

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Дејан П. Кепић

**МОДИФИКАЦИЈА ЈЕДНОСЛОЈНИХ
УГЉЕНИЧНИХ НАНОТУБА
ЕЛЕКТРОМАГНЕТНИМ ЗРАЧЕЊЕМ ИЗ
ВИДЉИВЕ, ИНФРАЦРВЕНЕ И
МИКРОТАЛАСНЕ ОБЛАСТИ**

докторска дисертација

Београд, 2013

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Dejan P. Kepić

**MODIFICATION OF SINGLE WALL
CARBON NANOTUBES BY
ELECTROMAGNETIC RADIATION FROM
THE VISIBLE, INFRARED AND
MICROWAVE SPECTRA**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2013

Ментор: др Иванка Холцлајтнер-Антуновић, редовни професор Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду

Руководилац израде дисертације и ко-ментор: др Биљана Тодоровић-Марковић, научни саветник Лабораторије за радијациону хемију и физику "Гама", Института за нуклеарне науке "Винча", Универзитет у Београду

Комисија:

1. др Иванка Холцлајтнер-Антуновић, редовни професор Факултета за физичку хемију, Универзитет у Београду

2. др Биљана Тодоровић-Марковић, научни саветник Лабораторије за радијациону хемију и физику "Гама", Института за нуклеарне науке "Винча", Универзитет у Београду

3. др Гордана Ћирић-Марјановић, ванредни професор Факултета за физичку хемију, Универзитет у Београду

Датум одбране: _____ 2013. године

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 Годоровић-Марковић. Озрачивање узорака микроталасима и карактеризација раманском спектроскопијом су обављени на Факултету за физичку хемију, Универзитета у Београду.

Првенствено желим да се захвалим др Биљани Годоровић-Марковић на изради плана и вођењу ове докторске дисертације, као и на саветима, сугестијама и смерницама током експерименталног рада и писања дисертације.

Такође, захвалност дугујем професорици др Иванки Холцлајтнер-Антуновић која је пристала да буде ментор приликом израде ове дисертације, као и на снимању раманских спектра и помоћи око тумачења истих. Професорици др Гордани Ћирић-Марјановић се захваљујем на корисним саветима, сугестијама и предлозима. Професору др Боривоју Аднађевићу желим да се захвалим на утрошеном времену за озрачивање узорака микроталасима и корисним саветима.

Захвалност дугујем и др Зорану Марковићу на великој помоћи приликом извођења експеримената, саветима и предлозима, и Марку Николићу захваљујући коме је озрачивање узорака успешно спроведено у дело.

Поред осталог, желим да се захвалим члановима тима који се баве физиком и хемијом угљеничних наночестица, а ту пре свега мислим на др Светлану Јовановић, на корисним саветима, упутствима и конструктивним дебатама, Душки Клеут и Драгани Тошић на времену утрошеном за снимање AFM слика и Јовани Прекодравац на саветима и подршци приликом израде рада.

Посебну захвалност дугујем и својој породици, мајци Мирослави, оцу Предрагу и тетци Верици на подршци током целокупног школовања.

Модификација једнослојних угљеничних нанотуба електромагнетним зрачењем из видљиве, инфрацрвене и микроталасне области

Резиме: Утицај електромагнетног зрачења на једнослојне угљеничне нанотубе је предмет интензивног проучавања. У оквиру ове докторске дисертације испитано је дејство електромагнетног зрачења из видљиве, инфрацрвене и микроталасне области на танке слојеве једнослојних угљеничних нанотуба депонованих вакуумском филтрацијом. У оквиру дисертације су коришћене нанотубе два произвођача, које су добијене методом хемијске депозиције из парне фазе али уз употребу различитог катализатора. Танки слојеви угљеничних нанотуба депоновани методом вакуумске филтрације су испитани раманском спектроскопијом помоћу три ексцитациона ласера: 532, 633 и 780 nm и микроскопијом атомских сила. Установљено је да 532 nm ласер испитује стање на површини узорка, док са друге стране ласер на 780 nm испитује целу запремину узорка. Последице озрачивања ОПО ласером различитих таласних дужина из области видљивог зрачења су декомпозиција, фотооксидација и издвајање из снопова. Издвајање из снопова и уклањање угљеничних нечистоћа се јављају након динамичке оксидације. Осим тога, приликом динамичке оксидације може доћи до сагоревања нанотуба мањих пречника. Изотермална оксидација има различит утицај на нанотубе коришћене у склопу ове дисертације, што је последица различитих катализатора коришћених за време синтезе. Озрачивање микроталасима изазива повећање температуре узорка током озрачивања, али не доводи до селективне деструкције једног типа нанотуба. Дејство микроталаса на структуру угљеничних нанотуба се махом манифестује у издвајању појединих нанотуба из снопова.

Кључне речи: једнослојне угљеничне нанотубе, електромагнетно зрачење, раманска спектроскопија, микроскопија атомских сила

Научна област: физичка хемија

Ужа научна област: физичка хемија материјала, угљенични наноматеријали

УДК: 544.525:66.018(043.3)

Modification of single wall carbon nanotubes by electromagnetic radiation from the visible, infrared and microwave spectra

Abstract: The influence of electromagnetic waves upon single wall carbon nanotube is the subject of great scientific interest. In this PhD thesis a detailed study of the influence of electromagnetic radiation from visible, infrared and microwave regions upon thin films of single wall carbon nanotubes prepared by vacuum filtration is presented. In this PhD thesis carbon nanotubes from two different suppliers were used; both were synthesized by chemical vapor deposition method but with different catalyst. Thin films of carbon nanotubes deposited by vacuum filtration method are characterized by Raman spectroscopy using three excitation lines: 532, 633 and 780 nm and by atomic force microscopy. It was established that the 532 nm excitation line probes the surface of nanotube films, while the 780 nm excitation line probes the bulk of films. The effects of OPO laser with radiation of different wavelengths upon thin films of carbon nanotubes are decomposition, photooxidation and debundling. Debundling and defective carbon removal is the major effect of dynamic oxidation. Also, dynamic oxidation can cause the removal of small diameter nanotubes. Isothermal oxidation causes different effects on carbon nanotubes from different suppliers, which is the consequence of the catalysts used during synthesis. Microwave irradiation upon carbon nanotubes results in temperature increase of the samples during irradiation, but selective destruction of one type of SWCNT was not observed. Major effect of microwave irradiation was debundling.

Keywords: single wall carbon nanotubes, electromagnetic radiation, Raman spectroscopy, atomic force microscopy

Scientific field: Physical Chemistry

Field of research: Physical Chemistry of Materials, Carbon Nanomaterials

UDC: 544.525:66.018(043.3)

Садржај

1. УВОД.....	1
2. УГЉЕНИЧНЕ НАНОТУБЕ.....	4
2.1. Структура нанотуба.....	4
2.1.1. Вишеслојне угљеничне нанотубе.....	5
2.1.2. Једнослојне угљеничне нанотубе.....	6
2.2. Особине угљеничних нанотуба.....	11
2.3. Методе синтезе угљеничних нанотуба.....	15
2.3.1. Лучно пражњење.....	16
2.3.2. Ласерска аблација.....	18
2.3.3. Хемијска депозиција из парне фазе (CVD).....	20
2.3.4. Синтеза нанотуба у пламену.....	24
2.4. Примена угљеничних нанотуба.....	24
3. ИНТЕРАКЦИЈА ЕЛЕКТРОМАГНЕТНОГ ЗРАЧЕЊА И УГЉЕНИЧНИХ НАНОТУБА.....	36
3.1. Ласерско зрачење.....	36
3.2. Термална оксидација.....	40
3.3. Микроталасно зрачење.....	42
4. МЕТОДЕ ЗА КАРАКТЕРИЗАЦИЈУ УГЉЕНИЧНИХ НАНОТУБА.....	49
4.1. UV-Vis спектроскопија.....	49
4.2. Раманска спектроскопија.....	50
4.3. Микроскопија атомских сила.....	55
5. ЦИЉ РАДА.....	61
6. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО.....	62
6.1. Депоновање танких слојева нанотуба.....	62
6.2. Модификација танких слојева нанотуба.....	63
6.2.1. Модификација танких слојева нанотуба озрачивањем ОПО ласером.....	63
6.2.2. Модификација танких слојева нанотуба термалним одгревањем.....	63

6.2.3. Модификација танких слојева нанотуба озрачивањем микроталасним зрачењем.....	64
6.3. Карактеризација узорака.....	64
6.3.1. UV-Vis спектроскопија.....	65
6.3.2. Раманска спектроскопија.....	65
6.3.3. Микроскопија атомских сила.....	66
7. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА.....	68
7.1. UV-Vis спектроскопија.....	68
7.2. Раманска спектроскопија.....	69
7.2.1. Анализа раманских спектра узорака озрачених ОПО ласером снимљених екситационим ласером таласне дужине 532 nm.....	74
7.2.2. Анализа раманских спектра узорака озрачених ОПО ласером снимљених екситационим ласером таласне дужине 780 nm.....	82
7.2.3. Анализа раманских спектра узорака подвргнутих динамичкој оксидацији.....	86
7.2.4. Анализа раманских спектра узорака подвргнутих изотермалној оксидацији.....	94
7.2.5. Анализа раманских спектра узорака подвргнутих озрачивању микроталасима.....	102
7.3. Микроскопија атомских сила.....	110
8. ЗАКЉУЧАК.....	117
9. БИОГРАФИЈА АУТОРА.....	120
10. ПРИЛОЗИ.....	121
10.1. Објављени научни радови и саопштења из докторске дисертације.....	121
10.2. Изјаве.....	122
10.2.1. Изјава о ауторству.....	123
10.2.2. Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада.....	124

10.2.3. Изјава о коришћењу.....	125
---------------------------------	-----

1. Увод

Угљеник се у природи јавља у неколико алотропских модификација. Поред графита и дијаманта, године 1985. су откривени лоптасти облици угљеника названи фулерени, а шест година касније и угљеничне нанотубе^{1,2}. Угљеничне нанотубе спадају у групу угљеничних наноматеријала који имају велики однос дужине и пречника. Могу бити једнослојне, састављене од једног моноатомског графенског слоја, и вишеслојне, када се састоје од неколико таквих слојева. Поседују изванредне механичке, оптичке, електричне и термичке особине које отварају пут њиховој примени на пољу медицине³, електронике⁴, нових материјала³ и сл. Међутим, главни ограничавајући фактор њихове примене је тежња да се организују у виду снопова (енг. *Bundle*), што је последица јаких Ван дер Валсових сила.

Како би се превазишло ово ограничење, односно како би се издвојиле појединачне нанотубе из снопова, користе се различити сурфактанти, попут натријум-додецилсулфата (SDS)⁵, натријум-додецилбензилсулфата (SDBS)⁶, меламина-сулфата, једноланчане ДНК (ssDNA)⁷ и сл. Ипак, овим је проблем само делимично решен за неке специфичне примене на пољу медицине и електронике, будући да се након манипулације нанотубама сурфактант мора уклонити. За примену у електроници, као и за израду антитуморских реагенаса од угљеничних нанотуба од интереса је њихова апсорпција електромагнетног зрачења из видљивог, инфрацрвеног и микроталасног дела спектра. Поред осталих последица ове апсорпције, научну јавност је заинтриговала могућност раздвајања нанотуба на металне и полупроводне. Апсорпција електромагнетног зрачења је интересантна самим тим што не захтева компликоване процедуре припреме узорка а ни њихов пост-третман. Озрачивати се могу претходно направљени танки слојеви једнослојних угљеничних нанотуба што би значајно упростило технологију израде елемената за електронику.

Циљ ове докторске дисертације је испитивање могућности раздвајања једнослојних угљеничних нанотуба по типу и пречнику и уклањања аморфног

угљеника применом електромагнетног зрачења високе енергије. У те сврхе ће танки слојеви угљеничних нанотуба добијених методом хемијске депозиције из парне фазе (енг. *Chemical Vapor Deposition*, CVD) бити депоновани вакуумском филтрацијом. Потом ће тако добијени слојеви бити излагани ласерском зрачењу таласних дужина од 430, 500, 600, 700 и 800 nm, подвргнути брзом термалном одгревању до температуре од 450°C, изотермално одгревани на 300°C и озрачивани микроталасима фреквенције 2,45 GHz при две снаге реактора у различитим временским интервалима. Испитаће се утицај зрачења на структуру нанотуба, као и могућност раздвајања нанотуба на металне и полупроводне овим поступцима.

Литература:

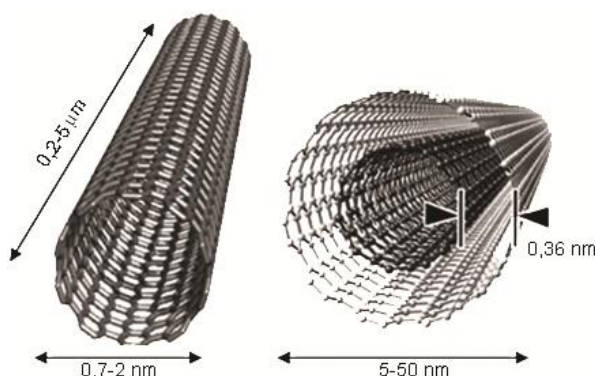
- (1) Iijima, S. *Nature* **1991**, 354, 56.
- (2) Iijima, S., Ichihashi, T. *Nature* **1993**, 363, 603.
- (3) Liu, Z., Tabakman, S., Welsher, K., Dai, H. *Nano Res* **2009**, 2, 85.
- (4) Cao, Q., Rogers, J. A. *Adv Mater* **2009**, 21, 29.
- (5) Jiang, L., Gao, L., Sun, J. *J Colloid Interf Sci* **2003**, 260, 89.
- (6) Marković, Z., Jovanović, S., Kleut, D., Romčević, N., Jokanović, V., Trajković, V., Todorović-Marković, B. *Appl Surf Sci* **2009**, 255, 6359.
- (7) Jovanović, S., Marković, Z., Kleut, D., Romević, N., Trajković, V., Dramićanin, M., Todorović Marković, B. *Nanotechnology* **2009**, 20.

2. Угљеничне нанотубе

Угљеничне нанотубе спадају у групу угљеничних наноматеријала. Састоје се од графенске равни увијене у бешавни цилиндар. Унутар графенске равни угљеникови атоми су ковалентним везама повезани у шесточлане прстенове и имају sp^2 хибридизацију, као што је случај и код графита. Уколико је нанотуба састављена од само једног зида, односно ако је настала увијањем само једне графенске равни 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) (слика 2.1). У литератури се могу наћи и двослојне угљеничне нанотубе (енг. *Double Wall Carbon Nanotubes*) као посебна подгрупа вишеслојних угљеничних нанотуба које имају два зида.

2.1. Структура нанотуба

Нанотуба идеализоване структуре се састоји од шупљег цилиндричног средишњег дела ограниченог са две полусфере на крајевима. Цилиндрични део чини један (у случају једнослојних) или више (код вишеслојних угљеничних



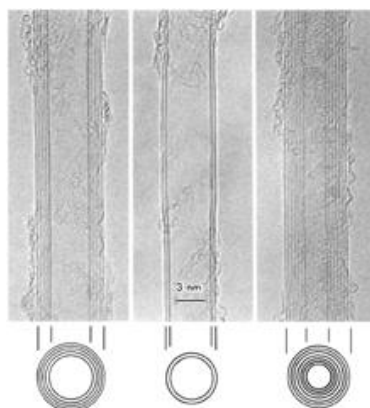
Слика 2.1: Приказ једнослојне (а) и вишеслојне (б) угљеничне нанотубе са просечним величинама пречника, дужине и растојања између слојева у случају вишеслојних нанотуба.

нанотуба) моноатомски графенски слој код кога су sp^2 хибридизовани угљеникови атоми повезани у хексагоне, док полусфере представљају половину одговарајућег фулерена чији се пречник поклапа са пречником нанотубе. Између

нанотуба владају јаке Ван дер Валсове силе, услед чега оне теже да се збију међусобно и формирају структуре налик на снопове (енг. *Bundle*). Угљеничне нанотубе се услед свог великог односа између пречника и дужине сматрају за једнодимензионе врсте. Пречник једнослојних угљеничних нанотуба најчешће лежи у опсегу од 0,7-2 nm, док је код вишеслојних он већи и креће се од 5-50 nm, а дужина како једнослојних тако и вишеслојних може бити од неколико стотина нанометара до неколико микрона.

2.1.1. Вишеслојне угљеничне нанотубе

Вишеслојне угљеничне нанотубе су први пут откривене захваљујући трансмисионој електронској микроскопији високе резолуције (HR TEM) угљеничног материјала добијеног након лучног пражњења¹. Овај рад је пружио доказ да постоје угљеничне цеви микронских димензија код којих се на попречном пресеку јасно могу уочити неколико коаксијалних цеви и шупље језгро (слика 2.2).



Слика 2.2: HR TEM слике вишеслојних угљеничних нанотуба које имају различит број слојева и различите пречнике. С лева на десно: петослојна угљенична нанотуба пречника 6,7 nm; двослојна угљенична нанотуба пречника 5,5 nm и седмослојна угљенична нанотуба спољашњег пречника 6,5 nm и унутрашњег 2,3 nm. Слика преузета из реф. ¹ уз дозволу издавача.

Спољашњи пречник вишеслојних нанотуба добијених лучним пражњењем обично лежи између 2 и 20 nm, а унутрашњи између 1 и 3 nm². 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 вишеслојних угљеничних

нанотуба износи $0,34 \text{ nm}^1$, што је одређено на основу HR TEM. Ово је у доброј сагласности са теоријски предвиђеном вредношћу од $0,339 \text{ nm}^{3,4}$ добијеном на основу прорачуна равнотежног растојања међу слојевима.

Вишеслојне угљеничне нанотубе показују тенденцију да се организују у облику снопова који могу достићи и 50 nm у пречнику.

2.1.2. Једнослојне угљеничне нанотубе

Једнослојне угљеничне нанотубе се од вишеслојних разликују по томе што имају само један зид, односно састоје се од само једне увијене графенске равни. У даљем тексту ће се, уколико није експлицитно наведено, под појмом нанотубе сматрати једнослојне угљеничне нанотубе, будући да су оне предмет овог рада.

Попут вишеслојних, и једнослојне угљеничне нанотубе се услед Ван дер Валсових сила налазе у виду снопова. Једнослојне угљеничне нанотубе су изузетно савитљиве, могу се савити у структуре пречника само 20 nm . Што се дужине тиче, она најчешће лежи у опсегу од неколико стотина нанометара до неколико микрона. До сада су синтетисани и неки екстремнији случајеви, као што је нанотуба дужине $18,5 \text{ cm}$, која је синтетисана на подлози уз употребу монодисперзних наночестица гвожђа и молибдена као катализатора⁵.

Физичка својства једнослојних угљеничних нанотуба зависе у великој мери од њиховог пречника. Најмањи пречник оваквих нанотуба који се може наћи у литературним подацима је $0,7 \text{ nm}$, што је у доброј сагласности са теоријски предвиђеном вредношћу, будући да је пречник фулерена C_{60} $0,7 \text{ nm}$ (пречник молекула C_{60} је $0,71 \text{ nm}$, а његов Ван дер Валсов пречник је нешто већи и износи $1,1 \text{ nm}$)⁶. Дијаграм расподеле пречника за нанотубе синтетисане уз употребу гвожђа као катализатора показују пречнике од $0,7$ до $1,6 \text{ nm}$, са највећим бројем нанотуба са пречником $1,05$ и $0,85 \text{ nm}$ ⁷. За нанотубе добијене помоћу кобалта као катализатора резултати су слични: највише нанотуба има пречник од $1,3 \text{ nm}$ ⁸. Расподела пречника у неком узорку нанотуба првенствено зависи од врсте катализатора и експерименталних услова током синтезе.

Начин увијања графенске равни у цилиндар је описан величинама као што су хирални вектор (C_h) и хирални угао (θ). Хирални вектор се добија као резултат

сабирања одговарајућих умножака јединичних вектора \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 и нормалан је на осу нанотубе:

$$C_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \dots \dots \dots (2.1)$$

На слици 2.3 хирални вектор C_h повезује две кристалографски идентичне тачке О и А у равни графена. Индекси n и m имају целобројне вредности и представљају број јединичних вектора дуж два правца у равни графена. Нанотуба је у потпуности одређена навођењем ових индекса у загради (n,m) . Дужина хиралног вектора је у директној вези са пречником нанотубе (d) на основу релације:

$$C_h = \pi \cdot d \dots \dots \dots (2.2)$$

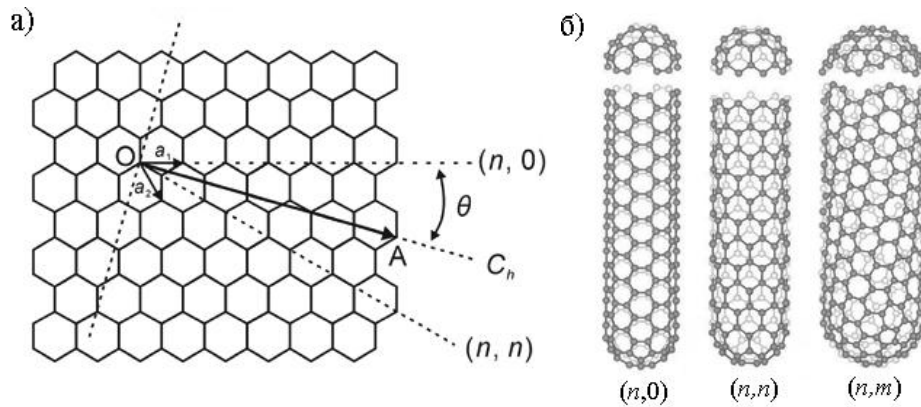
односно, на основу индекса n и m се може израчунати пречник нанотуба:

$$d = \frac{C_h}{\pi} = \frac{\sqrt{3}a_{C-C}\sqrt{n^2+nm+m^2}}{\pi} \dots \dots \dots (2.3)$$

где a_{C-C} представља растојање између суседних угљеникових атома (код графита има вредност од $0,142 \text{ nm}^9$), а C_h представља дужину хиралног вектора. Хирални угао θ је угао између хиралног вектора C_h и цик-цак линије (Z-линије) и има вредност од 0 до 30° . И он се може, попут пречника, изразити помоћу индекса n и m :

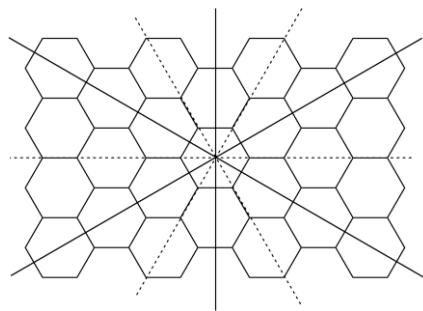
$$\theta = \tan^{-1}[\sqrt{3}m/(m + 2n)] \dots \dots \dots (2.4)$$

Код нанотуба разликујемо три конформације: конформацију столице (енг. *Armchair*), цик-цак (енг. *Zigzag*) и хиралну конформацију. Код **цик-цак** нанотуба је $m = 0$, односно такве нанотубе имају индексе $(n,0)$ а хирални угао им је $\theta = 0^\circ$. Нанотубе са **конформацијом столице** имају индексе (n,n) , односно код њих је $n = m$, а хирални угао има вредност $\theta = 30^\circ$. Цик-цак и столицасте нанотубе су ахиралне. За разлику од њих, трећа конформација нанотуба је хирална, тако да се она једноставно назива **хирална конформација**. Ову конформацију имају све нанотубе са произвољним вредностима индекса n и m , односно са таквим вредностима индекса који не одговарају двома претходно поменутих конформацијама.



Слика 2.3: а) Хирални вектор C_h спаја две кристалографски идентичне тачке O и A . Одређен је целобројним умношцима јединичних вектора \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 . Хирални угао θ је угао између хиралног вектора и цик-цак линије. б) С лева на десно: нанотубе цик-цак, столицасте и хиралне конформације.

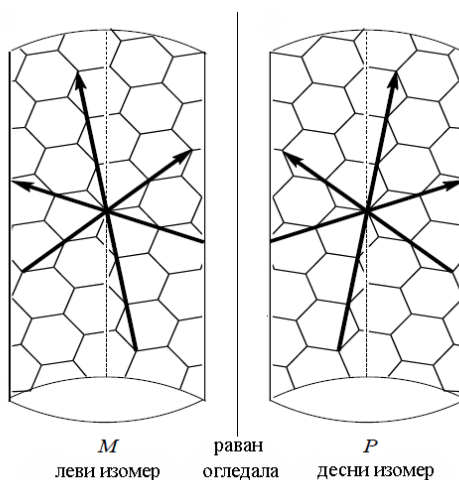
Код сваке нанотубе се могу уочити по три цик-цак линије и три линије конформације столице (слика 2.4). Увијањем графенске равни у цилиндар тако да једна од тих линија буде паралелна са осом нанотубе добијају се нанотубе оне конформације којој та линија припада. Ради једноставности се код разматрања питања хиралности нанотуба узимају у обзир само цик-цак линије.



Слика 2.4: Графенска раван са пуним цик-цак линијама и испрекиданим линијама столицасте конформације.

Код столицастих и цик-цак нанотуба дате линије се код оригинала и његовог одраза у огледалу могу преклопити, те су стога нанотубе ове две конформације ахиралне. За разлику од њих, код хиралних нанотуба ове три линије се никавом ротацијом не могу преклопити са линијама одраза у огледалу. Такве

нанотубе имају своје десне и леве изомере што се процењује на основу ротације цик-цак линија (слика 2.5).

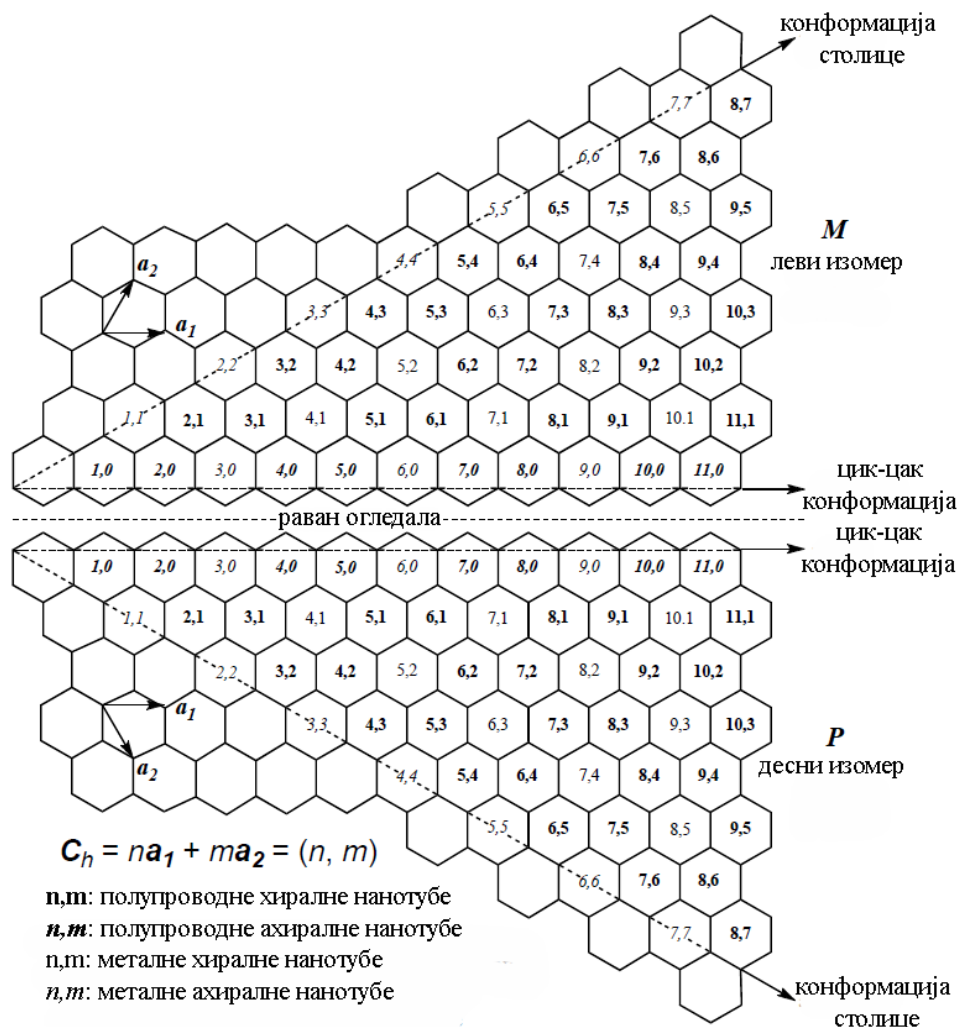


Слика 2.5: Леви или М изомер има две цик-цак линије оријентисане улево у односу на осу нанотубе (означено стрелицама), док десни, односно Р изомер има две цик-цак линије оријентисане удесно. Слика адаптирана из реф. ¹⁰ уз дозволу издавача.

