу кроз коју неометано дифундују раствори, нано или чак микрочестице. Јединствена структура криогелова у комбинацији са њиховом осмотском, хемијском и механичком стабилношћу чини их корисним за матрице при имобилизацији биолошких наночестица или чак целих ћелија у хроматографији [13].

Угљенични криогелови су подврста полимерних криогелова који се добијају карбонизацијом. Користе се као адсорбенти или као материјали за електроде код суперкондензатора [97].

Резорцинол-формалдехид (РФ) је смоласта материја која се користи за производњу адхезивних средстава. Од када су Пекала и сарадници [98] искористили овај материјал да синтетичким путем добију органске аерогелове, овај материјал је пробудио интересовање научника у науци о материјалима [99]. Угљенични гелови од резорцинол-формалдехида су познати као одлични порозни угљенични материјали са великом слободном површином и великом запремином мезопора. Овакви РФ угљенични гелови имају бројне потенцијалне примене (као адсорбенти за гасове, велике молекуле или тешке метале или као електроде за суперкондензаторе) и пожељно је развити методу за њихово добијање са прецизно дефинисаним обликом пора и степеном порозности. На слици 15 се види структура угљеничног криогела наменски прављеног са великим макропорама пре (а) и после (б) пиролизе.



Слика 15. Угљенична микросаћа добијена од криогелова а) пре пиролизе и б) после пиролизе [97].

У стварању РФ криогелова могу се добити различите врсте структура у зависности од односа резорцинола (R) и катализатора (C). Такозвана полимерна структура добија се за велику концентрацију катализатора $R/C = 50$, немају јасно изражене границе зрна, зрна су различитих, углавном тракастих облика и везе које их спајају су реда величине самих зрна. Овакви слојеви имају сложену испреплетну морфологију а самим тим и велику слободну површину.

Друга врста криогелова је колоидна, добија се при малим концентрацијама катализатора, однос $R/C = 300$. У структури су јасно изражена сферична зрна, док су везе између зрна значајно мањих димензија што им даје слабије механичке карактеристике.

У овој докторској дисертацији РФ угљенични криогелови су употребљени као матрица за угљеничне наноматеријале у процесу добијања танких слојева. Угљенични наноматеријали имају улогу допанта. Као допанти коришћене су једнослојне угљеничне нанотубе, графен и графенске квантне тачке које све имају различите геометријске облике на нанометарском нивоу: цев (туба), слој (планарна структура), дискови малог пречника (тачке), редом. У зависности од допанта и његове концентрације у почетном раствору посматране су промене у

структури и физичким карактеристикама добијених танких слојева. Ово је први пут да су РФ угљенични гелови примењени у ту сврху.

2.4. Утицај гама зрачења на угљеничне наноматеријале

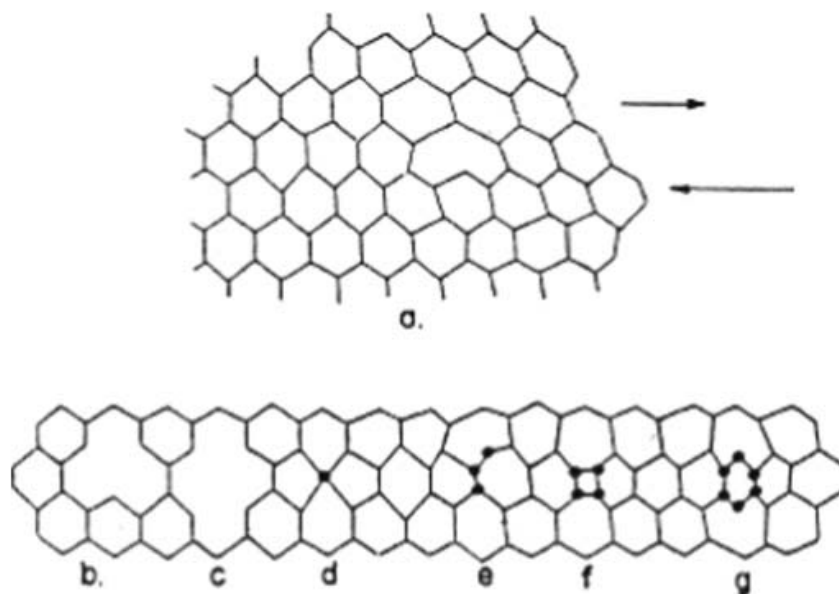
Многобројна истраживања баве се утицајем гама зрачења на угљеничне материјале [100]. Као широкопримењивани материјали, највише су испитивана угљенична влакна. Овај материјал се не сматра наноматеријалом јер су појединачни филаменти у влакнима пречника од 5 до 10 μm . Влакна су занимљива за посматрање утицаја гама зрачења на структуру угљеничних sp^2 веза у материјалу и на промене у микроструктури као и хемијским карактеристикама након третмана зрачењем.

Ксу и сарадници су уочили промене у површинској морфологији влакана у виду повећане храпавости површине и повећања удубљења у самој структури влакана [101]. Ови резултати би се могли протумачити као да фотони гама зрачења „нагризају“ површину угљеничног влакна. Примећено је да дефекти у структури расту са повећањем дозе зрачења, у опсегу доза од 0 до 0,2 MGy, у атмосфери азота. У овом случају, доминантан је ефекат Комптоновог расејања при интеракцији гама фотона и материјала. Механизам реакције је јонизација. Електрон и расејани фотон настају након интеракције упадног фотона и угљениковог атома у влакну, односно графитној структури. Један од производа је и слободни радикал угљеника, настао анјонским или катјонским механизмима стварања радикала. Количина дефеката у угљеничном влакну се смањује и повећава његова графитизација. Зрачење доводи и до загревања у угљеничним влакнима и графиту.

Утицај апсорбоване дозе гама зрачења на густину влакана приказује да долази до повећања густине са повећањем дозе. Главни разлог за овакве промене може бити повећана кристаличност. Оваква појава се може приметити и код графита и MWCNT о чему ће бити дискутовано у наставку [102].

У експерименту гама зрачења графита, у атмосфери азота, при дози од 1 MGy уочено је да долази до увођења дефеката у структуру озраченог материјала. Зрачење графита доводи до стварања домена шестоугаоног дијаманта, аморфног, стакластог угљеника и слојевитог угљеника (попут слојева у главици лука). Ови резултати нису били изненађујући с обзиром да озрачивање графита електронским сноповима ствара слојевити угљеник који се може реверзибилно претворити у ултрадисперговани дијамант. Телинг и срадници су теоријски описали стабилизацију решетке графита после гама озрачивања [103]. Они су предложили да се дефекти у структури решетке стабилишу стварајући петоугаоно-шестоугаоне дефекте и уз елиминацију једаног атома угљеника из структуре графита. Галван и сарадници [104] су такође посматрали различите графитне структуре настале након озрачивања, при чему су најчешће примећене слојевите структуре са фулеренским облицима и графитне структуре са ротационим и транзиционим померајима. Овакве промене су веома зависне од услова озрачивања и дозе гама зрачења.

У случају гама и зрачења електронским сноповима јавља се сличан тип дефеката: хексагоналне дијамантске структуре, фулеренске структуре и стакласти угљеник. Повећање броја дефеката у графиту након гама зрачења је значајно и имплицира на пуцања C-C веза што доводи до закривљивања у графенском листу. Слика 16 представља пример дефектних структура изазваних зрачењем у sp^2 графитним структурама.



Слика 16. Дефекти у структури у графитној равни изазвани гама зрачењем а) дводимензионални низ дефеката, б) једна шупљина, в) дупла шупљина, г) дупла шупљина плус један атом, д) дупла шупљина плус четири атома, ђ) дупла шупљина плус шест атома, слика адаптирана из референце [100].

Гама зрачење изазива овакве дефекте и код угљеничних нанотуба. Бројна истраживања урађена у оквиру Групе за физику и хемију угљеничних наноматеријала института „Винча“ указују на настајање дефеката у структури нанотуба и везивања функционалних група на нанотубе, односно њихову ковалентну функционализацију [105-109]. Показали смо да са порастом дозе расте број функционалних група на нанотубама и притом долази до повећања неуређености у структури. При дози од 100 kGy можемо рећи да долази и до сечења нанотуба јер је примећено знатно смањење њихових дужина [109]. Скакалова и сарадници [110] су утврдили да са даљим повећањем дозе зрачења, SWCNT колапсирају, док су MWCNT стабилније. Занимљиво је да је молекул фулерена толико стабилан да гама зрачење доводи само до њиховог међусобног повезивања односно димеризације или тримеризације.

Утицај гама зрачења на графен још се испитује [111]. Истраживања су показала да се гама зрачење може користити за редукцију [112] или даљу функционализацију графен оксида [113]. То омогућава његово лакше дисперговање у течностима и

добиање колоида са боље ексфолираним графен оксидом. Такође, показано је да зрачење доводи и до дефеката у структури појединачних слојева графена попут стварања нанопора или грађења ковалентних веза између суседних појединачних слојева. Сами механизми реакција гама зрачења и графена нису још у потпуности истражени.

3. Раманска спектроскопија

У овом поглављу описана је раманска спектроскопија, метода која је најпогоднија за карактеризацију угљеничних наноматеријала. Она је одабрана као главна метода анализе слојева графена, угљеничних нанотуба и графенских квантних тачака који су предмет ове докторске дисертације.

3.1. Увод у раманску спектроскопију

Основне спектроскопске методе за детекцију вибрације молекула су базиране на принципу инфрацрвене спектроскопије и раманског расејања [114]. Широко су примењене у сврхе откривања хемијске структуре и физичких стања, за идентификацију супстанци са карактеристичним спектралним „потписом“ и за квантитативно или семиквантитативно утврђивање количина супстанце у узорку. Узорци могу бити испитивани у разним физичким стањима, на пример у чврстом, течном или гасовитом стању, у топлом или хладном облику, у комадном облику или као микроскопске честице, или као површински слојеви. Раманско расејање је било мање примењивано од инфрацрвене спектроскопије, услед деградације узорка и флуоресценције. Ипак, скорашњи напредак у технологији инструментације довео је до упрошћавања опреме, ублажавања недостатака и проширења употреба ове технике.

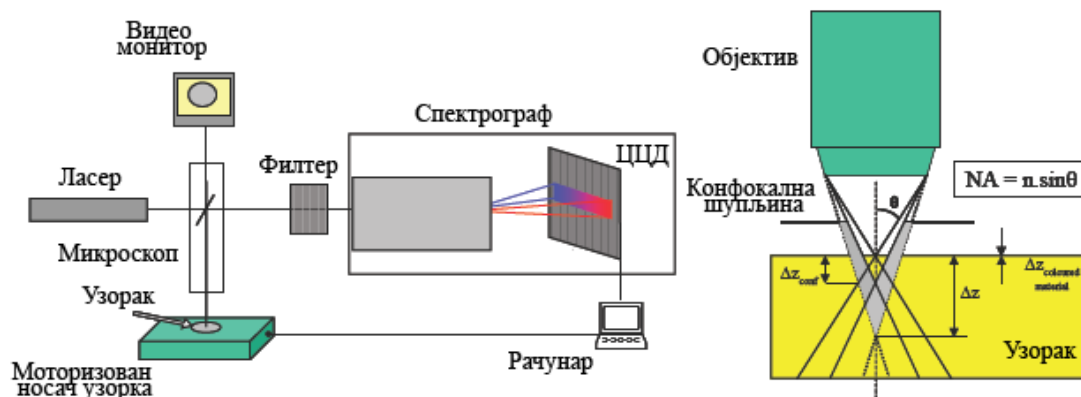
Феномен нееластичног расејања светлости прво је открио Смекал 1923. а први пут посматрали експериментално 1928. Раман и Кришнан. Касније је феномен добио назив раманско расејање. У оригиналном експерименту сунчева светлост је фокусирана телескопима на узорак који је био или прочишћена течност или гас без честица прашине. Друго сочиво је постављено поред узорка да скупља расејано зрачење. Систем оптичких филтера је употребљен да се докаже постојање расејаног зрачења, са фреквенцијом измењеном од упадне светлости, што је основа раманске спектроскопије.

3.1.1. Основна теорија

Када светлост интерагује са материјалом, фотони упадне светлости могу бити апсорбовани или расејани, или могу да прођу кроз материјал без интеракције. Једна од свакодневних илустрација расејања је плава боја неба, која се јавља при расејању плавог дела спектра на молекулима и честицама у атмосфери. То се дешава због ефикаснијег расејања плавог дела који је више енергије од црвеног дела спектра слабијих енергија.

За молекуларну идентификацију најчешће се примењује раманска спектроскопија. Раманска спектроскопија користи једну фреквенцију зрачења да се озрачи узорак. Сноп зрачења се расејава о молекуле у узорку и помера за одређени износ таласне дужине у односу на упадни сноп. Мери се промена таласне дужине у односу на упадну и та величина назива се рамански померај. У раманском расејању, светло интерагује са молекулима и дисторзира (поларизује) електронски облак око језгра да би се створила краткоживећа „виртуелна“ стања која се брзо релаксирају излучивањем фотона.

Промене енергије које се прате у вибрационој спектроскопији су оне које доводе до кретања језгра. Уколико је само дисторзија електронског облака укључена у расејање, овај процес се назива Рејлијево расејање. Уколико је кретање језгра укључено у процес расејања, енергија ће бити пренесена или са упадног фотона на молекул или са молекула на расејани фотон. У овим случајевима процес је нееластичан и енергија расејаног фотона се разликује од енергије упадног фотона за једну вибрациону јединицу. Овакав процес се назива раманско расејање. То је инхерентно слаб процес, само се један од сваких 10^6 - 10^8 фотона расејава раманским расејањем. Ипак, то не чини процес неосетљивим јер се модерни микроскопи и ласери са великим густинама снаге могу прецизно фокусирати на мале узорке. Међутим то може да доведе до других процеса попут деградације узорка и флуоресценције [115]. На слици 17 представљен је принцип рада раманског спектроскопа. Апаратура је једноставна, састоји се од ласера и спектрографа за емисију и детекцију зрачења, микроскопа са камером за центрирање узорка и фокусирања снопа, помоћне оптике и управљачког рачунарског система.



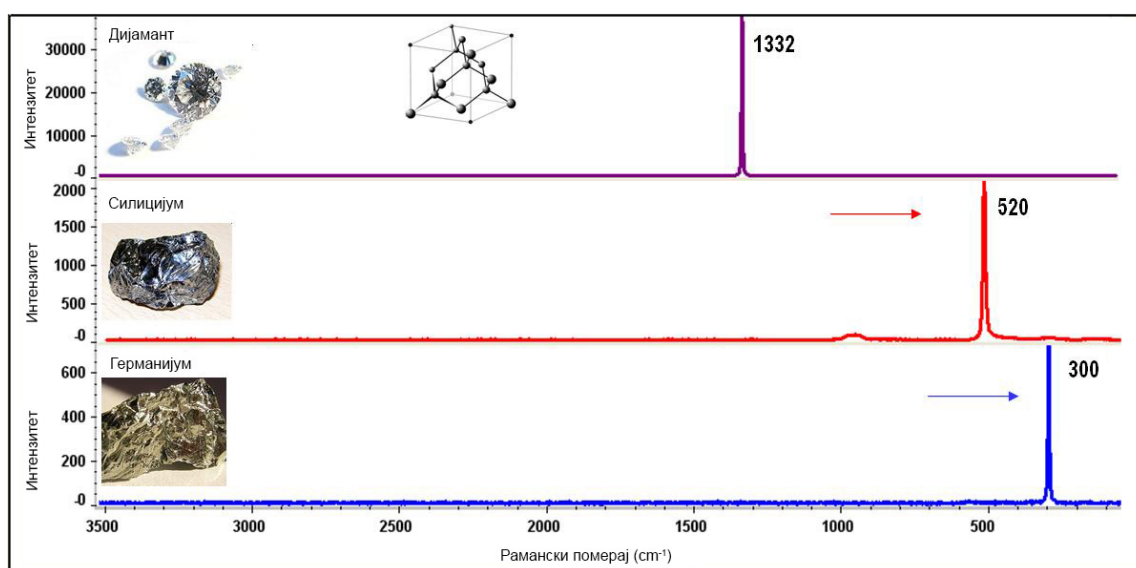
Слика 17. Принцип рада раманског спектроскопа.

Раманско расејање представља меру помераја у енергији у односу на постојеће побудно зрачење и требало би се изражавати у облику помераја Δcm^{-1} али се уобичајено означава само у cm^{-1} . На енглеском се ова величина на спектрима назива *раманским померајем* (Raman Shift) док се у нашој литератури чешће налази величина *таласни број*. Иако се опсег посматраних таласних бројева при раманској спектроскопији може мењати, најчешће се посматра опсег од 200 до 3600 cm^{-1} чиме су обухваћене најбројније траке у већини молекула. Предност раманске анализе представља и резолуција од чак $0,5\text{ cm}^{-1}$. Интензитет раманског сигнала зависи од посматране вибрације у молекулу, од инструментације и припреме узорка.

3.1.2. Примена раманске спектроскопије

У почетку своје примене раманска спектроскопија је употребљавана за испитивање неорганских материјала, а у међувремену је постала значајна и за испитивање полимера [116]. Најновије су њене примене у фармацеутској индустрији, у производњи боја, полупроводника, анализи уметничких дела, у археологији и биотехнологији [117]. Појавиле су се и примене у форензичкој анализи и процесној анализи. У наставку ће бити наведено неколико битних примена у аналитичке сврхе.

Раманска спектроскопија је погодна за испитивање неорганских материјала или оних који садрже неорганске компоненте јер подједнако добро може да идентификује атоме и молекуле. Једносмислено се може одредити чистоћа и физички облик елементарног угљеника, германијума, сумпора и силицијума. Свака трака у раманском спектру директно одговара специфичној вибрационој фреквенцији везе унутар молекула. Вибрациона фреквенција и самим тим позиција раманске траке је веома осетљива на оријентацију везе и тежину атома са сваке стране везе. На слици 18 се види пример раманског спектра дијаманта у поређењу са спектрима кристалног силицијума и германијума.



Слика 18. Рамански спектри материјала са једном вибрационом фреквенцијом, слика адаптирана из референце [118].

Са спектра на слици 18 се може видети да је код дијаманта, са високо уређеном тетрадарском структуром, рамански спектар веома једноставан. Садржи само једну траку јер везе имају само једну оријентацију и јачину. Види се и да је спектар дијаманта лако препознатљив на основу позиција трака у поређењу са силицијумом и германијумом иако имају исту тетраедралну конфигурацију кристала. Тежи атоми силицијума и германијума имају мању фреквенцију вибрације веза и стога долази до помераја одговарајуће раманске траке на нижу фреквенцију.

Раманска спектроскопија је техника којом се може позитивно идентификовати и карактерисати елементарни угљеник на основу облика и позиција трака у спектру. Почевши од аморфног стања угљеника, траке у раманским спектрима се изоштравају са порастом кристаличности угљеника, до друге крајности, чистог дијаманта који има оштру линију на 1365 cm^{-1} .

Основна предност раманске спектроскопије у анализи уметничких дела и археолошких артефаката је то што се комадић узорка не мора одстранити него се спектар може снимити чак и кроз више слојева, конфокалним методама или на даљину путем оптичких каблова. Може се одредити састав материјала, старост па самим тим и утврдити оригиналност неког артефакта [119].

У истраживању раманског спектра полимера јавили су се проблеми због слабог нивоа ресејања па су морале бити примењиване посебне методе припреме узорка. Проблеме су представљали флуоресценца и термална апсорпција услед нечистоћа и филера. Ове препреке су превазиђене фурије-трансформисаном екцитацијом у блиско-инфрацрвеној области на 1064 nm (NIR FT Raman spectroscopy).

Раманска спектроскопија је веома осетљива на молекуле пигмента и боја [120]. Велика апсорпција ласерског зрачења може довести до деградације пигмената. Ови проблеми се могу решити другачијом припремом узорка (смањењем концентрације) али и комбинацијом две напредне раманске технике: површински појачана раманска спектроскопија (Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS)) и резонантна раманска спектроскопија (Resonance Raman spectroscopy (RR)), чиме се пригушује флуоресценца и појачава осетљивост за четири реда величине.

Примена у биолошке и фармацеутске сврхе се своди на две основне гране, испитивање материјала *in situ* и анализа физичких система [121]. Код посматрања органских молекула предност је што се узорци могу снимати *in situ* у воденој средини упркос могућности деградације. Молекули који садрже групе $-S-S-$, $-SH$, $-CN$, $-C=C-$ су посебно погодни за раманску спектроскопију јер ове групе имају карактеристичне траке високог интензитета. Карбонатне и фосфатне групе такође имају изражене траке. Ова техника може детектовати и промене у

физичком облику, тако да се могу детектовати полиморфизми, промене у секундарној структури пептида и главној полимерној молекуларној структури.

У фармацији постоји занимљива примена у контроли лекова. На пример, таблете аспирина запаковане у амбалажу могу се преко пластичне фолије поредити са контролним узорком активне супстанце, да се потврде њихове физичке особине, чистоћа и кристалност.

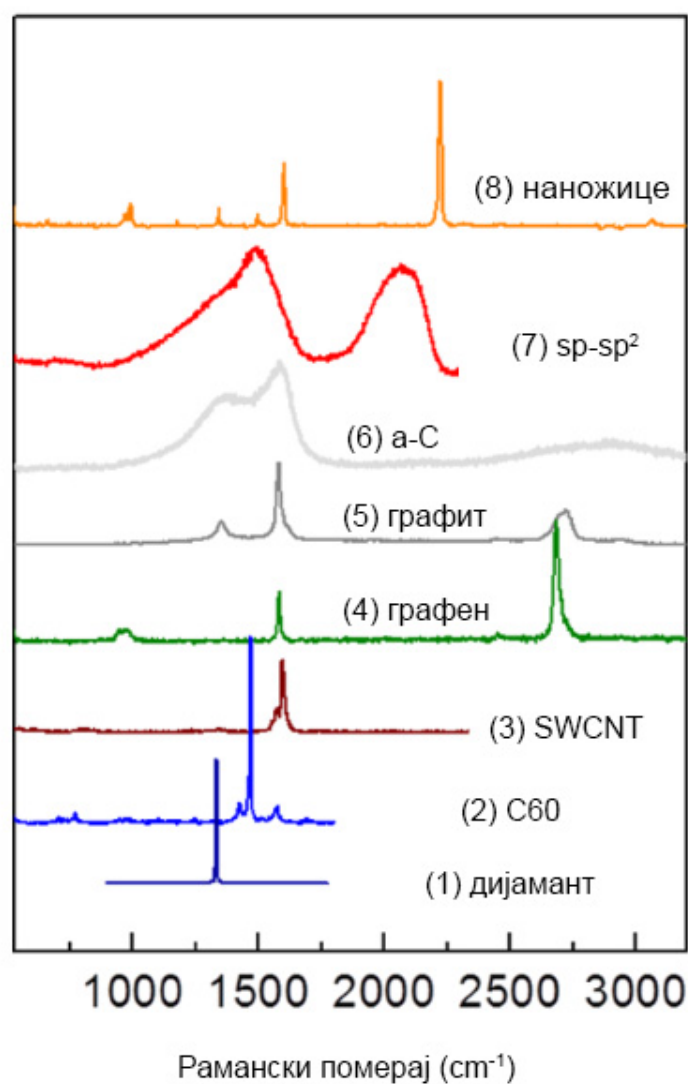
3.2. Раманско расејање у угљеничним материјалима

Раманско расејање је веома корисна спектроскопска метода за испитивање и идентификацију различитих облика угљеника [1-3, 122]. Разноликост веза између два атома угљеника у структури молекула и кристалних решетки је фасцинантна, посебно у поређењу са другим елементима периодног система [123].

Када се пореде спектри два алотропска облика угљеника, дијамант и графит (слика 19, спектри 1 и 5), лако се може уочити разлика између ова два материјала, иако су оба састављена од атома угљеника [124]. Спектар графита има три траке у раманском спектру (слика 19, спектар 5). Трака највећег интензитета код графита налази се на 1582 cm^{-1} . Најизраженија трака је код дијаманта померена на 1332 cm^{-1} . Разлог за ово је постојање sp^2 угљеникових атома распоређених у раванским слојевима у којима је енергија веза већа него енергија веза између sp^3 угљеника у дијаманту. Већа енергија везе у графиту помера фреквенцију вибрације везе а самим тим и позицију траке на већу фреквенцију. Трака на 1582 cm^{-1} у графиту назива се G трака, она потиче од тангенцијалних смицајућих вибрација угљеникових атома. Постојање осталих трака у спектру објашњава се различитим енергијама везе у узорку проузрокованих дефектима и неправилностима у структури узорка. Неуређености у sp^2 структури се манифестују присуством такозване D траке која се на спектру графита налази на око 1350 cm^{-1} . Њен интензитет пропорционалан је броју дефеката [125].

Осетљивост раманске спектроскопије види се када се пореди спектар дијаманта са спектром нанокристалног дијаманта. Мала величина кристала у нанокристалном дијаманту доводи до дефеката где је решетка благо деформисана. У раманском

спектру ово се манифестује као благо померена трака тетраедралне sp^3 везе. Додатна трака на 1620 cm^{-1} и рамена на тракама су показатељи sp^2 везаних угљеника односно дефеката на површини. Ова трака се назива D' трака и биће такође анализирана у експерименталним резултатима. Веома широка трака на око 500 cm^{-1} указује на аморфни угљеник са sp^3 везама. Ови примери указују на осетљивост раманске технологије на веома мале промене у молекуларној морфологији угљеничних материјала [126].



Слика 19. Рамански спектри угљеничних материјала дијаманта (1), фулерена C_{60} (2), једнослојних угљеничних нанотуба -SWCNT (3), графена (4), графита (5), аморфног угљенка (6), кратких угљеничних ланаца (7) и других угљеничних ланаца-жица (8). Слика је адаптирана из референце [127].

Потпуно другачији рамански спектар се може приметити код угљеничних наножица (слика 19, крива 8) [127]. Код њих, атоми угљеника су везани у линеарне полиалкинске ланце атома угљеника. Раманска трака на 2150 cm^{-1} (слика 19, крива 8) се приписује sp везама у ланцима различитих дужина (8-14 sp веза) у узорку. Највећа енергија везе јавља се код sp хибридизованих атома угљеника и одговара највишој вибрационој фреквенцији у спектру.

Типични узорци са sp везама такође показују асиметричне и проширене облике спектра, које се протежу од $1000\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ и идентификују са додатним високонеуређеним sp^2 и sp^3 везаним атомима угљеника.

Графен се састоји од једног слоја sp^2 хибридизованих угљеникових атома међусобно повезаних ковалентним σ везама [128]. Када се пореде рамански спектри графена и графита (слика 19, крива 4), најупечатљивија разлика је трака на 2700 cm^{-1} која је позната као G' трака (такође је прихваћена и као 2D трака), која је много изразитија код графена. Она је други хармоник од G траке и описује интеракцију између појединачних графенских слојева. Трака G' код вишеслојног графена има подструктуру која се може моделовати фитовањем више лоренцијанских кривих. Број лоренцијанских кривих које збирно одговарају кривој траке одговара броју слојева графена у узорку. Овај поступак се користи за одређивање броја слојева графена. Такође је и интензитет G' траке битан за процену броја слојева, тачније однос интензитета G' и G трака. У спектрима графена се може уочити и D трака, као код графита, услед дефеката у структури.

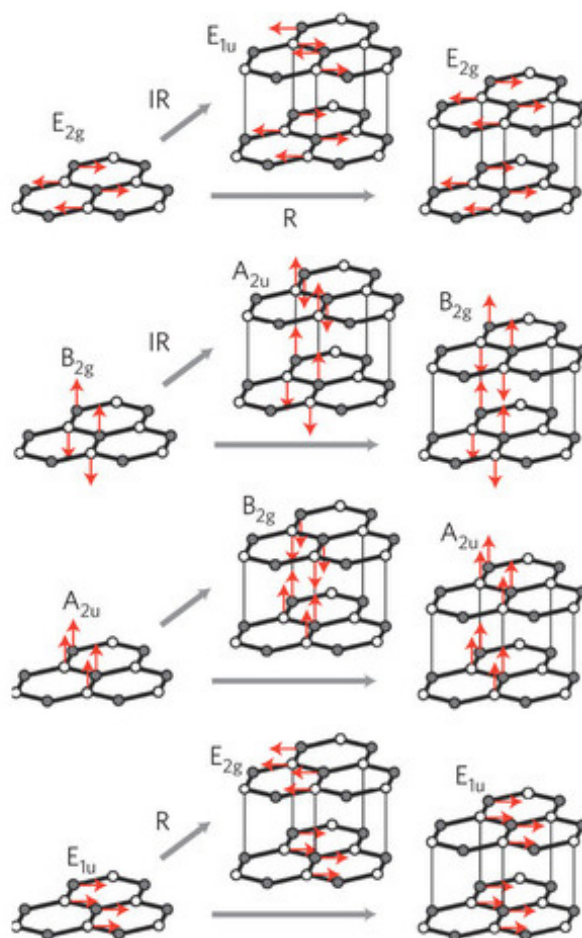
Рамански спектри фулерена и угљеничних нанотуба (слика 19, криве 2 и 3) много су богатији [129, 130]. Овде се јављају траке услед вибрације радијалног карактера које су на нижим фреквенцијама, од 100 до 300 cm^{-1} . Код нанотуба област ових трака се назива режим радијалног „дисања“ (radial breathing mode - RBM). Ове траке су јединствене за угљеничне нанотубе и као што њихово име налаже резултат су ширења и скупљања нанотуба. Фреквенције ових трака могу се повезати са пречником једнослојних угљеничних нанотуба и пружају значајне информације о њиховом стању. Рамански спектри једнослојних угљеничних нанотуба имају изражене и G и G' траке. Такође је присутна и трака D на око 1350 cm^{-1} , чији се интензитет у поређењу са интензитетом G траке често користи као

мера квалитета нанотуба. Вишеслојне угљеничне нанотубе имају сличне спектре као једнослојне осим што немају RBM траке јер спољашње нанотубе ограничавају „дисање“ унутрашњих слојева нанотубе. Трака D је код њих нешто већег интензитета што се и донекле може очекивати због вишеслојне конфигурације и већег степена неуређености структуре.

Када се рамански процес комбинује са оптичком апсорпцијом до ексцитованог стања, интензитети трака у раманским спектрима се значајно појачавају (око 1000 пута већи интензитет). То је процес за добијање резонантне раманске спектроскопије. Услед резонантног ефекта, може се посматрати рамански сигнал чак и од једног слоја графена, што је атомски равна шестоугаона структура угљеника, или једне изоловане једнослојне угљеничне нанотубе. Анализом раманског спектра и резонантних услова, добијају се прецизне информације о електронским стањима, дисперзији енергије фонона и електрон-фонон интеракцији у sp^2 структурама угљеника..

3.2.1. Раманска спектроскопија графена

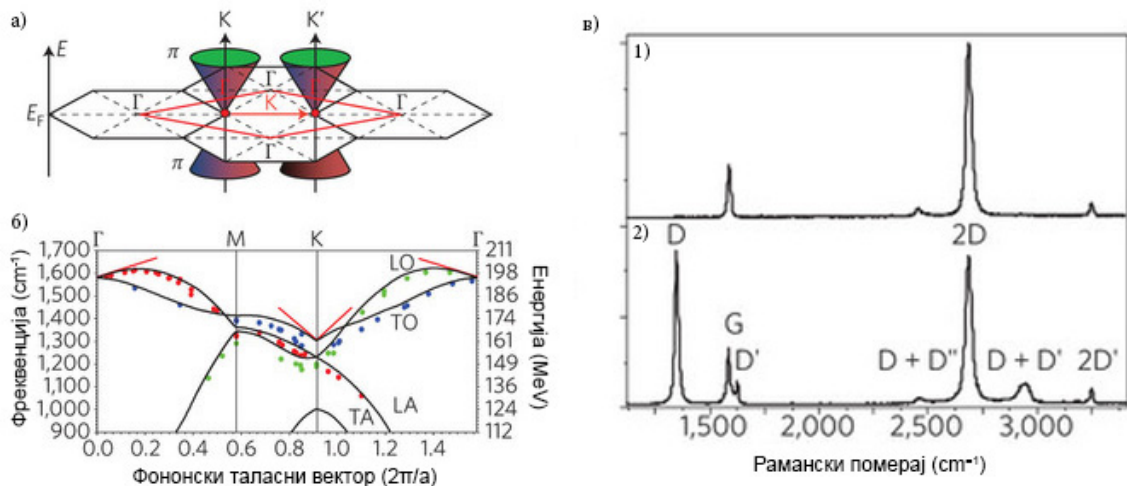
У овом поглављу обратићемо посебну пажњу на рамански спектар графена, имајући у виду да се велики део резултата бави овом тематиком. На слици 20 се види структура дводимензионалног листа графена (који је један слој у 3D кристалу графита који нараста нормално на осу шестоуглова) заједно са одговарајућом Брилуеновом зоном [131]. Постоје два изражена атома A и B по свакој јединици решетке у 2D листу графена [128]. У 3D графиту, листови графена су наслагани у два нееквивалентна слоја по свакој примитивној јединичној ћелији, тако да 3D јединична ћелија садржи 4 различита угљеникова атома као што се види на слици 20 а кристална структура припада хексагоналној просторној групи. Мало минимално растојање између суседних атома у једној равни од 1,421 Å појачава веома јако везивање унутар равни, а велико растојање између равни слојева од 3,35 Å је у складу са веома slabим везивањем. Висока анизотропија кристала графита одговорна је за већину његових занимљивих особина [132].



Слика 20. Режији осциловања у 3D графенским и графитним структурама, слика модификована из референце [133].

Прецизнија верзија релација за дисперзију фонона и густину стања фонона које су настале за 3D графит, али релевантне и за високосиметричне правце у 2D графену дате су на слици 21.

Од ових репрезентација, само је E_{2g} режим Раман активан, E_{1u} и A_{2u} су инфрацрвено активни а B_1 је оптички неактиван. Атомски помераји који одговарају овим нормалним појасевима су показани на слици 21 б). E_{2g1} режим вибрација одговара поремећајима положаја крутог листа графена у једној равни. Ове вибрације се јављају на ниским фреквенцијама (42 cm^{-1} – такозвана С трака) због тога што су суседни слојеви круто пореметили свој међусобни положај упркос слабој сили која повезује слојеве (слика 22).



Слика 21. а) Брилуенове зоне графена и Диракове купе, б) дисперзија фонона у рамански битним зонама (црна линија), в) рамански спектри савршеног слоја графена (1) и слоја са дефектима (2), слике модификоване из референце [125].

E_{2g1} режим се обично не налази у приказима раманских спектра за графит пошто има слаб интензитет и ниску фреквенцију. Са друге стране E_{2g2} режим осциловања представља поремећаје у равни који се дешава на високим фреквенцијама (1582 cm⁻¹) зато што су суседни атоми у свакој од равни слојева међусобно померене упркос јакој сили унутар појединих равни.

Рамански спектар првог реда великих кристала графита се уобичајено представља као једна високофреквентна трака на 1582 cm⁻¹, такозвана G трака која одговара раман дозвољеном E_{2g2} режиму за пиролитички графит са високо оријентисаном структуром, синтетички угљенчни материјал, често у употреби за апроксимацију особина једнокристалног графита. Раман активни E_{2g2} режим може да се посматра у (x,x), (y,y) и (x,y) повратно расејаној конфигурацији, где су правци поларизације x и y у равнима слојева.

3.2.2. Рамански спектри неуређених sp^2 угљеника

Раманска спектроскопија пружа јасан увид у пертурбације које ремете транслаторну симетрију у кристалима. Увођење неуређености у решетку (или

редукција величине кристалита) ублажава правило селекције које се тиче конзервације момента кристала, тако да фонони кроз Брилуенову зону могу да допринесу Раманском расејању у складу са амплитудом пертурбације која квари симетрију [134].

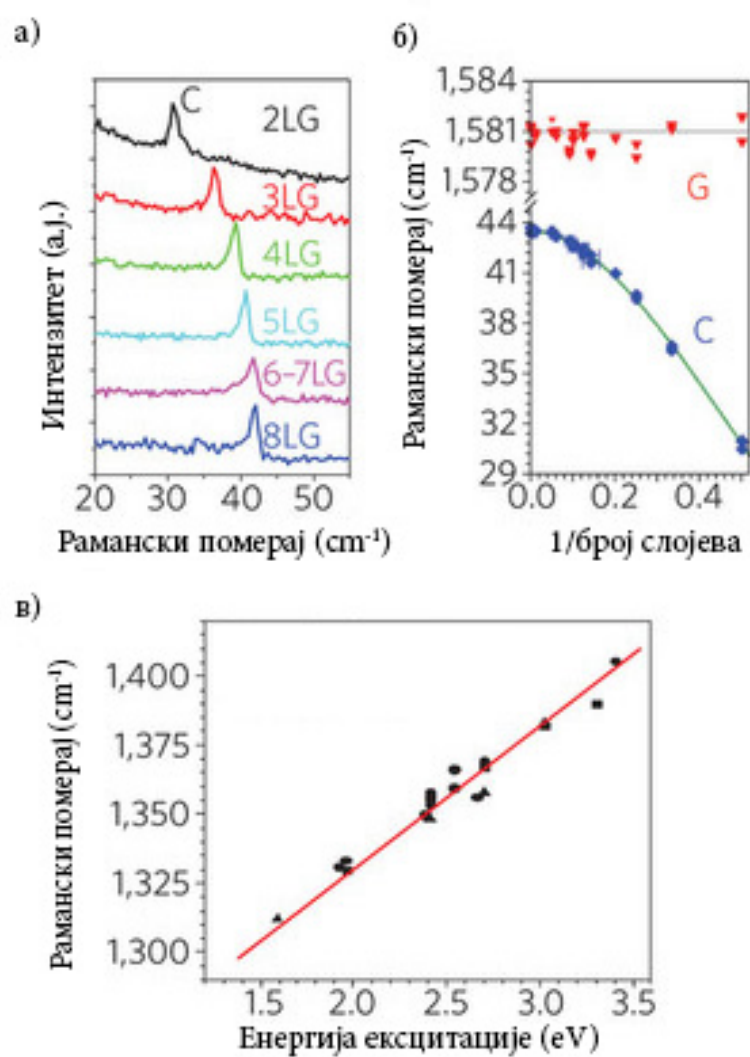
У случају графитних материјала, мала количина неуређености доводи до пораста нове Раманске траке, која није присутна у Раманском спектру једнокристалног графита. Ова такозвана трака индукована пертурбацијом, или D трака, јавља се на 1350 cm^{-1} за таласне дужине ласерске побуде од 488 nm , а однос интегралених интензитета D траке и симетријом дозвољене G-траке (E_{2g2}) на 1582 cm^{-1} је често у употреби за карактеризацију различитих неуређених sp^2 угљеника.

Посматрајући однос ($R=I_D/I_G$) интеграленог интензитета D траке и G траке у раманском спектру може се приметити промена нивоа дефеката у структури материјала када се ради на модификацији.

Туинстра и Коенинг [135] су први уочили повезаност интензитета R са величином кристалита у равни L_a , што се типично одређује дифракционим мерењима X зрачења. Најт и Вајт [136] су испитивали линеарну зависност више врста угљеничних материјала која је валидна за таласне дужине ласера у близини 514 nm .

На слици 22 изложене су карактеристике главних раманских трака у графену у зависности морфологије узорка (боја слојева графена на месту посматрања) и примењене енергије екситације ласера. За узорке са малим бројем слојева ове зависности се могу једнозначно користити при карактеризацији.