На слици 2.5 се види да леви изомер има две цик-цак линије оријентисане улево и једну оријентисану удесно у односу на осу нанотубе. Супротно томе, десни изомер има једну цик-цак линију оријентисану улево, а две линије оријентисане удесно. На основу претходно реченог, леви изомер се означава као ZL а десни као ZR. Слово Z указује да се ротација односи на цик-цак линије (*Zigzag*). Уколико се она процењује на основу линија столицасте конформације додаје се слово A (*Armchair*), те би стога леви изомер био AR, а десни AL ¹¹. Како би се избегла забуна око тога у односу на коју линију се одређује ротација, Међународна унија за чисту и примењену хемију (IUPAC) је предложила да се леви изомер означи латиничним словом М, а десни Р ¹⁰.

Већина нанотуба на својим крајевима има фулеренске полусферне завршетке који се континуално настављају на цилиндар нанотубе. На основу индекса n и m се може теоријски предвидети број фулеренских завршетака који одговарају некој (n,m) нанотуби, односно број фулерена који имају сличан пречник са пречником нанотубе ¹². Тако се, рецимо, на нанотубу (5,5) која има

конформацију столице може надоместити хемисфера C_{60} , и та нанотуба има најмањи могући пречник од 0,7 nm. Хемисфера C_{60} такође одговара и цик-цак нанотуби (9,0), која има донекле већи пречник него нанотуба (5,5).



Слика 2.6: Начин увијања одређује конформацију нанотубе. Слика адаптирана из реф. ¹⁰ уз дозволу издавача.

Са даљим повећавањем пречника долазимо до хиралне нанотубе (6,5), која има најмањи пречник од хиралних нанотуба а може бити затворена хемисфером која испуњава правило изолованог пентагона. За разлику од ових нанотуба, хиралној нанотуби (7,5) одговара 13 различитих завршетака, нанотуби (6,7) 32, а столицастој нанотуби (7,7) чак 87. За нанотубе мањег пречника од 0,7 nm не постоје завршеци који имају искључиво пентагоне и хексагоне, те је вероватноћа њиховог налажења веома мала. Са друге стране, са повећањем пречника нанотубе

повећава се и број завршетака који одговарају нанотуби, а који следе правило изолованог пентагона и притом још одговарају хиралном вектору нанотубе. Приликом повећања пречника нанотубе смањује се закривљеност фулеренског завршетка, што додатно доприноси стабилности дате структуре. Помоћу трансмисионе електронске микроскопије високе резолуције¹³ и скенирајуће тунелске микроскопије¹⁴ откривене су и нанотубе које немају фулеренске завршетке.

2.2. Особине угљеничних нанотуба

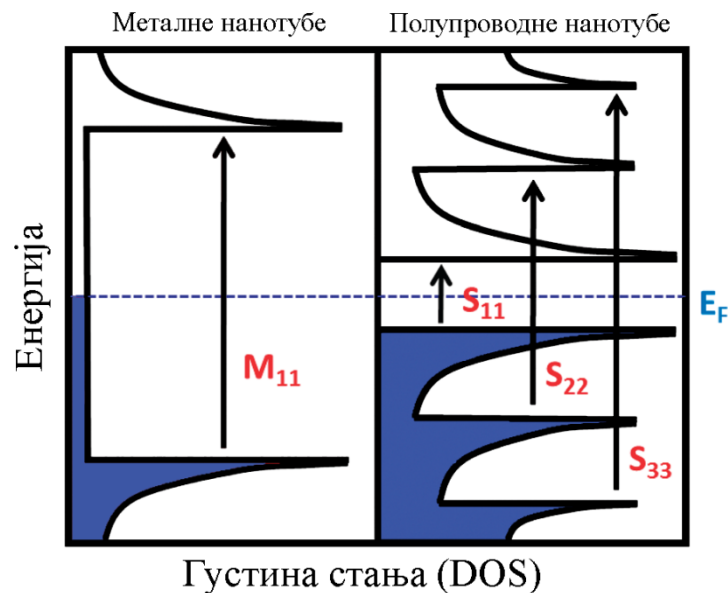
Последица специфичне структуре једнослојних угљеничних нанотуба су њихове јединствене механичке, електричне, термичке и оптичке особине.

Угљеничне нанотубе спадају у најјаче и најкруће материјале на земљи у погледу чврстоће и модула еластичности¹⁵. Узрок овоме је веома јака ковалентна веза између два угљеникова атома, као и чињеница да се графенска раван која чини зид нанотубе састоји од хексагона који формирају структуру налик на саће и да је дата раван бешавно повезана у цилиндар. Унутар равни, појединачни угљеников атом је sp^2 хибридизован и повезан σ везама за суседна три атома. Комбинација високог Јунговог модула еластичности (1,25 ТПа)^{16,17} и ниске густине (1,3-1,4 g/cm³)¹⁸ их чини потенцијалним одличним заменама за неке широко распрострањене материјале, попут челика или високоугљеничног челика који се иначе користе за израду опруга и жица високе чврстоће.

Угљеничне нанотубе су добри проводници топлоте. Мерења су показала да је топлотна проводљивост једнослојних нанотуба на собној температури дуж осе нанотубе око 3500 W/m·K¹⁹, што је значајно већа вредност у поређењу са бавром који има топлотну проводљивост од 385 W/m·K. За разлику од добре проводљивости дуж осе, управно на њу нанотуба има проводљивост од само 1,52 W/m·K²⁰. Иако имају слободне електроне као последицу sp^2 хибридизације, велику топлотну проводљивост угљеничне нанотубе дугују фононима а не електронима²¹. Угљеничне нанотубе се могу искористити за побољшање топлотних проводљивости одређених композита. Уколико се епокси смоли дода само 1 мас.% угљеничних нанотуба, њена топлотна проводљивост се повећава на 40 К за 70%, а на собној температури за 125%²².

Нанотубе показују температурну стабилност до 2800°C у вакууму и до 750°C на ваздуху²³.

Оптичка својства угљеничних нанотуба потичу од електронских прелаза у једнодимензионим густинама електронских стања (енг. *Density of States*, DOS)^{24,25}. Типична одлика једнодимензионих материјала је да њихова DOS није континуална функција енергије, већ постепено расте и опада и тако формира карактеристичне врхове (слика 2.7). Ти оштри врхови у DOS код једнодимензионих материјала су познати под именом Ван Ховеови сингуларитети. Управо су они одговорни за оптичке особине угљеничних нанотуба.

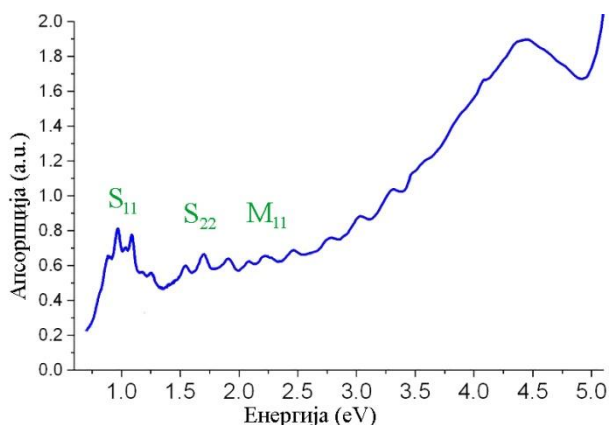


Слика 2.7: Густине електронских стања за металне и полупроводне нанотубе. У овим DOS се могу уочити јасни пикови (тзв. Ван Ховеови сингуларитети). Електронски прелази између ових сингуларитета се означавају као E_{11} , E_{22} итд. а уколико је битан тип нанотубе онда M_{11} , M_{22} ... за металне (M - *metallic*) или S_{11} , S_{22} ... за полупроводне (S - *semiconducting*) нанотубе.

Енергија између појединих сингуларитета зависи од структуре нанотубе. Самим тим, са променом структуре мењају се и опто-електронска својства нанотубе. Оптички прелази су јасни и оштри ($\sim 10\text{meV}$). Ово значајно упрошћава

детекцију оптичких сигнала индивидуалних нанотуба, али и доприноси селективности приликом ексцитовања нанотуба.

Оптичка апсорпција угљеничних нанотуба се разликује од апсорпције конвенционалних тродимензионалних материјала. Док се код оваквих материјала јасно може уочити праг апсорпције након кога се она повећава, апсорпција нанотуба се одликује присуством оштрих пикова (слика 2.8). Код нанотуба апсорпција потиче од електронских прелаза $v_2 \rightarrow c_2$ (прелаз означен као E_{22}) или $v_1 \rightarrow c_1$ (прелаз E_{11}) и сл. Ови прелази су веома јасни и уски, што се може искористити за идентификацију нанотуба. Са повећањем енергије зрачења долази до губитка оштрине пикова, те може доћи до њихових преклапања. Оштрина пикова се такође нарушава уколико долази до интеракција међу нанотубама, односно уколико су оне унутар снопа.



Слика 2.8: Типичан оптички апсорпциони спектар диспергованих једнослојних угљеничних нанотуба. У спектру се могу јасно уочити пикови који одговарају електронским прелазима S_{11} , S_{22} и M_{11} , док се са повећањем енергије смањује оштрина пикова.

Вертикално оријентисане нанотубе добијене хемијском депозицијом из парне фазе имају апсорпциону спектралну моћ од 0,98-0,99 од далеке ултраљубичасте ($\lambda = 200 \text{ nm}$) до далеке инфрацрвене области ($\lambda = 200 \text{ }\mu\text{m}$). Ово нанотубе приближава идеалном црном телу, које има апсорпцију од 1,0. Постулисане су две могућности за овакво понашање нанотуба. Прво објашњење је да широки распон структура и хиралности нанотуба подразумева и широки

распон енергије која може бити апсорбована од стране нанотуба, док друго објашњење тврди да светлост остаје "заробљена" у тако оријентисаним нанотубама услед вишеструке рефлексије^{26,27}. Оптичке особине угљеничних нанотуба, нарочито велика селективност у погледу фреквенције апсорбоване и емитоване светлости примену налазе у оптици и фотоници за израду светлосних диода, катодних и равних екрана и соларних ћелија (Поглавље 2.5).

Графен је, услед присуства слободних електрона, електропроводан. Будући да је угљеник у угљеничним нанотубама такође sp^2 хибридизован, односно такође поседује слободан електрон, очекивано је да и нанотубе буду електропроводне. Електрична проводљивост нанотуба зависи од њихове структуре. Како је нанотуба одређена паром индекса (n, m) , њиховим познавањем може се извести закључак о типу нанотуба^{28,29}. Уколико је $n = m$ нанотуба је метална. Уколико је $|n - m|$ дељиво са 3 нанотуба је такође метална, али са малим енергетским процепом (у одређеним литературним изворима се овакве нанотубе означавају као семи-металне). Уколико овај услов није испуњен нанотуба је полупроводна. Пошто је хиралност нанотуба произвољна, односно пошто су сви индекси подједнаке вероватноће, у синтетисаном узорку је однос металних и полупроводних нанотуба 1:2³⁰. Ипак, ово правило за одређивање типа нанотуба на основу индекса има изузетака у случају нанотуба малог пречника код којих ефекат закривљености долази до изражаја. Тако се, рецимо, нанотуба $(5,0)$ понаша као метална, иако треба да је полупроводна.

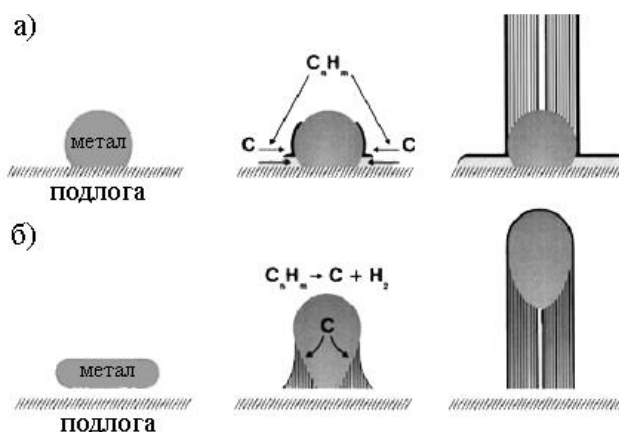
Попут топлотне, и електрична проводљивост нанотуба је зависна од правца, односно да ли је дуж осе нанотубе или управно на њу. Електронски транспорт дуж осе нанотубе подразумева квантне ефекте. Теоретски, металне нанотубе могу проводити струју густине $4 \cdot 10^9$ А/см², што је чак за три реда величине веће него у случају бакра³¹.

Постоје назнаке да нанотубе постају суперпроводне на температурама испод 20 К^{32,33}. Међутим, ове тврдње још увек нису нашле своју експериментану потврду и предмет су научних расправа.

2.3. Методе синтезе угљеничних нанотуба

У методе за синтезу угљеничних нанотуба спадају лучно пражњење, ласерска аблација и хемијска депозиција из парне фазе (енг. *Chemical Vapor Deposition*, CVD). Различите методе синтезе нанотуба подразумевају добијање нанотуба различитог квалитета (у погледу опсега пречника, добијања једнослојних или вишеслојних нанотуба, присуства аморфног угљеника, наночестица металног катализатора и сл.) и различитог приноса.

Механизам настанка нанотуба је још увек недовољно познат и предмет је научних расправа. На основу *in situ* ТЕМ снимања предложена су три корака механизма синтезе нанотуба³⁴: у првом кораку долази до формирања прекурсора нанотуба и фулерена C_2 на површини наночестице металног катализатора, затим долази до брзог везивања метастабилних угљеничних честица и формирања ваљкастих структура (тзв. фаза раста нанотуба), да би у последњем кораку било завршено формирање зидова нанотуба. Предмет расправе је и понашање металне наночестице током раста нанотубе. Постулисана су два начина раста нанотуба: први начин је раст "из корена", код кога честица катализатора сферног или делимично издуженог облика остаје везана за подлогу и нанотуба се формира на њој, а други начин подразумева да честица катализатора "плута" на нанотуби која се формира испод ње (слика 2.9).

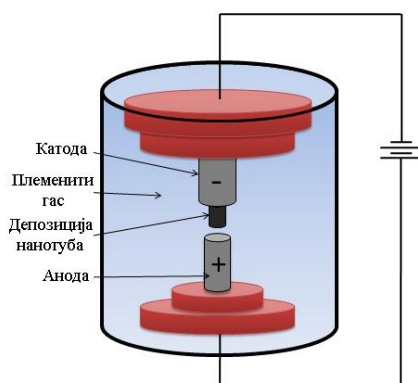


Слика 2.9: Предложени начини раста нанотуба на металном катализатору.

Честица катализатора је током синтезе везана за подлогу и нанотуба настаје на њој (а) и честица катализатора плута на нанотуби која настаје испод ње (б).

2.3.1. Лучно пражњење

Метода лучног пражњења је одговорна за проналазак нанотуба, будући да су вишеслојне угљеничне нанотубе нађене у депозиту након синтезе фулерена. Током лучног пражњења између две електроде од угљеника раздвојене међусобно око 1 mm у атмосфери племенитог гаса, најчешће хелијума (мада за ове сврхе може бити коришћен и азот³⁵) долази до депоновања нанотуба на катоди (слика 2.10). На овај начин се могу добити како вишеслојне, тако и једнослојне нанотубе. Током процеса се користи струја јачине 80-100 А, а притисак хелијума је око 40 кРа. При овим условима брзина раста депозита на катоди је 2-3 mm у минути. Притисак племенитог гаса је веома битан параметар за квантитет синтетисаних нанотуба. При притиску од 53 кРа се постиже највећи принос нанотуба, док на притиску испод 13 кРа готово да не долази до њихове синтезе. Ово је у супротности са синтезом фулерена методом лучног пражњења, будући да се највећи принос постиже управо при притиску хелијума испод поменутих 13 кРа.



Слика 2.10: Шематски приказ коморе за добијање угљеничних нанотуба лучним пражњењем.

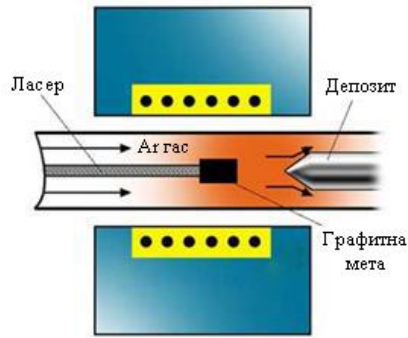
Оптимални услови за синтезу нанотуба лучним пражњењем су: разлика потенцијала међу електродама од 20 V, густина струје 150 A/cm^2 , температура унутар коморе око $4 \cdot 10^3 \text{ K}$, притисак хелијума у комори 53 кРа, угљеничне електроде заравњене површине постављене паралелно једна са другом, при чему је површина катоде већа од површине аноде³⁶. Уколико се анода састоји од чистог графита добијају се вишеслојне угљеничне нанотубе. За синтезу једнослојних

нанотуба је неопходно аноду допирати наночестицама металног катализатора, најчешће кобалта, никла, гвожђа, итријума или молибдена.

Катодни депозит се састоји из два дела: унутрашњи црни део је крт, а спољашња опна је тврда. Опна се састоји од кристала графита, а унутрашњи део садржи нанотубе и полихедралне графитне наночестице. Од јачине струје током синтезе зависи хоће ли се добити већи принос спољашњег или унутрашњег дела катодног депозита. Уколико је густина струје превише висока повећава се принос спољашње опне на рачун приноса унутрашњег језгра, а самим тим и нанотуба. За оптималан принос нанотуба неопходно је одржавати лучно пражњење стабилним и притом хладити електроде. Депозит се након синтезе од катоде одваја помоћу ултразвука у етанолу као растварачу а потом се приступа пречишћавању сировог узорка. Принос нанотуба добијених овим поступком је 30 мас.%, а дужина им је обично до 50 μm , уз минималан број структурних дефеката³⁷. Пречник им се креће у опсегу од 1,2 до 1,4 nm, што зависи од катализатора, али и коришћеног гаса за време синтезе. Услед своје ниске топлотне проводљивости и дифузионог коефицијента, аргон утиче на добијање нанотуба мањих пречника (око 1,2 nm)³⁸.

2.3.2. Ласерска аблација

У процесу ласерске аблације долази до испаравања графитне мете под дејством пулног или континуалног ласера у реактору при високој температури (1200°C). Пулсни ласер захтева много веће интензитета светлости, чак 100 kW/cm^2 у поређењу са континуалним ласером код кога је овај интензитет 12 kW/cm^2 . Током трајања аблације у реактор се убацује племенити гас при притиску од 67 kPa. Ласер узрокује појаву угљеничног облака високе температуре који се брзо шири и потом хлади. Угљеничне нанотубе се депонују на хладнијим деловима реактора, те се из ових разлога реактори конструишу тако да могу бити хлађени водом (слика 2.11). Употребом композита графита и металног катализатора (најчешће Co и Ni), ласерском аблацијом је могуће добити једнослојне угљеничне нанотубе³⁹. Контролисањем реакционих услова, односно температуре реактора, могуће је добити једнослојне угљеничне нанотубе одређеног уског распона пречника³⁷.



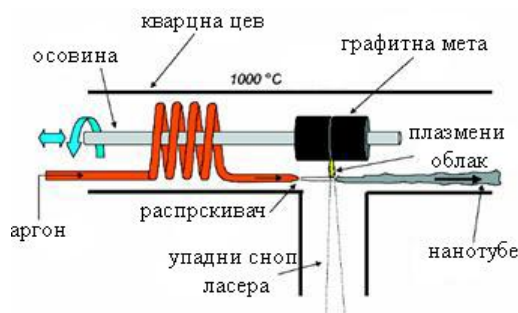
Слика 2.11: Шематски приказ коморе за добијање угљеничних нанотуба ласерском аблацијом.

Ласерска аблација има бројне паралеле са методом лучног пражњења, попут оптималног избора племенитог гаса или смеше катализатора. Ово може да указује на сличности у механизму настанка нанотуба овим два метода. Међутим, нанотубе добијене ласерском аблацијом су чистије (чистоће и до 90%) од оних добијених лучним пражњењем, а најбољи се резултати постижу употребом катализатора Ni/Y (Ni:Y 4,2:1). Применом пулног ласера, температуре од 1470°C и Ni/Co катализатора могуће је добити једнослојне нанотубе распона пречника од 1,3-1,4 nm⁴⁰, док применом континуалног ласера, температуре од 1200°C и Ni/Y катализатора се добијају нанотубе просечног пречника 1,4 nm и приноса 20-30%. Услед доброг квалитета овако добијених нанотуба научници интензивно раде на побољшању ласерске аблације за добијање већих приноса нанотуба. У те сврхе су развијена два нова метода:

- Метод ултрабрзих пулсева помоћу ласера са слободним електронима (енг. *Free Electron Laser, FEL*)
- Континуални ласер - метода праха

Код **метода ултрабрзих пулсева помоћу ласера са слободним електронима** се користи ласер са пулсевима у трајању од око 400 fs и фреквенцијом 75 MHz. Како би ласер узорку саопштио исти износ енергије као Nd:YAG ласер, пулсеви морају бити фокусирани. Интензитет ласерског снопа је 1000 пута већи него код Nd:YAG ласера и износи око $5 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$. У реактор се убацује млаз аргона загрејаног до 1000°C који скреће аблациони облак за око 90° у односу на упадни сноп ласерских зрака. На тај начин зона испред графитне мете

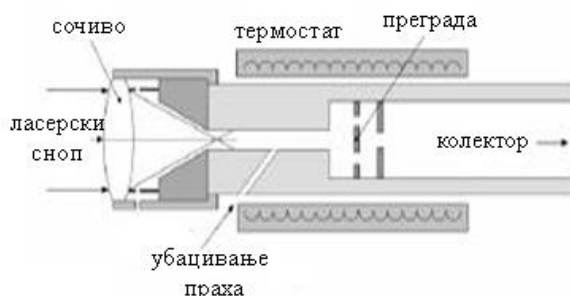
остаје очишћена од угљеничних пара, а добијене сирове једнослојне нанотубе се сакупљају на хлађеном делу реактора (слика 2.12).



Слика 2.12: Шема реактора за добијање нанотуба методом ултрабрзих пулсева помоћу ласера са слободним електронима. Упадни сноп FEL ласера удара у графитну мету допирану одговарајућим катализатором стварајући плазмени облак, док аргон загрејан на 1000°C скреће тај облак за 90° односећи нанотубе до места где се оне депонују. Слика адаптирана из реф. ⁴¹ уз дозволу издавача.

Принос нанотуба на овај начин је 1,5 g/h. Међутим, уколико FEL ласер ради са 100% снаге могуће је добити 45 g/h. Остали параметри неопходни за овакав принос су: Ni/Co или Ni/Y катализатор, аргон температуре 1000°C и таласна дужина ласера око 3000 nm. Добијене једнослојне нанотубе имају пречнике од 1 до 1,4 nm, дужину од 5-20 μm и налазе се у сноповима пречника од 8-200 nm ⁴¹.

Континуални ласер - метода праха подразумева ласерску аблацију графитног праха помешаног са металним катализатором помоћу 2 kW континуалног CO₂ ласера у струји аргона или азота. Шема добијања нанотуба



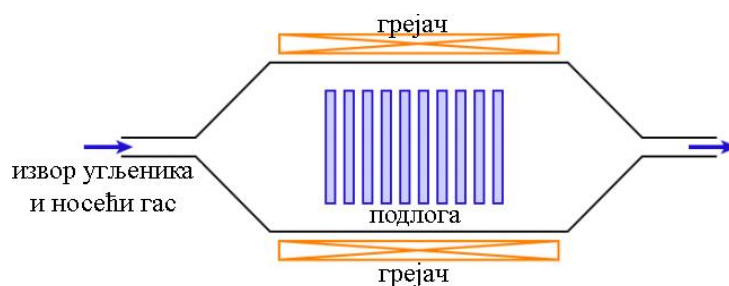
Слика 2.13: Шема добијања нанотуба методом континуални ласер - метода праха.

Ласерски сноп погађа прах графита и металних наночестица микронских димензија чиме се постиже ефикасније испаравање узорка. Слика адаптирана из реф. ⁴² уз дозволу издавача.

овом методом је дата на слици 2.13. Због микронских честица праха губици топлотне проводљивости су значајно смањени. Резултат тога је много већа искоришћеност ласерског снопа за испаравање узорка. Принос нанотуба овом методом је 5g/h. Као катализатор се користи смеша Ni/Co (1:1), а температура у реактору је 1100°C. У сировом материјалу једнослојне нанотубе су заступљене са 20-40 мас.% и средњи пречник им је 1,2-1,3 nm.

2.3.3. Хемијска депозиција из парне фазе (CVD)

Код хемијске депозиције из парне фазе долази до преноса енергије са енергетског извора, попут плазме, на гас који садржи угљеник. Улогу таквог гаса могу имати метан, угљен-моноксид или ацетилен. Енергетски извор изазива дисоцијацију и атомизацију молекула гаса и стварање реактивних атома угљеника који дифундују ка подлози, која је претходно загрејана и обогаћена катализатором (најчешће Ni, Fe или Co) на коме долази до раста нанотуба (слика 2.14). Пажљивим подешавањем експерименталних услова могуће је методом хемијске депозиције из парне фазе добити нанотубе жељене оријентације на подлози⁴³, затим контролисати пречник и брзину настанка нанотуба, а одабиром катализатора могуће је синтетисати искључиво једнослојне нанотубе⁴⁴.



Слика 2.14: Шематски приказ реактора за добијање нанотуба методом хемијске депозиције из парне фазе.

Метод хемијске депозиције из парне фазе се састоји из два корака. Први корак подразумева припрему катализатора, док се у другом кораку врши синтеза нанотуба. Катализатор, који је из реда прелазних метала, се прво распршује на површину подлоге, а затим следи његово везивање за подлогу хемијским путем или термалним одгревањем. Овакве честице метала на подлози се понашају као језгра на којима ће се формирати угљеничне нанотубе. Температура током CVD

синтезе се креће у распону између 650 и 900°C^{43,45,46}, а принос нанотуба је око 30%. Постоји неколико подврста CVD синтезе нанотуба попут плазмене хемијске депозиције из парне фазе, термалне хемијске депозиције из парне фазе, хемијске депозиције из парне фазе катализоване алкохолом, хемијске депозиције из парне фазе потпомогнуте ласером, хемијске депозиције из парне фазе потпомогнуте аерогелом, CoMoCat методе и NiPco процеса.

Плазмена хемијска депозиција из парне фазе представља метод синтезе нанотуба у реактору код кога је на обе електроде примењена струја високе фреквенције. Једна електрода садржи подлогу (Si, SiO₂ или стакло) на који је нанет катализатор (Fe, Ni или Co), а са супротне стране се у реактор убацује гас као извор угљеника (C₂H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ или CO). Под дејством електричног пражњења између електрода долази до формирања нанотуба на честицама металног катализатора. Катализатор има велики утицај на пречник нанотуба, брзину њиховог раста, број слојева, морфологију и микроструктуру. За добијање добро оријентисаних вишеслојних нанотуба средњег пречника 15 nm, Ni се показао одличним катализатором⁴⁷.

Код **термалне хемијске депозиције из парне фазе** најважнији процес је добијање слоја од металних честица катализатора. И у овом случају улогу катализатора имају Fe, Co и Ni који се депонују на подлогу третирану раствором флуороводоничне киселине. Тако обрађена подлога се потом смешта у кварцни суд а потом у реактор у ком се формирају нанометарске металне честице. То је додатно потпомогнуто амонијаком на температури од 750-1050°C. Када се као катализатор користи Fe, распон пречника нанотуба зависи од дебљине слоја на подлози. Уколико је слој дебљине 13 nm пречници нанотуба су у опсегу од 30-40 nm, а уколико је он дебљине 27 nm у том случају је распон између 100 и 200 nm⁴⁸. У оба случаја су добијене вишеслојне нанотубе.

Хемијска депозиција из парне фазе катализована алкохолом је метода развијена са циљем јефтиног добијања веће количине висококвалитетних једнослојних нанотуба. Током синтезе се паре алкохола (метанола или етанола) спроводе изнад катализатора (Fe и Co на зеолиту) при температури од 550°C. Претпоставља се да у синтези висококвалитетних једнослојних нанотуба велику

улогу имају хидроксилни радикали који се овом приликом формирају. Пречник овако синтетисаних нанотуба је око 1 nm.

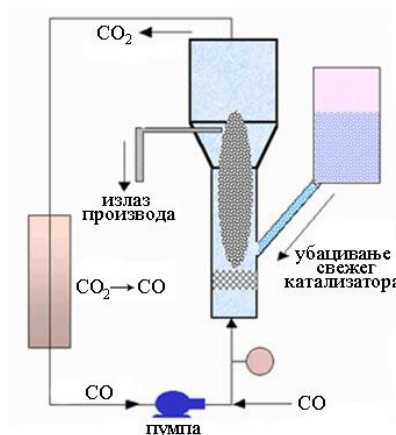
Синтеза из парне фазе је метод синтезе нанотуба код које долази до директног контакта гаса који је извор угљеника са металним наночестицама у реактору, без учешћа подлоге⁴⁹. Реактор за синтезу нанотуба овом методом се састоји из два дела. У првом делу долази до испаравања фероцена на релативно ниској температури. Паре затим прелазе у други део реактора где бивају адсорбоване на металне наночестице и долази до настанка угљеничних нанотуба. На овај начин је могуће добити нанотубе пречника од 2-4 nm за једнослојне⁵⁰, односно од 70-100 nm за вишеслојне⁴⁹ нанотубе.

Током **хемијске депозиције из парне фазе потпомогнуте аерогелом** долази до разлагања угљен-моноксида на катализатору Fe/Mo на аерогелу и до настанка једнослојних угљеничних нанотуба. Фактори који утичу на принос и квалитет нанотуба су слободна површина аерогела, реакциона температура и коришћени гас. Аерогелови испољавају предност над класичним подлогама за синтезу нанотуба услед своје велике слободне површине, порозности и ниске густине. Угљен-моноксид као реакциони гас има предност јер се добијају доста чисте нанотубе, али је им је принос нижи. Пречници им се крећу у распону од 1-1,5 nm, а оптимална температура синтезе је 860°C⁵¹.

У **хемијској депозицији из парне фазе потпомогнуте ласером** се користи континуални CO₂ ласер средње снаге који изазива пиролизу смеше пара Fe(CO)₅ и ацетилена. Угљеничне нанотубе се притом образују на нанометарским честицама гвожђа. Овим процесом се добијају како једнослојне тако и вишеслојне нанотубе. Пречник им је у распону од 0,7-2,5 nm за једнослојне, и 30-80 nm за вишеслојне нанотубе⁵².

Процес катализован смешом кобалта и молибдена (CoMoCat процес) се заснива на својству Co/Mo катализатора да инхибира синтеровање кобалтних честица, а самим тим инхибира и настанак нежељених форми угљеничних наночестица које умањују принос нанотуба. Током самог процеса кобалт се редукује до метала, док истовремено настаје молибден-карбид (Mo₂C). Кобалт

има улогу активне врсте, док је улога молибдена да одржава Co^{2+} стабилним и да инхибира настанак нежељених форми угљеника. На температури између 700 и 950°C долази до диспропорције угљен-моноксида и настанка једнослојних нанотуба. У зависности од температуре током процеса могуће је добити нанотубе различитих пречника (слика 2.15).



Слика 2.15: Шема реактора за синтезу нанотуба CoMoCat процесом. У реактор се убацује угљен-моноксид и Co/Mo катализатор. На температури од 700-950°C долази до диспропорције угљен-моноксида и настају угљеничне нанотубе и угљен-диоксид, који се у посебном реактору редукује до угљен-моноксида и тако враћа назад у процес.

NiPco процес, или процес диспропорције угљен-моноксида на високом притиску, је још једна од метода за континуално добијање једнослојних угљеничних нанотуба где се као гас за извор угљеника користи угљен-моноксид а катализатор је карбонил гвожђа, $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Угљен-моноксид се, заједно са катализатором, убацује у загрејани реактор, а пречници синтетисаних нанотуба се контролишу подешавањем притиска гаса у реактору. Овом методом је могуће добити једнослојне нанотубе најмањег очекиваног пречника 0,7 nm. Просечни пречник нанотуба синтетисаних NiPco процесом је 1,1 nm, док је принос 70%. Што су већи притисак и температура у реактору то се добијају нанотубе мањег пречника и већег приноса. NiPco поступком је могуће добити нанотубе брзином од 450 mg/h⁵³.

2.3.4. Синтеза нанотуба у пламену

Синтеза једнослојних угљеничних нанотуба у пламену подразумева употребу пламена као медијума за постизање и одржавање температуре током синтезе, добијање угљеникових атома из неког извора угљеника и обезбеђивање распршених металних наночестица катализатора (у виду аеросола) на којима настају нанотубе. Постоји три различита начина за убацивање катализатора у реакциони систем. Један од њих је nanoшење метала на мрежицу, од ког настаје аеросол под дејством пламена⁵⁴. На овај начин се најчешће у систем уводи кобалт. Други начин је сагоревање филтер папира који је претходно умочен у раствор одговарајуће соли жељеног метала⁵⁵. Трећи начин је убацивање загрејаног финог металног праха у систем⁵⁶. Гвожђе и никал се најчешће убацују управо на овај начин. Као извор угљеника се обично користи неки угљоводоник. Део гаса сагорева како би се постигла температура у реактору од око 800°C, док други део служи као извор угљеника.

Након синтезе нанотуба у сировом узорку су присутне нечистоће које у великој мери утичу на њихове особине. Основни императив приликом примене нанотуба у разним областима је уклањање ових нечистоћа и добијање хомогеног узорка. Као нечистоће у сировом узорку нанотуба се јављају графит, аморфни угљеник, фулерени и честице катализатора. У методе за пречишћавање сирових нанотуба спадају оксидација, третман киселином, пречишћавање високим температурама, пречишћавање ултразвуком, пречишћавање помоћу магнетног поља, микрофилтрација и хроматографија.

2.4. Примена угљеничних нанотуба

Захваљујући својим особинама, које се у неким аспектима драстично разликују од особина осталих материјала, угљеничне нанотубе имају веома широко поље примене које покрива област електронике, медицине, нових материјала и сл. Будући да су истраживања у склопу ове докторске дисертације рађена у оквиру пројекта *"Танки слојеви једнослојних угљеничних нанотуба и графена за примену у електроници"*, овде ће бити дат детаљнији опис потенцијалних примена нанотуба управо у овој области. Комбинација добре електричне и топлотне проводљивости и велике механичке чврстоће сврстава

угљеничне нанотубе у обећавајуће материјале за израду елемената за електронику који ће унапредити или потпуно заменити постојеће. Ограничавајући фактор ове примене који још увек треба савладати је велика разноликост у синтетисаном узорку нанотуба у погледу дужина, пречника и типа.

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

Радарски систем је систем за детекцију објеката који емитује пулсеве 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. Ова примена сврстава нанотубе у породицу материјала за заштиту од електромагнетног зрачења. 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. Ово се за сада обавља под високим притиском и температуром, те је процес неопходно модификовати како би био примењив и на велике и скупе објекте, попут авиона и бродова. Гуо и сарадници стога предлажу да се нанотубе претходно синтетишу на наночестицама метала а потом суспендују у одговарајући премаз који би био нанет на објекат⁵⁷. До сада су испитане апсорпционе особине нанотуба са наночестицама гвожђа и кобалта које су показале већи губитак рефлексије повезан са већом електричном пермитивношћу и магнетном пермеабилношћу.

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 једнослојним угљеничним нанотубама. Ли и сарадници су утврдили да се уз помоћ оваквих композита лако може постићи заштитна ефикасност од 20 dB⁵⁸. У прилог

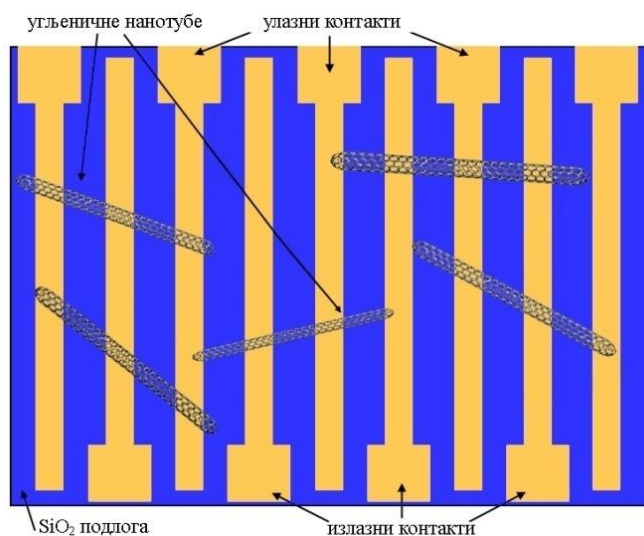
нанотубама иде њихова мала густина, али и добра топлотна проводљивост. Ово последње је од нарочите важности с обзиром да се електричне компоненте лако загревају и проблем одвођења топлоте је веома изражен.

У медицини је могуће изазвати хипертермију канцерогеног ткива која резултује његовим одумирањем^{59,60}. То се постиже циљаним убацивањем угљеничних нанотуба у ћелије тумора, а потом се 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, код здравих ћелија не долази до загревања, те оне остају очуване. Предност овог приступа у лечењу канцера је његова неинвазивност, односно он не захтева компликоване операцијске захвате како би се дошло до оболелих ћелија. 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 ћелија⁶¹. Ове ћелије се праве као комбинација фотоексцитабилног електрон донора, фулерена и угљеничне нанотубе. 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%⁶².

Раздвајање металних и полупроводних нанотуба је од великог значаја за израду транзистора са ефектом поља (енг. *Field Effect Transistors*, FET), односно униполарних транзистора. Код њих 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 нанотубама⁶³. Оно што нанотубе сврстава у одличне кандидате за израду FET транзистора су њихова велика дужина, што их чини готово идеалним балистичким проводником, хемијска инертност, добра проводљивост струје и топлоте и могућност пребацивања при много мањој енергији него што је то код силицијумских компонената.



Слика 2.16: Шема FET транзистора са једнослојним угљеничним нанотубама.

Плава површина је SiO_2 подлога на којој се налазе наранџасто обојене металне пруге

Један овакав транзистор се састоји од шаблонских паралелних металних пруга на подлози од силицијум-диоксида на коју су насумично депоноване угљеничне нанотубе (слика 2.16)⁶⁴. 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. Паладијум се за сада показао одличним будући да је његова радна функција блиска радној функцији нанотубе и могуће је остварити добар контакт нанотубе и

паладијума⁶⁵. Међутим, услед непостојања синтетичког пута који би дао искључиво полупроводне нанотубе, проблем раздвајања нанотуба по типу остаје актуелан.

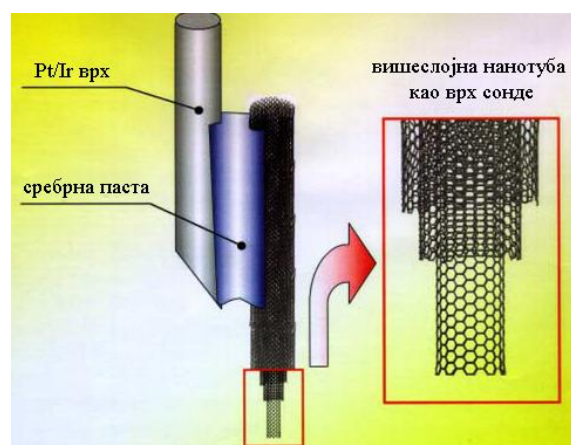
Са друге стране, металне нанотубе се понашају као балистички проводници. Сходно томе, од њих је могуће израдити минијатурне проводнике, такозване наножице. Осим тога, због своје шупље унутрашњости, нанотубе могу послужити као шаблон за израду наножица неугљеничних материјала, тако што би биле испуњене металима или керамиком⁶⁶. Критичан параметар за ово је могућност "квашења" унутрашњости нанотубе, која се због њене закривљености разликује од "квашења" графита. Течности попут органских растварача веома лако квасе нанотубу, што је послужило као инспирација за реакције које би се одигравале у њеној унутрашњости⁶⁷, али и за могућност циљане доставе лекова⁶⁸. Нанотубе испуњених унутрашњости могу бити добијене *in situ*, тако што се током њихове синтезе енкапсулирају жељена једињења, или се могу испунити тако да им се прво оксидацијом одстране фулеренски завршеци и онда тако отворене нанотубе испуне неким једињењем. Други приступ добијању наножица помоћу угљеничних нанотуба је адсорпција једињења на површину нанотубе а потом њена оксидација. На тај начин након оксидације заостаје наножица материјала који се може искористити као катализатор.

Промена електричне отпорности као последице присуства одређених гасова отвара могућност израде минијатурних хемијских сензора од угљеничних нанотуба⁶⁹. Гасови који доводе до промене отпорности су азот(IV)-оксид, кисеоник и амонијак, а временски одговор сензора заснованих на нанотубама је за ред величине већи него код сензора који су данас у широкој употреби а који су засновани на металним оксидима или полимеру.

Када се одређени материјали подвргну дејству јаког електричног поља, електрони у околини Фермијевог нивоа могу добити довољно енергије да превазиђу енергетску баријеру и напусте материјал. Такви материјали су успешно искоришћени као извори електрона под дејством поља и своју примену су нашли у равним екранима, електронским изворима за електронске микроскопе и микроталасне појачиваче. Пожељна карактеристика извора електрона је ниска

радна функција и велики фактор утицаја поља. Радна функција је параметар који зависи од самог материјала. Угљеничне нанотубе имају праву комбинацију особина које их чини добрим електронским изворима: нанометарски пречник, висока електрична проводљивост, хемијска стабилност и структурни интегритет⁷⁰. У поређењу са осталим материјалима, угљеничне нанотубе имају нижи праг електричног поља, међутим њихова способност провођења струје и емисиона стабилност зависе од начина синтезе. Постигнута је стабилна емисија електрона изнад 20 mA/cm^2 са танких слојева једнослојних угљеничних нанотуба на силицијумској подлози. Ипак за примену нанотуба у екранима високе резолуције оне немају довољан број функционалних емитера по јединици површине. За примене неопходна је густина емисије од око $10^6/\text{cm}^2$, док нанотубе могу постићи $10^3\text{-}10^4/\text{cm}^2$.

Угљеничне нанотубе, како вишеслојне тако и једнослојне, могу бити употребљене за израду сонди скенирајућих микроскопа. Од њих се могу израдити врхови, односно сонде, за микроскоп атомских сила (слика 2.17), а пошто су електропроводљиве, могу се употребити и за израду сонде скенирајуће тунелске микроскопије⁷¹. 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 животног век микроскопске сонде, будући да се она неће поломити приликом неког грубог контакта са површином.



Слика 2.17: Употреба вишеслојне угљеничне нанотубе као врха сонде за микроскоп атомских сила.

Пошто се нанотубе могу хемијски модификовати и за њих се везати различите функционалне групе, оне могу послужити и као молекуларне сонде у хемији и биологији⁷². Функционализоване нанотубе се користе као врхови AFM сонди за мерење везивних сила између протеина и лиганата.

Угљеничне нанотубе се могу искористити и за израду катодних и равних екрана⁷³. Код катодних екрана, елементи који садрже нанотубе се израђују у форми триода. Нанотубама се додаје одређени флуоресцентни материјал и оне се наносе на металне плоче. Фосфорни премаз се наноси на унурашњу страну стакла екрана. Овако израђени катодни монитори имају два пута већу осветљеност него стандардни монитори са катодном цеви (енг. *Cathode Ray Tube*, CRT). Равни екрани са угљеничним нанотубама се израђују тако што се на катодну стаклену површину наносе пруге нанотуба, док се анодна површина састоји од пруга танког слоја индијум-оксида (енг. *Indium Tin Oxide*, ITO) прекривеног фосфором. Пиксели у оваквим екранима се образују на пресецима катодних и анодних пруга.

Овде се прича о примени угљеничних нанотуба не завршава. Поред наведеног, нанотубе примену налазе или крче пут примени за израду високоотпорних лаких метријала⁷⁴ попут штапова за голф и тениских рекета, батерија^{75,76}, суперкондензатора⁷⁷, катализатора⁷⁸, резервоара за складиштење водоника⁷⁹, уметака који служе као замена за коштано ткиво и сл.

Литература:

- (1) Iijima, S. *Nature* **1991**, 354, 56.
- (2) Ebbesen, T. W. *Annu Rev Mater Sci* **1994**, 24, 235.
- (3) Charlier, J. C.; Michenaud, J. P. *Phys Rev Lett* **1993**, 70, 1858.
- (4) Charlier, J. C. *Carbon Nanotubes and Fullerenes, PhD thesis*; Catholic University of Louvain, Department of Physics of Materials: Louvain-la-Neuve, Belgium, 1994.
- (5) Wang, X., Li, Q., Xie, J., Jin, Z., Wang, J., Li, Y., Jiang, K., Fan, S. *Nano Lett* **2009**, 9, 3137.
- (6) Qiao, R., Roberts, A. P., Mount, A. S., Klaine, S. J., Ke, P. C. *Nano Lett* **2007**, 7, 614.
- (7) Iijima, S., Ichihashi, T. *Nature* **1993**, 363, 603.
- (8) Bethune, D. S., Klang, C. H., De Vries, M. S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J., Beyers, R. *Nature* **1993**, 363, 605.
- (9) Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Eklund P. C. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, 1996.
- (10) Komatsu, N., Wang, F. *Materials* **2010**, 3, 3818.
- (11) Samsonidze, G. G., Gruneis, A., Saito, R., Jorio, A., Souza, A. G., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S. *Phys Rev B* **2004**, 69.
- (12) Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R. *Phys Rev B* **1992**, 45, 6234.
- (13) Iijima, S. *Mater Sci Eng B* **1993**, 19, 172.
- (14) Sattler, K. *Carbon* **1995**, 33, 915.
- (15) B. I. Yakobson, P. A. In *Top Appl Phys*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001, p 287.
- (16) Krishnan A., Dujardin E., Ebbesen T. W., Yianilos P. N., Treacy M. M. *J. Phys Rev B* **1998**, 58, 14013.
- (17) Yao N., Lordi V. *J Appl Phys* **1998**, 84, 1939.
- (18) Collins P. G., Avouris P. *Sci Amer* **2000**, 283, 62.
- (19) Pop, E., Mann, D.; Wang, Q., Goodson, K., Dai, H. *Nano Lett* **2005**, 6, 96.

-
- (20) Sinha, S., Barjami, S., Iannacchione, G., Schwab, A., Muench, G. *J Nanopart Res* **2005**, *7*, 651.
- (21) Hone J., Laguno M. C., Nemes N. M., Johnson A. T., Fischer J. E., Walters D. A., Casavant M. J., Schmidt J., Smalley R. E. *Appl Phys Lett* **2000**, *77*, 666.
- (22) Biercuk, M. J., Llaguno, M. C., Radosavljevic, M., Hyun, J. K., Johnson, A. T., Fischer, J. E. *Appl Phys Lett* **2002**, *80*, 2767.
- (23) Thostenson, E. T., Li, C., Chou, T.-W. *Compos Sci Technol* **2005**, *65*, 491.
- (24) Kataura H., Kumazawa Y., Maniwa Y., Umezumi I., Suzuki S., Ohtsuka Y., Achiba Y. *Synthetic Met* **1999**, *103*, 2555.
- (25) Sinnott, S. B., Andrews, R. *Crc Cr Rev Sol State* **2001**, *26*, 145.
- (26) Yang, Z.-P., Ci, L., Bur, J. A., Lin, S.-Y., Ajayan, P. M. *Nano Lett* **2008**, *8*, 446.
- (27) Mizuno K., Ishii J., Kishida H., Hayamizu Y., Yasuda S., Futaba D. N., Yumura M., Hata K. *P Natl Acad Sci USA* **2009**, *106*, 6044.
- (28) Lu X., Chen Z. *Chem Rev* **2005**, *105*, 3643.
- (29) Bandaru, P. R. *J Nanosci Nanotechnol* **2007**, *7*, 1.
- (30) Ajayan, P. M. *Chem Rev* **1999**, *99*, 1787.
- (31) Hong S., Myung S. *Nat Nanotechnol* **2007**, *2*, 207.
- (32) Takesue, I., Haruyama, J., Kobayashi, N., Chiashi, S., Maruyama, S., Sugai, T., Shinohara, H. *Phys Rev Lett* **2006**, *96*, 057001.
- (33) Lortz, R., Zhang, Q., Shi, W., Ye, J. T., Qiu, C., Wang, Z., He, H., Sheng, P., Qian, T., Tang, Z., Wang, N., Zhang, X., Wang, J., Chan, C. T. *P Natl Acad Sci USA* **2009**, *106*, 7299.
- (34) Yasuda, A., Kawase, N., Mizutani, W. *J Phys Chem B* **2002**, *106*, 13294.
- (35) Jung, S. H., Kim, M. R., Jeong, S. H., Kim, S. U., Lee, O. J., Lee, K. H., Suh, J. H., Park, C. K. *Appl Phys a-Mater* **2003**, *76*, 285.
- (36) Gamaly, E. G., Ebbesen, T. W. *Phys Rev B* **1995**, *52*, 2083.
- (37) Collins, P. G., Avouris, P. *Sci Am* **2000**, *283*, 62.
- (38) Farhat, S., De La Chapelle, M. L., Loiseau, A., Scott, C. D., Lefrant, S., Journet, C., Bernier, P. *J Chem Phys* **2001**, *115*, 6752.

-
- (39) Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., Smalley, R. E. *Chem Phys Lett* **1995**, *243*, 49.
- (40) Yudasaka, M., Yamada, R., Sensui, N., Wilkins, T., Ichihashi, T., Iijima, S. *J Phys Chem B* **1999**, *103*, 6224.
- (41) Eklund, P. C., Pradhan, B. K., Kim, U. J., Xiong, Q., Fischer, J. E., Friedman, A. D., Holloway, B. C., Jordan, K., Smith, M. W. *Nano Lett* **2002**, *2*, 561.
- (42) Bolshakov, A. P., Uglov, S. A., Saveliev, A. V., Konov, V. I., Gorbunov, A. A., Pompe, W., Graff, A. *Diam Relat Mater* **2002**, *11*, 927.
- (43) Ren, Z. F., Huang, Z. P., Xu, J. W., Wang, J. H., Bush, P., Siegal, M. P., Provencio, P. N. *Science* **1998**, *282*, 1105.
- (44) Sinnott, S. B., Andrews, R., Qian, D., Rao, A. M., Mao, Z., Dickey, E. C., Derbyshire, F. *Chem Phys Lett* **1999**, *315*, 25.
- (45) Ren, Z. F., Huang, Z. P., Wang, D. Z., Wen, J. G., Xu, J. W., Wang, J. H., Calvet, L. E., Chen, J., Klemic, J. F., Reed, M. A. *Appl Phys Lett* **1999**, *75*, 1086.
- (46) Yudasaka, M., Kikuchi, R., Ohki, Y., Ota, E., Yoshimura, S. *Appl Phys Lett* **1997**, *70*, 1817.
- (47) Huang, Z. P., Wang, D. Z., Wen, J. G., Sennett, M., Gibson, H., Ren, Z. F. *Appl Phys a-Mater* **2002**, *74*, 387.
- (48) Park, J. B., Choi, G. S., Cho, Y. S., Hong, S. Y., Kim, D., Choi, S. Y., Lee, J. H., Cho, K. I. *J Cryst Growth* **2002**, *244*, 211.
- (49) Maruyama, S., Kojima, R., Miyauchi, Y., Chiashi, S., Kohno, M. *Chem Phys Lett* **2002**, *360*, 229.
- (50) Ge, M., Sattler, K. *Appl Phys Lett* **1994**, *64*, 710.
- (51) Zheng, B., Li, Y., Liu, J. *Appl Phys a-Mater* **2002**, *74*, 345.
- (52) Alexandrescu, R., Crunteanu, A., Morjan, R. E., Morjan, I., Rohmund, F., Falk, L. K. L., Ledoux, G., Huiskens, F. *Infrared Phys Techn* **2003**, *44*, 43.
- (53) Bronikowski, M. J., Willis, P. A., Colbert, D. T., Smith, K. A., Smalley, R. E. *J Vac Sci Technol A* **2001**, *19*, 1800.
- (54) Vander Wal, R. L., Hall, L. J., Berger, G. M. *J Phys Chem B* **2002**, *106*, 13122.
- (55) Wal, R. L. V., Berger, G. M., Hall, L. J. *J Phys Chem B* **2002**, *106*, 3564.
- (56) Wal, R. L. V., Ticich, T. M. *J Phys Chem B* **2001**, *105*, 10249.

-
- (57) Shi H., O. J. G., Won Baac H., Jay Guo L. *Appl Phys Lett* **2011**, *99*, 211103.
- (58) Li, N., Huang, Y., Du, F., He, X., Lin, X., Gao, H., Ma, Y., Li, F., Chen, Y., Eklund, P. C. *Nano Lett* **2006**, *6*, 1141.
- (59) Gannon, C. J., Cherukuri, P., Yakobson, B. I., Cognet, L., Kanzius, J. S., Kittrell, C., Weisman, R. B., Pasquali, M., Schmidt, H. K., Smalley, R. E., Curley, S. A. *Cancer* **2007**, *110*, 2654.
- (60) Markovic, Z. M., Harhaji-Trajkovic, L. M., Todorovic-Markovic, B. M., Kepic, D. P., Arsikin, K. M., Jovanovic, S. P., Pantovic, A. C., Dramicanin, M. D., Trajkovic, V. S. *Biomaterials* **2011**, *32*, 1121.
- (61) Hasobe, T., Fukuzumi, S., Kamat, P. V. *J Phys Chem B* **2006**, *110*, 25477.
- (62) Guldi, D. M., Rahman, G. M. A., Prato, M., Jux, N., Qin, S., Ford, W. *Angew Chem* **2005**, *117*, 2051.
- (63) Postma, H. W. C., Teepen, T., Yao, Z., Grifoni, M., Dekker, C. *Science* **2001**, *293*, 76.
- (64) Martel R., S. T., Shea H. R., Hertel T., Avouris P. *Appl Phys Lett* **1998**, *73*.
- (65) Ali Javey, J. G., Wang Q., Lundstrom M., Dai H. *Nature* **2003**, *424*, 654.
- (66) Tsang S. C., Chen Y. K., Harris P. J. F., Green M. L. H. *Nature* **1994**, *372*, 159
- (67) Dujardin, E. E., Ebbesen T. W., Hiura, H., Tanigaki, K. *Science* **1994**, *265*, 1850.
- (68) Elhissi A. M. A., Ul Hassan W. A., I., Dhanak V. R., D'Emanuele A. *J Drug Deliv* **2012**, *2012*.
- (69) Kong, J., Franklin, N. R., Zhou, C., Chapline, M. G., Peng, S., Cho, K., Dai, H. *Science* **2000**, *287*, 622.
- (70) Luo J., Warner J. H., Feng C., Yao Y., Jin Z., Wang H., Pan C., Wang S., Yang L., Li Y., Zhang J., Watt A. A. R., Peng L., Zhu J., Andrew G., Briggs D. *Appl Phys Lett* **2010**, *96*, 213113.
- (71) Tung, F.-K., Yoshimura, M., Ueda, K. *J Nanomater* **2009**, *2009*.

-
- (72) Yang, P. T. W., Gooding J. J., Ringer S. P., Braet F. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 412001.
- (73) Lee, N. S., Chung, D. S., Han, I. T., Kang, J. H., Choi, Y. S., Kim, H. Y., Park, S. H., Jin, Y. W., Yi, W. K., Yun, M. J., Jung, J. E., Lee, C. J., You, J. H., Jo, S. H., Lee, C. G., Kim, J. M. *Diam Relat Mater* **2001**, *10*, 265.
- (74) Thostenson, E. T., Ren, Z., Chou, T.-W. *Compos Sci Technol* **2001**, *61*, 1899.
- (75) Che, G., Lakshmi, B. B., Martin, C. R., Fisher, E. R. *Langmuir* **1999**, *15*, 750.
- (76) Frackowiak, E., Béguin, F. *Carbon* **2002**, *40*, 1775.
- (77) Kaempgen, M., Chan, C. K., Ma, J., Cui, Y., Gruner, G. *Nano Lett* **2009**, *9*, 1872.
- (78) Planeix, J. M., Coustel, N., Coq, B., Brotons, V., Kumbhar, P. S., Dutartre, R., Geneste, P., Bernier, P., Ajayan, P. M. *J Am Chem Soc* **1994**, *116*, 7935.
- (79) Darkrim, F. L., Malbrunot, P., Tartaglia, G. P. *Int J Hydrogen Energ* **2002**, *27*, 193.

3. Интеракција електромагнетног зрачења и угљеничних нанотуба

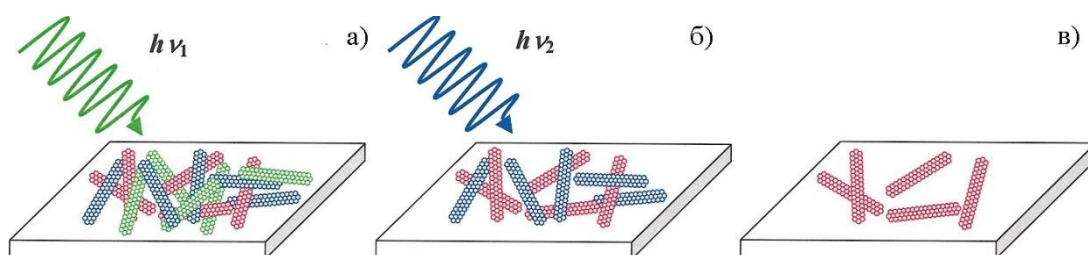
У овој докторској дисертацији је испитана интеракција електромагнетног зрачења из видљиве, инфрацрвене и микроталасне области на танке слојеве једнослојних угљеничних нанотуба добијених поступком хемијске депозиције у парној фази. Како би се стекла слика о ономе шта је све урађено у овој области, у овом поглављу ће бити приказани неки најважнији закључци из објављених радова осталих аутора који су тесно повезани са темом ове докторске дисертације.