Корелација између R и L_a чини Раманску спектроскопију моћним алатом за карактеризацију количине структурне уређености у малим кристалитима графита, у поликристалним графитима и свим графитима са произвољним неуређеностима и користи се за одређивање величине кристалита. Ипак мора се нагласити да је однос R веома осетљив на резонантни рамански ефекат и зато се може посматрати само за уски опсег енергија ласера.



Слика 22. Карактеристике трака графена: а) Зависност такозване С траке (око 42 cm^{-1}) од броја слојева, б) поређење зависност од броја слојева С и G траке, в) зависност позиције D траке од енергије екситације ласера, модификовано из [133]

4. Циљ истраживања

Тренутно постоји велики проблем у примени угљеничних наноматеријала у електроници и индустрији јер је тешко добити хомогене слојеве ових материјала велике површине. Танки слојеви угљеничних наноматеријала имају одређени степен дефеката узрокованих методама синтезе, депоновања или трансфера на одговарајуће подлоге. Уколико танак слој угљеничних наноматеријала није апсолутно хомоген, односно има превише дефеката да би се користио у електроници, он може, на пример, бити ефикасан у соларним ћелијама или за електроде код суперкондезатора. Стога је битно пратити врсте и степен дефеката, односно промене у хемијским и физичким особинама танких слојева како би се одабрала оптимална примена у складу са њиховим особинама. Раманска спектроскопија је јединствена техника за анализу структуре угљеничних наноматеријала и дефеката који се у њима јављају.

Циљ истраживања ове докторске дисертације је да се помоћу одабраних угљеничних наноматеријала добију танки слојеви. Раманска спектроскопија ће се користити за анализу структуре и праћење дефеката у оваквим слојевима. У циљу добијања танких слојева велике површине користиће се две методе израде слојева: вакуумска филтрација и карбонизација криогела. Могућност добијања вискодефектних структура у угљеничним наноматеријалима под утицајем гама зрачења такође ће бити испитана.

Танки слојеви графена ће бити добијени вакуумском филтрацијом и трансферовани на стаклене подлоге. Раманском спектроскопијом анализираће се њихова уређеност, а затим и додатни дефекти уведени гама зрачењем различитих доза.

Карбонизацијом криогелова добиће се порозни материјали у виду танког слоја. Додатком три врсте угљеничних наноматеријала, као допаната у процесу прављења криогелова, добиће се танки слојеви различитих карактеристика. Циљ истраживања у овој докторској дисертацији је посматрање дефеката које ови допанти стварају у структури танких слојева раманском спектроскопијом. Променом концентрације угљеничних наноматеријала (SWCNT, графен,

графенске квантне тачке) мењаће се структурне особине танких слојева криогелова и пратити раманском спектроскопијом.

Раманском спектроскопијом ће се испитати и хомогеност узорака танких слојева по његовој целој површини. Рамански спектри ће бити снимани у више тачака како би се утврдило да ли су спектри међусобно конзистентни, односно да ли је структура узорка хомогена.

Један од задатака је и да се испита дубина продирања, утицај подлоге као и снаге раманског ласера на крајњи рамански спектар.

Танки слојеви угљеничних наноматеријала биће испитани и микроскопијом атомске силе, скенирајућом електронском микроскопијом, FTIR спектроскопијом, а биће одређена и њихова транспаренција и електрична проводност.

5. Експериментални део

У овом поглављу биће изложене експерименталне методе синтеза узорака као и методе коришћене за њихову карактеризацију.

5.1. Синтеза графенског колоида

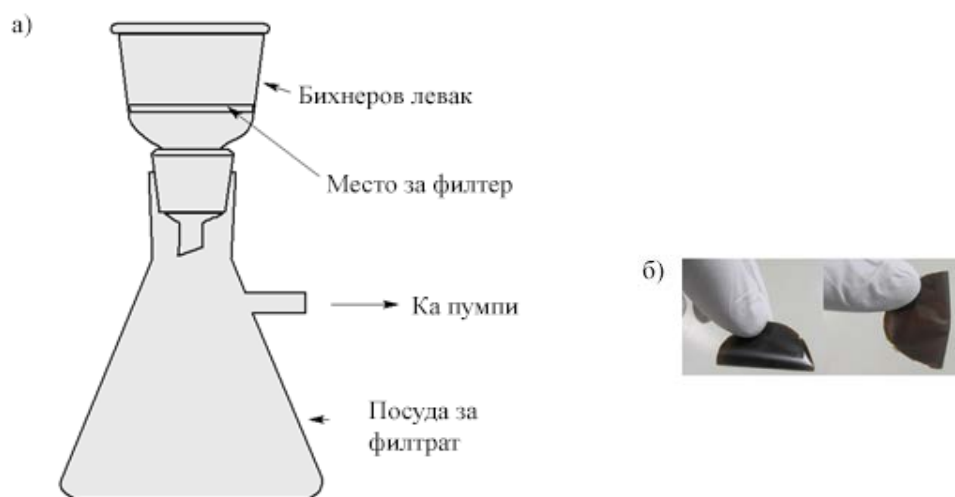
Графитини прах је купљен од Timcal, Bodio, Switzerland (ознака „*synthetic*“, 6 μm), док је поливинилпиролитон просечне молекулске масе 40000 g/mol (PVP-40) од произвођача Sigma Aldrich, St. Louis, MO. За синтезу водене дисперзије графена, 500 mg графитног праха је суспендовано у 1% раствору PVP-40 у води. Смеша је потом соницирана у ултразвучној кади снаге 750 W у периоду од 3 h. Затим је смеша центрифугирана 1 h при брзини од 4000 rpm да би се уклонили велики агрегати неексфолираног графена. Талог је одбачен док је раствор изнад талоба коришћен за припрему слојева [105]. Укупна концентрација раствора је одређена гравиметријском методом, сушењем 10 ml колоида на температури од 60 °C, на ваздуху. Мерењем масе сувог остатка одређена је концентрација графенског колоида од 22 mg/ml. На слици 23. приказана је фотографија стабилног колоида графена.



Слика 23. Стабилан колоид графена стабилизован помоћу PVP-40, након ултразвучног третмана.

5.2. Депоновање танких слојева графена

Танки слојеви графена су депоновани методом вакуумске филтрације. Апаратура за вакуумску филтрацију је приказана на слици 24а. Као филтер, коришћен је *Millipore® isopore membrane polycarbonate* (РСТЕ) филтер (0,2 μm пречник пора и 47 mm пречника самог филтера). Слој на филтеру је испиран водом у вишку да би се уклонио остатак сувишног, слободног PVP-40. Мембрански филтер на којем је депонован графенски слој са једне стране, прислоњен је на стаклену подлогу а вишак течности апсорбован је листом филтер папира. Фотографија графенског танког слоја приказана је на слици 24 б.

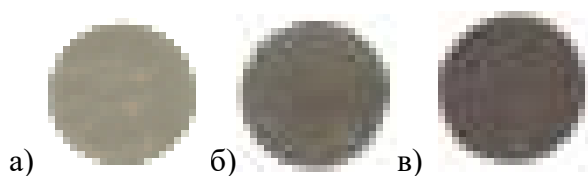


Слика 24. Шема апаратуре за вакуумску филтрацију (а) и мембрански филтер са депонованим слојем графена (б) [137, 138].

Након потапања целог склопа (стакло/графенски слој/филтер) у хлороформ, РСТЕ мембрански филтер се полако раствара а графенски слој се ослобађа и остаје на стакленој подлози. Сви танки слојеви на стаклу су потом одгрејани на 500 °C у вакууму да би се уклонио заостали полимер (PVP-40).

При одабиру оптималне концентрације графенског колоида за добијање провидних и проводних слојева на стакленим подлогама, синтетисано је неколико колоида различитих концентрација: од 5 до 25 mg/ml. Фотографије танких слојева добијених депоновањем графенских колоида концентрација 10, 22 и 25 mg/ml

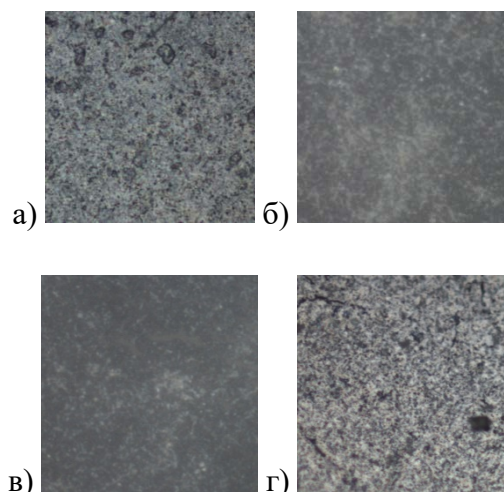
приказане су на слици 25. Добијени су слојеви различитих транспаренција: 90, 60 и 35 % (слика 25 а, б, в), редом. За испитивање утицаја гама зрачења на овакве слојеве одабрани су они који су имали транспаренцију од око 60 % који су притом имали оптималну хомогеност и добру репродуцибилност при трансферу на стаклену подлогу.



Слика 25. Фотографије слојева добијених са различитм разблажењима почетног колоида, концентрација а) 5, б) 15 и в) 22) mg/ml.

5.3. Модификација графенских танких слојева гама зрачењем

Графенски танки слојеви на стакленим подлогама су озрачени гама зрачењем помоћу ^{60}Co извора у ваздуху. Извор активности 22.57 GBq налази се у Радијационој јединици у Институту за нуклеарне науке „Винча“ са енергијом фотона од 1.3 MeV. Слојеви су озрачивани са три дозе: 25, 50 и 110 kGy. Након озрачивања стаклене подлоге су промениле боју у браонкасту. Након краткотрајног одгревања (30 минута) на 400 °C почетна транспаренција стакла је обновљена тако да се резултати мерења транспаренције узорака могу поредити са мерењима пре зрачења. На слици 26 приказане су фотографије, снимљене камером AFM микроскопа, графенских слојева на стакленим подлогама пре и након зрачења.



Слика 26. Фотографије снимљене са помоћном камером AFM микроскопа: а) графенски слој на стакленој подлози, б) графенски слој након дозе зрачења од 25kGy, в) 50 kGy и г) 110 kGy.

5.4. Синтеза РФ танких слојева допираних угљеничним наноматеријалима

У овом делу рада описан је поступак прављења РФ слојева методом поликондензације резорцинола ($C_6H_4(OH)_2$) (R) са формалдехидом ($HCHO$) (F), по методи Пекале [98]. Натријум карбонат (Na_2CO_3) (C) је коришћен као основни катализатор. Резорцинол је растворен у F, у почетној концентрацији од 5 тежинских %, док је моларни однос између R и F био 0,5. Однос катализатора C и R је износио 1 : 200. Раствору R у F додати су угљенични наноматеријали, у концентрацијама од 0,5 до 2 %. Угљенични наноматеријали додати су РФ раствору у облику колоида чија је припрема описана у наставку.

Колоидни раствор угљеничних нанотуба добијен је соницирањем натријум додецил бензен сулфоната (Sodium Dodecyl Benzene Sulphonate - SDBS) и нанотуба у односу 1:5, у 100 ml дејонизоване воде. Коришћено је 50 mg SWCNT чистоће 95% од произвођача BuckyUSA. Добијени раствор је сонициран на ултразвучној кади снаге 750 W, у периоду од 3 h. Затим је раствор центрифугиран на 4000 обртаја по минути, у периоду од 1 h да би се уклониле недисперговане нанотубе, које падају на дно [139]. Стабилан раствор је одвојен и коришћен у даљим истраживањима.

Графенски колоид је добијен по истој методи описаној у поглављу 5.3. за потребе танких слојева графена [105].

Колоиди графенских квантних тачака добијени су електрохемијским поступком [94]. Две графитне електроде су коришћене као катода и анода. Као електролит коришћен је натријум хидроксид у етанолу (у концентрацији од 3%) при јачини струје од 20 mA. Количина воде једнака количини етанола се постепено додаје у мешавину уз мешање, а затим се алкохол уклања упаравањем под сниженим притиском. Киселост раствора је подешена до pH 7 додавањем HCl, тако да је коначна концентрација графенског материјала 1 mg/ml а NaCl 0.9%.

Овако добијени раствори се користе у поступку прављења криогелова [140]. Хомогено измешан раствор R, F и угљеничног наноматеријала је сипан између две стаклене плоче и осушен. Такви слојеви су изложени топлоти у (1,1,1) циклусу где сваки број представља број дана на собној температури, на 50 и 90 °C. Након фазе термичког третмана добијају се гелови који се преводе у криогелове процесом сушења смрзавањем, процедуром по Тамону [141]. Гелови се потапају у 10 пута већу количину *t*-бутанола (Центрохем Београд), где су стајали 30 часова а потом су испрани још два пута свежим *t*-бутанолом. Смрзавање је извршено у лабораторијским условима. Прво су узорци смрзнати на -30 °C, 24 сата. Након тога, замрзнати су у акрилним коморама. Притисак вакуума током двадесет сати при сушењу смрзавањем износио је 4 mbar.

Слојеви угљеничних криогелова добијени су одгревањем у струји азота на 850 °C у трајању од 2 сата, чиме се постиже карбонизација криогелова. Узорци су постепено охлађени до собне температуре након чега су коришћени за различите карактеризације.

5.5. Методе карактеризације танких слојева

Оптичка транспаренција графенских танких слојева депонованих на стакленој подлози је мерена на таласној дужини од 550 nm помоћу UV-vis спектроскопа. Спектри су снимљени у опсегу од 300 до 1500 nm помоћу Avantes UV-vis

спектрофотометра. Сва UV-vis мерења су урађена на собној температури и аутоматски коригована на чисту стаклену подлогу.

Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy - FTIR) коришћена је за испитивање танких слојева добијених од РФ криогелова. Ови слојеви су анализирани на собној температури, у опсегу од 400 до 3400 cm^{-1} на Nicolet 380 FTIR, Thermo Electron Corporation спектрометру (приказан на слици 27).



Слика 27. Nicolet 380 FTIR, Thermo Electron Corporation спектроскоп.

Рамански спектри танких слојева добијених од РФ криогелова снимљени су на инструменту *DXR Raman Spectroscopy Thermo Scientific* (приказаном на слици 28). При снимању одабрана су три ласера, таласних дужина од 532 nm (диодни чврсти), 633 nm (He-Ne гасни) и 780 nm (диодни). При снимању, ласери су радили при константним снагама од 5 mW и експозицији од 10 s. Рамански спектри неозрачених и гама озрачених графенских танких слојева депоновани вакуумском филтрацијом су снимљени на истом инструменту. Позиција G траке у раманском спектру графена је испитана у зависности од примењене снаге екситационог ласера (при побуди од 532 nm). Загревање узорка деловањем зрачења раманског

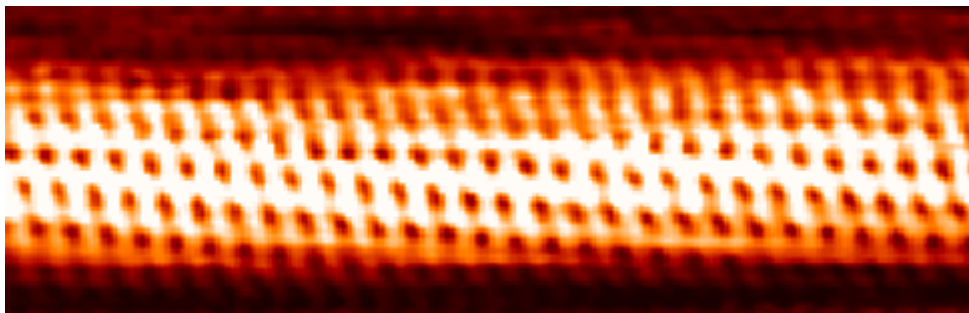
ласера настаје услед преноса енергије са високо побуђених електрона у кристалној структури узорка путем електрон-фонон расејења. Уочени су помераји код G траке графена са променом снаге ласера где је она мењана у опсегу од 1 до 10 mW. Померај G траке од $1,56 \text{ cm}^{-1}$ уочен је тек при највећој снази ласера, што се може објаснити загревањем графенског узорка на подлози. На основу прорачуна температурног коефицијента G траке двослојног графена, измерени помак позиције G траке одговара промени у температури од $\Delta T = 100 \text{ K}$ [142]. Услед тога је за екситацију ласером таласне дужине 532 nm коришћена снага ласера од 8 mW. За екситацију са 633 nm употребљена ја константна снага ласера од 7 mW.

За фокусирање ласерског снопа коришћено је сочиво увећања 50x при чему је величина тачака била од 0,7 и 2,5 μm , респективно. Спектралне резолуције су 0,5 и 1 cm^{-1} , респективно. Снимања су изведена на собној температури на ваздуху. Сваки узорак је снимљен на пет различитих места да би се потврдила хомогеност и униформност узорака. Контрола снимања раманских спектара вршена је употребом софтвера OMNISC. Код сваког спектра је извршена корекција на утицај подлоге, флуоресценцију и корекција базне линије. Време аквизиције је било 10 s са 20 скенова. Рамански спектри су анализирани у програму Origin 8.



Слика 28. Рамански спектрофотометар *DXR Raman Spectroscopy Thermo Scientific* коришћен у склопу овог истраживања.

Морфологија танких слојева графена и танких слојева добијених од РФ криогелова је анализирана микроскопом атомске силе (Atomic Force Microscopy - AFM). AFM је погодан за топографску анализу дводимензионалних и нископрофилних материјала. И поред техника са већом резолуцијом и могућностима снимања на атомском нивоу, AFM и њој сродне технике микроскопије скенирајућом сондом (Scanning Probe Microscopy – SPM) остају најпогодније за снимање угљеничних наноматеријала. Предности су једноставна припрема узорка и могућности снимања у различитим срединама (ваздух, вода, вакуум). Могуће је и посматрање тополошких и електронских карактеристика узорка у исто време методом скенирајуће тунелирајуће сонде (Scanning Tunneling Microscopy – STM). На слици 29 је представљена STM слика угљеничне нанотубе на којој се јасно уочава распоред атома у њеној структури.



Слика 29. Атомска резолуција угљеничне нанотубе добијена STM на институту NIST у САД, модификовано из [143].

У овој докторској дисертацији, AFM снимања су урађена на *Quesant* микроскопу на ваздуху и собној температури. Фотографија микроскопа приказана је на слици 30. Микроскоп је радио у бесконтактном режиму (енг. *tapping mode*). За снимање су коришћене стандардне силицијумске иглице (*NanoandMore, GmbH*) константе силе 40 N/m.



Слика 30. Quesant AFM микроскоп.

Површинска морфологија танких слојева добијених од РФ криогелова је испитивана и скенирајућом електронском микроскопијом (Scanning Electron Microscope - SEM) ознаке JSM-6390 LV, произвођача JEOL, Tokyo, Japan. Овај инструмент је приказан на слици 31.



Слика 31. SEM микроскоп JSM-6390 LV, JEOL.

Трансмисионом електронском микроскопијом (TEM) посматрана је структура слојева добијених од РФ криогелова. TEM снимања урађена су на TEM Phillips EM 400T на 120kV. Узорци су припремљени депоновањем слојева од РФ криогелова на угљеником превучену бакарну решетку димензије 300.

6. Резултати и дискусија

Танки слојеви припремљени од одабраних угљеничних наноматеријала испитани су UV-vis спектроскопијом, инфрацрвеном спектроскопијом са Фуријеовом трансформацијом, раманском спектроскопијом, микроскопом атомске силе и скенирајућим електронским микроскопом. Резултати ових мерења приказани су у овом поглављу.

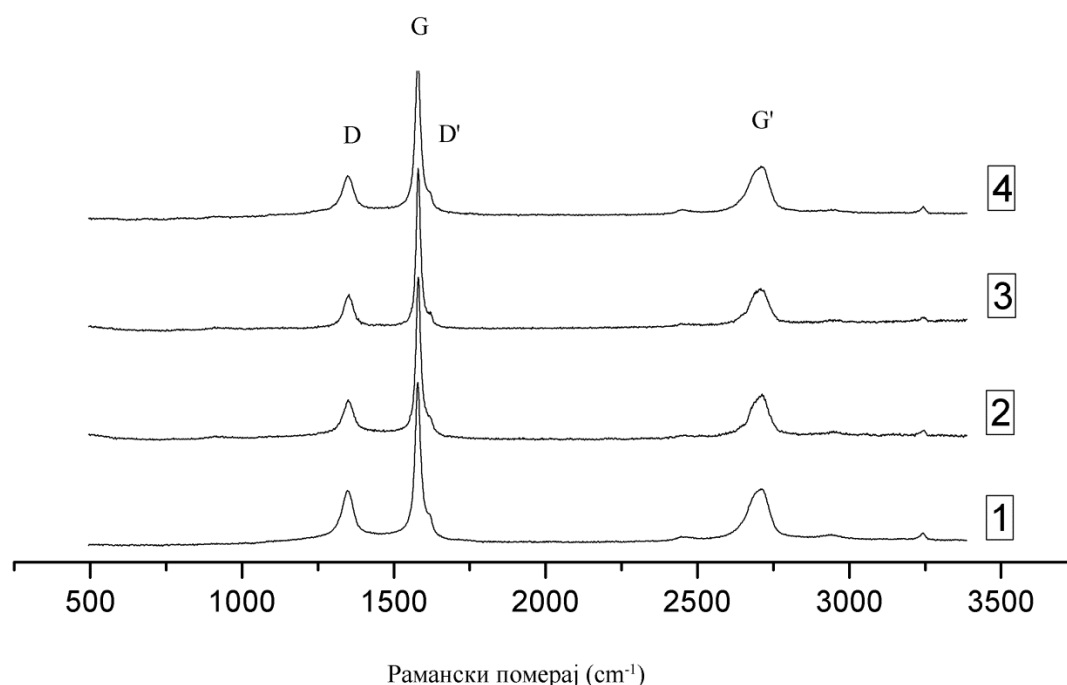
6.1. Графенски танки слојеви

У овом поглављу биће изложени резултати анализе графенских слојева раманском спектроскопијом као и микроскопским методама. Изложиће се анализа утицаја гама зрачења на овакве слојева помоћу раманске спектроскопије и закључци који се могу потврдити другим методама.

6.1.1. Раманска спектроскопија графенских слојева

Раманска спектроскопија графенских материјала пружа увид у електронску и вибрациону структуру графена. При снимању спектра, посматрано је 5 различитих тачака на површини узорка. Нису уочене битне разлике у карактеристикама спектра, тако да на основу раманске спектроскопије можемо закључити да су узорци хомогени. На слици 32 су дати рамански спектри нетретираних и озрачених танких слојева графена. Озрачени танки слојеви графена су били изложени дозама гама зрачења од 25, 50 и 110 kGy. Као што се може видети са слике 32, у свим раманским спектрима, трака највећег интензитета је на око 1580 cm^{-1} и назива се G трака као и трака на око 2700 cm^{-1} која се означава са G'. За побуду, коришћен је ласер таласне дужине од 532 nm. Сви спектри су нормализовани на вредност интензитета G траке. Трећа трака, на око 1350 cm^{-1} назива се D трака и она описује неуређеност у структури графена, док је трака на 1620 cm^{-1} , такозвана D' трака која се уочава као раме G траке још једна карактеристика неуређености [144].

Посматрањем D' траке (табела 4 и 5) могу се приметити исти ефекти као и код D траке, односно да су најизраженије промене код узорка озрачених са 25 kGy, види се промена ширине и померај позиције. Код узорка озрачених са 50 kGy и 100 kGy ова трака има тек мале промене у односу на неозрачен узорак. Ова трака нема велики значај у спектралним анализама али њено појављивање указује на дефекте. Детаљније анализе су посвећене D и G тракама и њиховом односу.



Слика 32. Рамански спектри графенских слојева: спектар 1) неозрачен танки слој графена, спектар 2) танки слој графена након зрачења дозом од 25, спектар 3) 50 и спектар 4) 110 kGy.

У табели 4 су приказане позиције и полуширине D, G и D' трака као и односи интензитета D и G трака (I_D/I_G однос). Након озрачивања графенских танких слојева при дози од 25 kGy постоји померај G траке ка вишим таласним бројевима (црвени померај) од $2,46 \text{ cm}^{-1}$. Даљи пораст дозе зрачења доводи до мањих помераја G траке ка вишим таласним бројевима, од $1,16 \text{ cm}^{-1}$ при дози од 50 kGy и

$0,13 \text{ cm}^{-1}$ на 110 kGy . Претпоставља се да су ови мали помераји ка вишим таласним бројевима узроковани хемијским допирањем [134, 145]. Претходни експерименти су показали да је G трака изузетно осетљива на допирање узорка поготову због јаке електрон-фонон интеракције. На основу помераја ове траке може се закључити да озрачивање графенских танких слојева доводи до благог р-допирања графенске површине [2, 146].

Највеће промене у вредности полуширина (пуне ширине на половини максимума – FWHM) G траке (табела 4) уочене су након озрачивања графенског слоја дозом од 25 kGy . Вредности полуширина се крећу од $22,90 \text{ cm}^{-1}$, израчунато за нетретиране графенске слојеве, до $33,93 \text{ cm}^{-1}$ након зрачења на 25 kGy . Даље повећање дозе гама зрачења доводи до снижења вредности полуширина G траке, па је након зрачења дозом од 50 kGy ова вредност приближна вредности за нетретиране графенске слојеве, док је након зрачења на 110 kGy вредност полуширине G траке снижена у односу на нетретиране слојеве.

Слично понашање уочено је и за параметар I_D/I_G (табела 4). Након зрачења дозом од 25 kGy вредност параметра I_D/I_G се значајно повећала у односу на нетретирани узорак: са $0,406$ се повећава на вредност од $0,489$ након зрачења. Даље повећање дозе, на 50 и 110 kGy доводи до снижења I_D/I_G испод вредности овог параметра израчунатог за нетретирани узорак графенског слоја. Однос интензитета D и G траке описује неуређеност у sp^2 структури графена. Са повећањем броја дефектата, вредност параметра I_D/I_G расте. Дефекти у структури графена су sp^3 и sp хибридовани атоми угљеника, који могу настати као последица оксидације графена, избацивања C атома из хексагоналне решетке графена и појаве ваканција у структури, аморфизације, присуства нечистоћа [134]. На основу прорачуна датих у табели 4 може се закључити да гама зрачење при ниским дозама доводи до значајног повећања дефеката у структури графена, за $20,44\%$. Међутим, даље повећање дозе гама зрачења, на 50 и 110 kGy доводи до повећања уређености у структури графенских слојева, што се манифестује кроз драстично снижење односа I_D/I_G . Ниво дефеката је опао у односу на неозрачени узорак за 14 и 30% након гама зрачења, при дозама од 50 и 110 kGy , редом. При најнижој дози гама зрачења долази до великог повећања структурне неуређености графенских танких

слојева највероватније као последица избацивања C атома из решетке праћене аморфизацијом [109]. Могућа је и ковалентна функционализација [147], односно уградња различитих кисеоничних функционалних група у структуру графена. При вишим дозама, на 50 и 100 kGy структурна неуређеност графенских танких слојева опада. Претпоставља се да су ове појаве узроковане интеракцијом појединачних слојева графена у узорку и формирањем ковалентних веза између суседних слојева.

Табела 4. Позиције и вредности полуширина G, D и D' траке као и однос интензитета D и G траке. Таласна дужина екситационог ласера је 532 nm.

Доза гама зрачења (kGy)	Позиција G траке (cm ⁻¹)	FWHM ширина G траке (cm ⁻¹)	Позиција D траке (cm ⁻¹)	FWHM ширина D траке (cm ⁻¹)	Позиција D' траке (cm ⁻¹)	FWHM ширина D' траке (cm ⁻¹)	Однос I _D /I _G
0	1579,13	22,90	1347,07	51,10	1617,72	22,79	0,406
25	1581,59	33,93	1354,79	67,50	1620,68	26,19	0,489
50	1580,29	23,17	1352,86	43,39	1618,54	21,96	0,348
110	1579,26	21,94	1348,04	59,78	1618,00	21,46	0,284

Да би се добио комплетнији увид у промене које настају у графенским слојевима при гама зрачењу, исти узорци су даље анализирани раманском спектроскопијом где је за побуду коришћен ласер таласне дужине 633 nm. Тим је добијен увид у стање дубљих слојева узорка [2].

У табели 5 се налазе позиције G, D и D' траке са одговарајућим полуширинама и односима интензитета I_D/I_G нетретираних и озрачених слојева побуђених екситационом линијом ласера на 633 nm. При овој таласној дужини ласера остварује се екситација дубљих слојева узорка и резултујући рамански спектар је

одраз стања унутар самог слоја. Из резултата приказаних у табели 5, уочава се да позиција G траке остаје непромењена са променом дозе гама зрачења. Тиме се може закључити да се хемијско допирање не дешава у дубљим слојевима узорка.

Промене у вредности полуширина G траке при таласној дужини екситационог ласера од 633 nm (табела 5) уочене су након озрачивања графенског слоја при свим дозама гама зрачења. За разлику од претходног случаја (табела 4), вредности полуширина G траке линеарно расту са порастом дозе гама зрачења и крећу се од $20,76 \text{ cm}^{-1}$, израчунато за нетретиране графенске слојеве, до $37,69 \text{ cm}^{-1}$ након зрачења на 110 kGy.

Такође, потпуно другачије понашање уочено је и за параметар I_D/I_G (табела 5) у односу на вредности истог при таласној дужини екситационог ласера од 532 nm (табела 4). Са порастом дозе гама зрачења, вредност параметра I_D/I_G расте готово линеарно са дозом гама зрачења: од 0,432 се повећава на вредност од 0,737 након зрачења дозом од 50 kGy. Даље повећање дозе, на 110 kGy доводи до благог снижења I_D/I_G на 0,618. На основу података приказаних у табели 5 се може закључити да гама зрачење доводи до повећања неуређености у структури графенских танких слојева. Ово повећање неуређености је готово линеарно у случају графенских слојева лоцираних у дубљим слојевима узорка.

Сумирањем резултата за вредности I_D/I_G из табела 4 и 5, уочава се да су вредности овог параметра знатно већи у табели 5, где су приказани резултати анализе раманских спектра при побуди од 633 nm. Овај резултат указује да је структурна неуређеност у дубљим слојевима графенског узорка далеко већа него на његовој површини.

Табела 5. Позиције и вредности полуширина G, D и D' трака као и однос интензитета D и G траке. Таласна дужина екситационог ласера од 633 nm.

Доза гама зрачења (kGy)	Позиција G траке (cm ⁻¹)	FWHM ширина G траке (cm ⁻¹)	Позиција D траке (cm ⁻¹)	FWHM ширина D траке (cm ⁻¹)	Позиција D' траке (cm ⁻¹)	FWHM ширина D' траке (cm ⁻¹)	Однос I _D /I _G
0	1581,16	20,76	1331,43	42,43	1617,61	13,51	0,432
25	1581,35	22,37	1332,79	48,69	1619,18	22,99	0,506
50	1581,71	21,77	1335,20	153,79	1617,45	16,79	0,737
110	1581,81	37,69	1332,31	68,46	1620,26	15,60	0,618

2D трака (G') се у комадном графиту састоји од две компоненте, 2D1 и 2D2, што је око ¼ и ½ G траке, респективно. Позиција D траке је око 3-5 cm⁻¹ померена ка нижим таласним бројевима него код комадног графита. Померај је узрокован хемијским допирањем. Ово може указати на то да вишеслојни графен има много ширу и померену на горе 2D траку у поређењу са једнослојним графеном.

Као што је већ наведено, у претходних пет деценија снимања угљеничних материјала раманском спектроскопијом утврђене су одређене правилности за D и G траке при снимању са енергијом ласера од 2,41 eV ($\lambda=514,5$ nm) и њихова повезаност са величином кристалита у узорку добијеног дифракцијом X зрака [135]. Утврђена је релација за одређивање величине кристалита угљеничног узорка у зависности од односа I_D/I_G искључиво за ову таласну дужину побудног ласера [136].

Кансадо и сарадници су представили општу једначину за одређивање величине кристалита помоћу било које ласерске побуде чија је таласна дужина у видљивој области спектра [148]. Према формули (1), однос I_D/I_G је обрнуто пропорционалан четвртој степену енергије ласера примењене у експерименту:

$$L_a \text{ (nm)} = \frac{560}{E_l^4} \cdot \frac{I_G}{I_D} \quad (1)$$

где је L_a величина кристалита а E_l је енергија екситације употребљене при раманском снимању, изражене у електрон волтима.

Енергија екситационог ласера употребљена за одређивање величине кристалита у узорцима нетретираних и гама озрачених танких слојева графена је износила 2,33 eV (532 nm). За прорачуне се разматрају интегралене површине D и G трака уместо односа амплитуда. У табели 6 су дате вредности величине кристалита у зависности од примењене дозе гама зрачења. Може се приметити да се величина кристалита у танким слојевима графена повећава са повећањем дозе гама зрачења.

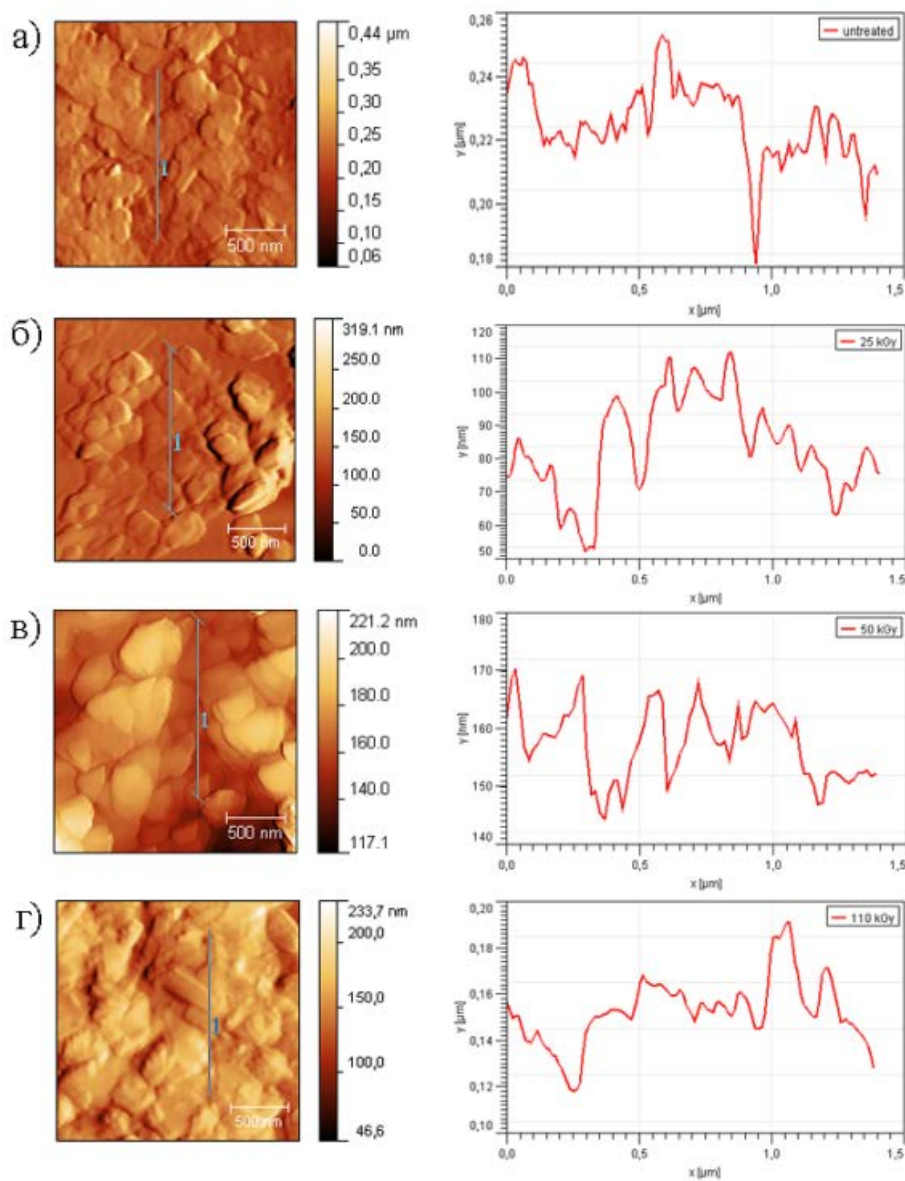
Табела 6. Вредности величине кристалита у зависности од дозе зрачења.

Доза зрачења (kGy)	L_a (nm)
0	46,80
25	38,86
50	54,59
110	66,90

6.1.2. Површинска морфологија

Површинска морфологија нетретираних и озрачених танких слојева графена испитиване су микроскопом атомске силе. На слици 33 дате су AFM слике нетретираних и танких слојева графена озрачених са дозама од 25, 50 и 110 kGy и њихови одговарајући површински профили.

Такође, мерене су и површинске отпорности слојева, методом четири сонде. Показано је да су слојеви проводни, имају површинске отпорности од 39, 22, 57 и 11 k Ω за неозрачене, и озрачене са 25, 50 и 100 kGy респективно (за узорке транспаренције око 60%).



Слика 33. AFM слике нетретираних (а) и графенских слојева озрачених дозама од 25 (б), 50 (в) и 110 kGy (г) и њихови одговарајући површински профили (десно).

Применом Gwyddion 2.30 софтвера за обраду AFM слика одређена је просечна величина кристалита L_a , на основу око 20 AFM слика велике скале. У табели 7 су приказане просечне величине кристалита у зависности од дозе. Ови резултати показују да са порастом дозе зрачења расте и величина кристалита. Добијени

результати су у сагласности са резултатима приказаним у табели 7, где је за одређивање величине кристалита коришћена формула (1).

Табела 7. Вредности просечне величине кристалита L_a измерених на основу AFM слика.

Графенски слој	L_a (nm)
0	48
25 kGy	40
50 kGy	60
110 kGy	70

Као што се може видети са слике 33, у процесу озрачивања постиже се мали пораст у величини кристалита. Границе зрна се јасно виде на нетретираним и узорцима озраченим са 25 kGy и 50 kGy док се на 110 kGy може уочити благо одсуство границе између зрна. Вредности кристалита мерена помоћу AFM су у сагласности са величином кристалита одређене раманском спектроскопијом.

На основу величине кристалита добијених помоћу различитих метода можемо претпоставити да је дошло до смањења граница зрна, односно може се рећи да долази до слепљивања појединачних зрна. Као што смо утврдили истраживањем у случају угљеничних нанотуба [109], претпостављамо да при излагању великим дозама гама зрачења долази до стварања ковалентних веза на дефектима који се јављају на графенским равнима [71]. Највише реакција се дешава на границама дефеката насталих у графитној равни услед зрачења и на ивицама зрна. Претпостављено је да на тим местима долази до ковалентног везивања између суседних графенских слојева. Тиме се зрна спајају у веће, вишеслојне кристалите. Докази за ову тврдњу могу се пронаћи и у порасту проводности узорка озраченог са 110 kGy што се објашњава бољом исповезаношћу између графенских слојева у узорку.

6.1.3. **Анализа транспаренције и дебљине слојева, дубине продирања ласера и ефекти загревања**

Интензитети трака у раманском спектру претежно зависе од таласне дужине ексцитационог ласера и тензора поларизабилности хемијске везе. У експерименталном раду, током израде ове тезе, коришћена су два ласера чије таласне дужине омогућавају специфично анализирање површине узорка као и унутрашњих слојева узорка у дебљим слојевима.