3.1. Ласерско зрачење

Једнослојне угљеничне нанотубе су једнодимензионе врсте, што има за последицу њихове јединствене оптичке и електричне особине. У њиховим густинама стања (енг. *Density of States*, DOS) се могу запазити Ван Ховеови сингуларитети који имају оштре пикове^{1,2}. Густина стања код угљеничних нанотуба је веома зависна од њиховог пречника и хиралности, што даље за последицу има и зависност од типа нанотубе, односно од тога да ли је нанотуба метална или полупроводна. Нанотуба може да апсорбује енергију која се поклапа са енергетским прелазом између пикова Ван Ховеових сингуларитета. Приликом озрачивања нанотуба ласером одређене таласне дужине доћи ће до апсорпције ласерског зрачења само код оних нанотуба чија се енергија прелаза поклапа са енергијом упадног зрачења. Другим речима, такве нанотубе код којих се те две енергије поклапају су резонантне, док све остале неће апсорбовати зрачење тј. биће нерезонантне. Том приликом, ласерско зрачење у погодној атмосфери изазива оксидацију резонантних нанотуба, односно долази до селективне деструкције резонантних и очувања нерезонантних нанотуба.

Овакав приступ су искористили Маехаши и сарадници³ да развију метод за селективну деструкцију нанотуба одређене хиралности. Они су предложили метод ласерске селекције резонантне хиралности (енг. *Laser Resonance Chirality Selection Method*, LARCS). По том методу, приликом озрачивања узорка нанотуба ласером енергије $h\nu_l$ долази до апсорпције зрачења само код оних нанотуба које су у

резонанцији са упадним зрачењем, тј. код оних чија се енергија прелаза поклапа са енергијом ласера. Уколико се зрачење обави на ваздуху, доћи ће до селективне деструкције тих резонантних нанотуба, односно до селективне деструкције нанотуба одређене хиралности. Исти поступак озрачивања ласером се даље понови, овај пут са енергијом $h\nu_2$ и том приликом се оксидују нанотубе које су у резонанцији са овим ласером. Сукцесивним понављањем ових корака уз пажљив одабир таласних дужина ласера је могуће на крају добити само нанотубе неке жељене хиралности (слика 3.1).



Слика 3.1: Шематски приказ селективног уклањања нанотуба из узорка применом ласерског зрачења. Приликом озрачивања узорка ласером енергије $h\nu_1$ долази до оксидације само оних нанотуба које су у резонанцији са упадним зрачењем (а). Применом ласера енергије $h\nu_2$ долази до уклањања нанотуба које су у резонанцији са овим зрачењем (б). На крају у узорку заостају само нанотубе жељене хиралности (в). Слика адаптирана из реф. ³ уз дозволу издавача.

Неколико група аутора је применило исти приступ за селективно уклањање металних нанотуба из узорка једнослојних угљеничних нанотуба⁴⁻⁷. Овакав приступ има за циљ добијање нанотуба које се могу примењивати у електроници, нпр. за транзисторе са ефектом поља. За електронику су од великог значаја полупроводне нанотубе. Присуство металних нанотуба, које се одликују добром електричном проводљивошћу, изазива премешавања и кратке спојеве, што у великој мери умањује ефекте полупроводних нанотуба. Раздвајање нанотуба по типу се своди на два циља: покушава се пронаћи синтетички пут који ће дати само један тип нанотуба и проналазе се постсинтетички методи за раздвајање нанотуба по типу. У постсинтетичке методе спадају физичке методе (диелектрофореза⁸, хроматографија у агарозном гелу^{9,10}, ултрацентрифугирање¹¹), ковалентна и нековалентна модификација (дејством NaOH ^{12,13}, реакцијом са азометинилидима¹⁴

и OsO_4^{15}) и селективна деструкција једног типа нанотуба (дејством $\text{H}_2\text{O}_2^{16}$, ласерско и микроталасно зрачење¹⁷). Селективна деструкција ласерским зрачењем има неколико предности над осталим наведеним методама. Ласер је веома погодан за озрачивање танких слојева нанотуба на одговарајућим подлогама. На овај начин се упрошћава технологија израде елемената за електронику. Друга предност је што не захтева присуство растварача и сурфактанта. На тај начин је избегнут корак каснијег одстрањивања сурфактанта и растварача из узорка нанотуба јер могу да утичу на својства нанотуба. Све ово чини озрачивање ласером брзом и једноставном методом за раздвајање нанотуба по типу.

Механизам оксидације металних нанотуба под утицајем ласерског зрачења је још увек недовољно познат. По једном механизму, металне нанотубе имају лако доступне слободне електроне у проводној зони. Приликом озрачивања ласером, долази до њиховог кретања као одговор на промену електромагнетног поља⁴. Са друге стране, да би до истог ефекта дошло и код полупроводних нанотуба, неопходно им је саопштити енергију како би електрони прешли из валентне у проводну зону, односно како би савладали енергетски процеп. Други механизам постулира појаву вртложних струја које су одговорне за загревање металних нанотуба по Џуловом механизму⁵, а које се не јављају код полупроводних.

За успешно уклањање нанотуба које су у резонанцији са ласерским зрачењем, односно за успешну оксидацију, неопходно је познавати одређене експерименталне податке као што су густина снаге ласера, време експозиције и средина у којој се озрачивање врши. Маехаши и сарадници су утврдили да висока густина снаге ласера има једнак утицај на све нанотубе, док умерена густина снаге изазива оксидацију само резонантних нанотуба³. До брзе оксидације долази при густинама снаге ласера између 0,4 и 0,9 $\text{W}/\mu\text{m}^2$, док при 80 $\text{mW}/\mu\text{m}^2$ постоји линеарна зависност степена оксидације и времена⁴. На основу праћења смањења интензитета G-траке у зависности од густине снаге ласера могуће је тачно одредити вредност густине снаге при којој долази до комплетног уништавања резонантних нанотуба у опсегу деловања ласерског зрака. На овај начин су Зандиан и сарадници утврдили да оксидација започиње при густини снаге ласера од 0,2 $\text{W}/\mu\text{m}^2$, а да је након 0,6 $\text{W}/\mu\text{m}^2$ оксидација потпуна што се манифестује

драстичним променом нагиба криве зависности интензитета G-траке од густине снаге раманског ласера⁴. У истом раду се такође тврди како селективна оксидација нанотуба испољава већу зависност од густине снаге ласера него од времена експозиције. Осим тога, аутори истичу неопходност подешавања овог параметра раманског ласера на ниже вредности како не би дошло до накнадних промена у узорку нанотуба приликом снимања раманских спектра.

Озрачивањем нанотуба на ваздуху долази до оксидације резонантних нанотуба^{3,4} и том приликом настају оксиди угљеника, CO и CO₂. На основу понашања D-траке у раманским спектрима, која не показује конзистентност како се повећава време експозиције, Зандиан и сарадници су закључили да ласерско озрачивање не доводи до повећања количине аморфног угљеника. Они су покушали да објасне оксидацију и резонантних и нерезонантних нанотуба на ваздуху. Предложили су механизам по коме под утицајем ласерског зрачења долази до еволуције и нуклеације дефеката који реагују са кисеоником из ваздуха. Та реакција је егзотермна, односно том приликом долази до ослобађања енергије, што чини даљу оксидацију неселективном. Што је већи удео нанотуба у облику снопова то ће бити већи степен оксидације нерезонантних нанотуба. Са друге стране, што је већи удео изолованих нанотуба, ласерско зрачење ће изазвати оксидацију само резонантних нанотуба. Зандиан и сарадници су предложили да се ласерски индукована оксидација нанотуба обави у атмосфери водене паре. Оксидација би притом била ендотермна и самим тим селективнија. Уколико се оксидација обави у атмосфери аргона нанотубе остају очуване¹⁸. Јудасака и сарадници су помоћу ласера извршили селективну оксидацију једнослојних нанотуба у раствору водоник-пероксида⁷. Том приликом су такође запазили да се селективност нарушава продужењем трајања озрачивања.

Неколико група аутора се бавило проблемом утицаја подлоге на селективност деструкције једнослојних нанотуба озрачених ласером. Том приликом су испитиване нанотубе на подлогама од силицијума, керамике и кварца. Утврђено је да приликом озрачивања танких слојева нанотуба на одговарајућим подлогама долази до термалног купловања слоја и подлоге¹⁹. Дато велико термално купловање са подлогом снижава температуру нанотуба која би

могла бити постигнута дејством ласера. Зандиан и сарадници управо то купловање по значају сврставају испред ефекта резонанције приликом разматрања последица дејства ласера на танке слојеве нанотуба⁴. Услед овога ефекти загревања нанотуба под дејством ласера су већи у случају суспендованих нанотуба него у случају нанотуба на подлози¹⁹.

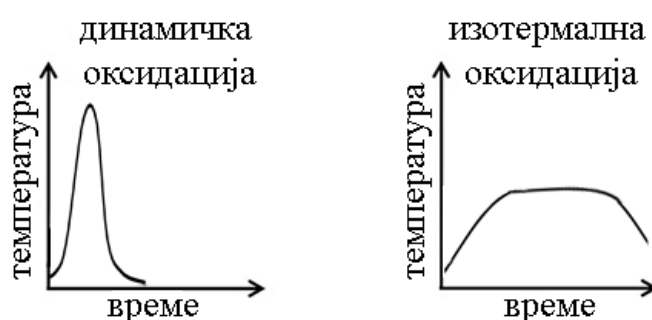
У литератури се могу наћи тврдње да ласер утиче на једнослојне нанотубе у погледу пречника^{4,7,18,20}. Ласерско зрачење таласне дужине 488 nm уништава једнослојне нанотубе мањих пречника, док нема селективности у погледу типа нанотуба⁷. Са друге стране, Хуанг и сарадници тврде да ласер првенствено изазива деструкцију металних нанотуба, док нанотубе малих пречника остају неоштећене⁶. Они су такође запазили да ласер поред металних, изазива деструкцију и полупроводних нанотуба великог хиралног угла.

3.2. Термална оксидација

Главне нечистоће у синтетисаном узорку нанотуба чине аморфни угљеник, графитне наночестице и наночестице металног катализатора, док је могуће присуство фулерена у мањој мери. Једна од метода за уклањање нечистоћа угљеничне природе из узорка нанотуба је оксидација. Пошто су такве нечистоће подложније оксидацији од угљеничних нанотуба, то се оне на овај начин могу превести у угљеничне оксиде, угљен-диоксид и угљен-моноксид, и тако одстранити из узорка. Иако оксидације киселинама као што су сумпорна или азотна или третман озонном имају подједнако дејство како на угљеничне нечистоће тако и на металне наночестице²¹, након њих заостаје велики број дефеката у структури нанотуба као и кисеоничних функционалних група. Неколико група аутора је до сада објавило резултате оксидације угљеничних нечистоћа на одређеним температурама²²⁻³⁰. Експериментални приступ подразумева динамичку или изотермалну оксидацију.

Приликом динамичке оксидације температура се константно повећава до одређеног температурног максимума након чега долази до брзог хлађења узорка. Приликом тога су нанотубе изложене већем температурском распону него код изотермалне оксидације (слика 3.2). Предност оваквог начина оксидације је краће време одгревања узорка неопходно да се оксидују угљеничне нечистоће, али том

приликом могу настати и дефекти у структури нанотуба, нарочито при екстремно повећаним температурама. За разлику од динамичке оксидације, код изотермалног приступа се температура повећава до неке вредности након чега се одржава. Овај приступ је временски захтевнији, али је блажи, те не нарушава структуру нанотуба у тој мери као динамичка оксидација. Могуће је извршити комбинацију ова два начина оксидације тако што се прво динамичком оксидацијом одреди температура при којој долази до максималне оксидације нечистоћа уз минимално оштећење нанотуба, а потом изведе изотермална оксидација на тој температури.



Слика 3.2: Графички приказ динамичке и изотермалне оксидације.

Промене у узорку нанотуба изазване оксидацијом се прате помоћу раманске спектроскопије или термогравиметрије. У раманском спектру третираних узорака долази до промене D-траке која потиче од нарушене симетрије графенске равни. Приликом динамичке оксидације прво долази до смањења интензитета D-траке изазваног оксидацијом аморфног и графитног угљеника, а потом до њеног повећања што је последица настанка дефеката у зидовима нанотуба. Код термогравиметрије се на основу карактеристичног облика добијене криве, односно на основу максимума код диференцијалне термогравиметријске криве, може стећи слика о понашању нечистоћа и нанотуба приликом оксидације.

Утврђено је да приликом одгревања синтетисаног узорка нанотуба прво долази до оксидације аморфног угљеника. Дементев и сарадници су применили динамички приступ оксидације угљеничних нечистоћа и утврдили да је оптимална температура испод које долази до оксидације угљеничних нечистоћа

730°C, након које и нанотубе бивају подложне оксидацији²². Том приликом су приметили и мања померања RBM (енг. *Radial Breathing Mode*) максимума у раманским спектрима одгреваних нанотуба ка нижим таласним бројевима што су приписали оксидацији нанотуба малих пречника. Гајевски и сарадници су на основу термогравиметријских мерења установили да температурна стабилност расте у низу аморфни угљеник – једнослојне нанотубе - графитне наночестице²³. Они су успели да изврше оксидацију аморфног угљеника на 355°C у интервалу од 180 минута. Даље повећање времена доводи до оксидације угљеничних нанотуба, а тек потом графитних наночестица. Могуће објашњење за овакво понашање лежи у закривљеној структури угљеничних нанотуба у поређењу са графитом, које су самим тим подложније оксидацији. Друго објашњење подразумева настанак кисеоничних функционалних група на отвореним крајевима нанотуба које убрзавају процес оксидације. Освалд и сарадници тврде да након 370°C долази до смањења интензитета D-траке у раманским спектрима како једнослојних тако и двослојних нанотуба, док она на 440°C потпуно ишчезава код двослојних нанотуба²⁴. Брук и Митра такође сврставају графит испред једнослојних нанотуба у погледу подложности према термичкој оксидацији²⁵. Они тврде да вишеслојне угљеничне нанотубе имају већу активациону енергију од једнослојних и самим тим су стабилније на термичку оксидацију. Поред тога запажају и ефекат катализатора присутног у узорку нанотуба који чини да се два узорка једнослојних угљеничних нанотуба оксидују различитим брзинама. Уколико се из узорка нанотуба уклони метални катализатор њихова активациона енергија за оксидацију се повећава за 50%²⁶. Том приликом пречишћене нанотубе подлежу оксидацији на температури за 135°C већој него нанотубе које имају метални катализатор.

3.3. Микроталасно зрачење

У електромагнетном спектру микроталаси су смештени између радиоталаса и инфрацрвених таласа. Фреквенције микроталаса се налазе у опсегу од 300 MHz до 300 GHz, што одговара таласним дужинама од 1 cm до 1 m. Иако је њихова примена за загревање откривена случајно, истакли су се по својим особинама да хомогено загревају реакциону смешу, преносе велику енергију у јединици времена, повећавају принос реакције, убрзавају реакциони процес и

могуће је извести реакцију са малом количином растварача. У пракси се за реакторе користи зрачење на 2,45 GHz ($\lambda = 12,25$ cm). Механизам загревања реакционе смеше се може објаснити помоћу диполарног ефекта, кондукционог ефекта и међуфазном променом поларизације.

Приликом излагања нанотуба микроталасима долази до јаке апсорпције³¹, интензивног загревања, издвајања гасова и емисије светлости. Механизам интеракције микроталаса и нанотуба до данас није потпуно разјашњен. Приликом разматрања узрока који доводе до примећене апсорпције микроталаса морају се у обзир узети нечистоће присутне у узорку нанотуба, а ту пре свега спадају аморфни угљеник и наночестице катализатора. Микроталасно зрачење доводи до загревања узорка на основу два главна механизма:

- механизам диполарне поларизације и
- кондукциони механизам (Џулово загревање).

Присуство електропроводних нечистоћа, попут угљеника и честица метала фаворизује кондукциони механизам. По њему, микроталаси загревају материјал тако што доводе до убрзаног кретања електрона под дејством електромагнетног зрачења. На овај начин металне наночестице доводе до локалног прегревања по механизму Џуловог загревања³². Са друге стране, постоје тврдње да нанометарске честице нису у довољној мери подложне утицају микроталаса да би изазвале локално загревање³³ будући да се након њиховог уклањања из узорка нанотуба апсорпција микроталаса не смањује³⁴. Други тип нечистоћа, односно аморфни угљеник, има проширени π -електронски систем који доприноси електропроводљивости. Управо је дати електронски систем одговоран за апсорпцију микроталаса од стране аморфног угљеника, који по механизму Џуловог загревања доводи до локалног прегревања узорка³⁵. Још један потенцијални извор локалног прегревања је настанак гасне плазме под дејством микроталаса од адсорбованих гасова (пре свега азота и водоника) на зидовима нанотуба³¹.

Диполарна поларизација има занемарљив утицај на апсорпцију микроталаса од стране угљеничних нанотуба будући да у структури идеалне

нанотубе нема електричних дипола. Таква нанотуба је, услед своје једнодимензионе природе, "балистички проводник"³⁶, што значи да јој отпор не зависи од дужине, те нема расипања енергије током кретања електрона. Услед тога, кретање електрона унутар нанотубе које се јавља приликом њеног озрачивања микроталасима не доводи до стварања топлоте. Међутим, услед присуства дефеката нанотубе далеко одступају од идеалне структуре, што за последицу има загревање нанотуба помоћу микроталаса по механизму Џуловог загревања. Модел који помаже да се разуме апсорпција микроталаса од стране нанотуба подразумева и трансформацију електромагнетне енергије у механичке вибрације³⁷. По овом моделу нанотубе подлежу загревању услед попречне параметарске резонанције, која потиче од поларизације нанотуба у микроталасном пољу.

Иако је механизам апсорпције микроталаса од стране нанотуба недовољно јасан, они су нашли своју примену за пречишћавање нанотуба³⁸⁻⁴⁵, њихову функционализацију⁴⁶⁻⁴⁸, у системима за заштиту од електромагнетног зрачења (енг. *Electromagnetic Interference Shielding*, EMI)⁴⁹⁻⁵⁵ и у биомедицини за израду антитуморских терапеутских агенаса⁵⁶⁻⁵⁸. Једна од обећавајућих примена микроталасног зрачења лежи и у наноелектроници, где се они могу искористити за селективно уништавање металних нанотуба⁵⁹⁻⁶². На тај начин у узорку преостају само полупроводне нанотубе које се могу употребити за израду нанометарских полупроводничких елемената. Овај начин раздвајања полупроводних од металних нанотуба је примамљив због чињенице да је брз и ефикасан и не захтева никакве додатне хемикалије.

Микроталасно зрачење има различити ефекат на материјале са различитом диелектричном константом. Док је она код полупроводних нанотуба у опсегу између 1 и 10^{63} , код металних је, према теоријским проценама, веома висока⁶⁴. Самим тим, металне нанотубе апсорбују микроталасе управо због своје високе диелектричне константе^{60,61}. Микроталасно зрачење индукује јаке струје унутар металних нанотуба и долази до брзог повећања њихове температуре. Ово доводи до њихове селективне оксидације, односно уништавања. Сама оксидација се одиграва по механизму индуковане топлоте или индуковане струје, или

комбинације ова два механизма⁶². Уколико су нанотубе присутне у сноповима тада је оксидација изазвана микроталасима мање селективна, односно долази до оштећења полупроводних нанотуба које су у близини металних⁶¹. Запажено је да под дејством микроталаса може доћи до деструкције и полупроводних нанотуба малог пречника⁶². Ово се дешава због постојања великог напона услед закривљења код нанотуба које имају довољно мали пречник. Шим и сарадници су утврдили да је брзина деструкције нанотуба под дејством микроталаса већа код металних нанотуба великог пречника него код полупроводних нанотуба малог пречника⁶⁰.

Литература:

- (1) Hamada, N., Sawada, S. I., Oshiyama, A. *Phys Rev Lett* **1992**, 68, 1579.
- (2) Saito, R., Fujita, M., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S. *Appl Phys Lett* **1992**, 60, 2204.
- (3) Maehashi, K., Ohno, Y., Inoue, K., Matsumoto, K. *Appl Phys Lett* **2004**, 85, 858.
- (4) Zandian, B., Kumar, R., Theiss, J., Bushmaker, A., Cronin, S. B. *Carbon* **2009**, 47, 1292.
- (5) Mahjouri-Samani, M., Zhou, Y. S., Xiong, W., Gao, Y., Mitchell, M., Lu, Y. *F. Nanotechnology* **2009**, 20.
- (6) Huang, H. J., Maruyama, R., Noda, K., Kajiura, H., Kadono, K. *J Phys Chem B* **2006**, 110, 7316.
- (7) Yudasaka, M., Zhang, M., Iijima, S. *Chem Phys Lett* **2003**, 374, 132.
- (8) Tanaka, T., Jin, H. H., Miyata, Y., Kataura, H. *Appl Phys Express* **2008**, 1.
- (9) Liu, H., Feng, Y., Tanaka, T., Urabe, Y., Kataura, H. *J Phys Chem C* **2010**, 114, 9270.
- (10) Tanaka, T., Urabe, Y., Nishide, D., Kataura, H. *Appl Phys Express* **2009**, 2.
- (11) Yanagi, K., Miyata, Y., Kataura, H. *Appl Phys Express* **2008**, 1.
- (12) Li, Q. W., Kinloch, I. A., Windle, A. H. *Chem Commun* **2005**, 3283.
- (13) Heo, K. Y., Lee, K. W., Kim, K. M., Kim, H. J. *Electrochem Solid St* **2009**, 12, K71.
- (14) Menard-Moyon, C., Izard, N., Doris, E., Mioskowski, C. *J Am Chem Soc* **2006**, 128, 6552.
- (15) Banerjee, S., Wong, S. S. *J Am Chem Soc* **2004**, 126, 2073.
- (16) Miyata, Y., Maniwa, Y., Kataura, H. *J Phys Chem B* **2006**, 110, 25.
- (17) Vazquez, E., Prato, M. *Acs Nano* **2009**, 3, 3819.
- (18) Mases, M., Noël, M., Dossot, M., McRae, E., Soldatov, A. V. *Phys status solidi B* **2011**, 248, 2540.
- (19) Zhang, Y., Son, H., Zhang, J., Kong, J., Liu, Z. *J Phys Chem C* **2007**, 111, 1988.
- (20) Zhang, M., Yudasaka, M., Miyauchi, Y., Maruyama, S., Iijima, S. *J Phys Chem B* **2006**, 110, 8935.

-
- (21) Hou, P. X., Liu, C., Cheng, H. M. *Carbon* **2008**, *46*, 2003.
- (22) Dementev, N., Osswald, S., Gogotsi, Y., Borguet, E. *J Mater Chem* **2009**, *19*, 7904.
- (23) Gajewski, S., Maneck, H. E., Knoll, U., Neubert, D., Dorfel, I., Mach, R., Strauss, B., Friedrich, J. F. *Diam Relat Mater* **2003**, *12*, 816.
- (24) Osswald, S., Flahaut, E., Gogotsi, Y. *Chem Mater* **2006**, *18*, 1525.
- (25) Brukh, R., Mitra, S. *J Mater Chem* **2007**, *17*, 619.
- (26) Brukh, R., Sae-Khow, O., Mitra, S. *Chem Phys Lett* **2008**, *459*, 149.
- (27) Van der Geest, A. G., Hurst, K. E., Bronstein, N. D., Lehman, J. H., Lusk, M. T. *Phys Rev B* **2010**, *81*.
- (28) Park, J. G., Li, S., Liang, R., Zhang, C., Wang, B. *Carbon* **2008**, *46*, 1175.
- (29) Da Silva, A. M., Junqueira, G. M. A., Anconi, C. P. A., Dos Santos, H. F. *J Phys Chem C* **2009**, *113*, 10079.
- (30) Husanu, M., Baibarac, M., Baltog, I. *Physica E* **2008**, *41*, 66.
- (31) Imholt, T. J., Dyke, C. A., Hasslacher, B., Perez, J. M., Price, D. W., Roberts, J. A., Scott, J. B., Wadhawan, A., Ye, Z., Tour, J. M. *Chem Mater* **2003**, *15*, 3969.
- (32) Wadhawan, A., Garrett, D., Perez, J. M. *Appl Phys Lett* **2003**, *83*, 2683.
- (33) Walton, D., Boehnel, H., Dunlop, D. J. *Appl Phys Lett* **2004**, *85*, 5367.
- (34) Paton, K. R., Windle, A. H. *Carbon* **2008**, *46*, 1935.
- (35) Walkiewicz, J. W., Kazonich, G., McGill, S. L. *Miner Metall Proc* **1988**, *5*, 39.
- (36) Frank, S., Poncharal, P., Wang, Z. L., de Heer, W. A. *Science* **1998**, *280*, 1744.
- (37) Ye, Z., Deering, W. D., Krokhin, A., Roberts, J. A. *Phys Rev B* **2006**, *74*.
- (38) Vazquez, E., Georgakilas, V., Prato, M. *Chem Commun* **2002**, 2308.
- (39) Harutyunyan, A. R., Pradhan, B. K., Chang, J. P., Chen, G. G., Eklund, P. C. *J Phys Chem B* **2002**, *106*, 8671.
- (40) Martinez, M. T., Callejas, M. A., Benito, A. M., Maser, W. K., Cochet, M., Andres, J. M., Schreiber, J., Chauvet, O., Fierro, J. L. G. *Chem Commun* **2002**, 1000.
- (41) Chen, C. M., Chen, M., Leu, F. C., Hsu, S. Y., Wang, S. C., Shi, S. C., Chen, C. F. *Diam Relat Mater* **2004**, *13*, 1182.

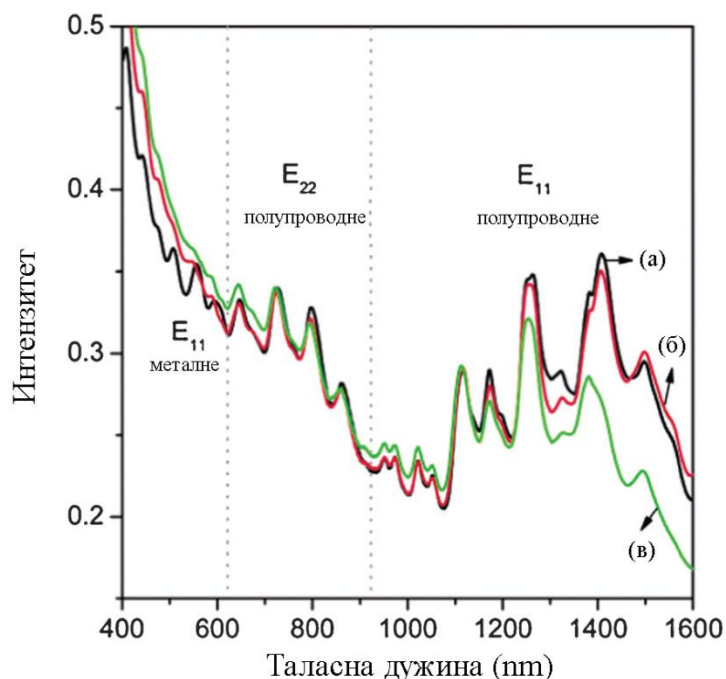
-
- (42) Ko, F. H., Lee, C. Y., Ko, C. J., Chu, T. C. *Carbon* **2005**, *43*, 727.
- (43) Chen, Y. H., Iqbal, Z., Mitra, S. *Adv Funct Mater* **2007**, *17*, 3946.
- (44) Liu, J., Harris, A. T. *Sep Purif Technol* **2008**, *62*, 602.
- (45) MacKenzie, K., Dunens, O., Harris, A. T. *Sep Purif Technol* **2009**, *66*, 209.
- (46) De La Hoz, A., Díaz-Ortiz, Á., Moreno, A. *Chem Soc Rev* **2005**, *34*, 164.
- (47) Dallinger, D., Kappe, C. O. *Chem Rev* **2007**, *107*, 2563.
- (48) Polshettiwar, V., Varma, R. S. *Accounts Chem Res* **2008**, *41*, 629.
- (49) Chung, D. D. L. *Carbon* **2001**, *39*, 279.
- (50) Shi, S. L., Liang, J. *Nanotechnology* **2008**, *19*.
- (51) Song, W. L., Cao, M. S., Hou, Z. L., Yuan, J., Fang, X. Y. *Scripta Mater* **2009**, *61*, 201.
- (52) Li, N., Huang, Y., Du, F., He, X. B., Lin, X., Gao, H. J., Ma, Y. F., Li, F. F., Chen, Y. S., Eklund, P. C. *Nano Lett* **2006**, *6*, 1141.
- (53) Das, N. C., Maiti, S. *J Mater Sci* **2008**, *43*, 1920.
- (54) Yang, Y. L., Gupta, M. C. *Nano Lett* **2005**, *5*, 2131.
- (55) Al-Saleh, M. H., Sundararaj, U. *Carbon* **2009**, *47*, 1738.
- (56) Mashal, A., Sitharaman, B., Booske, J. H., Hagness, S. C. 2009.
- (57) Shuba, M. V., Gregory, Y. S., Maksimenko, S. A., Hanson, G. W. *Nanosci Nanotechno* **2011**, *3*, 885.
- (58) Shuba, M. V., Maksimenko, S. A., Slepian, G. Y., Hanson, G. W. 2012, p 37.
- (59) Priya, B. R., Byrne, H. J. *J Phys Chem C* **2009**, *113*, 7134.
- (60) Shim, H. C., Song, J. W., Kwak, Y. K., Kim, S., Han, C. S. *Nanotechnology* **2009**, *20*.
- (61) Qiu, H. X., Maeda, Y., Akasaka, T. *J Am Chem Soc* **2009**, *131*, 16529.
- (62) Wang, L., Xiong, Y., Wu, Z., Duong, B., Seraphin, S., Xin, H., Chen, L. *Appl Phys A* **2011**, *102*, 401.
- (63) Krupke, R., Hennrich, F., von Lohneysen, H., Kappes, M. M. *Science* **2003**, *301*, 344.
- (64) Kozinsky, B., Marzari, N. *Phys Rev Lett* **2006**, *96*.