Продирање светлости кроз слојеве графена је ограничено, тако да се може рећи да је раманска спектроскопија добра за посматрање површине самог узорка. Дубина продирања ласера δ у узорак је директно пропорционална индексу преламања n и коефицијенту пригушења k (релација 2):

$$\delta = \lambda_{\text{exc}} / 4\pi nk \quad (2)$$

Вредности индекса преламања и коефицијент пригушења графенских танких слојева мерени елипсометром употребљени су за прорачуне [149]. У табели 8 дате су таласне дужине побуде ласера и прорачунате дубине продирања на основу горе наведене формуле (2). Узимајући у обзир диелектричну константу графена, примећује се да се дубина продирања мења само 15% при промени са зеленог (532 nm) на црвени побудни ласер (633 nm).

Табела 8. Дубина продирања две побудне таласне дужине ласера.

λ (nm)	δ (nm)
532	13,07
633	15,55

Наир и сарадници су проучавали транспарентност једнослојних и вишеслојних листића графена. Они су установили да сваки слој графена апсорбује 2,3 % упадног зрачења при чему је Ламбер-Беров закон испоштован, упркос томе што је

дефинисан за мале концентрације при којима молекули међусобно не интерагују. Дебљина свих графенских слојева се може израчунати помоћу једначине 3:

$$t_g = \frac{-\log\left(\frac{I}{I_0}\right)}{\varepsilon_g} \quad (3)$$

где је ε_g прорачунати коефицијент апсорпције графена, I је трансмисија у %, I_0 је 100% трансмисија без апсорпције.

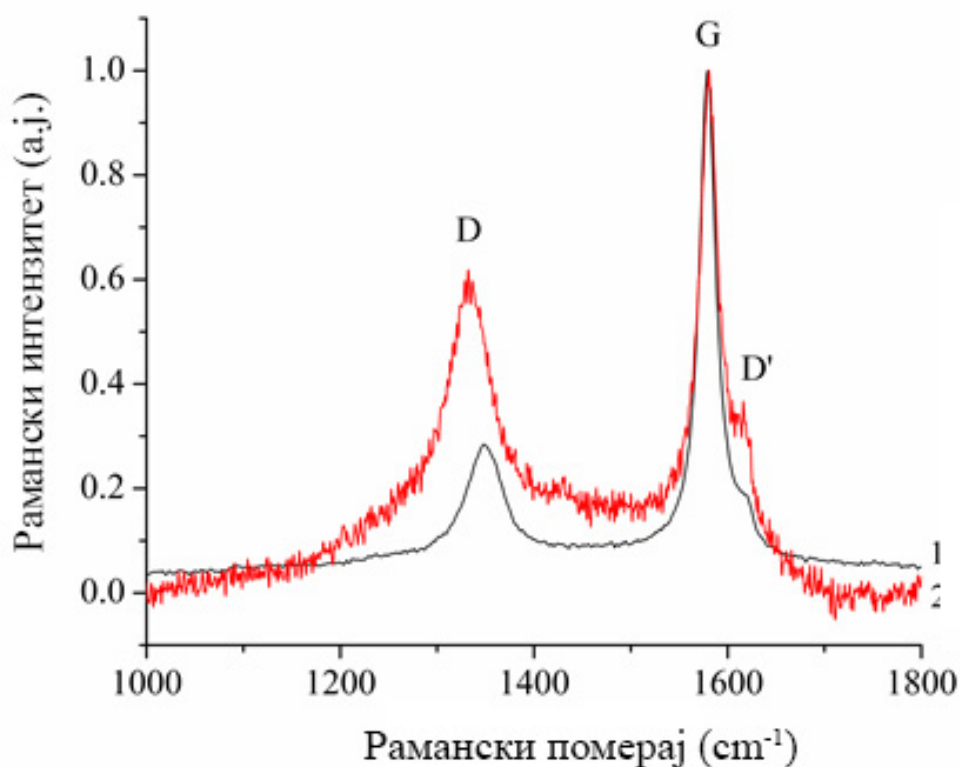
У табели 9 су наведене вредности оптичке трансмисије и оптичке дебљине графенских танких слојева. На основу израчунатих вредности дубине продирања и дебљине неозрачених и озрачених графенских танких слојева претпостављено је да при побуди са црвеним ласером, долази до његовог продирања испод самог танког слоја графена и уласка снопа значења у стаклену подлогу. Ова претпоставка је касније потврђена анализом раманских спектра.

Табела 9. Оптичке трансмитансе (Т), коефицијенти апсорпције и дебљина неозрачених и озрачених графенских слојева

Доза зрачења (kGy)	Т на 550,23 (%)	Коефицијент апсорпције (%)	Дебљина (nm)
0	59,50	40,50	17,61
25	58,87	41,00	17,83
50	57,97	42,00	18,20
110	56,95	43,00	18,70

На слици 34 дата су два раманска спектра истог узорка озраченог графенског танког слоја на 110 kGy, снимљени употребом две различите побудне таласне дужине ласера. Рамански спектар црне боје је добијен применом зеленог ласера (532 nm) за побуду, док је спектар црвене боје резултат побуде узорка црвеним ласером (633 nm). На рамански спектар графенских танких слојева снимљен

помоћу црвеног ласера утиче и стаклена подлога. Позиције G трака као и њихове полуширине (FWHM) представљене су у табели 10.



Слика 34. Рамански спектри танког графенског слоја озраченог дозом од 110 kGu снимљен са побудном таласном дужином ласера од 532 nm (1) и 633 nm (2).

Ширина G трака снимљене након побуде црвеним ласером су много веће (табела 10). Карактеристике стаклене подлоге могу се приметити у овом спектру у виду подизања базне линије, ширења свих трака као и шума који се јавља у спектру услед рефлексије ласера у стакленој подлози. Стога се у случају графенских танких слојева за карактеризацију самог графенског узорка користи зелени ласер, таласне дужине 532 nm. Иако је у нашем случају просечна дебљина слоја, одређена AFM, износила 18 nm, са спектра се може видети да на овој таласној дужини утицај подлоге није приметан.

Табела 10. Позиције G и D трака, њихове ширине (FWHM) добијене помоћу два побудна раманска ласера од 532 nm и 633 nm.

Побудна линија ласера (nm)	Доза гама зрачења (kGy)	Позиција G траке (cm ⁻¹)	FWHM ширина траке (cm ⁻¹)	Позиција D траке (cm ⁻¹)	FWHM ширина траке (cm ⁻¹)
532	110	1579,26	21,94	1348,04	59,78
633	110	1581,81	37,69	1332,31	68,46

6.2. Танки слојеви добијени од РФ криогелова допираних графеном, угљеничним нанотубама и графенским квантним тачкама

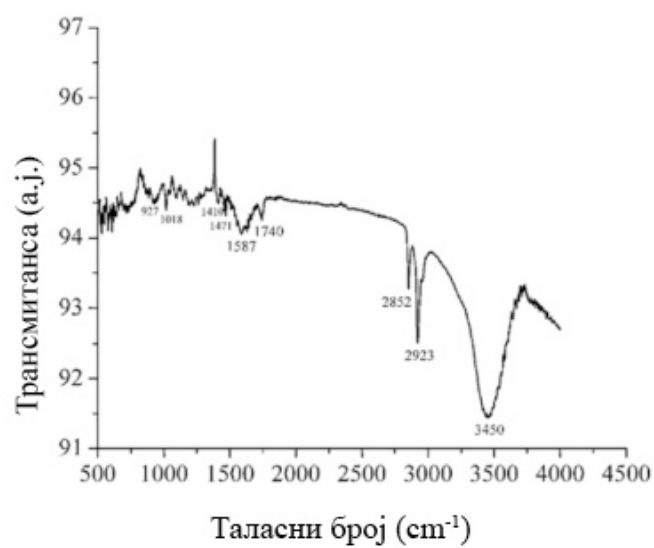
Угљенични криогелови представљају нову врсту порозних наноматеријала са мрежастом структуром и електричном проводношћу већом од других угљеничних материјала. Овакви материјали имају велику специфичну површину ($500\text{--}1000\text{m}^2/\text{g}$), ниску густину и сложену испреплетану структуру састављену од макропора, мезопора и нанопора [150-152].

У овом поглављу дати су резултати синтезе и карактеризације слојева угљеничних нанотуба, графена и графенских квантних тачака добијених уз помоћ резорцинол-формадехид криогелова. Описане су не само карактеристике оваквих неуређених угљеничних материјала, него и како је структура ових материјала повезана са присуством допанта у различитим концентрацијама.

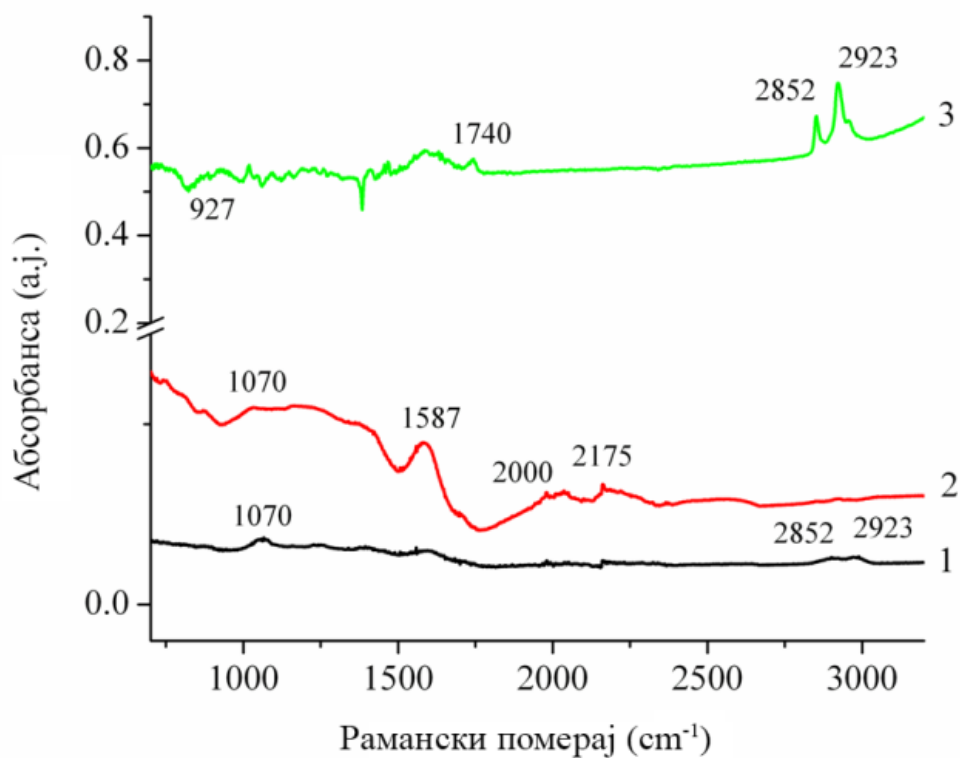
6.2.1. FTIR спектроскопија

Слика 35 показује FTIR спектар танких слојева добијених пиролизом РФ криогелова допираних графеном са којих се може уочити велики број трака карактеристичних за ове узорке [153]. На слици 36 виде се FTIR спектри танких слојева од РФ криогелова допираних са 2 % угљеничних материјала: 1) SWCNT, 2) графена, 3) GQD где се могу уочити ове траке.

Две оштре траке на 2852 и 2923 cm^{-1} , и трака на 1471 cm^{-1} потичу од вибрација ширења CH_2 веза из графена. Широка трака на 1587 cm^{-1} потиче од ароматичних прстена резорцинола, док се вибрације ширења C--O--C веза које повезују молекуле резорцинола налазе у опсегу између 1000 и 1300 cm^{-1} [154]. Трака на 1740 cm^{-1} потиче од вибрација ширења алдехидних C=O веза, док се трака на 927 cm^{-1} може приписати вибрацијама савијања CH_2 веза. Траке на 2000 и 2175 cm^{-1} могу се приписати асиметричним вибрацијама ширења C-C веза од РФ криогела [150].



Слика 35. FTIR спектар танког слоја графеном (2%) допираног РФ криогела, слика модификована из референце [153].

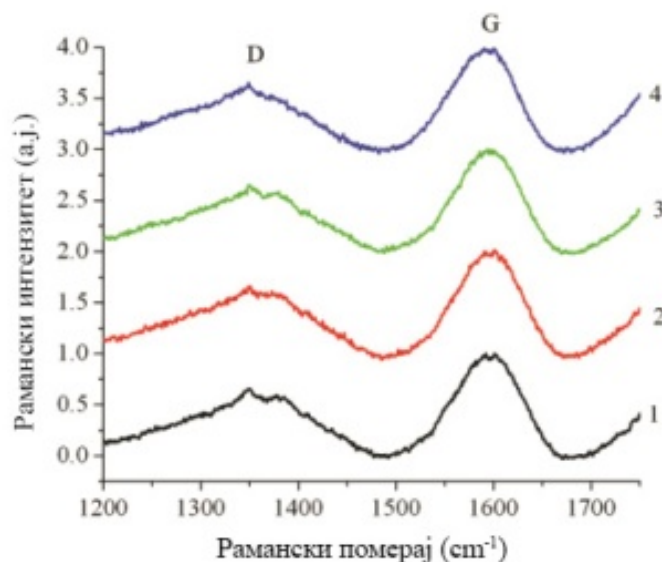


Слика 36. FTIR спектри танких слојева од РФ криогелова допираних са 2 % 1) SWCNT, 2) графена и 3) GQD.

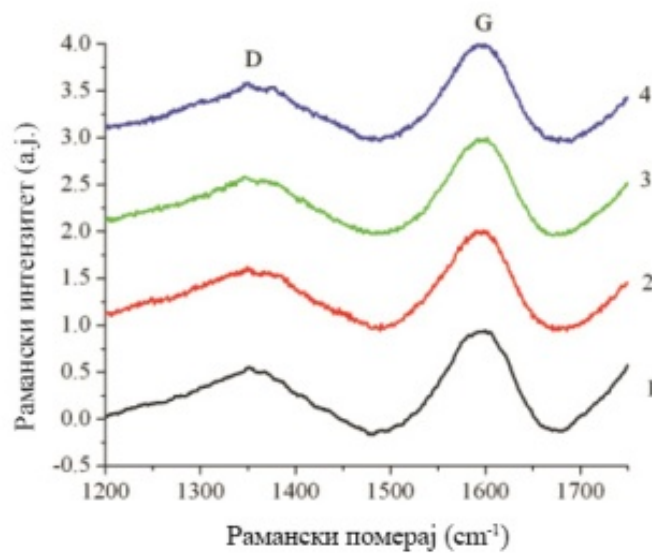
На основу резултата FTIR спектроскопије може се закључити да су у танком слоју присутни и графен и полимеризовани резорцинол. Ова анализа доказује да резорцинол није уклоњен у поступку пиролизе, већ да његови ланци заостају у узорку танког слоја. FTIR спектроскопија не показује ковалентно везивање графена и резорцинола јер у самом спектру не долази до појаве нових трака које би потицале од новоформираних веза.

6.2.2. Раманска спектроскопија

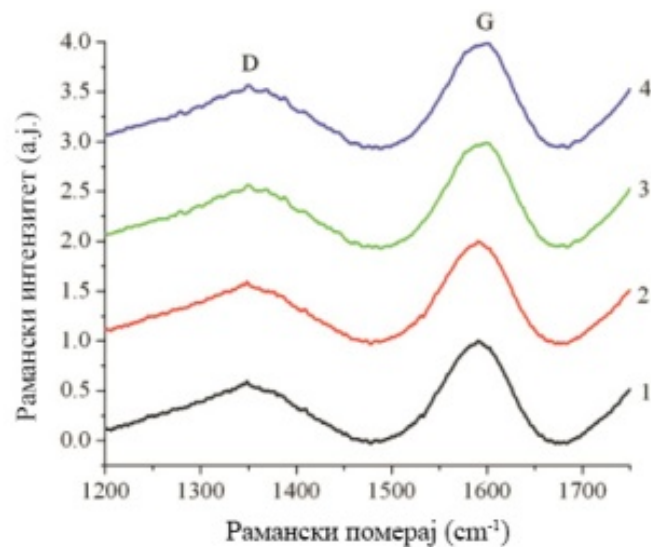
Рамански спектри свих угљеничних наноматеријала имају само неколико карактеристичних трака. На слици 38 представљени су рамански спектри танких слојева добијених од РФ криогелова допираних са SWCNT, на слици 39 графеном и на слици 40 допирани графенским квантним тачкама. При снимању ових спектра коришћен је експитациони ласер са таласном дужином од 532 nm. Крива 1 на графицима представља рамански спектар РФ криогелова са концентрацијом допанта од 0,5%, док криве 2, 3 и 4 предстаљају спектре са 1%, 1,5% и 2% допанта, респективно. Као што се може видети са ових графика, две преовлађујуће траке означене су као G и D траке [155].



Слика 38. Рамански спектри криогелова допираних са SWCNT са различитим концентрацијама допанта (1-0,5%, 2-1%, 3-1,5%, 4-2%).



Слика 39. Рамански спектри криогелова допираних графеном са различитим концентрацијама допанта (1-0,5%, 2-1%, 3-1,5%, 4-2%).



Слика 40. Рамански спектри криогелова допираних са GQD са различитим концентрацијама допанта (1-0,5%, 2-1%, 3-1,5%, 4-2%).

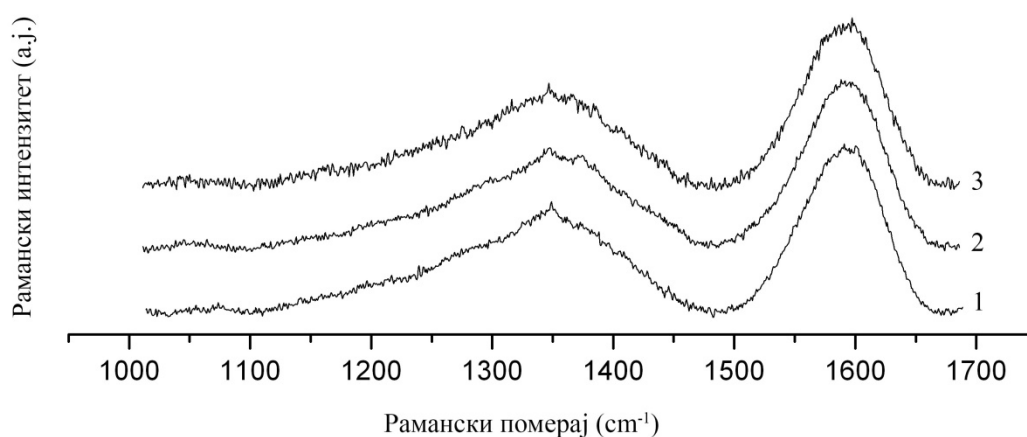
У експерименту су употребљене три линије ексцитације да би се специфично анализирали ефекти коришћене стаклене подлоге. У табели 11 се налазе позиције G и D траке и одговарајућих ласерских линија, сви узорци су са 2 % допанта.

Табела 11. Позиције G и D трака при 3 побудне таласне дужине ласера

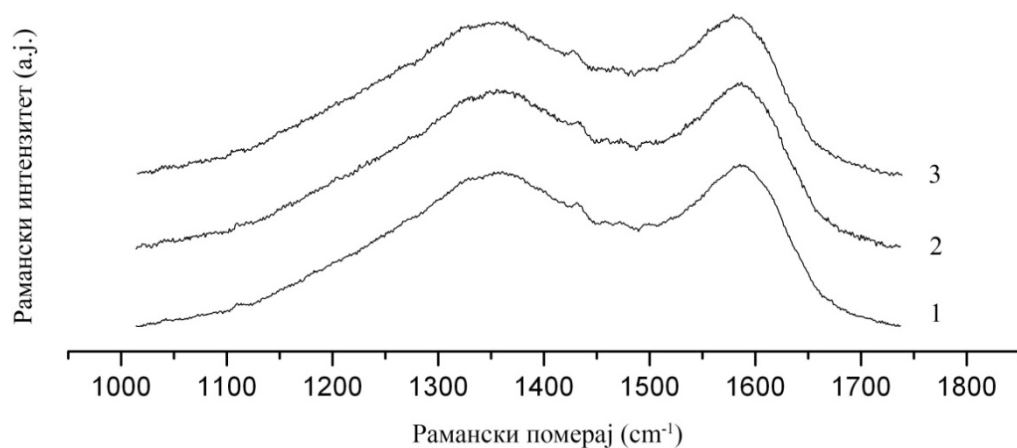
Угљенични допант у криогелу		Побудни ласер (nm)					
		532		633		780	
		D трака	G трака	D трака	G трака	D трака	G трака
SWCNT	Позиција центра траке (cm^{-1})	1331.79	1591.08	1351.56	1586.44	1299.37	1573.27
	FWHM (cm^{-1})	168.84	63.01	329.36	98.31	216.47	48
графен	Позиција центра траке (cm^{-1})	1340.1	1594.17	1352.45	1585.83	1298.68	1583.12
	FWHM (cm^{-1})	161.76	63.61	341.91	98.31	208.84	59.2
GQD	Позиција центра траке (cm^{-1})	1336.45	1593.32	1350.98	1583.8	1298.8	1580.74
	FWHM (cm^{-1})	153	63.19	352.59	100.57	209.06	57.91

Слике 41, 42 и 43 приказују раманске спектре допираних РФ слојева са 2 % допанта, побуђених са три екситационе таласне дужине 532, 633 и 780 nm,

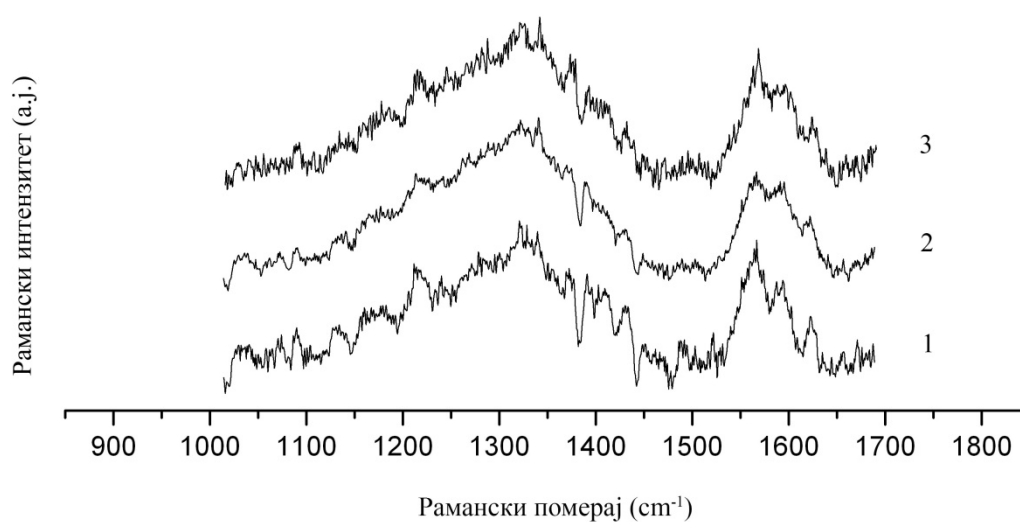
респективно. Као што се може видети са слика 38-40 и табеле 11, полуширине зависе од линије побуде. Када се спектри побуђују линијама на 633 и 780 nm, које продиру дубље кроз посматрани материјал, полуширине су много веће него за 532 nm. Пораст полуширина D и G трака може указати на то да керамичко стакло употребљено као подлога утиче на облик раманског спектра.



Слика 41. Рамански спектри допираних РФ слојева побуђених са ласером таласне дужине 532 nm допираних са 1) SWCNT, 2) графеном и 3) GQD



Слика 42. Рамански спектри допираних РФ слојева побуђених са ласером таласне дужине 633 nm допираних са 1) SWCNT, 2) графеном и 3) GQD



Слика 43. Рамански спектри допираних РФ слојева побуђених са ласером таласне дужине 780 nm допираних са 1) SWCNT, 2) графеном и 3) GQD

Такође се може приметити значајан пораст у интензитету D траке са порастом побудне таласне дужине ласера. Код побуде са 532 nm (слика 38) јасно се види да

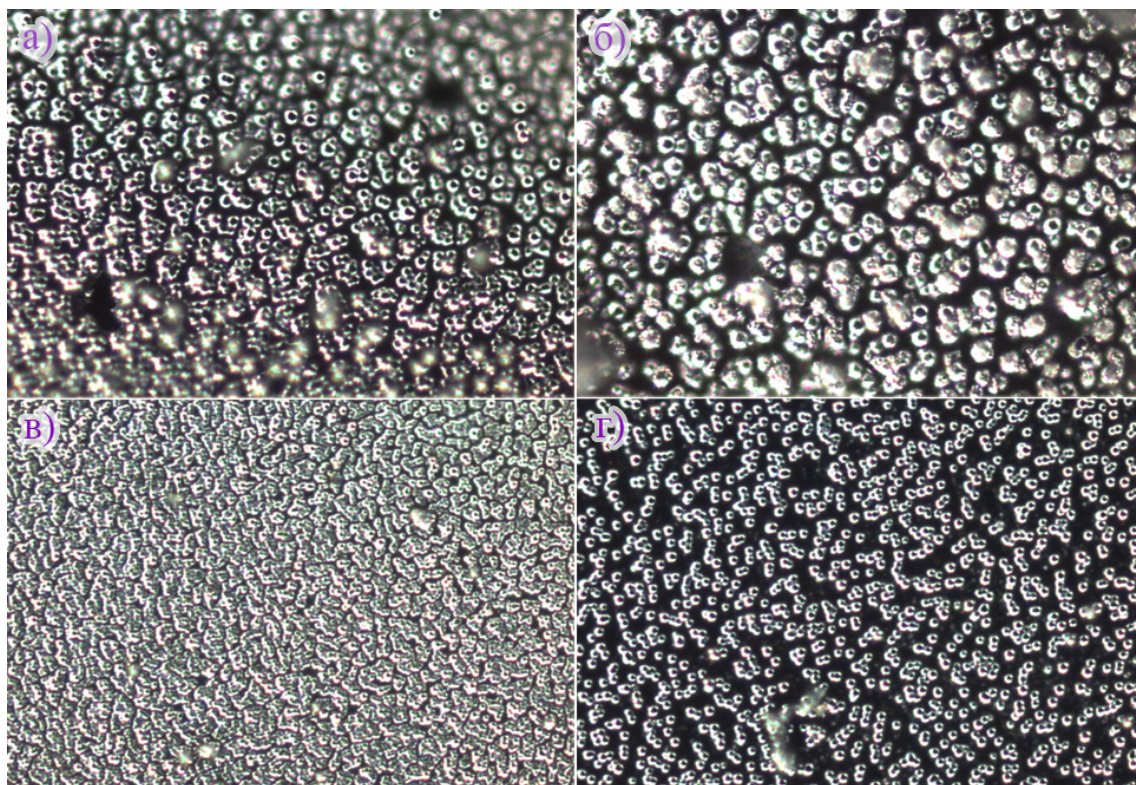
је G трака израженија од D траке и да су траке изражене иако су широке. Већ код побуде од 633 nm примећује се да су траке мање изражене, односно може се рећи да су се прошириле до те мере да су се спојиле. Можемо се закључити да се у спектру израженије види трака од стаклене подлоге која се јавља између 1000 и 1500 cm^{-1} [156]. Долази до пораста D траке тако да су G и D трака скоро једнаког интензитета. Можемо закључити да је узорак нехомогенији у дубљим деловима танког слоја, односно да се ближе стакленој површини јавља више неправилности у структури слоја. Исти ефекти су примећени и са побудом од 780 nm, уз велики шум у спектрима због рефлексије о стаклену подлогу при овој побудној таласној дужини ласера.

Раманска анализа је показала да танки слојеви од РФ криогелова допираних са три различите врсте угљеничних наноматеријала имају аморфну структуру. Не постоји разлика између површинских и дубљих слојева узорка, па се стога разлика у ширинама трака приписује утицају подлоге на рамански спектар.

6.2.3. Површинска морфологија

Криогелови резорцинол-формалдехида се генерално састоје од зрна која су састављена од вишеслојних графенских кристалита. Они су, међусобно спојени нанометарским мостовима који могу бити структуре попут графенских нанотрака. Може се рећи да су таква међусобно повезана зрна одвојена нанопорама (мањим од 2 nm) док су ланци међусобно спојених зрна од других ланаца одвојени мезопорама (2-50 nm). Како су зрна повезана и изглед мреже настале између ланаца спојених зрна зависе од параметара при прављењу криогела (однос R и C).

На слици 44 су приказане слике са оптичког микроскопа раманског уређаја такних слојева од РФ криогелова допираних графеном у концентрацијама од а) 0,5 %, б) 1 %, в) 1,5 % и г) 2 %. Могу се уочити мале разлике у структури, односно величини и облику честица. Разлике се јављају у величинама пора односно у међучестичном простору.



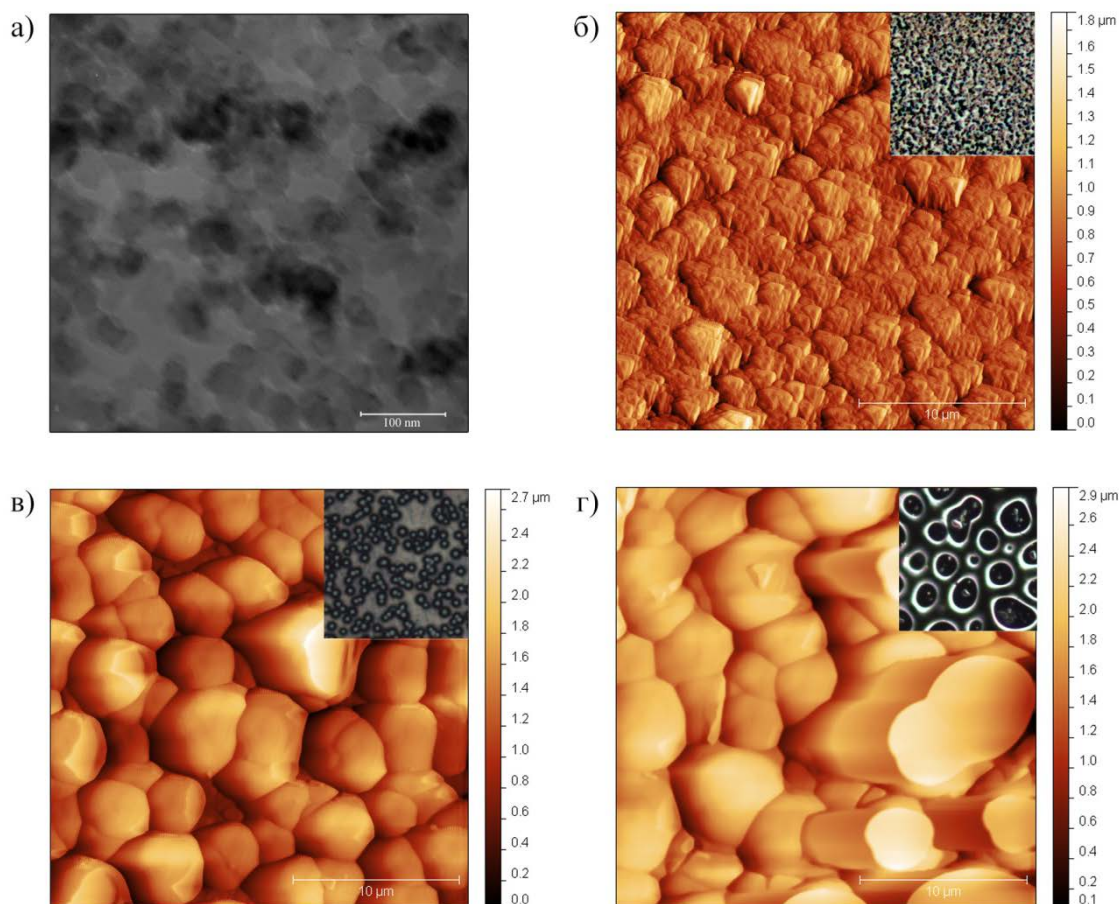
Слика 44. Сlike са оптичког микроскопа слојева од графеном допираних РФ криогелова са а) 0,5 %, б) 1%, в) 1,5% и г) 2% допанта.

Микроскопија атомске силе и скенирајућа електронска микроскопија су такође коришћене за испитивање морфологије припремљених слојева од РФ криогелова допираних са три различите врсте угљеничних наноматеријала.

На слици 45 дата је слика површине танких слојева добијена помоћу AFM, TEM и оптичких технологија.

ТЕМ снимак на слици 45 а) представља слику структуре РФ криогела без допаната. Види се да узорак има такозвану колоидну структуру криогела коју представља изражена зрнаста односно честична стурктура. Код колоидалних криогелова зрна су кружног облика, са широком расподелом величина и повезана слабир везама. Под одређеним условима могу се добити колоидални криогелови са униформнијом величином честица што је у овом експерименту прилично успешно изведено.

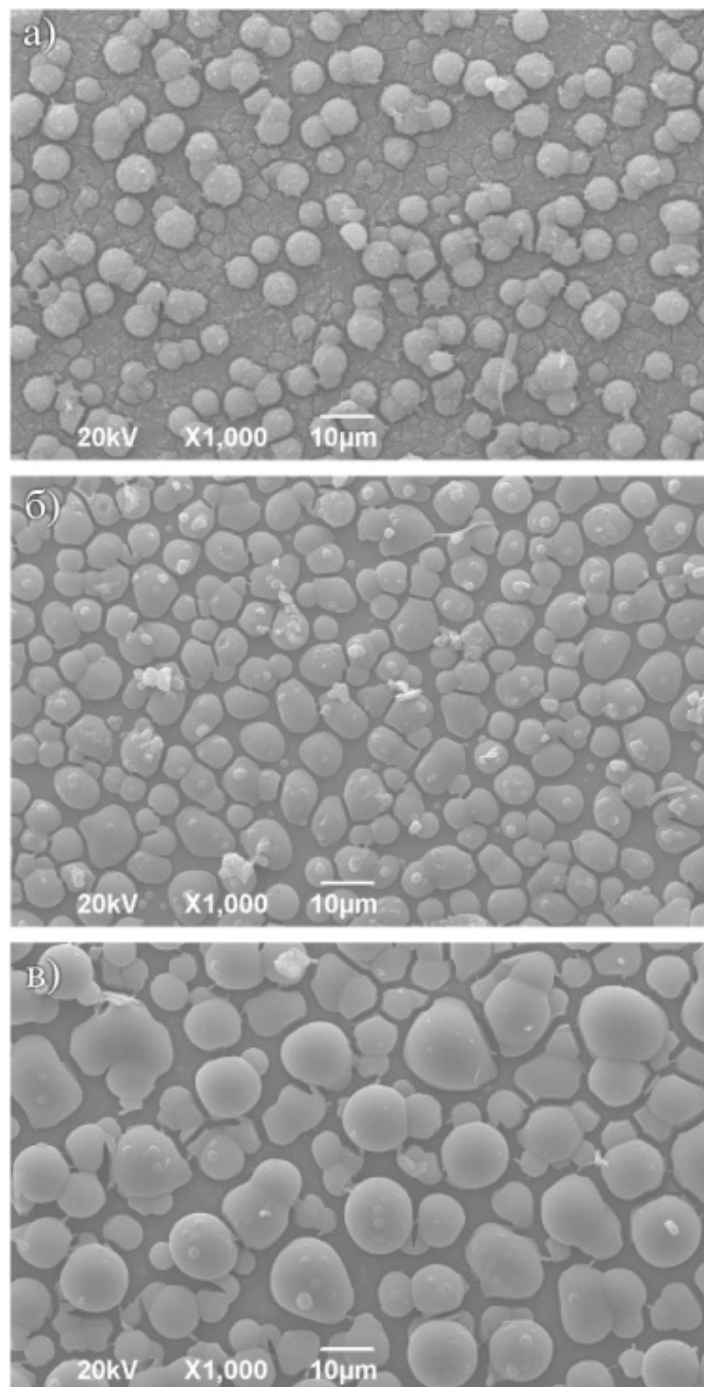
На сликама 45 б), в) и г) представљене су AFM слике танких слојева од РФ криогелова допираних са 2% допаната са уметнутим одговарајућим сликама са оптичког микроскопа раманског спектроскопа.



Слика 45. Сlike структуре РФ слојева добијене помоћу AFM, TEM и оптичког микроскопа: а) TEM снимак структуре недопираног РФ криогела, б) AFM и у углу слика са оптичког микроскопа слоја са 2% SWCNT, в) AFM и у углу слика са оптичког микроскопа слоја са 2% графена, г) AFM и у углу слика са оптичког микроскопа слоја са 2% GQD.

На основу слике 45 може се уочити добро визуелно слагање између различитих микроскопских метода карактеризације морфолофије узорка, али ће се за прецизније одређивање морфолошких параметара користити AFM метода.

Скенирајућом електронском микроскопијом (SEM) испитани су резултати добијени AFM микроскопијом и анализирана је структура слојева. На слици 46 су дате SEM слике слојева са 2% допаната, на којима су зрна величина од 5, 7 и 10 μm респективно док је величина пора од 2 до 10 μm . Највећа зрна имају слојеви допирани графенским квантним тачкама, док највеће поре имају они допирани нанотубама.

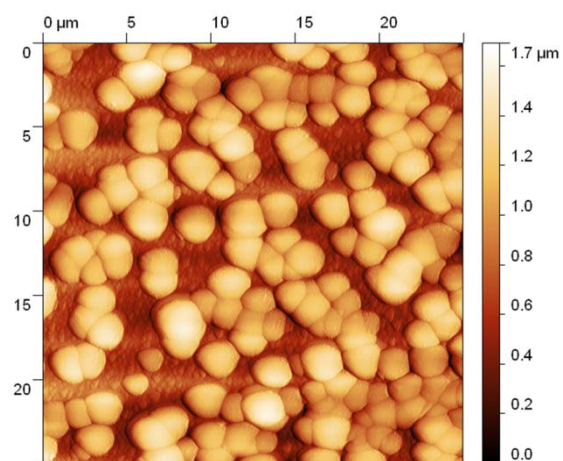


Слика 46. SEM слике слојева добијених од РФ криогелова са 2% допанта:

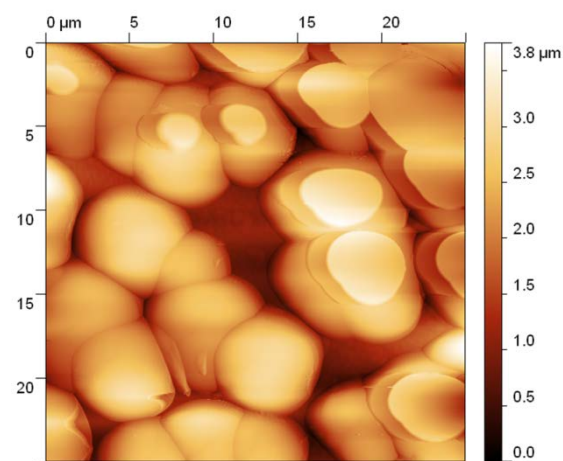
а) SWCNT, б) графен и в) GQD

Већ је раније примећено да је однос R и C доминантан фактор при промени величине зрна. Ранија истраживања [157] показала су да РФ криогелови могу имати острвску структуру и да коначна густина узорка одређује само величину мезопора али не мења морфологију самих зрна и величину кристалита L_a . Такође, утврђено је и да излагање високим температурама незнатно утиче на величину кристалита и њено одређивање на основу раманског спектра. У нашем случају на слици 46а (допант SWCNT, 2%) је најјасније уочљива слојевитост узорка. Можемо рећи да постоји хомогена раванска подструктура слоја док је на површини узорка дошло до агрегирања и стварања острвске структуре у виду крупних и дебелих зрна. Код узорка допираних графеном и графенским квантним тачкама не види се равански подслој већ узорци имају тенденције да агрегирају односно да се зрна нагомилавају и праве такозване кластере.