4. Методе за карактеризацију угљеничних нанотуба

У овом поглављу је дат кратак опис метода за карактеризацију угљеничних нанотуба. Ту ће пре свега бити речи о раманској спектроскопији као методи помоћу које је могуће одредити пречнике и тип нанотуба, и микроскопији атомске силе уз помоћ које је могуће добити информацију о пречницима и дужинама нанотуба као и присуству снопова нанотуба у узорку. Међутим, пре раманске спектроскопије као најважније методе за карактеризацију ових материјала, биће дат кратак осврт на UV-Vis спектроскопију једнослојних угљеничних нанотуба.

4.1. UV-Vis спектроскопија

Оптичка апсорпциона спектроскопија се често користи за одређивање приближне концентрације угљеничних нанотуба у колоиду^{1,2}. UV-Vis спектри угљеничних нанотуба се снимају у D₂O, будући да може доћи до преклапања



Слика 4.1: UV-Vis спектар једнослојних угљеничних нанотуба добијених NiPco поступком диспергованих у натријум-додецилсулфату (а), са додатком 4-хидроксibenзeндиазонијум соли концентрације 0,245 mmol/dm³ (б) и 0,344 mmol/dm³ (в). Слика адаптирана из реф. ⁴ уз дозволу издавача.

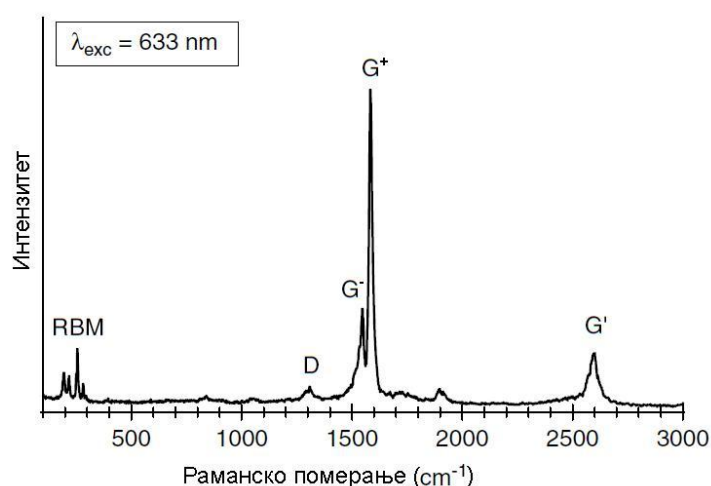
максимума који потичу од нанотуба са максимумима који потичу од воде на 760 и 1000 nm. У типичном UV-Vis спектру једнослојних угљеничних нанотуба се може запазити неколико максимума који одговарају електронским прелазима који су у сагласности са густином електронских стања (слика 4.1). Позиције ових максимума су зависне од хиралности и пречника нанотуба, а поређењем интензитета максимума који одговарају металним и полупроводним нанотубама може се стећи слика о релативној заступљености ова два типа нанотуба у узорку. Међутим, услед широког распона пречника нанотуба, често долази до преклапања максимума у UV-Vis спектру. Такође, присуство снопова у колоидима угљеничних нанотуба умањује тачност одређивања њихове концентрације применом UV-Vis спектроскопије. Поред наведеног, одређени сурфактанти испољавају селективност по типу нанотуба, на тај начин фаворизујући присуство једног типа у UV-Vis спектрима на рачун других³, што умногоме отежава анализу таквих спектра.

Помоћу UV-Vis спектроскопије је могуће испитати и танке слојеве угљеничних нанотуба⁵. Предуслов да се ово изведе је депоновање слоја на транспарентној подлози. Карактеризација танких слојева угљеничних нанотуба UV-Vis спектроскопијом је од великог значаја у случају нанотуба које се јакотешко диспергују, попут нанотуба велике дужине или нанотуба подвргнутих дејству високих температура у вакууму. Међутим, спектроскопија танких слојева је веома зависна од начина депоновања слоја, као и његове дебљине, те њу карактерише веома ниска репродуктивност. Услед бројних недостатака приликом снимања како колоида тако и танких слојева угљеничних нанотуба, UV-Vis спектроскопија је споредна метода за њихову карактеризацију.

4.2. Раманска спектроскопија

Раманска спектроскопија се показала као одлична карактеризациона метода за угљеничне нанотубе. Раманска спектроскопија једнослојних угљеничних нанотуба је резонантни процес. То значи да је рамански одзив нанотуба значајно појачан у случају када се поклапају енергија раманског ласера и енергија дозвољеног електронског прелаза нанотубе. Како су електронска својства, а самим тим и енергије прелаза, зависни од структуре нанотубе односно

од њеног пречника и хиралног вектора, то значи да ће од мноштва нанотуба присутних у узорку рамански ласер побуђивати само резонантне нанотубе тј. оне чија се енергија прелаза поклапа са енергијом ласера. Типичан рамански спектар једнослојних угљеничних нанотуба има неколико региона односно трака: RBM регион (енг. *Radial Breathing Mode*), D-траку, G-траку и G'-траку као други хармоник G-траке (слика 4.2). Приликом анализе максимума који се јављају у раманским спектрима угљеничних нанотуба углавном се примењује деконволуција лоренцијанском функцијом, изузев нискофреквентне компоненте G-траке (тзв. G⁻ компоненте) у случају металних нанотуба код које се примењује Брајт-Винер-Фано функција (енг. *Breit-Wigner-Fano*, BWF).



Слика 4.2: Типичан рамански спектар једнослојних угљеничних нанотуба снимљен ласером таласне дужине 633 nm. У спектру се јасно могу уочити поједини региони, односно траке: RBM регион, D-трака, G-трака (састављена из G⁺ и G⁻ компоненте) и G'-трака. Слика адаптирана из реф. ⁶ уз дозволу издавача.

RBM регион је карактеристичан искључиво за угљеничне нанотубе. Налази се у опсегу од 100-350 cm⁻¹ (за нанотубе код којих је 0,7 nm < d < 2 nm)⁷ и потиче од вибрација угљеникових атома у радијалном правцу, одакле потиче и назив јер изгледа као да нанотуба дише. Помоћу њега је могуће одредити пречник нанотубе, доделити им (n,m) индексе и проценити ком типу припадају, односно да ли су металне или полупроводне. Положаји максимума у RBM делу спектра (ω_{RBM}) зависе искључиво од пречника нанотуба (d), док хирални угао на њих нема никакав утицај. RBM максимум и пречник нанотубе су повезани релацијом:

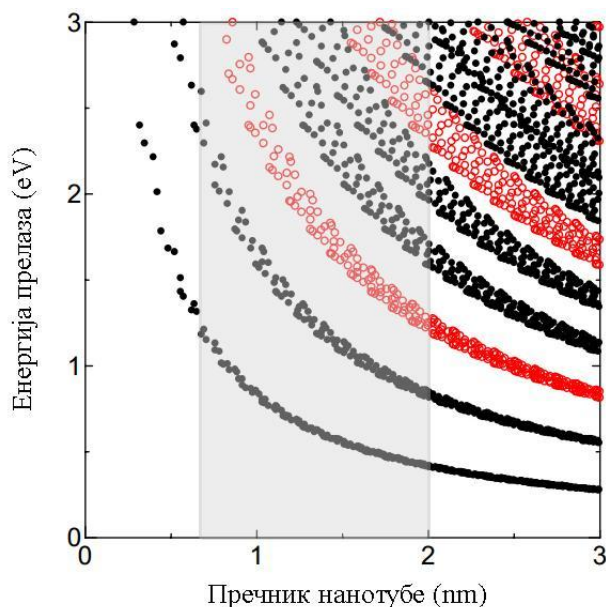
$$\omega_{RBM}(cm^{-1}) = \frac{A}{d(nm)} + B \dots \dots \dots (4.1)$$

где је A константа пропорционалности, док B представља фактор утицаја средине и разликује се у зависности да ли је нанотуба у снопу, на подлози или диспергована у раствору сурфактанта. Вредности константи A и B се веома разликују у литературним изворима. За нанотубе пречника $1,5 \pm 0,2$ nm унутар снопа A има вредност 234 cm^{-1} , а B 10 cm^{-1} ⁸. Уколико је нанотуба потпуно изолована на Si подлози тада је $A = 248 \text{ cm}^{-1}$ а $B = 0$ ⁹. Релација (4.1) се примењује у случајевима када се пречник нанотуба креће у распону од 1 до 2 nm. За пречнике мање од 1 nm услед великог закривљења графенске равни ω_{RBM} у великој мери зависи од хиралности нанотубе ¹⁰, док су за пречнике веће од 2 nm RBM максимуми тешко уочљиви.

RBМ регион истог узорка снимљен различитим раманским ласерима показује знатне разлике. Ово произилази из чињенице да рамански сигнал дају само резонантне нанотубе. За темељнију карактеризацију неког узорка неопходно је снимити раманске спектре коришћењем што је могуће више ексцитационих линија ласера како би се добила потпунија слика о расподели пречника. Полуширина (енг. *Full Width at Half Maximum*, FWHM) RBМ трака изолованих нанотуба на SiO₂ подлози је обично око 3 cm^{-1} ¹¹. Пошто полупроводне и металне нанотубе истих или сличних пречника немају исте енергије прелаза, помоћу ω_{RBM} снимљених са више ласерских линија се може одредити и садржај металних и полупроводних нанотуба у узорку ¹². Процену које нанотубе ће бити резонантне при некој енергији ласера је могуће извршити на основу Катауриног дијаграма.

Катаурин дијаграм, који је име понео по јапанском научнику Хиромичију Катаури, је теоријски дијаграм који повезује енергије прелаза угљеничних нанотуба са њиховим пречником ¹³⁻¹⁸ (слика 4.3). Помоћу Катауриног дијаграма је могуће одредити индексе и тип нанотубе. Свака таласна дужина раманског ласера, којој одговара енергија E_L , побуђује оне нанотубе чија је енергија прелаза E_{ii} блиска E_L и те нанотубе дају јасан рамански сигнал. Повлачењем хоризонталне линије на оној вредности E_{ii} која одговара енергији раманског ласера могу се у

RBM спектру нанотуба добити региони у ком се јављају само металне, односно само полупроводне нанотубе.



Слика 4.3: Катаурин дијаграм за нанотубе у распону пречника од 0-3 nm. У сивом региону су нанотубе пречника између 0,7 и 2 nm. Црни кружићи представљају полупроводне, а црвени металне нанотубе. Слика адаптирана из <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/katauran.pdf> (децембар 2012.).

Катаурин дијаграм представља теоријски одређене вредности енергија прелаза изолованих нанотуба. У литератури се могу наћи и експериментално добијени дијаграми зависности ових енергија од пречника нанотуба који се у одређеној мери разликују од оригиналног Катауриног дијаграма. Разлике потичу од Ван дер Валсових сила и приметне су у случају када су нанотубе у снопу. За нанотубе у снопу RBM максимуми су најчешће померени ка нижим енергијама^{17,19-21} и имају већу полуширину (FWHM) него максимуми изолованих нанотуба^{17,20,21}. На основу фотолуминесценције је изведен емпиријски модел за једнослојне угљеничне нанотубе у воденом раствору уз присуство сурфактанта, али је том приликом примећена само резонанција полупроводних нанотуба²². Фантини и сарадници су одредили резонантне профиле за металне и полупроводне нанотубе и установили да дата резонанција у великој мери зависи од тога да ли су нанотубе у сноповима или у раствору сурфактанта¹⁷. Све ово

указује на то да је оригинални Катаурин дијаграм веома зависан од услова средине у којој се нанотубе налазе.

Најинтензивнија трака раманског спектра једнослојних угљеничних нанотуба је **G-трака**, односно тангенцијални вишекомпонентни регион. G-трака је карактеристична за све угљеничне материјале. Јавља се у области између 1500-1600 cm^{-1} . За разлику од графита где је G-трака само један лоренцијански максимум на 1582 cm^{-1} ²³, код једнослојних угљеничних нанотуба се она састоји од шест компонената различитих симетрија²⁴⁻²⁷. У случају изоловане полупроводне нанотубе G-трака се састоји од две компоненте: високофреквентне G^+ и нискофреквентне G^- које обе имају симетричан облик криве. G^+ компонента се налази на 1590 cm^{-1} и потиче од вибрација угљеникових атома дуж осе нанотубе. Њен положај је независан од пречника нанотубе. Са друге стране, положај G^- компоненте (ω_{G^-}), која потиче од вибрација угљеникових атома у тангенцијалном правцу, је зависан од пречника^{27,28}. Та се зависност може изразити релацијом:

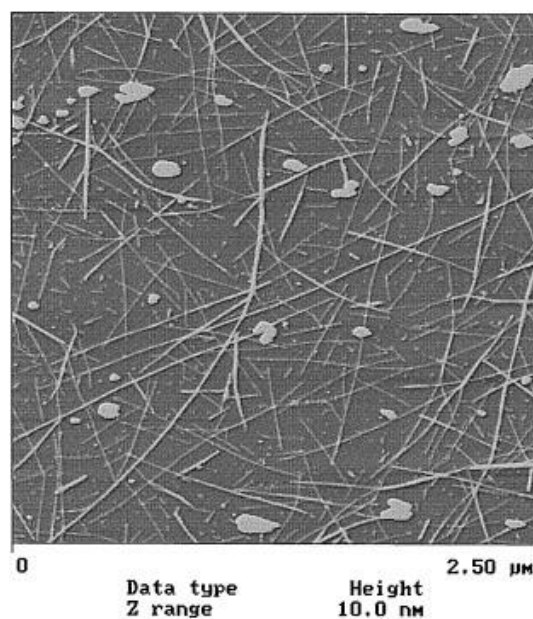
$$\omega_{G^-} = 1591\text{cm}^{-1} - \frac{47,7 \text{ cm}^{-1}\text{nm}^2}{d^2} \dots\dots\dots(4.2)^{27,28}$$

тако да ω_{G^-} , поред RBM максимума, може послужити за одређивање пречника нанотуба^{9,29}. На основу симетрије G-траке може се добити информација о типу нанотуба у узорку. Уколико је G-трака симетрична, односно уколико се код њених компонената може извршити деконволуција симетричним лоренцијанским функцијама, тада су у узорку присутне полупроводне нанотубе. Уколико у узорку имамо и металне нанотубе, тада је нискофреквентна, односно G^- компонента, шира и асиметрична и одговара јој Брајт-Винер-Фано облик криве^{13,30}. Ово ширење G^- компоненте потиче од електрон – фонон интеракција код металних нанотуба и карактеристично је за све угљеничне материјале са металним карактером (n-допирана графитна интеркалациона једињења, n-допирани фулерени и сл.). Интензитет ове компоненте зависи од пречника и заступљености металних нанотуба у узорку²⁸. У раманском спектру једнослојних угљеничних нанотуба се јавља и други хармоник G-траке, означен са G' . Налази се између 2500 и 2900 cm^{-1} .

Од значаја за карактеризацију једнослојних угљеничних нанотуба раманском спектроскопијом је и **D-трака**. Она се у спектрима обично јавља око 1350 cm^{-1} , али се услед дисперзионих ефеката може наћи између 1250 и 1450 cm^{-1} ³¹. Њен положај зависи како од метода синтезе нанотуба тако и од раманског ласера. D-трака подразумева расејање услед дефеката који нарушавају симетрију графенске равни. Јавља се у раманским спектрима свих угљеникових алотропа. У спектрима угљеничних нанотуба потиче како од дефеката у њиховој структури, тако и од аморфног угљеника присутног у узорку. Један од начина за одређивање да ли D-трака потиче од дефеката у структури нанотуба или од аморфног угљеника је облик D-траке. Уколико се она јавља као широк максимум ($\sim 100\text{ cm}^{-1}$) тада потиче од аморфног угљеника, док су ужи максимуми ($\sim 10\text{-}20\text{ cm}^{-1}$) последица дефеката у структури нанотуба³². Однос између интензитета D и G-траке (I_D/I_G однос) је добар показатељ квалитета узорка нанотуба.

4.3. Микроскопија атомских сила

Микроскопија атомских сила (енг. *Atomic Force Microscopy*, AFM) је метода за карактеризацију узорака нанометарских величина која спада у групу микроскопија са скенирајућом сондом (енг. *Scanning Probe Microscopy*, SPM). Развијена је са циљем да се превазиђе ограничење скенирајуће тунелске

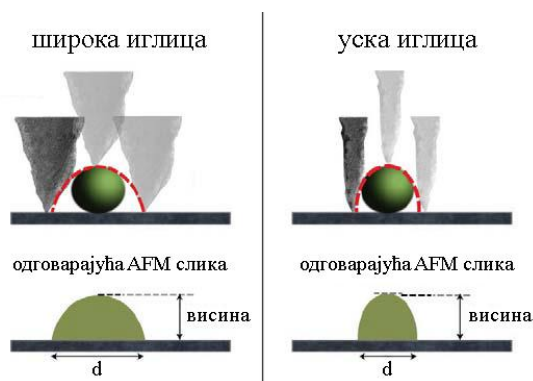


Слика 4.4: На основу AFM мерења је могуће извршити визуелизацију угљеничних нанотуба. Слика преузета из реф.³³ уз дозволу издавача.

микроскопије која може да испитује искључиво електропроводне материјале. Помоћу микроскопије атомских сила је могуће добити тродимензионални приказ површине узорка на микрометарском или нанометарском нивоу.

Микроскопија атомских сила се показала идеалном техником за испитивање танких слојева угљеничних нанотуба. На тај начин се угљеничне нанотубе могу визуелизовати (слика 4.4), а помоћу одговарајућег софтвера је могуће измерити пречнике нанотуба и проценити да ли су оне изоловане или у снопу, а исто тако и њихову дужину. За AFM мерења се нанотубе депонују на подлоге од лискуна или силицијума које се одликују ниском храпавошћу. Депонованем слоја помоћу спин котера се обезбеђује униформнија дебљина по целој површини слоја, док се истовремено одстрањују велики снопови нанотуба.

Међутим, приликом снимања AFM слика могу се јавити одређени артефакти који упућују на погрешне закључке³⁴. На те артефакте утичу величина и облик иглице, вибрације из околине, контаминација површине узорка и контаминација саме иглице. Избором оптималне величине иглице микроскопа елиминише се могућност погрешног одређивања димензија сниманог објекта (слика 4.5). Ово је од велике важности за одређивање тачног пречника нанотуба овом методом.



Слика 4.5: Шематски приказ AFM снимања широком и уском иглицом и одговарајуће AFM слике. Пречник сниманог објекта (d) је много већи у случају широке иглице, што упућује на погрешне закључке.

Артефакти настали контаминацијом површине узорка се на AFM слици јављају у виду пруга, док контаминирана иглица може довести до понављања

одређеног шаблона на слици. Овакве слике нису од користи за карактеризацију узорка. Ипак, уз пажљиви одабир иглице и мерних параметара, као и уз пажљиву припрему узорка, ове артефакте је могуће елиминисати.

Литература:

- (1) An K. H., Lee Y. H. *Nano Lett* **2006**, *1*, 115.
- (2) Jeong, S. H., Kim, K. K., Jeong, S. J., An, K. H., Lee, S. H., Lee, Y. H. *Synthetic Met* **2007**, *157*, 570.
- (3) Moore, V. C., Strano, M. S., Haroz, E. H., Hauge, R. H., Smalley, R. E., Schmidt, J., Talmon, Y. *Nano Lett* **2003**, *3*, 1379.
- (4) Kim, W. J., Usrey, M. L., Strano, M. S. *Chem Mater* **2007**, *19*, 1571.
- (5) Hodge, S. A., Bayazit, M. K., Coleman, K. S., Shaffer, M. S. P. *Chem Soc Rev* **2012**, *41*, 4409.
- (6) Graupner, R. *J Raman Spectrosc* **2007**, *38*, 673.
- (7) Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R., Jorio, A. *Phys Rep* **2005**, *409*, 47.
- (8) Milnera, M., Kurti, J., Hulman, M., Kuzmany, H. *Phys Rev Lett* **2000**, *84*, 1324.
- (9) Jorio, A., Saito, R., Hafner, J. H., Lieber, C. M., Hunter, M., McClure, T., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S. *Phys Rev Lett* **2001**, *86*, 1118.
- (10) Kurti, J., Zolyomi, V., Kertesz, M., Sun, G. Y. *New J Phys* **2003**, *5*.
- (11) Jorio, A., Fantini, C., Dantas, M. S. S., Pimenta, M. A., Souza, A. G., Samsonidze, G. G., Brar, V. W., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., Swan, A. K., Unlu, M. S., Goldberg, B. B., Saito, R. *Phys Rev B* **2002**, *66*.
- (12) Samsonidze, G. G., Chou, S. G., Santos, A. P., Brar, V. W., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., Selbst, A., Swan, A. K., Unlu, M. S., Goldberg, B. B., Chattopadhyay, D., Kim, S. N., Papadimitrakopoulos, F. *Appl Phys Lett* **2004**, *85*, 1006.
- (13) Kataura, H., Kumazawa, Y., Maniwa, Y., Umezu, I., Suzuki, S., Ohtsuka, Y., Achiba, Y. *Synthetic Met* **1999**, *103*, 2555.
- (14) Telg, H., Maultzsch, J., Reich, S., Hennrich, F., Thomsen, C. *Phys Rev Lett* **2004**, *93*.
- (15) Jorio, A., Fantini, C., Pimenta, M. A., Capaz, R. B., Samsonidze, G. G., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., Jiang, J., Kobayashi, N., Gruneis, A., Saito, R. *Phys Rev B* **2005**, *71*.
- (16) Maultzsch, J., Telg, H., Reich, S., Thomsen, C. *Phys Rev B* **2005**, *72*.

-
- (17) Fantini, C., Jorio, A., Souza, M., Strano, M. S., Dresselhaus, M. S., Pimenta, M. A. *Phys Rev Lett* **2004**, 93.
- (18) Strano, M. S., Doorn, S. K., Haroz, E. H., Kittrell, C., Hauge, R. H., Smalley, R. E. *Nano Lett* **2003**, 3, 1091.
- (19) Luo, Z. T., Li, R., Kim, S. N., Papadimitrakopoulos, F. *Phys Rev B* **2004**, 70.
- (20) O'Connell, M. J., Sivaram, S., Doorn, S. K. *Phys Rev B* **2004**, 69.
- (21) Ericson, L. M., Pehrsson, P. E. *J Phys Chem B* **2005**, 109, 20276.
- (22) Weisman, R. B., Bachilo, S. M. *Nano Lett* **2003**, 3, 1235.
- (23) Kastner, J., Pichler, T., Kuzmany, H., Curran, S., Blau, W., Weldon, D. N., Delamesiere, M., Draper, S., Zandbergen, H. *Chem Phys Lett* **1994**, 221, 53.
- (24) Popov, V. N., Lambin, P. *Phys Rev B* **2006**, 73.
- (25) Popov, V. N., Lambin, P. *Phys Rev B* **2006**, 73.
- (26) Dubay, O., Kresse, G., Kuzmany, H. *Phys Rev Lett* **2002**, 88.
- (27) Jorio, A., Souza, A. G., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., Swan, A. K., Unlu, M. S., Goldberg, B. B., Pimenta, M. A., Hafner, J. H., Lieber, C. M., Saito, R. *Phys Rev B* **2002**, 65.
- (28) Paillet, M., Michel, T., Meyer, J. C., Popov, V. N., Henrard, L., Roth, S., Sauvajol, J. L. *Phys Rev Lett* **2006**, 96.
- (29) Jorio, A., Pimenta, M. A., Souza, A. G., Samsonidze, G. G., Swan, A. K., Unlu, M. S., Goldberg, B. B., Saito, R., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S. *Phys Rev Lett* **2003**, 90.
- (30) Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Jorio, A., Souza, A. G., Saito, R. *Carbon* **2002**, 40, 2043.
- (31) Amer, M. *Raman Spectroscopy, Fullerenes and Nanotechnology*, RSC Publishing: Cambridge, UK, 2010.
- (32) Arepalli, S. W. F., Hooker, S. A., Migler, K. D. *Measurement Issues in Single-Wall Carbon Nanotubes*, National Institute of Standards and Technology: Washington, DC, 2008.
- (33) Liu, J., Casavant, M. J., Cox, M., Walters, D. A., Boul, P., Lu, W., Rimberg, A. J., Smith, K. A., Colbert, D. T., Smalley, R. E. *Chem Phys Lett* **1999**, 303, 125.

(34) P. Eaton, P. W. *Atomic Force Microscopy*, Oxford University Press Inc., New York, 2010.

5. Циљ рада

Због својих јединствених особина угљеничне нанотубе имају потенцијалну примену у многим областима. Нарочито је интересантна њихова примена у електроници, где се могу искористити њихова електрична проводљивост и мала густина за израду електронских елемената који имају потенцијала да замене и унапреде постојеће. Значајно поље примене угљеничних нанотуба у електроници представља израда превлака за заштиту од електромагнетног зрачења, будући да су нанотубе показале висок степен апсорпције зрачења у широком опсегу спектра.

Циљ ове докторске дисертације је темељно испитивање утицаја електромагнетног зрачења из видљиве, инфрацрвене и микроталасне области на структурне особине танких слојева једнослојних угљеничних нанотуба депонованих вакуумском филтрацијом. Користиће се једнослојне нанотубе два произвођача, Bucky Corporation, Houston, USA и Chengdu Organic Chemicals Co. Ltd., Chinese Academy of Sciences. Оба типа нанотуба су добијена поступком хемијске депозиције из парне фазе, али се разликују по употребљеном катализатору за време синтезе. Танки слојеви угљеничних нанотуба ће бити изложени дејству зрачења ОПО ласера различитих таласних дужина из области видљивог зрачења, термалном одгревању и дејству микроталаса при различитим снагама реактора. Ова тема је донекле обрађена у научној литератури, а један од циљева је провера тврдње да се под дејством електромагнетног зрачења може изазвати селективна деструкција једног типа нанотуба. Уколико би ово било остварено, технологија израде полупроводничких елемената за електронику би била значајно упрошћена.

Танки слојеви једнослојних угљеничних нанотуба ће након озрачивања бити окарактерисани раманском спектроскопијом, микроскопијом атомских сила и UV-Vis спектроскопијом. На основу добијених резултата моћи ће да се стекне јасна слика о ефектима које електромагнетно зрачење из појединих области изазива на структуру угљеничних нанотуба.

6. Експериментални део

6.1. Депоновање танких слојева нанотуба

У експерименталном делу ове докторске дисертације су коришћене једнослојне угљеничне нанотубе од произвођача Bucky Corporation, Houston, USA (у даљем тексту означене са BSWCNT) и Chengdu Organic Chemicals Co. Ltd., Chinese Academy of Sciences (у даљем тексту CSWCNT). Према подацима произвођача, BSWCNT нанотубе имају чистоћу од 95% и просечни пречник 1-2 nm¹, док су CSWCNT чистоће >90%, пречника 1-2 nm и дужине 5-30 μm². Оба типа нанотуба су синтетисана хемијском депозицијом из парне фазе (CVD поступак), а основна разлика међу њима је катализатор коришћен током синтезе. У случају BSWCNT улогу катализатора су имале наночестице гвожђа, док су CSWCNT синтетисане применом наночестица кобалта.

Табела 6.1: Удео појединих елемената у узорку CSWCNT. Табела адаптирана из реф.²

Елемент	Удео (%)
Угљеник	96,30
Алуминијум	0,08
Хлор	0,41
Кобалт	2,91
Сумпор	0,29

Дисперзија нанотуба је направљена додавањем 30 mg нанотуба у 100 ml 0,2%-ног воденог раствора натријум-додецилсулфата (SDS) као сурфактанта. Дисперзија је стављена на ултразвучно купатило снаге 750 W у трајању од 4 сата, а након тога је центрифугирана у трајању од 1 сат при 4000 о/мин у циљу уклањања заосталих снопова. За прављење танких слојева је искоришћен супернатант. Он је пропуштен кроз Millipore филтере (величина пора 0,2 μm) под дејством вакуума. Након формирања слоја нанотуба на филтеру он је темељно испран са 500 ml дестиловане/дејонизоване воде. Потом је филтер стављен на

глазирану керамичку плочицу, а добар контакт филтера и керамичке подлоге је обезбеђен притиском помоћу стаклене плочице. Филтер је уклоњен растварањем у хлороформу, након чега су керамичке подлоге са депонованим слојевима нанотуба остављене да се осуше. Будући да је избор подлоге од великог значаја због термалног купловања подлоге и узорка^{3,4}, керамика је одабрана како би се дато купловање svelo на минимум. Дебљина слојева је одређена помоћу AFM мерења и кретала се у распону од 120 - 340 nm.