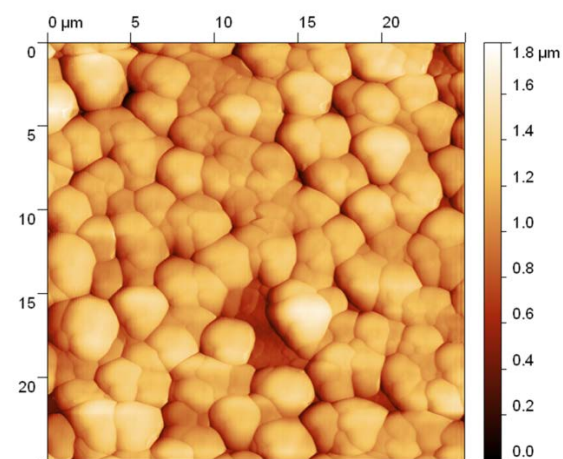
Зависност структуре слојева од промене почетне концентрације допанта проучавана је АФМ методом. Снимани су танки слојеви са свим концентрацијама. На сликама 47 и 48 су поређења ради приказане слике узорка са 0,5 % и 2 % допанта. Слика 47 представља АФМ слике велике размере ($25 \times 25 \mu\text{m}$) са 0,5 % допанта на којима се може уочити разлика у структури слојева при малим концентрацијама сва три допанта. На слици 48 приказано је поређење структуре између слојева допираних са 0,5% и 2% допанта на размери од $10 \times 10 \mu\text{m}$ за све допанте.



а)

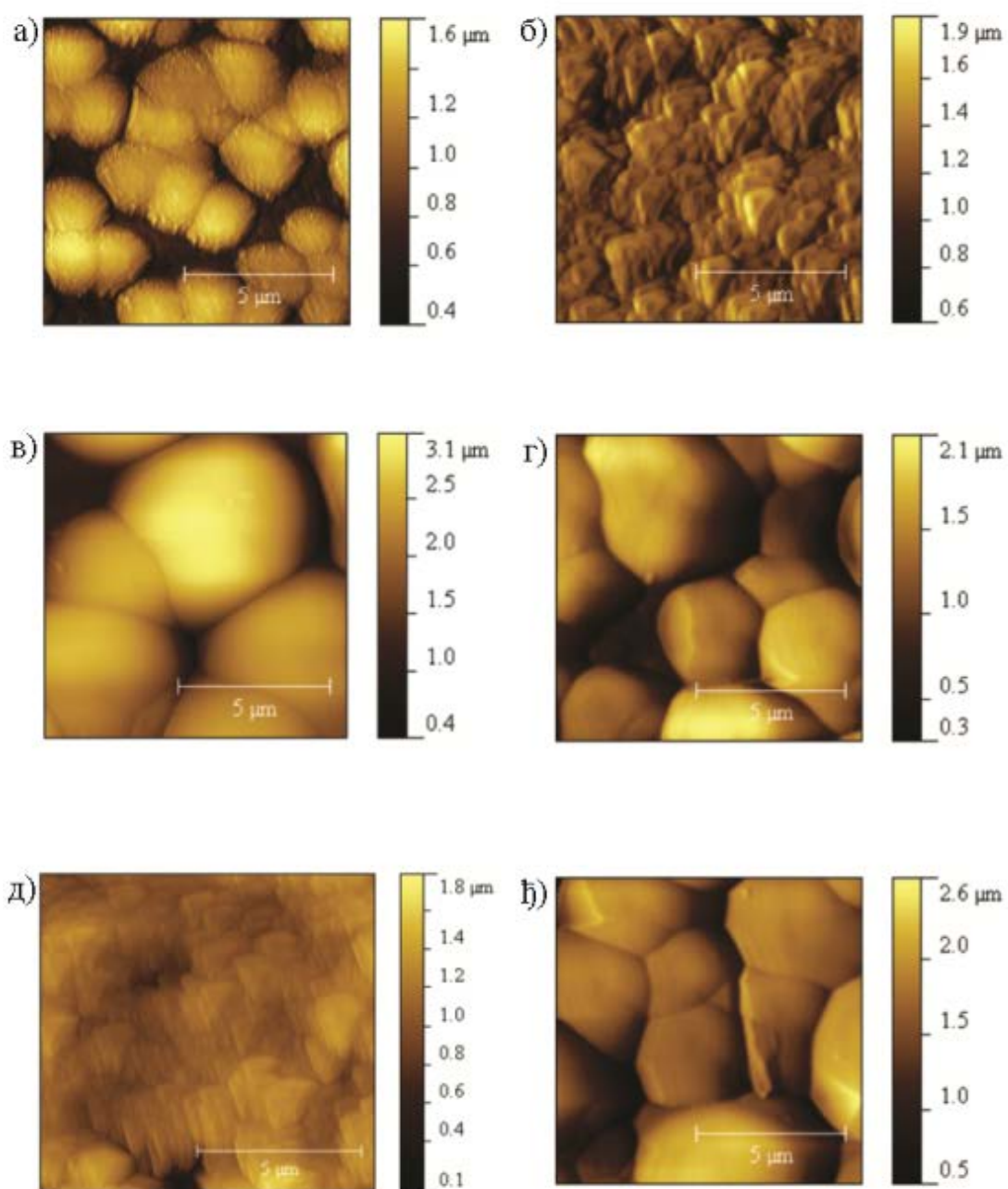


б)



в)

Слика 47. АФМ слике са 0,5% допанта а) SWCNT, б) графен и в) GQD.



Слика 48. AFM слике узорака допираних са а) 0,5% и б) са 2%, SWCNT; са в) 0,5% и г) 2% графена; и са д) 0,5% и ђ) 2% GQD

Повећање концентрације допанта доводи до повећања порозности депонованих слојева. Може се приметити и повећање величина појединачних зрна. Применом софтвера Gwyddion утврђен је просечни пречник зрна. Ове вредности дате су у табели 12.

Табела 12. Величине зрна измерене на основу AFM снимака

Допант	Величина зрна, концентрација допанта 0,5 % (nm)	Величина зрна, концентрација допанта 2 % (nm)
Графен	502	368
SWCNT	245	158
GQD	217	420

На основу AFM анализе може се закључити да зрна допираних РФ криогелова агрегирају и стварају хомогене слојеве. Бројни фактори утичу на начин формирања структуре криогела у свим фазама његовог обликовања [158]. Може се приметити на основу морфолошких анализа да је додавање угљеничних нанотуба имало мањи ефекат на промене у структури криогелова, структура слојева се није много променила и при различитим концентрацијама допанта. За разлику од њих равански угљенични материјали (графен и графенске квантне тачке) као допанти имају утицај на формирање зрна у процесу прављења криогелова. Иако је облик и генерална морфологија узорка слична за све допанте, јасно се може уочити разлика у величинама зрна. Код раванских допаната израженија је појава агрегирања, претпоставља се још у сол-гел фази, тиме су зрна већа.

7. Закључак

У оквиру ове докторске дисертације детаљно су испитане промене у структури различитих врста угљеничних наноматеријала припремљених у облику танких слојева коришћењем раманске спектроскопије. Услед великог броја радова и истраживања на тему раманске спектроскопије угљеничних наноматеријала, теоријски и практично је потврђено да се на основу спектра јасно могу прорачунати одређене карактеристике посматраног материјала.

У оквиру истраживања обухваћених докторском дисертацијом успешно су направљени макроскопски хомогени слојеви угљеничних наноматеријала помоћу две технике. Њихове карактеристике су испитане раманском спектроскопијом и на основу спектра су одређени теоријски прорачунати параметри. Овакви резултати и прорачуни су потврђени другим методама карактеризације: AFM, FTIR, SEM.

Посматрани су утицаји различитих таласних дужина побудног ласера у раманској спектроскопији и могућности анализирања оваквих слојева испод саме површине узорка имајући у виду дубине продирања светлости кроз узорак.

Графенски слојеви добијени су вакуумском филтрацијом колоидног раствора графена. Графенски слојеви третирани су гама зрачењем у дозама од 25, 50 и 110 kGy. Раманском спектроскопијом ових слојева помоћу два побудна раманска ласера од 532 и 633 nm установљено је:

- рамански спектри неозрачених слојева показују изразите траке карактеристичне за вишеслојни графен са одређеним степеном дефеката у структури (однос $I_D/I_G = 0,4$)
- гама зрачење при дози од 25 kGy у слојевима графена добијених вакуумском филтрацијом доводи до знатног повећања броја дефеката у структури на површини и у дубини узорка
- при дозама од 50 и 110 kGy доводи до повећања степена структурне уређености танких слојева на површини док у дубљим слојевима узрокује драстично повећање неуређености односно дефектности.

Овакви резултати, који говоре о стању узорка на различитим дубинама, могу се добити искључиво раманском спектроскопијом. Променом таласне дужине побудног ласера мења се и дубина у узорку са које се добија рамански одзив.

Слојеви допираних угљеничних криогелова добијени су карбонизацијом криогелова резорцинол-формалдехида допираних са графеном, угљеничним нанотубама и графенским квантним тачкама. Раманском спектроскопијом ових слојева је установљено да:

- слојеви угљеничних криогелова допирани са графеном, угљеничним нанотубама и графенским квантним тачкама су доминантно аморфне структуре, јер заостаје резорцинол
- спектри добијени побудом на 533 nm представљају одзив са површине узорка и указују на разлике у структури између танких слојева добијених употребом различитих допаната
- при различитим концентрацијама допаната при истом побудном ласеру не виде се значајне разлике у раманским спектрима
- при побуди са ласерима таласних дужина 633 и 780 nm поред сигнала добијеног из дубљих делова слојева, јасно се види утицај стаклене подлоге у виду ширења трака у спектрима.

У овом раду морфолошке карактеристике материјала добијене прорачунима из анализираних раманских спектра упоређени су са микроскопским резултатима помоћу микроскопије атомске силе. Осталим методама карактеризације утврђено је да:

- AFM микроскопија потврдила је налазе раманске спектроскопије да се при повећању дозе зрачења површина слојева уређује, односно морфолошки постаје хомогенија и слојеви изгледају међусобно повезани
- величина кристалита прорачуната на основу раманских спектра, потврђена је статистичким анализама величина са слика добијених AFM микроскопијом

- FTIR спектроскопија потврдила је присуство преосталог резорцинола из РФ криогелова који доприноси аморфним угљеничним одликама раманских спектра ових слојева.
- Помоћу SEM и AFM микроскопија установљена су структурне разлике у танким слојевима добијених из РФ криоглеова допираних различитим угљеничним наноматеријалима, док се мењањем концентрације допанта мења величина пора у узорку, а структура честица остаје слична, што потврђује налазе раманске спектроскопије.

Доказали смо да се раманска спектроскопија оправдано сматра за најпрецизнију методу за карактеризацију високодефектних угљеничних материјала. У овој докторској дисертацији испитивани су танки слојеви угљеничних наноматеријала добијених помоћу две методе. Помоћу раманске спектроскопије утврђене су њихове карактеристике, описане промене у структури и врсте дефеката и такве анализе су потврђене микроскопским методама.

8. Референце

1. Dresselhaus, M.S., G. Dresselhaus, and M. Hofmann, *Raman spectroscopy as a probe of graphene and carbon nanotubes*. Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences, 2008. **366**(1863): p. 231-236.
2. Gouadec, G. and P. Colombari, *Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties*. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2007. **53**(1): p. 1-56.
3. Gouadec, G. and P. Colombari, *Raman spectroscopy of nanostructures and nanosized materials*. Journal of Raman Spectroscopy, 2007. **38**(6): p. 598-603.
4. Bianco, A., K. Kostarelos, and M. Prato, *Opportunities and challenges of carbon-based nanomaterials for cancer therapy*. Expert Opinion on Drug Delivery, 2008. **5**(3): p. 331-342.
5. Chen, T. and L. Dai, *Carbon nanomaterials for high-performance supercapacitors*. Materials Today, 2013. **16**(7-8): p. 272-280.
6. Krueger, A., *Carbon Materials and Nanotechnology*. Carbon Materials and Nanotechnology. 2010.
7. Krishna, K.V., et al., *Graphene-based nanomaterials for nanobiotechnology and biomedical applications*. Nanomedicine, 2013. **8**(10): p. 1669-1688.
8. Mishra, A.K., *Carbon nanotubes: Synthesis and properties*. Carbon Nanotubes: Synthesis and Properties. 2012. 1-413.
9. Dresselhaus, M.S., G. Dresselhaus, and A. Jorio, *UNUSUAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF CARBON NANOTUBES*. Annual Review of Materials Research, 2004. **34**(1): p. 247-278.
10. Geim, A.K. and K.S. Novoselov, *The rise of graphene*. Nature Materials, 2007. **6**(3): p. 183-191.
11. Shen, J., et al., *Graphene quantum dots: emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices*. Chemical Communications, 2012. **48**(31): p. 3686-3699.
12. Al-Muhtaseb, S.A. and J.A. Ritter, *Preparation and Properties of Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels*. Advanced Materials, 2003. **15**(2): p. 101-114.
13. I. Lozinsky, V., *Cryogels on the basis of natural and synthetic polymers: preparation, properties and application*. Russian Chemical Reviews, 2002. **71**(6): p. 489-511.
14. Cheng, L.-C., et al., *Nano-bio effects: interaction of nanomaterials with cells*. Nanoscale, 2013. **5**(9): p. 3547-3569.
15. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
16. Radushkevich LV, L.V., *On the structures of carbon, formed by the thermal decomposition of carbon monoxide on iron surface*. Soviet Journal of Physical Chemistry Letters, 1952. **26**(88-95): p. 7.
17. Green, A.A. and M.C. Hersam, *Properties and Application of Double-Walled Carbon Nanotubes Sorted by Outer-Wall Electronic Type*. ACS Nano, 2011. **5**(2): p. 1459-1467.

18. Dumlich, H., et al., *Bundle and chirality influences on properties of carbon nanotubes studied with van der Waals density functional theory*. physica status solidi (b), 2011. **248**(11): p. 2589-2592.
19. Popov, V.N., *Carbon nanotubes: properties and application*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2004. **43**(3): p. 61-102.
20. Reilly, R.M., *Carbon Nanotubes: Potential Benefits and Risks of Nanotechnology in Nuclear Medicine*. Journal of Nuclear Medicine, 2007. **48**(7): p. 1039-1042.
21. Andrews, R., et al., *Multiwall Carbon Nanotubes: Synthesis and Application*. Accounts of Chemical Research, 2002. **35**(12): p. 1008-1017.
22. Thess, A., et al., *Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes*. Science, 1996. **273**(5274): p. 483-487.
23. José-Yacamán, M., et al., *Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure*. Applied Physics Letters, 1993. **62**(2): p. 202-204.
24. Ivanov, V., et al., *The study of carbon nanotubes produced by catalytic method*. Chemical Physics Letters, 1994. **223**(4): p. 329-335.
25. Dresselhaus, M.S., G. Dresselhaus, and P.C. Eklund, *Chapter 19 - C60-Related Tubules and Spherules*, in *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, M.S.D.D.C. Eklund, Editor. 1996, Academic Press: San Diego. p. 756-869.
26. *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*. Topics in Applied Physics. 2008: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
27. Kataura, H., et al., *Diameter control of single-walled carbon nanotubes*. Carbon, 2000. **38**(11-12): p. 1691-1697.
28. Strano, M.S., *Probing Chiral Selective Reactions Using a Revised Kataura Plot for the Interpretation of Single-Walled Carbon Nanotube Spectroscopy*. Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(51): p. 16148-16153.
29. Kataura, H., et al., *Optical properties of single-wall carbon nanotubes*. Synthetic Metals, 1999. **103**(1-3): p. 2555-2558.
30. Fan, Z., et al., *Electromagnetic and microwave absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes/polymer composites*. Materials Science and Engineering: B, 2006. **132**(1-2): p. 85-89.
31. McEuen, P.L., M.S. Fuhrer, and H. Park, *Single-walled carbon nanotube electronics*. Nanotechnology, IEEE Transactions on, 2002. **1**(1): p. 78-85.
32. Hone, J., et al., *Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials*. Applied Physics A, 2002. **74**(3): p. 339-343.
33. Thostenson, E.T., C. Li, and T.-W. Chou, *Nanocomposites in context*. Composites Science and Technology, 2005. **65**(3-4): p. 491-516.
34. *табеле особина нанотуба*. Available from: <http://www.nanocyl.com/jp/CNT-Expertise-Centre/Carbon-Nanotubes>.
35. Guldi, D.M., et al., *Single-wall carbon nanotubes as integrative building blocks for solar-energy conversion*. Angewandte Chemie-International Edition, 2005. **44**(13): p. 2015-2018.
36. Hasobe, T., S. Fukuzumi, and P.V. Kamat, *Organized assemblies of single wall carbon nanotubes and porphyrin for photochemical solar cells: Charge injection from excited porphyrin into single-walled carbon nanotubes*. Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(50): p. 25477-25484.

37. Gannon, C.J., et al., *Carbon nanotube-enhanced thermal destruction of cancer cells in a noninvasive radiofrequency field*. Cancer, 2007. **110**(12): p. 2654-2665.
38. Popov, A.M., et al., *Biocompatibility and applications of carbon nanotubes in medical nanorobots*. International Journal of Nanomedicine, 2007. **2**(3): p. 361-372.
39. Shi, H.F., et al., *Low density carbon nanotube forest as an index-matched and near perfect absorption coating*. Applied Physics Letters, 2011. **99**(21).
40. Wilson, N.R. and J.V. Macpherson, *Carbon nanotube tips for atomic force microscopy*. Nat Nano, 2009. **4**(8): p. 483-491.
41. Li, N., et al., *Electromagnetic Interference (EMI) Shielding of Single-Walled Carbon Nanotube Epoxy Composites*. Nano Letters, 2006. **6**(6): p. 1141-1145.
42. Lin, H., et al., *Microwave-absorbing properties of Co-filled carbon nanotubes*. Materials Research Bulletin, 2008. **43**(10): p. 2697-2702.
43. Kostarelos, K., A. Bianco, and M. Prato, *Promises, facts and challenges for carbon nanotubes in imaging and therapeutics*. Nat Nano, 2009. **4**(10): p. 627-633.
44. Gannon, C.J., et al., *Carbon nanotube-enhanced thermal destruction of cancer cells in a noninvasive radiofrequency field*. Cancer, 2007. **110**(12): p. 2654-2665.
45. Markovic, Z.M., et al., *In vitro comparison of the photothermal anticancer activity of graphene nanoparticles and carbon nanotubes*. Biomaterials, 2011. **32**(4): p. 1121-1129.
46. Rowell, M.W., et al., *Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(23): p. 233506.
47. Wei, J., et al., *Double-Walled Carbon Nanotube Solar Cells*. Nano Letters, 2007. **7**(8): p. 2317-2321.
48. Pasquier, A.D., et al., *Conducting and transparent single-wall carbon nanotube electrodes for polymer-fullerene solar cells*. Applied Physics Letters, 2005. **87**(20): p. 203511.
49. Bachtold, A., et al., *Logic Circuits with Carbon Nanotube Transistors*. Science, 2001. **294**(5545): p. 1317-1320.
50. Транзистор нанотуба. Available from: <http://www.nanointegris.com/en/transistors>.
51. *Electronic Properties of Carbon Nanotubes*. 2011: InTech. 696.
52. Нанотуба АФМ тип. Available from: <http://kteknano.com/wp-content/uploads/FN-3.jpg>.
53. Novoselov, K.S., et al., *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science, 2004. **306**(5696): p. 666-9.
54. Структура графена. Available from: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/9e/Graphen.jpg>.
55. Ruess, G. and F. Vogt, *Höchstlamellarer Kohlenstoff aus Graphitoxhydroxyd*. Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften, 1948. **78**(3-4): p. 222-242.
56. Нобел донација
57. Soldano, C., A. Mahmood, and E. Dujardin, *Production, properties and potential of graphene*. Carbon, 2010. **48**(8): p. 2127-2150.

58. Geim, A.K. and A.H. MacDonald, *Graphene: Exploring carbon flatland*. Physics Today, 2007. **60**(8): p. 35-41.
59. Ebbesen, T.W. and H. Hiura, *Graphene in 3-dimensions : Towards graphite origami*. Advanced Materials, 1995. **7**(6): p. 582-586.
60. Castro Neto, A.H., et al., *The electronic properties of graphene*. Reviews of Modern Physics, 2009. **81**(1): p. 109-162.
61. Novoselov, K., *Graphene: Mind the gap*. Nat Mater, 2007. **6**(10): p. 720-721.
62. Traversi, F., V. Russo, and R. Sordan, *Integrated complementary graphene inverter*. Applied Physics Letters, 2009. **94**(22): p. 223312.
63. Schedin, F., et al., *Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene*. Nat Mater, 2007. **6**(9): p. 652-655.
64. Boland, C.S., et al., *Sensitive, High-Strain, High-Rate Bodily Motion Sensors Based on Graphene–Rubber Composites*. ACS Nano, 2014. **8**(9): p. 8819-8830.
65. Eda, G., G. Fanchini, and M. Chhowalla, *Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material*. Nat Nano, 2008. **3**(5): p. 270-274.
66. Wu, J., et al., *Organic Light-Emitting Diodes on Solution-Processed Graphene Transparent Electrodes*. ACS Nano, 2010. **4**(1): p. 43-48.
67. Feng, T., et al., *Graphene based Schottky junction solar cells on patterned silicon-pillar-array substrate*. Applied Physics Letters, 2011. **99**(23): p. 233505.
68. Ando, T., *Physics of graphene zero-mode anomalies and roles of symmetry*. Progress of Theoretical Physics Supplement, 2008(176): p. 203-226.
69. *Графен електронска структура*. Available from: <http://www.uni-muenster.de/Physik.PI/Zacharias/research/graphene/graphene.html>.
70. Freitag, M., *Graphene: Trilayers unravelled*. Nat Phys, 2011. **7**(8): p. 596-597.
71. Kleut, D.N., et al., *Gamma ray-assisted irradiation of few-layer graphene films: A Raman spectroscopy study*. Physica Scripta, 2014. **T162**.
72. *Графенит*. Available from: <https://www.noble3dprinters.com/product/graphenite-graphene-infused-3d-printer-powder-30-lbs-499-95/>.
73. *Сијалица*.
74. David, L., et al., *Synthesis of Graphene Films by Rapid Heating and Quenching at Ambient Pressures and Their Electrochemical Characterization*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013. **5**(3): p. 546-552.
75. Lalwani, G., et al., *Two-Dimensional Nanostructure- Reinforced Biodegradable Polymeric Nanocomposites for Bone Tissue Engineering*. Biomacromolecules, 2013. **14**(3): p. 900-909.
76. Stoller, M.D., et al., *Graphene-Based Ultracapacitors*. Nano Letters, 2008. **8**(10): p. 3498-3502.
77. Hu, S., et al., *Proton transport through one-atom-thick crystals*. Nature, 2014. **516**(7530): p. 227-230.
78. Rafiee, M.A., et al., *Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content*. ACS Nano, 2009. **3**(12): p. 3884-3890.
79. *Патент*.
80. Torrisi, F., et al., *Inkjet-Printed Graphene Electronics*. ACS Nano, 2012. **6**(4): p. 2992-3006.
81. Yukio, K., *Wide-band frequency-tunable terahertz and infrared detection with graphene*. Nanotechnology, 2013. **24**(21): p. 214004.

82. Yankowitz, M., et al., *Electric field control of soliton motion and stacking in trilayer graphene*. Nat Mater, 2014. **13**(8): p. 786-789.
83. Li, N., et al., *Efficient and bright organic light-emitting diodes on single-layer graphene electrodes*. Nat Commun, 2013. **4**.
84. Jefferson, J.H. and W. Häusler, *Quantum dots and artificial atoms*. arXiv preprint cond-mat/9705012, 1997.
85. Bukowski, T.J. and J.H. Simmons, *Quantum dot research: Current state and future prospects*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2002. **27**(3-4): p. 119-142.
86. Guttinger, J., et al., *Transport through graphene quantum dots*. Reports on Progress in Physics, 2012. **75**(12).
87. Li, L., et al., *Focusing on luminescent graphene quantum dots: Current status and future perspectives*. Nanoscale, 2013. **5**(10): p. 4015-4039.
88. Zheng, X.T., et al., *Graphene Quantum Dots as Universal Fluorophores and Their Use in Revealing Regulated Trafficking of Insulin Receptors in Adipocytes*. Acs Nano, 2013. **7**(7): p. 6278-6286.
89. *Квантне тачке*.
90. Li, H.T., et al., *Carbon nanodots: synthesis, properties and applications*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(46): p. 24230-24253.
91. Yan, X., B.S. Li, and L.S. Li, *Colloidal Graphene Quantum Dots with Well-Defined Structures*. Accounts of Chemical Research, 2013. **46**(10): p. 2254-2262.
92. Cha, C., et al., *Carbon-based nanomaterials: Multifunctional materials for biomedical engineering*. ACS Nano, 2013. **7**(4): p. 2891-2897.
93. Zhang, R., et al., *Preparation of high-quality biocompatible carbon dots by extraction, with new thoughts on the luminescence mechanisms*. Nanotechnology, 2013. **24**(22).
94. Markovic, Z.M., et al., *Graphene quantum dots as autophagy-inducing photodynamic agents*. Biomaterials, 2012. **33**(29): p. 7084-7092.
95. Wang, Z., H. Zeng, and L. Sun, *Graphene quantum dots: versatile photoluminescence for energy, biomedical, and environmental applications*. Journal of Materials Chemistry C, 2015. **3**(6): p. 1157-1165.
96. Volarevic, V., et al., *Large Graphene Quantum Dots Alleviate Immune-Mediated Liver Damage*. Acs Nano, 2014. **8**(12): p. 12098-12109.
97. Nishihara, H., S.R. Mukai, and H. Tamon, *Preparation of resorcinol-formaldehyde carbon cryogel microhoneycombs*. Carbon, 2004. **42**(4): p. 899-901.
98. Pekala, R.W., *Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde*. Journal of Materials Science, 1989. **24**(9): p. 3221-3227.
99. VI, L., et al., *Polymeric cryogels as promising materials of biotechnological interest*. Trends in Biotechnology, 2003. **21**(10): p. 445-451.
100. Xu, Z., et al., *Nano-structure and property transformations of carbon systems under [gamma]-ray irradiation: a review*. Rsc Advances, 2013. **3**(27): p. 10579-10597.
101. Xu, Z., et al., *Effect of γ -ray irradiation grafting on the carbon fibers and interfacial adhesion of epoxy composites*. Composites Science and Technology, 2007. **67**(15-16): p. 3261-3270.

102. Hulman, M., et al., *Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes and graphite irradiated by γ rays*. Journal of Applied Physics, 2005. **98**(2): p. 024311.
103. Telling, R.H., et al., *Wigner defects bridge the graphite gap*. Nat. Mater. , 2003. **2**(5): p. 5.
104. Galván, D.H., et al., *Structural Changes and Electronic Properties of Gamma Irradiated Graphite: An Experimental and Theoretical Study*. Fullerene Science and Technology, 1998. **6**(5): p. 867-883.
105. Kleut, D.N., et al., *Gamma ray-assisted irradiation of few-layer graphene films: a Raman spectroscopy study*. Physica Scripta, 2014. **2014**(T162): p. 014025.
106. Jovanović, S.P., et al., *Structural analysis of single wall carbon nanotubes exposed to oxidation and reduction conditions in the course of gamma irradiation*. Journal of Physical Chemistry C, 2014. **118**(29): p. 16147-16155.
107. Kepić, D., et al., *Surface modification of single-wall carbon nanotube thin films irradiated by microwaves: a Raman spectroscopy study*. Physica Scripta, 2013. **2013**(T157): p. 014040.
108. Jovanović, S.P., et al., *Covalent modification of single wall carbon nanotubes upon gamma irradiation in aqueous media*. Hemijska Industrija, 2011. **65**(5): p. 479-487.
109. Kleut, D., et al., *Comparison of structural properties of pristine and gamma irradiated single-wall carbon nanotubes: Effects of medium and irradiation dose*. Materials Characterization, 2012. **72**: p. 37-45.
110. Skakalova, V., U. Dettlaff-Weglikowska, and S. Roth, *Gamma-irradiated and functionalized single wall nanotubes*. Diamond and Related Materials, 2004. **13**(2): p. 296-298.
111. Han, M.-X., et al., *γ radiation caused graphene defects and increased carrier density*. Chinese Physics B, 2011. **20**(8): p. 086102.
112. Chen, W., et al., *Efficient preparation of highly hydrogenated graphene and its application as a high-performance anode material for lithium ion batteries*. Nanoscale, 2012. **4**(6): p. 2124-2129.
113. Chen, L., et al., *A facile strategy to prepare functionalized graphene via intercalation, grafting and self-exfoliation of graphite oxide*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(27): p. 13460-13463.
114. Larkin, P., *Chapter 1 - Introduction: Infrared and Raman Spectroscopy*, in *Infrared and Raman Spectroscopy*, P. Larkin, Editor. 2011, Elsevier: Oxford. p. 1-5.
115. Smith, E. and G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach*. 2005: John Wiley & Sons, Ltd.
116. Long, D.A., *Handbook of Raman spectroscopy. From the research laboratory to the process line*. Edited by Ian R. Lewis and Howell G. M. Edwards. Marcel Dekker, New York and Basel, 2001. Price \$225. Journal of Raman Spectroscopy, 2004. **35**(1): p. 91-91.
117. Petry, R., M. Schmitt, and J. Popp, *Raman Spectroscopy—A Prospective Tool in the Life Sciences*. ChemPhysChem, 2003. **4**(1): p. 14-30.
118. Раман спектру. Available from: http://www.laboratoryequipment.com/sites/laboratoryequipment.com/files/legacymimages/Technologies/Consumables_and_Supplies/article_ss_le16_thermo_Figure2.jpg.

119. Vandenabeele, P., H.G.M. Edwards, and L. Moens, *A Decade of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology*. Chemical Reviews, 2007. **107**(3): p. 675-686.
120. Vandenabeele, P., et al., *Raman spectroscopic database of azo pigments and application to modern art studies*. Journal of Raman Spectroscopy, 2000. **31**(6): p. 509-517.
121. Ghomi, M., *Applications of Raman spectroscopy to biology: from basic studies to disease diagnosis*. Vol. 5. 2012: IOS Press.
122. Dresselhaus, M.S., A. Jorio, and R. Saito, *Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy*. Annual Review of Condensed Matter Physics, Vol 1, 2010. **1**: p. 89-108.
123. Dresselhaus, M.S., *Fifty years in studying carbon-based materials*. Physica Scripta, 2012. **T146**.
124. Saito, R., et al., *First and second-order resonance Raman process in graphite and single wall carbon nanotubes*. Japanese Journal of Applied Physics Part 1- Regular Papers Short Notes & Review Papers, 2002. **41**(7B): p. 4878-4882.
125. Saito, R., et al., *Double resonance Raman spectra in disordered graphite and single wall carbon nanotubes*. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2002. **387**: p. 287-296.
126. Ferrari, A.C. and J. Robertson, *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*. Physical Review B, 2000. **61**(20): p. 14095-14107.
127. Milani, A., et al., *Raman spectroscopy as a tool to investigate the structure and electronic properties of carbon-atom wires*. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2015. **6**: p. 480-491.
128. Malard, L.M., et al., *Raman spectroscopy in graphene*. Physics Reports-Review Section of Physics Letters, 2009. **473**(5-6): p. 51-87.
129. Dresselhaus, M.S., G. Dresselhaus, and P.C. Eklund, *Raman scattering in fullerenes*. Journal of Raman Spectroscopy, 1996. **27**(3-4): p. 351-371.
130. Dresselhaus, M.S., et al., *Raman spectroscopy of carbon nanotubes*. Phys. Rep. , 2005. **409**(2): p. 47-99.
131. Bukowska, H., et al., *Raman spectra of graphene exfoliated on insulating crystalline substrates*. New Journal of Physics, 2011. **13**(6): p. 063018.
132. Ferrari, A.C., et al., *Raman spectrum of graphene and graphene layers*. Physical Review Letters, 2006. **97**(18).
133. Ferrari, A.C. and D.M. Basko, *Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene*. Nat Nano, 2013. **8**(4): p. 235-246.
134. Casiraghi, C., et al., *Raman fingerprint of charged impurities in graphene*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(23).
135. Tuinstra, F. and J.L. Koenig, *Raman Spectrum of Graphite*. The Journal of Chemical Physics, 1970. **53**(3): p. 1126-1130.
136. Knight, D.S. and W.B. White, *Characterization of diamond films by Raman spectroscopy*. Journal of Materials Research, 1989. **4**(2): p. 385-393.
137. Бухнеров левак. Available from: <http://camblab.info/wp/wp-content/uploads/2015/02/vacuum-filtration.gif>
138. Saswata, B. and T.D. Lawrence, *Role of thickness and intercalated water in the facile reduction of graphene oxide employing camera flash*. Nanotechnology, 2014. **25**(7): p. 075702.

139. Marković, Z., et al., *Comparative study on modification of single wall carbon nanotubes by sodium dodecylbenzene sulfonate and melamine sulfonate superplasticiser*. Applied Surface Science, 2009. **255**(12): p. 6359-6366.
140. Kleut, D.N., et al. *Raman spectroscopy study of carbon-doped resorcinol-formaldehyde thin films*. in *Physica Scripta*. 2013.
141. Tamon, H., et al., *Preparation of mesoporous carbon by freeze drying*. Carbon, 1999. **37**(12): p. 2049-2055.
142. Calizo, I., et al., *Temperature dependence of the Raman spectra of graphene and graphene multilayers*. Nano Letters, 2007. **7**(9): p. 2645-2649.
143. Нанотуба. Available from: http://en.wikipedia.org/wiki/Portal:Nanotechnology/Selected_image/12 Taner Yildirim (The National Institute of Standards and Technology - NIST).
144. Cançado, L.G., et al., *Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies*. Nano Letters, 2011. **11**(8): p. 3190-3196.
145. Lazzeri, M. and F. Mauri, *Nonadiabatic Kohn anomaly in a doped graphene monolayer*. Physical Review Letters, 2006. **97**(26).
146. Malard, L.M., et al., *Thermal enhancement of chemical doping in graphene: A Raman spectroscopy study*. Journal of Physics Condensed Matter, 2010. **22**(33).
147. Jovanović, S.P., et al., *A novel method for the functionalization of γ -irradiated single wall carbon nanotubes with DNA*. Nanotechnology, 2009. **20**(44).
148. Cancado, L.G., et al., *General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(16).
149. Weber, J.W., V.E. Calado, and M.C.M. van de Sanden, *Optical constants of graphene measured by spectroscopic ellipsometry*. Applied Physics Letters, 2010. **97**(9): p. 091904.
150. Lee, J.Y., et al., *Resorcinol/formaldehyde aerogel fine powders with nanopore structure prepared by supercritical CO₂ drying techniques*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2002. **8**(6): p. 546-551.
151. Fischer, U., et al., *Carbon Aerogels as Electrode Material in Supercapacitors*. Journal of Porous Materials, 1997. **4**(4): p. 281-285.
152. Wang, J., et al., *Carbon Cloth Reinforced Carbon Aerogel Films Derived from Resorcinol Formaldehyde*. Journal of Porous Materials, 2001. **8**(2): p. 159 -165.
153. Markovic, Z.M., et al., *Preparation of highly conductive carbon cryogel based on pristine graphene*. Synthetic Metals, 2012. **162**(9-10): p. 743-747.
154. Mulik, S., C. Sotiriou-Leventis, and N. Leventis, *POLY 35-Acid-catalyzed time-efficient synthesis of resorcinol-formaldehyde aerogels and crosslinking with isocyanates*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2006. **232**.
155. Lide, D.R., ed. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 84 ed. 2003, CRC Press.
156. Calizo, I., et al., *The effect of substrates on the Raman spectrum of graphene: Graphene- on-sapphire and graphene-on-glass*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(20): p. 201904.
157. Reynolds, G.A.M., *Electronic, transport and photoconductive properties of resorcinol- formaldehyde based carbon aerogels* 1996, MIT.
158. Al-Muhtaseb, S.A. and J.A. Ritter, *Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels*. Advanced Materials, 2003. **15**(2): p. 101-114.

9. Биографија

Душка Клеут рођена је у Београду 1981. године. Завршила је Прву београдску гиманзију 2000. године и дипломирала је на Електротехничком факултету Универзитета у Београду 2006. године, на Смеру за медицинску и нуклеарну технику, Одсека за физичку електронику, са темом дипломског рада „Генерисање синглетног кисеоника од стране фулерена“, под руководством проф. др Дејана Раковића.

Од 2008. године, Душка Клеут је била стипендиста Министарства науке и технолошког развоја РС да би од септембра 2009. године била укључена на пројекат који финансира Министарство. Од 2009. године запослена је у Институту за нуклеарне науке Винча, у Лабораторији за радијациону физику и хемију. Тренутно је ангажована на пројекту „Танки слојеви једнослојних угљеничних нанотуба и графена за примену у електроници“ који је финансиран од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја РС. Била је на тромесечном боравку у Институту за биофизику, Универзитета у Линцу, Аустрија, током кога је радила на микроскопу атомске силе намењеном снимању биолошких узорака. Докторске студије на Електротехничком факултету, Универзитета у Београду, уписала је 2008. године на модулу Нуклерна, медицинска и еколошка техника, где је са одличним успехом положила све испите и завршила све обавезе.

У досадашњем раду има 15 објављених радова у међународним часописима, од чега 7 радова у часописима категорије M21, 5 радова у категорији M22, 2 рада у категорији M23 и једно поглавље у књизи у категорији M14. У оквиру теме којом се бави дисертација “Раманска спектроскопија високодефектних угљеничних наноматеријала“ до сада су урађена три рада која су објављена у међународним часописима и једно поглавље у тематском зборнику од међународног значаја. На три рада објављена у оквиру докторске дисертације је први аутор.

Досадашњи научно-истраживачки рад Душке Клеут био је усмерен на испитивање структурних, електричних и оптичких особина угљеничних наночестица (фулерена, нанотуба и графена). У ту сврху посебно су коришћене две технике карактеризације: микроскопија атомских сила и раманска спектроскопија.

10. Прилози

У прилогу се налазе изјаве о ауторству, о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада и изјава о корушћењу потписане од стране аутора.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а ДУШКА КЛЕУТ

број индекса 5001/07

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

„РАМАНСКА СПЕКТРОСКОПИЈА ВИСОКОДЕФЕКТНИХ
УГЛЕНИЧНИХ НАНОМАТЕРИЈАЛА

- 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, 15.11.2015.

Душка Клеут

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске
верзије докторског рада**

Име и презиме аутора ДУШКА КЛЕУТ

Број индекса 5001/07

Студијски програм _____

Наслов рада РАМАТСКА СПЕКТРОСКОПИЈА

ВИСОКОДЕФЕКТНИХ УГЛЕНИЧНИХ НАНОМАТЕРИЈАЛА

Ментор ДР ДЕЈАН РАКОВИЋ, ДР ЗОРАН МАРКОВИЋ

Потписани/а ДУШКА КЛЕУТ

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, 15.11.2015.

Душка Клеут

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

„РАМАЈСКА СПЕКТРОСКОПИЈА ВИСОКОДЕФЕКТНИХ
УГЛЕНИЧНИХ НАНОМАТЕРИЈАЛА“

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, 15. 11. 2015.