За AFM карактеризацију танки слојеви су припремљени растварањем 1 mg нанотуба у 10 ml дихлорбензена. Дисперзија је потом стављена на ултразвучно купатило у трајању од 4 сата, а потом центрифугирана у трајању од 1 сат при 4000 о/мин. Накапано је 10 μ l супернатанта на свеже поцепан лискун, који је потом стављен на спин коатер на 3000 о/мин у трајању од 1 минута. Како би се пратила промена морфологије снопа нанотуба током озрачивања, снап нанотуба је лоциран на TGX калибрационој решетки (NanoandMore GmbH).

6.2. Модификација танких слојева нанотуба

6.2.1. Модификација танких слојева нанотуба озрачивањем ОПО ласером

Оптички параметарски осцилатор (ОПО) са могућношћу промене таласне дужине (*Continuum, Panther*® EX) је коришћен као ласерски извор за озрачивање. Танки слојеви једнослојних угљеничних нанотуба на керамичкој подлози су озрачивани таласним дужинама у опсегу од 430 до 800 nm. ОПО ласер обезбеђује ласерске пулсаве у трајању од 6 ns на фреквенцији од 3 Hz. Енергија сваког пулса у видљивом опсегу је између 12 и 28 mJ. Сочиво са жижном даљином од 7 cm је употребљено да фокусира ласерски снап на узорак. Процењена густина снаге за узорке на керамичким подлогама је између 0,64 и 1,5 W/ μ m², док је за узорке на лискуну 21,4 пута мања. Сви узорци су третирани на собној температури на ваздуху.

6.2.2. Модификација танких слојева нанотуба термалним одгревањем

За термално одгревање је употребљено посебно дизајнирано грејно тело способно да брзо постигне жељену температуру и да је потом одржава. Дато грејно тело има могућност *in situ* мерења и контроле температуре помоћу

термопара, као и способност да искључи даље грејање узорака након постизања жељене температуре. Један сет узорака је подвргнут брзом термалном одгревању до 450°C у временским интервалима од 60, 75 и 90 s, након чега су узорци остављени да се охладе на ваздуху.

Други сет узорака је изотермално одгреван у пећи на 300°C у трајању од 1, 5 и 24 сата. Попут узорака подвргнутих брзом термалном одгревању, и изотермално одгревани узорци су третирани на ваздуху.

6.2.3. Модификација танких слојева нанотуба озрачивањем микроталасним зрачењем

Танки слојеви једнослојних угљеничних нанотуба на керамичким плочицама су озрачени микроталасним зрачењем фреквенције 2,45 GHz у *CEM Discover* реактору (слика 6.1) који има могућност одабира и контроле снаге реактора и праћења температуре узорака током озрачивања. Подешена је снага реактора од 25 W и један сет узорака је озрачен у трајању од 30, 60, 180 и 300 s, а потом је снага реактора подешена на 250 W након чега је озрачен други сет узорака, такође у трајању од 30, 60, 180 и 300 s. Приликом озрачивања праћена је промена температуре узорака.



Слика 6.1: Реактор *CEM Discover* коришћен у склопу овог истраживања.

6.3. Карактеризација узорака

За карактеризацију узорака су коришћене методе UV-Vis спектроскопије, раманске спектроскопије и микроскопије атомских сила.

6.3.1. UV-Vis спектроскопија

UV-Vis спектроскопска мерења су урађена на *Avantes* спектрофотометру (слика 6.2) који има могућност рада у ултраљубичастој, видљивој и инфрацрвеној области (200-2500 nm). Узорци BSWCNT и CSWCNT су снимљени у 0,2%-ном D₂O раствору SDS коришћењем стандардних полиетиленских кивета дебљине 1 cm. Мерења су урађена на собној температури, а добијени спектри су обрађени помоћу програма *Microcal Origin 8*. Сваки спектар је коригован у односу на коришћени медијум.



Слика 6.2: UV-Vis спектрофотометар *Avantes* коришћен у склопу овог истраживања.

6.3.2. Раманска спектроскопија

Рамански спектри испитиваних узорака су снимљени на инструменту *DXR Raman Spectroscopy Thermo Scientific* (слика 6.3) коришћењем ласера таласне дужине 532 nm (диодни чврсти), 633 nm (He-Ne гасни) и 780 nm (диодни) при константним снагама ласера од 10, 7 и 14 mW, при експозицији од 10 s и са 10 понављања. Спектралне резолуције су 0,5 и 1 cm⁻¹, респективно. Снимања су изведена на собној температури на ваздуху. Ласерски сноп је фокусиран објективом увећања 50x на узорак постављен на X-Y покретни носач. Сваки узорак је снимљен на пет различитих места да би се потврдила хомогеност и униформност узорака. Приликом снимања раманских спектра коришћен је тзв. "high brightness" ласер који обезбеђује већу густину снаге у односу на тзв. "high power" ласере. Контрола снимања раманских спектра вршена је употребом софтвера *OMNISC*. Код сваког спектра је извршена корекција на утицај подлоге и флуоресценцију и корекција базне линије. Идентификација по типу нанотуба, тј. одређивање (n,m) индекса је извршена на основу Катауриног дијаграма.

Деконволуција спектра је урађена у програму *Microcal Origin 8*. Деконволуција спектра је урађена са 2, 3, 4 или 5 лоренцијанских функција и BWF функцијом све до задовољавајућег поклапања са оригиналном кривом. Редуковани квадрат грешке свих деконволуисаних спектра лежи у опсегу од $1-5 \cdot 10^{-5}$.



Слика 6.3: Рамански спектрофотометар *DXR Raman Spectroscopy Thermo Scientific* коришћен у склопу овог истраживања.

6.3.3. Микроскопија атомских сила

AFM снимања су урађена на *Quesant* микроскопу (слика 6.4) на ваздуху, на собној температури. Микроскоп је радио у бесконтактном режиму (енг. *tapping mode*). За снимање су коришћене стандардне силицијумске иглице (*NanoandMore, GmbH*) константе силе 40 N/m.



Слика 6.4: AFM микроскоп *Quesant* коришћен у склопу овог истраживања.

Литература:

- (1) <http://buckyusa.com/Carbon%20Nanotubes.htm> (март 2013.)
- (2) <http://www.timesnano.com/en/view.php?prt=3,29,48,58> (март 2013.)
- (3) Zandian, B., Kumar, R., Theiss, J., Bushmaker, A., Cronin, S. B. *Carbon* **2009**, *47*, 1292.
- (4) Zhang, Y., Son, H., Zhang, J., Kong, J., Liu, Z. *J Phys Chem C* **2007**, *111*, 1988.

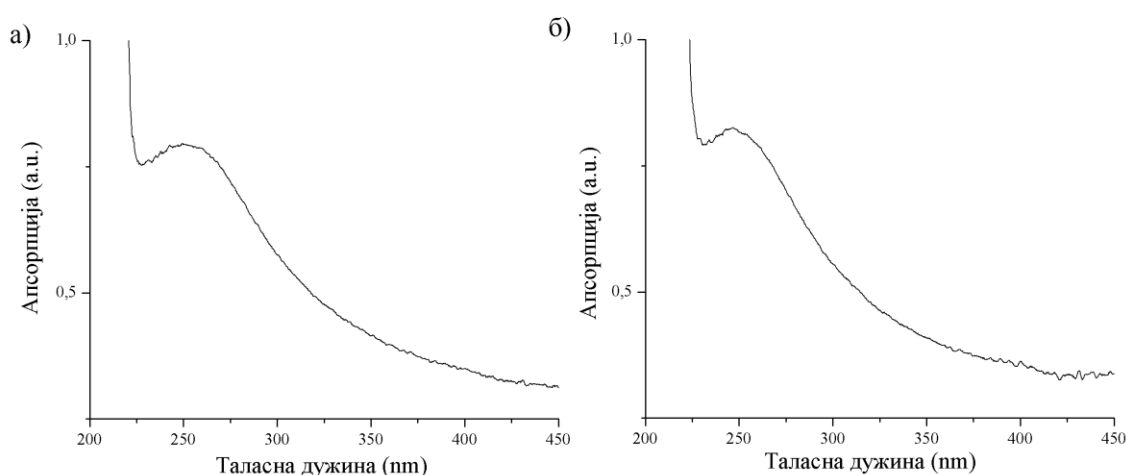
7. Резултати и дискусија

Промена у структури танких слојева једнослојних угљеничних нанотуба третираних електромагнетним зрачењем из видљиве, инфрацрвене и микроталасне области је испитана UV-Vis и раманском спектроскопијом и микроскопијом атомских сила. У овом поглављу су представљени резултати ових мерења.

7.1. UV-Vis спектроскопија

Колоиди BSWCNT и CSWCNT су испитани UV-Vis спектроскопијом, а снимљени спектри су приказани на слици 7.1.

Оба UV-Vis спектра имају по један максимум који се у случају BSWCNT јавља на 251,22 nm, док је код CSWCNT померен ка нешто нижим вредностима и налази се на 246,24 nm. Међутим, поменути максимуми немају задовољавајућу полуширину, те се не могу искористити за идентификацију нанотуба. Губитак оштрине максимума у UV-Vis спектрима једнослојних угљеничних нанотуба се може приписати присуству снопова нанотуба у узорку.



Слика 7.1: UV-Vis спектри BSWCNT (а) и CSWCNT (б) колоида у 0,2%-ном D₂O раствору SDS.

7.2. Раманска спектроскопија

У раманском спектру једнослојних угљеничних нанотуба доминирају три региона од значаја за њихову карактеризацију: RBM регион на $100\text{-}350\text{ cm}^{-1}$, D-трака на око 1350 cm^{-1} и G-трака између $1500\text{ и }1600\text{ cm}^{-1}$. На основу максимума у RBM региону, а уз помоћ Катауриног дијаграма, може се стећи слика о пречницима и типу нанотуба, односно може се поуздано утврдити да ли максимум потиче од металне или полупроводне нанотубе. Осим тога, такође на основу поменутог дијаграма, могу се нанотуби чији се максимум јавља у овој области доделити (n,m) индекси. Интензитет D-траке у односу на G-траку (I_D/I_G однос) даје информацију о структури нанотуба, односно осликава количину дефеката у зиду нанотуба и присутност аморфног угљеника, док се G-трака на основу својих компонената (лоренцијанских и BWF) може искористити за процену присуства нанотуба одређеног типа у узорку.

Једнослојне угљеничне нанотубе озрачене електромагнетним зрачењем из видљиве, инфрацрвене и микроталасне области су окарактерисане раманском спектроскопијом са посебним нагласком на RBM регион и G-траку. Уколико је то било могуће, на основу положаја максимума у RBM региону су нанотубама одређени (n,m) индекси и праћено је њихово померање са прогресом озрачивања. Рамански спектри су снимљени помоћу три ексцитациона ласера са таласним дужинама 532, 633 и 780 nm, којима одговара енергија од 2,33, 1,96 и 1,59 eV, респективно. Различити ласери имају различиту дубину продора светлости у запремину узорка, те се у зависности од употребљеног ласера добијају различити подаци о узорку.

Дубина продора светлости (δ) је директно повезана са индексом преламања (n) и моларним апсорпционим коефицијентом узорка (k) на основу релације:

$$\delta = \frac{\lambda_{exc}}{4\pi nk} \dots\dots\dots(7.1)^1$$

За израчунавања дубине продора светлости у узорак угљеничних нанотуба су искоришћене вредности индекса преламања и моларног апсорпционог коефицијента добијених елипсометријски². Израчунате вредности су дате у табели 7.1.

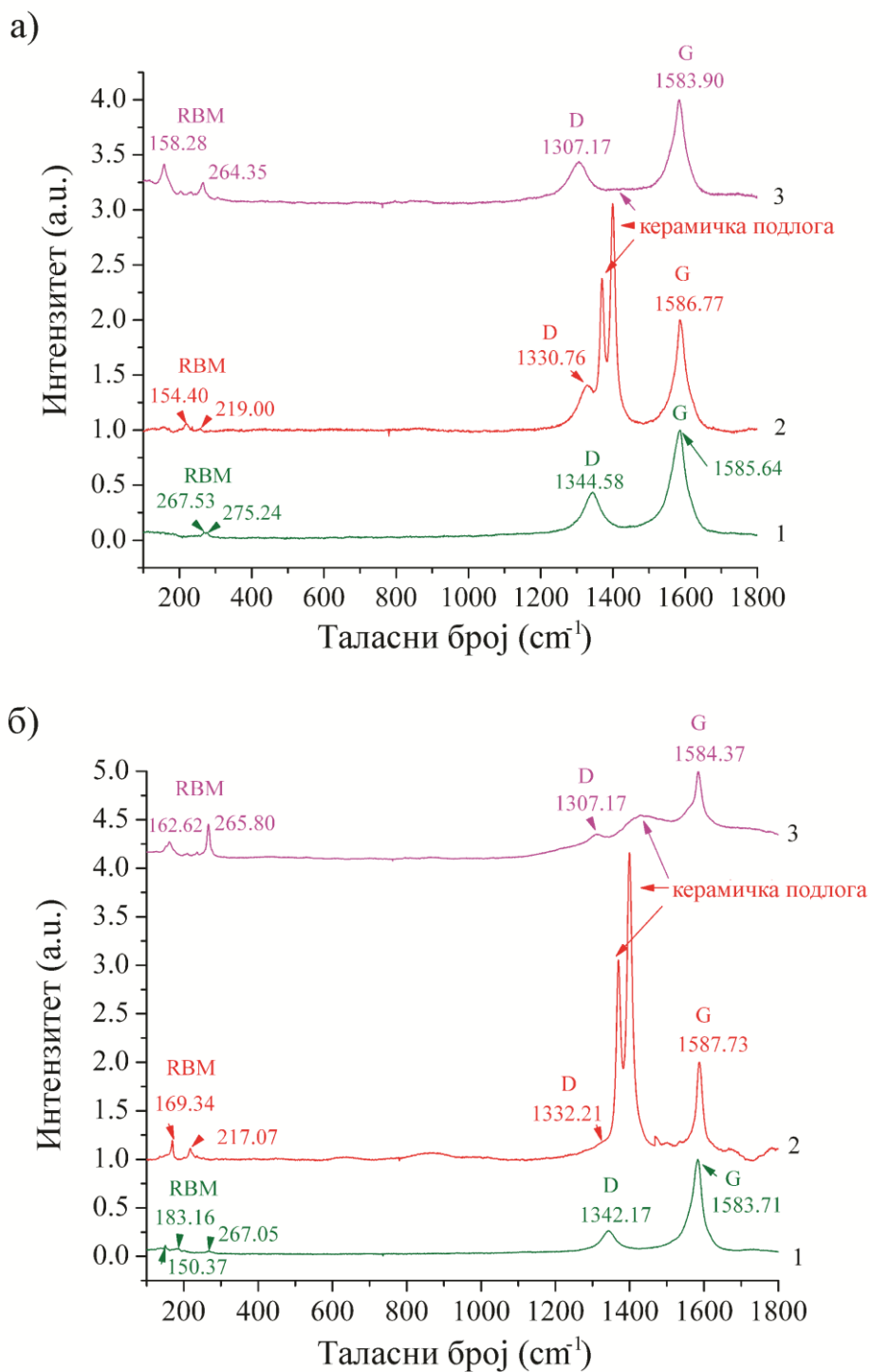
Табела 7.1: Дубина продора светлости различитих раманских ласера

λ (nm)	E (eV)	n	k	δ (nm)
532	2,33	1,57	0,16	168
633	1,96	1,67	0,14	215
780	1,59	1,71	0,11	331

Идући у смеру зелени ласер (532 nm) – црвени ласер (633 nm) – инфрацрвени ласер (780 nm) повећава се дубина продора светлости. Из наведеног се може закључити да спектри снимљени зеленим ласером у већој мери осликавају стање на површини танког слоја, а са повећањем таласне дужине ласера у раманским спектрима се јављају сигнали резонантних нанотуба које су све дубље у запремини узорка. На слици 7.2 су дати спектри BSWCNT и CSWCNT снимљени помоћу три раманска ласера (зелени, црвени и инфрацрвени ласер). У добијеним необрађеним спектрима како BSWCNT тако и CSWCNT се јављају сигнали који потичу од керамичких подлога. Код спектра снимљених зеленим ласером сигнали који потичу од подлоге се не могу уочити или имају веома мали интензитет. Супротно томе, спектри снимљени инфрацрвеним ласером показују већи утицај подлоге, који је израженији код CSWCNT него код BSWCNT. Поред дубине продора светлости раманског ласера, на изглед спектра, односно на присуство сигнала који потиче од подлоге у већој или мањој мери, утиче и сама дебљина танког слоја која је условљена припремом узорка, а која је на основу AFM мерења процењена на 120-340 nm. Осим тога, могућа нехомогеност танког слоја такође може довести до појаве ових сигнала. На слици 7.2 сигнали који потичу од подлоге имају највећи интензитет у спектрима који су снимљени црвеним ласером ($\lambda=633$ nm), иако је очекивано да буду најинтензивнији у спектрима добијеним инфрацрвеним ласером. Ова појава је последица дебљине испитиваних слојева, која је у случају узорка снимљених црвеним ласером мања од дубине продора светлости датог ласера.

У литератури која се бави сличном проблематиком обрађен је проблем загревања узорка под дејством раманског ласера³⁻⁵. Истакнуто је како ово загревање може водити погрешним резултатима, нарочито приликом

карактеризације нанотуба озрачених ласером, те стога Зандиан и сарадници указују на неопходност снимања раманских спектра при нижим снагама ласера⁶.



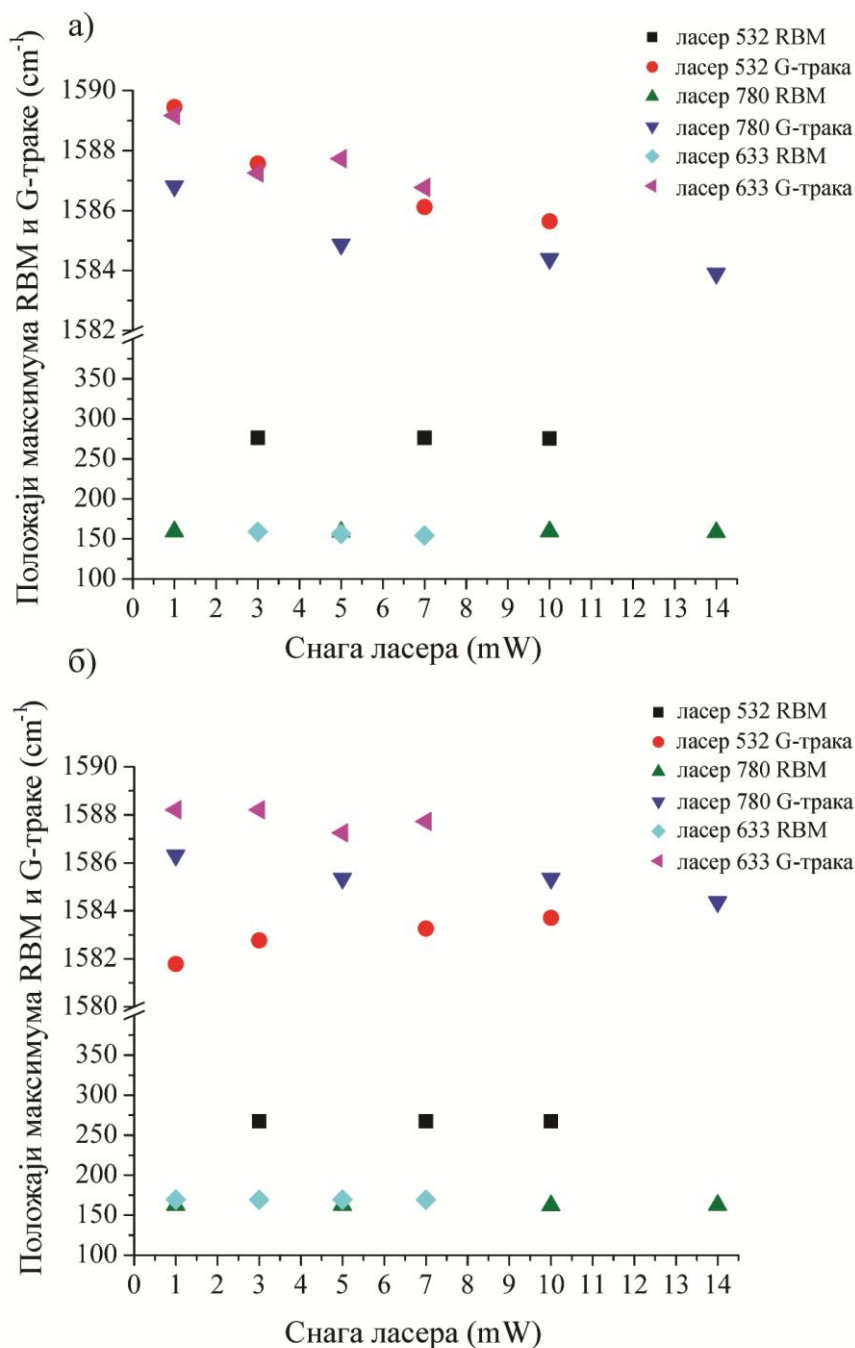
Слика 7.2: Рамански спектри неозрачених BSWCNT (а) и неозрачених CSWCNT (б) снимљених зеленим (1), црвеним (2) и инфрацрвеним ласером (3).

Ефекти загревања узорака су стога анализирани праћењем померања максимума G-траке и одговарајућих максимума у RBM региону (означених на слици 7.2) са променом снаге ласера. У литератури која се бави овом проблематиком је запажено померање максимума у раманским спектрима угљеничних нанотуба ка нижим таласним бројевима са повећањем температуре, укључујући RBM регион и мод тангенцијалног истезања⁷. Иако је познато да је температурна зависност раманског спектра изазвана нехармонијским осцилацијама решетке, тачан механизам ове појаве још увек није довољно разјашњен. Сматра се да је за ово померање сигнала у раманским спектрима угљеничних материјала одговорно продужавање веза угљеник-угљеник као последица термалне експанзије, или нехармонијског спрезања фононских модова. На слици 7.3 су дати графици зависности промене максимума G-траке као и максимума у RBM региону од промене снаге екситационог ласера. Снага ласера је мењана у опсегу од 1 до 14 mW, у зависности од таласне дужине самог ласера који је коришћен приликом снимања. Спектри добијени при снази ласера од 1 mW имају интензиван фон за све екситационе ласере, те се у њима тешко могу уочити максимуми у RBM региону.

Максимум G-траке BSWCNT у раманском спектру добијеним помоћу 532 nm ласера се померио ка нижим таласним бројевима за $3,8 \text{ cm}^{-1}$ са променом снаге ласера од 1 до 14 mW. Ова померања у случају ласера таласних дужина 633 и 780 nm имају вредност $2,4$ и $2,9 \text{ cm}^{-1}$, респективно (слика 7.3а). На основу вредности температурног коефицијента за G-траку код угљеничних нанотуба који износи $-0,019 \text{ cm}^{-1}/\text{K}^3$, дата померања одговарају повећањима температуре од 200, 125 и 150 K, респективно. Одређени максимуми у RBM региону такође показују тренд померања ка нижим таласним бројевима, што је још један показатељ извесног повећања температуре узорака BSWCNT приликом раманских снимања.

Са друге стране, G-трака CSWCNT се помера ка вишим таласним бројевима када се као екситациона линија употреби зелени ласер (слика 7.3б). Одређени максимуми у RBM региону у спектрима снимљеним при нижим снагама ласера не показују померање ни ка вишим ни ка нижим таласним бројевима. До померања максимума G-траке долази једино када се као

ексцитациона линија употреби црвени или инфрацрвени ласер. За оба ласера дати максимум се помера ка нижим таласним бројевима са повећањем снаге раманског ласера од 1 до 14 mW, и то $0,475 \text{ cm}^{-1}$ за црвени и 2 cm^{-1} за инфрацрвени ласер, што одговара повећању температуре од 25 и 105 K, респективно.



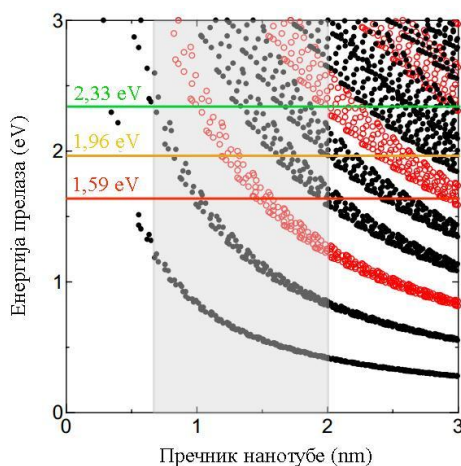
Слика 7.3: Графици зависности положаја максимума G-траке и RBM максимума од снаге ексцитационог ласера за неозрачене BSWCNT (а) и неозрачене CSWCNT (б).

Претходно запажена понашања максимума у раманским спектрима угљеничних нанотуба воде закључку да се два узорка нанотуба коришћена у оквиру ове докторске дисертације, BSWCNT и CSWCNT, понашају различито приликом раманских снимања. Док екситациони ласери доводе до значајног повећања температуре BSWCNT, дато повећање температуре код CSWCNT је тек незнатно. Хемијска анализа BSWCNT и CSWCNT је показала да у узорку нанотуба постоји и значајан удео заосталог металног катализатора, пре свега гвожђа и кобалта, респективно⁸. Вредност топлотне проводљивости за кобалт је $100 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, док код гвожђа има вредност $80,2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ што је за око 20% мање. Уколико претпоставимо да је топлотна проводљивост оба узорка нанотуба идентична, велико повећање температуре код BSWCNT се може објаснити бржом акумулацијом топлоте у региону ласерског снопа условљену слабијом топлотном проводљивошћу гвожђа. Код CSWCNT заостали кобалт доводи до бржег расипања топлоте, односно до преноса топлоте из региона ласерског снопа на целу запремину узорка и подлогу, те је акумулација топлоте мања. Последица овога је веће повећање температуре BSWCNT него CSWCNT.

7.2.1. *Анализа раманских спектра узорака озрачених ОПО ласером снимљених екситационим ласером таласне дужине 532 nm*

У зависности од употребљеног екситационог ласера приликом снимања раманских спектра зависи које ће нанотубе бити резонантне, односно од којих нанотуба ће потицати максимуми у RBM делу спектра. RBM регион је, на основу Катауриног дијаграма, подељен на области у којима се јављају максимуми од полупроводних нанотуба и на области са максимумима од металних нанотуба. На слици 7.4 је дат Катаурин дијаграм на основу кога се јасно види да за просечан распон пречника нанотуба од 0,7 до 2 nm полупроводне и металне нанотубе бивају резонантне у различитим областима RBM региона у зависности од екситационог ласера. Тако се рецимо за екситациони ласер таласне дужине 532 nm, којој одговара енергија ласера од 2,33 eV, у RBM региону полупроводне нанотубе јављају у области од 100-110 и 120-210 cm^{-1} , док се металне јављају од 110-120 и 210-300 cm^{-1} . Са друге стране, за екситациони ласер таласне дужине 780 nm, коме одговара енергија од 1,59 eV, полупроводне нанотубе се јављају од

100-140 и 200-300 cm^{-1} , док се максимуми металних нанотуба налазе у области од 140-200 cm^{-1} .

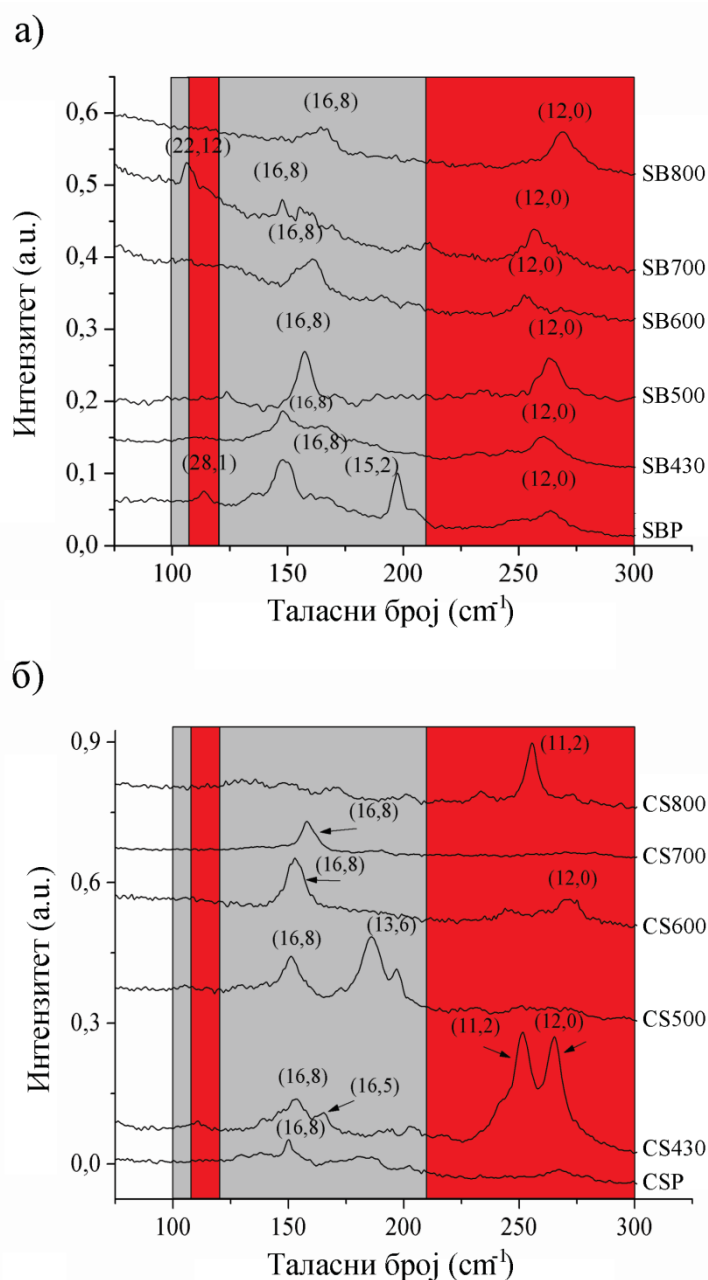


Слика 7.4: Катаурин дијаграм на основу ког се могу проценити области у којима се јављају максимуми металних (црвени кружићи), односно полупроводних нанотуба (црни кружићи) за три ексцитациона ласера коришћена у оквиру ове докторске дисертације. Слика адаптирана из <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/katauran.pdf> (децембар 2012.).

На слици 7.5 је дат RBM регион BSWCNT и CSWCNT озрачених ОПО ласером таласних дужина 430, 500, 600, 700 и 800 nm. Укупна енергија ласера је била 84 mJ. На свакој таласној дужини ласера је узорак озрачиван са различитим бројем пулсева док није постигнута укупна снага од 84 mJ. Спектри су добијени коришћењем 532 nm раманског ласера и поређани вертикално ради прегледности. На основу Катауриног дијаграма су одређени региони у којима се јављају максимуми који потичу од металних (црвене површине) и полупроводних нанотуба (сиве површине). У сагласности са врстом нанотуба (BSWCNT или CSWCNT) и таласне дужине ОПО ласера узорци су обележени као SBP (BSWCNT неозрачени узорак), SB430, SB500, SB600, SB700, SB800, SCP (CSWCNT неозрачени узорак), SC430, SC500, SC600, SC700 и SC800, респективно.

На основу праћења померања максимума у RBM региону могу се извести закључци о томе да ли се нанотуба под дејством електромагнетног зрачења оксидовала или је дошло до њеног изоловања из снопа. Парк и сарадници тврде да се приликом оксидације нанотубе њен RBM максимум помера ка вишим таласним

бројевима⁹, док са друге стране постоје тврдње да приликом оксидације не долази до померања максимума у RBM региону¹⁰. Теоријска разматрања раманских



Слика 7.5: RBM регион раманских спектра неозрачених нанотуба и нанотуба озрачених ОПО ласером BSWCNT (а) и CSWCNT (б). Спектри су снимљени помоћу 532 nm раманског ласера и поређани су вертикално ради прегледности.

спектра оксидованих нанотуба указују на велики померај D-траке ка вишим и нешто мањи померај G-траке ка нижим таласним бројевима¹¹. Са друге стране, приликом издвајања нанотуба из снопа под дејством Џуловог загревања долази до

померања максимума у RBM региону ка нижим таласним бројевима без раздвајања компонената G-траке¹².

Заједничка карактеристика свих RBM региона раманских спектра озрачених BSWCNT је одсуство металне BSWCNT (28,1) која има пречник 2,25 nm и полупроводне BSWCNT (15,2) са пречником од 1,25 nm. Максимум који потиче од полупроводне BSWCNT на $150,2 \text{ cm}^{-1}$ се помера ка нижим таласним бројевима код узорак SB430 и SB700, а ка вишим таласним бројевима код узорак SB500, SB600 и SB800. Максимум који одговара металној BSWCNT (12,0) који се у спектру нетретираних нанотуба налази на $263,8 \text{ cm}^{-1}$ се померио ка нижим таласним бројевима код узорак SB430, SB600 и SB700, а код узорка SB800 ка вишим. Узорак SB700 има максимум на $109,2 \text{ cm}^{-1}$ у полупроводној области који одговара (22,12) нанотуби.

На основу густине електронских стања (DOS)¹³ нискохирална полупроводна BSWCNT (15,2) апсорбује зрачење таласне дужине 426 и 503 nm. У спектрима узорак SB430 и SB500, на месту где се максимум ове нанотубе јавио у спектру неозрачених BSWCNT није уочен сигнал, док је сигнал ниског интензитета на том месту примећен код узорак SB600, SB700 и SB800, благо померен ка вишим таласним бројевима. Ова нанотуба је комплетно уклоњена код узорак SB430 и SB500, док је фотооксидована у узорцима SB600, SB700 и SB800.

Анализом померања максимума у RBM региону раманских спектра може се закључити да се метална BSWCNT (12,0) издвојила из снопа код узорак озрачених на 430, 600 и 700 nm, али је очувала електронски тип, док се приликом озрачивања на 800 nm BSWCNT (12,0) фотооксидовала. Полупроводна BSWCNT са пречником од 1,66 nm се издвојила из снопа приликом озрачивања са 430 и 700 nm, док се фотооксидовала у узорцима SB500, SB600 и SB800.

У RBM делу спектра неозрачених CSWCNT се може идентификовати једино полупроводна (16,8) нанотуба. Она се јавља и у свим спектрима озрачених нанотуба изузев код узорка SC800. Како се повећава таласна дужина ОПО ласера, тим је фотооксидација нанотубе (16,8) већа, што се манифестује већим померањем њеног RBM максимума ка вишим таласним бројевима. Металне нанотубе (11,2) и

(12,0) доминирају спектром узорка SC430. Код овог узорка се такође може детектовати слаб сигнал од полупроводне (16,5) нанотубе. У RBM спектру узорка SC500 не могу се уочити сигнали који потичу од металних нанотуба. Полупроводна нанотуба (13,6) се јавља само код узорка SC500. Анализа спектра узорка SC600 и SC800 указује на фотооксидацију металних нанотуба (12,0) и (11,2), чији су се RBM максимуми такође померили ка вишим таласним бројевима. На основу RBM анализе се види да су ефекти зрачења ОПО ласером на BSWCNT и CSWCNT различити. Металне BSWCNT могу бити уклоњене, претворене у полупроводне, изоловане из снопа или фотооксидоване. Са друге стране, као одговор полупроводних BSWCNT на зрачење ОПО ласера се јавља изоловање из снопа или фотооксидација. Фотооксидација се истиче као главни ефекат зрачења ОПО ласера на металне и полупроводне CSWCNT^{14,15}.

G-трака у раманским спектрима једнослојних угљеничних нанотуба се састоји од више компонената које се јављају као последица ограничења фононског вектора дуж обима нанотубе и ефеката нарушавања симетрије проузрокованим закривљењем нанотуба¹⁶. G⁺ и G⁻ компонента G-траке се састоји од по три максимума различитих симетрија. Два најинтензивнија максимума на око 1593 и 1567 cm⁻¹ потичу од фонона са A и E₁ симетријом, док су максимуми мањих интензитета који се јављају на око 1526 и 1606 cm⁻¹ повезани са E₂ симетријом фонона. Ови фонони са симетријама A, E₁ и E₂ се могу разликовати на основу њиховог понашања у поларизационо осетљивим раманским анализама. Анализа G-траке раманских спектра угљеничних нанотуба подразумева њену деконволуцију са одговарајућим бројем лоренцијанских функција, као и асиметричном BWF функцијом. Компоненте полупроводних нанотуба имају положаје максимума на око 1553 (E_{2g}), 1569 (A_{1g}+E_{1g}), 1592 (A_{1g}+E_{1g}) и 1607 cm⁻¹ (E_{2g})¹⁷. Деконволуција G-траке код металних нанотуба подразумева једну лоренцијанску функцију са положајем максимума на 1582 cm⁻¹ која потиче од вибрација угљеникових атома у тангенцијалном правцу и BWF функцију чији се максимум може наћи између 1520 и 1560 cm⁻¹. Резултати деконволуције G-траке као и однос I_D/I_G за испитиване нанотубе су дати у табели 7.2. Првих пет колона представљају положаје максимума лоренцијанских и BWF функција заједно са њиховом полуширином, док последња колона даје однос I_D/I_G који осликава

количину дефеката у зидовима нанотуба и присуство аморфног угљеника. Деконволуција свих G-трака је извршена са две, три, четири или пет лоренцијанских функција, као и BWF функцијом све док није постигнуто задовољавајуће поклапање са оригиналном кривом.

Табела 7.2: Анализа G-траке и I_D/I_G однос за BSWCNT и CSWCNT снимљене помоћу 532 nm раманског ласераⁱ

		1553	1569	1592	1607	1580	BWF	I_D/I_G
SBP	v		1568,9	1590	1600,3	1580,3	1555,5	0,26
	Δv		22,3	25,9	48,3	23,7	15,6	
	q						-0,48	
SB430	v		1570,8			1578,8	1552,5	0,11
	Δv		15,6			16,6	13,7	
	q						-0,1	
SB500	v		1570,4		1604,2	1578,5	1558,2	0,43
	Δv		27,4		48,7	35,8	13,2	
	q						-0,14	
SB600	v		1568,9	1589,9	1612,9	1582,2	1558,8	0,52
	Δv		48,3	20,6	40,4	19,1	56,3	
	q						-1,6	
SB700	v		1570,8	1590,8	1614,6	1582,7	1559,4	0,46
	Δv		52,3	21	29,7	24,6	39,9	
	q						-1,7	
SB800	v		1568,1	1589,4	1611,3	1581,9	1559,1	0,44
	Δv		45,5	18,2	39,5	18,3	46,3	
	q						-0,9	
CSP	v	1555	1567,3	1590	1612,4	1581,8	1541,6	0,23
	Δv	31,2	34,4	17,3	28,6	22,8	37,3	
	q						-0,45	
CS430	v	1554,3	1571	1593	1612	1580,3	1523	0,24
	Δv	36,4	19,1	31,9	23,8	28,1	39,2	
	q						-0,37	
CS500	v	1553,2	1571,9	1590		1580	1527,6	0,08
	Δv	29,6	15,8	9,9		23,1	41,4	
	q						-0,28	
CS600	v	1555	1566	1589	1611	1581,8	1541	0,25
	Δv	30,9	18,5	27,9	30,8	27,9	24,7	
	q						-0,67	
CS700	v	1555	1572,3	1590,4	1604,2	1578	1560	0,06
	Δv	13,5	6,2	10,7	11,3	46,7	36,5	
	q						-0,82	
CS800	v	1555	1566	1588	1609,9	1580,7	1540,3	0,15
	Δv	32,8	22,1	14,1	28,4	24,2	26,9	
	q						-0,53	

ⁱ v-позиција максимума (cm^{-1})

Δv -полуширина максимума (cm^{-1})

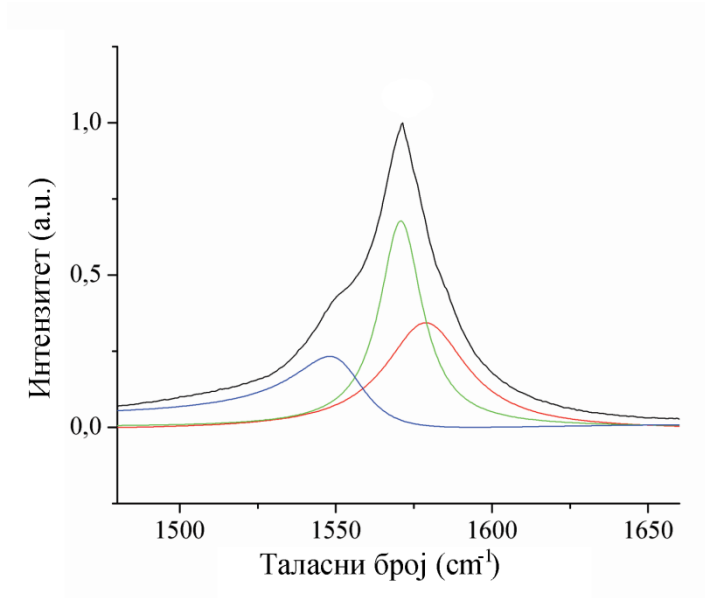
q-мера фононске интеракције са континуумом стања

G-трака код узорка SB430 има само две лоренцијанске компоненте: једну полупроводну на $1570,8 \text{ cm}^{-1}$ и једну металну на $1578,8 \text{ cm}^{-1}$ чије полуширине имају вредност око 15 cm^{-1} . Осим тога, полуширина BWF компоненте је $13,7 \text{ cm}^{-1}$. Вредност I_D/I_G је код овог узорка 2,3 пута мања него код неозрачених BSWCNT. Све ово указује на добру изолованост како полупроводних тако и металних нанотуба у узорку SB430.

Узорак SB500 нема компоненту на 1592 cm^{-1} , али је код њега однос I_D/I_G 1,6 пута већи него код неозраченог узорка. Ово указује на парцијалну оксидацију нискохиралних полупроводних BSWCNT која резултује настанком аморфног угљеника. Узорци SB600, SB700 и SB800 имају све компоненте G-траке као и неозрачени узорак, али им је однос I_D/I_G скоро два пута већи. Како није дошло до истовременог померања D-траке ка вишим и G-траке ка нижим таласним бројевима, ово није последица фотооксидације BSWCNT. Полуширина BWF компоненте код узорка SB600, SB700 и SB800 лежи у опсегу од 40 до 56 cm^{-1} . Код ових узорка је дошло до парцијалне оксидације металних BSWCNT пропраћене настанком дефективних угљеничних нечистоћа.

Са друге стране, CSWCNT имају све компоненте G-траке. Ипак, дејство ОПО ласера на ове нанотубе је у већој мери изражено него код BSWCNT. Код узорка SC500, SC700 и SC800 неколико компонената имају полуширине испод 15 cm^{-1} , што је добар показатељ изолованости нанотуба. Код узорка SC700 полуширине чак четири компоненте имају вредност мању од 15 cm^{-1} . Однос I_D/I_G код овог узорка је најмањи, у поређењу са осталим озраченим CSWCNT и BSWCNT узорцима. На основу тога се може закључити да узорак SC700 има најмању количину дефеката и аморфног угљеника.

На слици 7.6 дата је структура G-траке узорка SB430. Раманске компоненте металних BSWCNT су упоредиве са раманским компонентама нискохиралних полупроводних BSWCNT. Полуширина за BWF и две лоренцијанске компоненте износи $13,7$, $15,6$ и $16,6 \text{ cm}^{-1}$, респективно. Добијене вредности указују на добру изолованост BSWCNT.

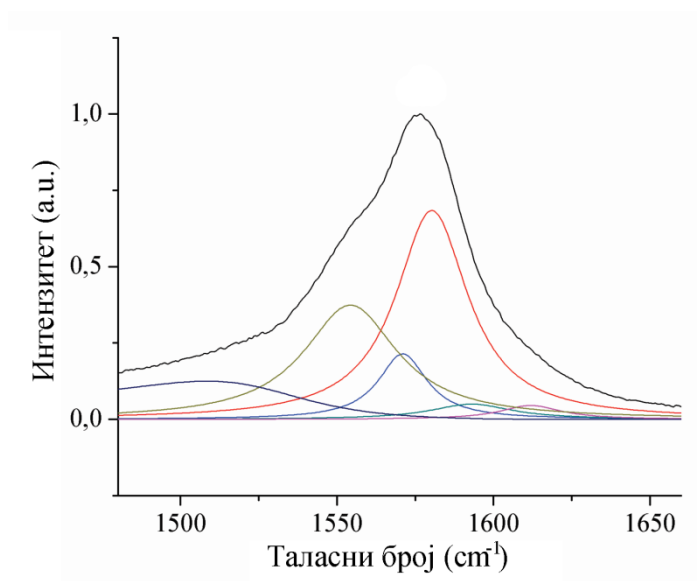


Слика 7.6: Деконволуисана G-трака узорка SB430. Спектар је снимљен помоћу 532 nm раманског ласера. Зелена и црвена линија представљају лоренцијанске, а плава BWF компоненту.

Структура G-траке узорка SC430 је дата на слици 7.7. Сама G-трака, али и њене компоненте су много шире него што је случај код SB430. За разлику од узорка SB430 код кога доминирају компоненте полупроводних нанотуба, код SC430 су доминантне компоненте металних нанотуба. Анализа G-трака указује да је одговор металних и полупроводних CSWCNT на зрачење ОПО ласера на 430 nm потпуно другачије него код BSWCNT.

На основу Катауриног дијаграма, зрачење из видљиве области на таласним дужинама од 430, 500, 600, 700 и 800 nm ће резонантно ексцитовати 5, 2, 2, 5 и 0 металних и 10, 3, 5, 2 и 0 полупроводних нанотуба, респективно. Самим тим, зрачење таласне дужине 430 nm интерагује са 15 типова угљеничних нанотуба. Са друге стране, ниједан тип нанотуба не ступа у интеракцију са зрачењем таласне дужине 800 nm. Под претпоставком да само металне нанотубе интерагују са фотонима из видљиве области услед великог броја високопокретљивих електрона, ефекти зрачења у раманским спектрима узорка S430 и S700 би требало да су исти. Међутим, постоји велика разлика у раманским спектрима узорка озрачених на 430 и 700 nm код BSWCNT и CSWCNT, што указује на то да полупроводне

BSWCNT и CSWCNT такође интензивно апсорбују ласерско зрачење, при чему се загревају и долази до њихове оксидације.



Слика 7.7: Деконволуисана G-трака узорка SC430. Спектар је снимљен помоћу 532 nm раманског ласера. G-трака је много шира него код BSWCNT и има више компонената.

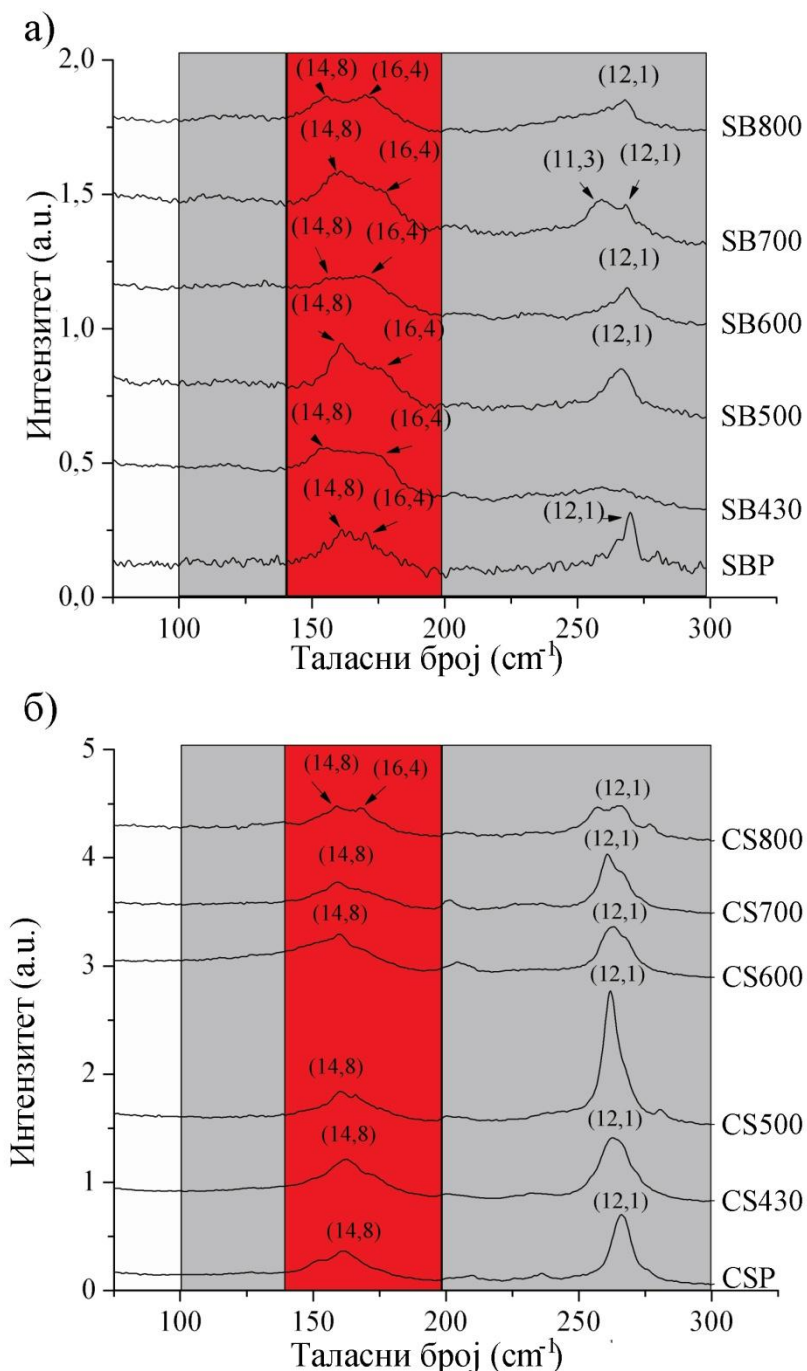
7.2.2. *Анализа раманских спектра узорака озрачених ОПО ласером снимљених ексцитационим ласером таласне дужине 780 nm*

На слици 7.8 су дати RBM региони раманских спектра неозрачених и озрачених BSWCNT и CSWCNT снимљених помоћу диодног ласера на 780 nm. У сагласности са Катауриним дијаграмом максимуми који потичу од металних и полупроводних нанотуба су позиционирани у црвеним и сивим областима, респективно.

RBM региони раманских спектра BSWCNT узорака карактерише присуство металних (14,8) и (16,4) нанотуба, као и полупроводне (12,1) нанотубе. Максимум који потиче од металне (14,8) нанотубе се померио ка нижим таласним бројевима код узорака SB430, SB600 и SB800, док се код узорака SB500 и SB700 померио ка вишим таласним бројевима. Максимум од металне нанотубе (16,4) је код свих узорака померен ка вишим таласним бројевима. За разлику од наведених максимума, максимум који одговара полупроводној нанотуби (12,1) не мења своју

позицију након озрачивања, изузев код узорка SB430 код кога не може бити детектован.

На основу густине електронских стања (DOS) нискохирала полупроводна нанотуба (12,1) апсорбује зрачење таласне дужине 430, 506, 512 и 776 nm. Код



Слика 7.8: RBM регион раманских спектра неозрачених нанотуба и нанотуба озрачених ОПО ласером BSWCNT (а) и CSWCNT (б). Спектри су снимљени помоћу 780 nm раманског ласера и поређани вертикално ради прегледности.

узорка SB430 на месту максимума дате нанотубе се не може детектовати никакав сигнал који би био у сагласности са Катауриним дијаграмом. Метална нанотуба (14,8) апсорбује зрачење таласних дужина 428 и 593 nm што резултира смањењем интензитета максимума код узорака SB430 и SB600 у поређењу са осталим узорцима. Метална BSWCNT (16,4) апсорбује зрачење чија таласна дужина од 427 nm је довољно блиска одабраним таласним дужинама ОПО ласера. Међутим, нека значајнија промена у RBM регионима није примећена. У RBM регионима раманских спектра CSWCNT, нанотуба (16,4) се јавља само у узорку SB800, док је полупроводна нанотуба (12,1) изолована из снопа код узорака S430 и SB500, што се може закључити на основу померања њеног максимума ка нижим таласним бројевима. Ефекти зрачења ОПО ласером на BSWCNT и CSWCNT који се уочавају на раманским спектрима снимљеним помоћу 780 nm ласера су занемарљиви. Уочава се тек одређени ниво фотооксидације или изоловања из снопа. У поређењу са спектрима добијеним помоћу 532 nm ласера, промене позиције максимума су веома мале.

У табели 7.3 су дати резултати деконволуције G-траке и однос I_D/I_G за неозрачене и озрачене узорке BSWCNT и CSWCNT. Из датих података се види да се узорак SB800 у већој мери разликује од осталих узорака. Две вредности за полуширину максимума се налазе испод 15 cm^{-1} , док је трећа вредност $15,1 \text{ cm}^{-1}$. Вредност I_D/I_G је 3,7 пута мања него код неозрачених BSWCNT. Сви остали узорци имају I_D/I_G вредност скоро идентичну као неозрачени узорак BSWCNT. Са друге стране код CSWCNT, највеће промене су се одиграле код узорка SC500. Два максимума код овог узорка имају полуширину мању од 15 cm^{-1} што је показатељ изоловања нанотуба. Односи I_D/I_G за све озрачене узорке су готово идентични као I_D/I_G однос неозраченог узорка.

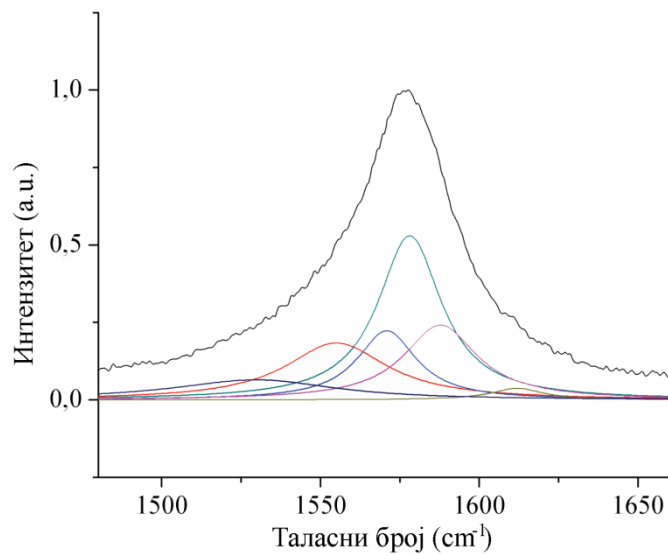
На сликама 7.9 и 7.10 су дате структуре G-траке озрачених BSWCNT и CSWCNT на 430 nm заједно са компонентама. G-траком BSWCNT доминира компонента металних нанотуба на 1580 cm^{-1} , док код CSWCNT доминира компонента полупроводних нанотуба на 1592 cm^{-1} . Из анализе G-траке се може закључити да је одговор металних и полупроводних CSWCNT на 430 nm

озрачивање ОПО ласером другачије него одговор BSWCNT. Ефекти ласерског зрачења на нанотубе које су резонантне са 780 nm раманским ласером су мали.

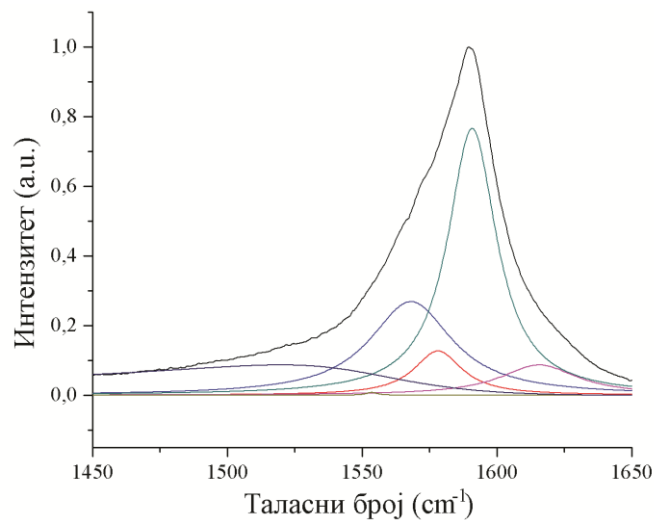
Табела 7.3: Анализа G-траке и I_D/I_G однос за BSWCNT и CSWCNT снимљене помоћу 780 nm раманског ласераⁱⁱ

		1553	1569	1592	1607	1580	BWF	I_D/I_G
SBP	v	1551	1566	1591	1613,8	1583	1560	0,44
	Δv	45,3	24	20,4	28,6	22,4	11,9	
	q						-0,001	
SB430	v	1555	1570,9	1587,8	1612	1578,1	1530,6	0,38
	Δv	39,1	22,8	28,2	20,3	24,4	31,2	
	q						-0,034	
SB500	v	1551	1566	1590,5	1609,6	1583	1559,3	0,38
	Δv	94,3	17,9	19,2	35,9	23,9	9,9	
	q						-0,66	
SB600	v	1551	1567,5	1595	1615,3	1582,8	1560	0,39
	Δv	41,7	30	33	21,6	25,7	17,1	
	q						-0,73	
SB700	v	1554	1571	1587,2	1605,5	1582,1	1532,5	0,37
	Δv	21	20,4	18,4	38,2	30,2	22,1	
	q						-0,001	
SB800	v	1551,4	1569,3	1594,9	1607,3	1577	1533,1	0,11
	Δv	39,3	15,1	9,5	12,8	26,8	13,1	
	q						-0,46	
CSP	v	1553,7	1566	1590,4	1608,9	1583	1540,9	0,16
	Δv	20,4	19,2	16,8	27,1	14,4	26,2	
	q						-0,09	
CS430	v	1553,5	1567	1588	1610,7	1582,6	1539,6	0,14
	Δv	28,1	26,3	19	17,5	15,2	13,5	
	q						-0,66	
CS500	v	1555	1567	1588,9	1604,5	1582,8	1533,7	0,17
	Δv	32,4	11,9	16,2	31,3	14,5	15,7	
	q						-0,56	
CS600	v	1555	1566	1587,8	1613	1582,2	1534,8	0,13
	Δv	40,3	15	18,4	12,2	19	14,3	
	q						-0,65	
CS700	v	1551	1566	1590,5	1609,7	1581	1559,9	0,16
	Δv	59	29,5	15,8	21	15,4	15,5	
	q						-0,1	
CS800	v	1555	1566	1589,9	1608	1582,7	1520	0,14
	Δv	43,8	18,3	17,1	27,4	15	8,7	
	q						-0,8	

ⁱⁱ v-позиција максимума (cm^{-1})
 Δv -полуширина максимума (cm^{-1})
q-мера фононске интеракције са континуумом стања



Слика 7.9: G-трака узорка SB430 са припадајућим компонентама. Спектар је снимљен помоћу 780 nm раманског ласера.

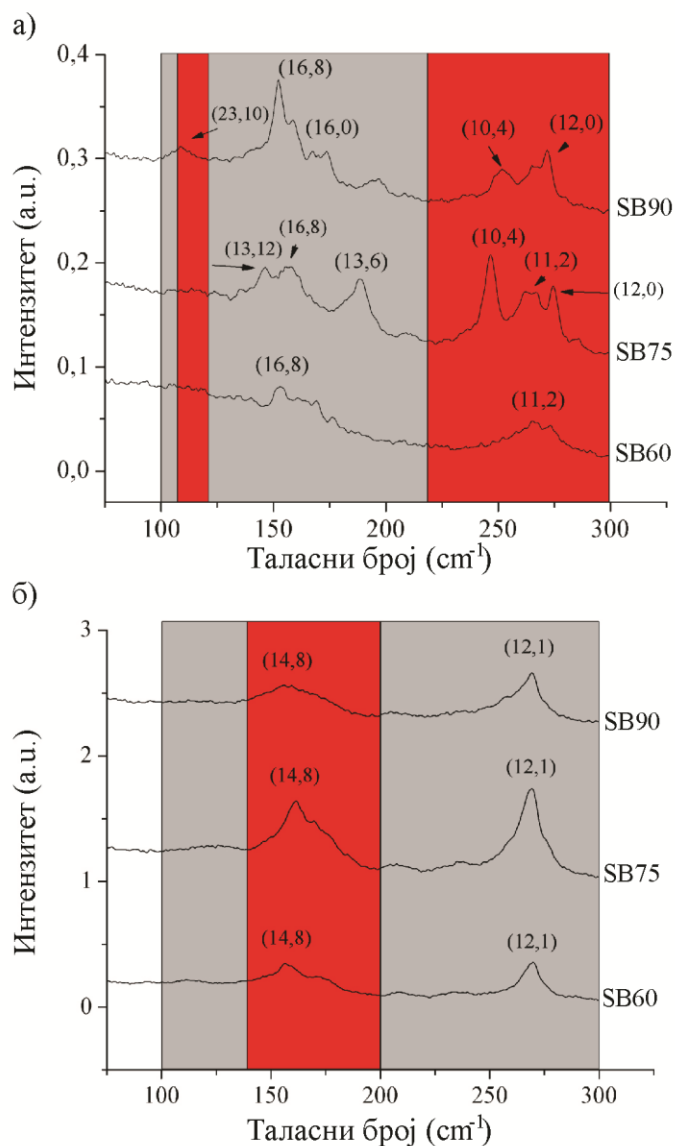


Слика 7.10: G-трака озраченог узорка SC430 са припадајућим компонентама. Спектар је снимљен помоћу 780 nm раманског ласера.

7.2.3. *Анализа раманских спектра узорака подвргнутих динамичкој оксидацији*

Танки слојеви једнослојних угљеничних нанотуба су изложени температури од 450°C у трајању од 60, 75 и 90 секунди. Рамански спектри тих узорака су снимани коришћењем ласера на 532 nm, а резултати тих снимања су дати на слици 7.11а. У зависности од врсте нанотуба и времена одгревања у

даљем тексту су узорци обележени као SB60, SB75 и SB90 за BSWCNT и SC60, SC75 и SC90 за CSWCNT.



Слика 7.11: RBM регион раманских спектра BSWCNT одгреваних на 450°C у трајању од 60, 75 и 90 s. Спектри су снимљени помоћу 532 nm (a) и 780 nm (б) раманског ласера и поређани вертикално ради прегледности.

У раманском спектру узорка SB60 запажа се најмањи број сигнала у RBM области. Код датог узорка се може запазити само једна полупроводна (16,8) и једна метална нанотуба (11,2). У узорку SB75 се могу идентификовати још неколико полупроводних и металних нанотуба. Положај који одговара поменутиим нанотубама (16,8) и (11,2) код узорка SB75 је померен ка вишим таласним

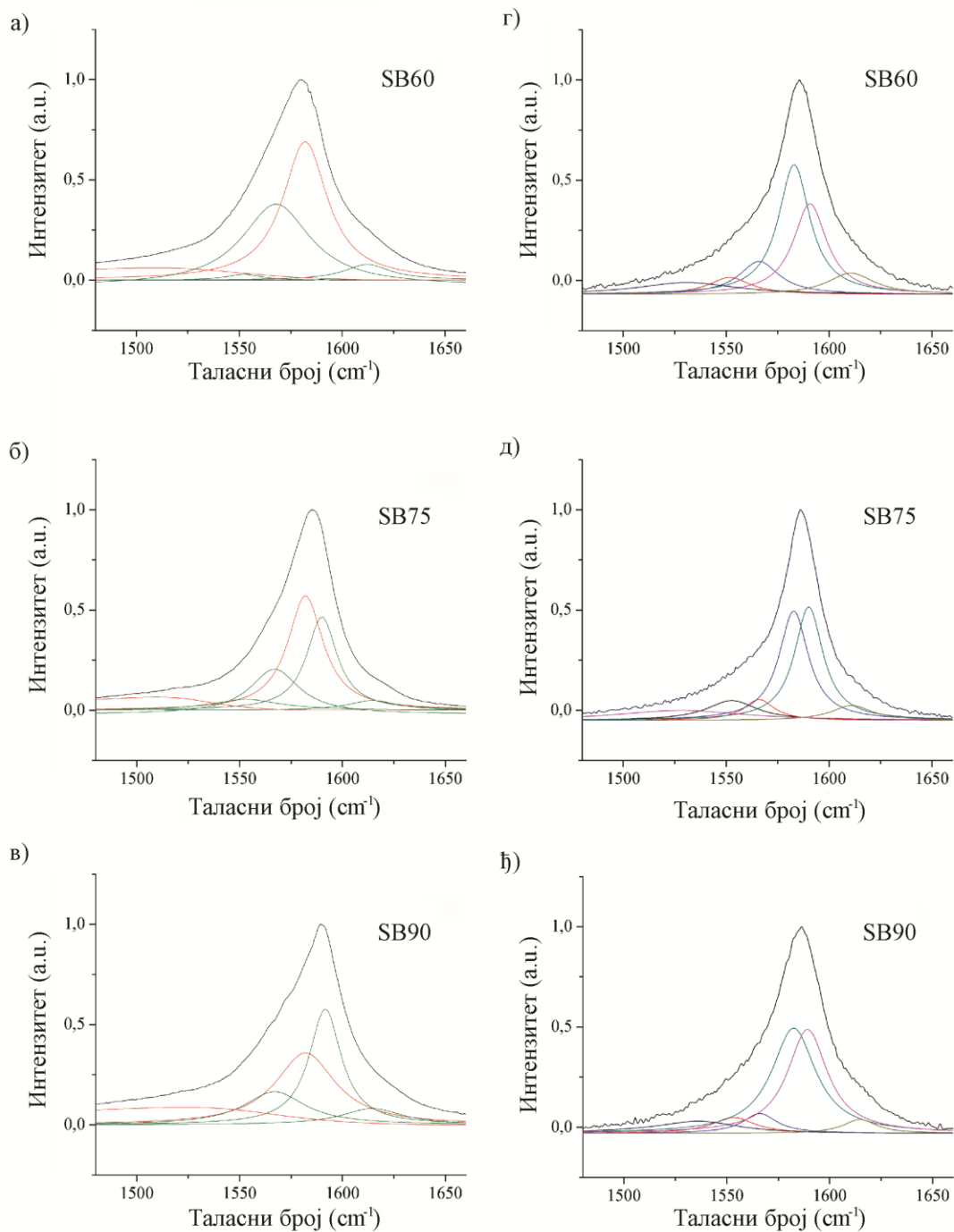
бројевима, што указује на њихову оксидацију. У спектру узорка SB90 се може уочити и максимум који одговара металној нанотуби великог пречника (23,10). Код овог узорка се RBM максимум који одговара нанотуби (10,4) померио ка вишим таласним бројевима, што је показатељ оксидације, док се максимум нанотубе (12,0) померио ка нижим вредностима таласних бројева што указује на делимично издвајање из снопа. Продужетак трајања одгревања танких слојева BSWCNT на ваздуху и на температури од 450°C резултује у потпуном губитку слоја.

Рамански спектри истих узорака су снимљени и коришћењем ласера на 780 nm и RBM региони датих спектра су дати на слици 7.11б. У тим спектрима се могу идентификовати само две нанотубе: метална (14,8) и полупроводна (12,1). Док је максимум који потиче од полупроводне нанотубе (12,1) задржао своју позицију код сва три узорка, максимум од металне нанотубе (14,8) се померио ка вишим таласним бројевима, што је показатељ оксидације металне нанотубе.

На слици 7.12 је представљена анализа G-траке узорака SB60 (а), SB75 (б) и SB90 (в) снимљених помоћу 532 nm раманског ласера. Код узорка SB60 се могу уочити само две слабе компоненте које одговарају полупроводним нанотубама са положајем максимума на 1552,02 и 1612,26 cm^{-1} и једна интензивна компонента на 1567,88 cm^{-1} . Са друге стране, компонента која одговара металним нанотубама на 1582 cm^{-1} је веома интензивна. За разлику од узорка SB60, узорак SB90 има више компонента различитих интензитета. Компонента која одговара полупроводним нанотубама на 1591,57 cm^{-1} је код овог узорка најинтензивнија, док је компонента која одговара металним нанотубама на 1582 cm^{-1} у значајној мери мања. У табели 7.4 су дате вредности деконволуције G-траке и односи I_D/I_G неодгрених и одгрених BSWCNT и CSWCNT узорака.

Анализа G-траке узорака BSWCNT у спектрима снимљеним помоћу раманског ласера на 780 nm је такође дата на слици 7.12 (г), д) и е)). Код узорка SB60 доминира компонента која одговара полупроводним нанотубама. Компонента која одговара металним нанотубама на 1582,8 cm^{-1} се повећава са продужењем трајања одгревања, док се компоненте које одговарају полупроводним нанотубама смањују у мањој мери. Табела 7.5 излистава детаљне

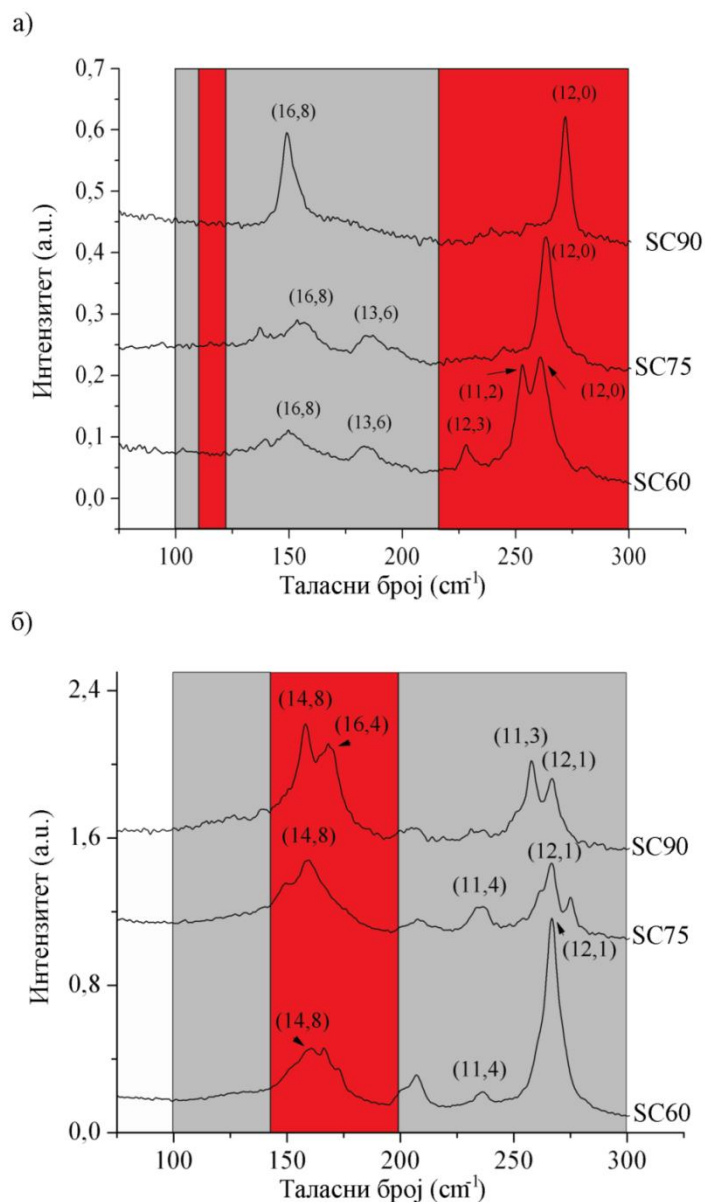
податке деконволуције G-траке раманских спектра снимљених ласером на 780 nm као и I_D/I_G однос.



Слика 7.12: G-трака раманских спектра BSWCNT узорака одгреваних на 450°C у временским интервалима од 60, 75 и 90 s са одговарајућим компонентама. Спектри су снимљени помоћу 532 nm (а, б, в) и 780 nm (г, д, љ) раманског ласера.

Из свега наведеног се види да динамичка оксидација утиче махом на тађе BSWCNT које веома лако бивају оксидоване на ваздуху¹⁵. За разлику од њих, BSWCNT већих пречника показују резистентност на термалну оксидацију.

Динамичка оксидација је довела до смањења I_D/I_G односа до 0,11 код узорка SB90. Ово се може објаснити брзом оксидацијом аморфног угљеника током одгревања што утиче на значајно смањење интензитета D-траке.



Слика 7.13: RBM регион раманских спектра CSWCNT одгреваних на 450°C снимљених помоћу раманског ласера на 532 nm (а) и 780 nm (б). Спектри су поређани вертикално ради прегледности.

У RBM региону раманског спектра узорка SC60 снимљеног помоћу ласера на 532 nm (слика 7.13а) се могу уочити две полупроводне нанотубе (16,8) и (13,6) и три металне (12,3), (11,2) и (12,0). Код узорка SC90 се у RBM региону јављају само максимуми од нанотуба (16,8) и (12,0). Метална нанотуба (12,0) је веома оксидована током одгревања, што се манифестује великим померајем њеног максимума ка вишим таласним бројевима.

Код узорка SC60, у G-траци, доминира компонента која одговара металним нанотубама (слика 7.14а). Одгревање нанотуба за последицу има смањење компонената металних уз истовремено повећање компонената полупроводних нанотуба G-траке. Детаљни подаци деконволуције и I_D/I_G односи су дати у табели 7.4.

Табела 7.4: Анализа G-траке и I_D/I_G однос за нетретиране и динамички одгреване BSWCNT и CSWCNT снимљене помоћу 532 nm раманског ласераⁱⁱⁱ

		1553	1569	1592	1607	1580	BWF	I_D/I_G
SBP	v		1568,9	1590	1600,3	1580,3	1555,5	0,26
	Δv		22,3	25,9	48,3	23,7	15,6	
	q						-0,48	
SB60	v	1552	1567,9	1590	1612,3	1582	1535,4	0,28
	Δv	20,2	40,7	3,7	27,7	26,4	57,7	
	q						-0,46	
SB75	v	1553,1	1567	1590	1614,7	1582	1528,2	0,14
	Δv	41	29,1	18,1	28,3	21,1	36,5	
	q						-0,52	
SB90	v		1567	1591,6	1614,5	1582	1552,7	0,11
	Δv		36,1	19,1	36	35,3	60,5	
	q						-0,5	
SCP	v	1555	1567,3	1590	1612,4	1581,8	1541,6	0,23
	Δv	31,2	34,4	17,3	28,6	22,8	37,3	
	q						-0,45	
SC60	v	1555	1566	1587,5	1613,6	1582,8	1539,7	0,22
	Δv	17	15	12,2	23,8	25,2	40,2	
	q						-0,32	
SC75	v	1554,3	1566	1588	1610,5	1583	1530	0,17
	Δv	17,4	15,6	9,9	17,8	22,9	73,5	
	q						-0,12	
SC90	v	1553,2	1567	1589,5	1615,5	1582	1543,3	0,17
	Δv	12,5	19,3	14,7	20,3	35,7	30	
	q						-0,8	

ⁱⁱⁱ v-позиција максимума (cm^{-1})
 Δv -полуширина максимума (cm^{-1})
q-мера фононске интеракције са континуумом стања

Код раманских спектра узорка CSWCNT снимљених помоћу ласера на 780 nm (слика 7.13б), у RBM региону узорка SC60 се може идентификовати већи број максимума који, на основу Катауриног дијаграма, потичу од нанотуба (14,8), (11,4), и (12,1). Сви ови максимуми остају очувани након третмана одгревања без већих промена. Код узорка SC90 се могу уочити и максимуми металне (16,4) и полупроводне (11,3) нанотубе који се у код SC60 и SC75 не јављају.

Анализа G-траке потврђује резултате добијене анализом сигнала из RBM области. Наиме, код G-траке не долази до већих промена компонената ни полупроводних ни металних нанотуба. Резултати деконволуције и I_D/I_G односи су дати у табели 7.5.

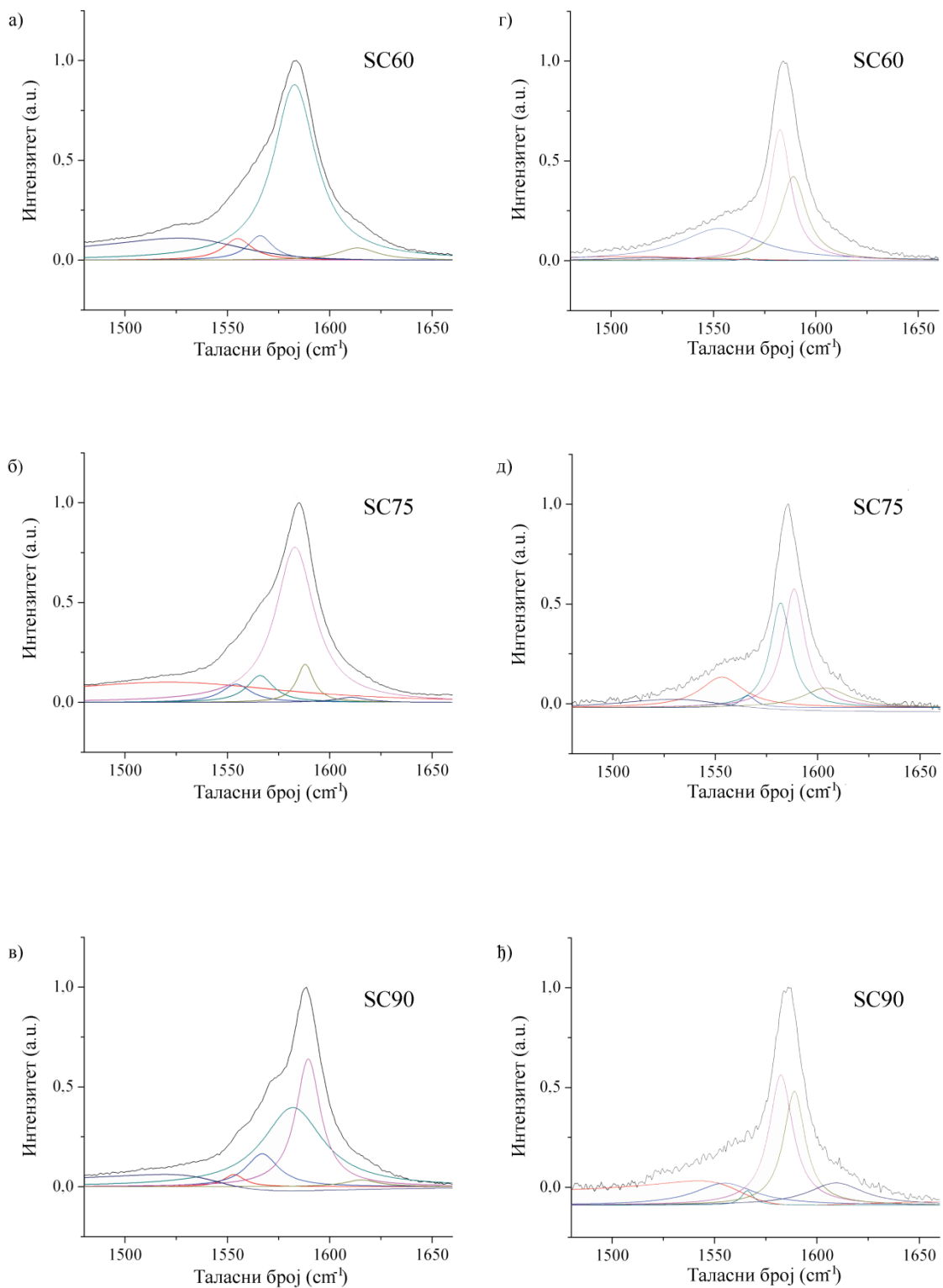
Табела 7.5: Анализа G-траке и I_D/I_G однос за нетретиране и динамички одгреване BSWCNT и CSWCNT снимљене помоћу 780 nm раманског ласера^{iv}

		1553	1569	1592	1607	1580	BWF	I_D/I_G
SBP	ν	1551	1566	1591	1613,8	1583	1560	0,44
	$\Delta\nu$	45,3	24	20,4	28,6	22,4	11,9	
	q						-0,001	
SB60	ν	1551,7	1566	1583	1590,7	1610,6	1530,9	0,27
	$\Delta\nu$	24,7	23,5	18,6	19,7	27,4	29	
	q						-0,001	
SB75	ν	1552,7	1566	1582,8	1590,1	1611	1527,9	0,15
	$\Delta\nu$	29,5	17,7	17,4	16,9	24,1	37,3	
	q						-0,001	
SB90	ν	1553,2	1566	1582,5	1589,2	1614,7	1537,9	0,31
	$\Delta\nu$	24,2	19,9	26	23,5	19,2	24,3	
	q						-0,07	
SCP	ν	1553,7	1566	1590,4	1608,9	1583	1540,9	0,16
	$\Delta\nu$	20,4	19,2	16,8	27,1	14,4	26,2	
	q						-0,09	
SC60	ν	1553,2	1566	1589	1610,4	1582,5	1520	0,13
	$\Delta\nu$	47,6	5,2	15,3	16,9	12,7	49	
	q						-0,24	
SC75	ν	1553,2	1566	1588,5	1603,9	1581,9	1536,2	0,11
	$\Delta\nu$	26	9,3	12,7	27,7	12,1	35,2	
	q						-0,2	
SC90	ν	1555	1566	1589	1609,4	1582,4	1560	0,14
	$\Delta\nu$	36,1	7,2	12,8	33,42	14,1	24,5	
	q						-0,73	

^{iv} ν -позиција максимума (cm^{-1})

$\Delta\nu$ -полуширина максимума (cm^{-1})

q-мера фононска интеракције са континуумом стања



Слика 7.14: G-трака раманских спектра CSWCNT узорака одгреваних на 450°C у временским интервалима од 60, 75 и 90 s са одговарајућим компонентама. Спектри су снимљени помоћу 532 nm (а, б, в) и 780 nm (г, д, ђ) раманског ласера.

Код свих узорака CSWCNT се запажају мале полуширине компонената полупроводних нанотуба које се јављају на 1566 cm^{-1} и око 1589 cm^{-1} , и металних нанотуба око 1582 cm^{-1} , са вредностима мањим или око 15 cm^{-1} . Односи I_D/I_G су у просеку 50% мањи него дати однос код неодгрених CSWCNT. Са друге стране, одгрени узорци BSWCNT немају ниједну компоненту G-траке која има полуширину мању од 15 cm^{-1} . Односи I_D/I_G код одгрених BSWCNT узорака су мањи него код неодгреног, а најмању вредност има код узорка SB75. На основу полуширине компонената G-траке се може закључити да је издвајање из снопова, оксидација и уклањање аморфног угљеника у већој мери заступљено код CSWCNT него код BSWCNT¹⁵.

7.2.4. Анализа раманских спектра узорака подвргнутих изотермалној оксидацији

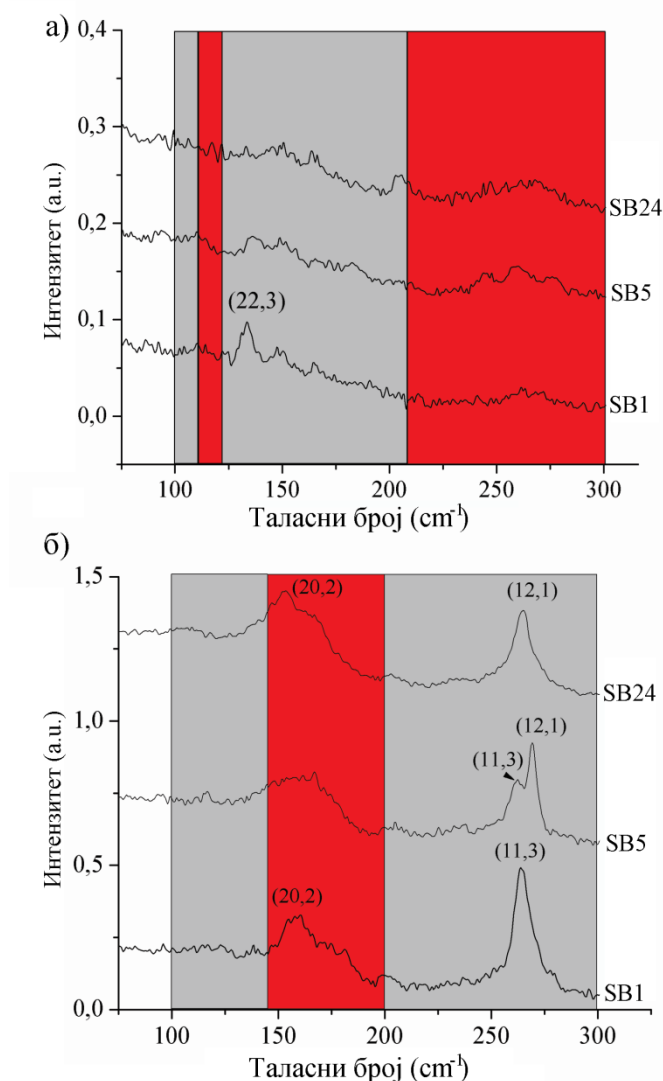
Изотермална оксидација је спроведена на температури од 300°C у трајању од 1, 5 и 24 h. Након завршеног изотермалног одгревања снимљени су рамански спектри BSWCNT и CSWCNT уз употребу раманског ласера на 532 nm . Дати узорци су обележени у складу са врстом нанотуба и трајањем одгревања као SB1, SB5 и SB24 за BSWCNT одгриване у трајању од 1, 5 и 24 h, респективно и SC1, SC5 и SC24 за CSWCNT одгриване у трајању од 1, 5 и 24 h, респективно. На слици 7.15 су дати RBM региони раманских спектра изотермално одгрених узорака BSWCNT.

SB1 узорак има веома мало уочљивих RBM максимума. Могуће је идентификовати само једну полупроводну (22,3) нанотубу, чији се максимум губи након изотермалног третмана. Што се анализе G-траке тиче, код свих узорака је доминантна компонента металних нанотуба. Вредности I_D/I_G су два пута веће него код неодгрених узорака. G-траке одгрених узорака са припадајућим компонентама су дате на слици 7.16, а детаљни подаци деконволуције у табели 7.6.

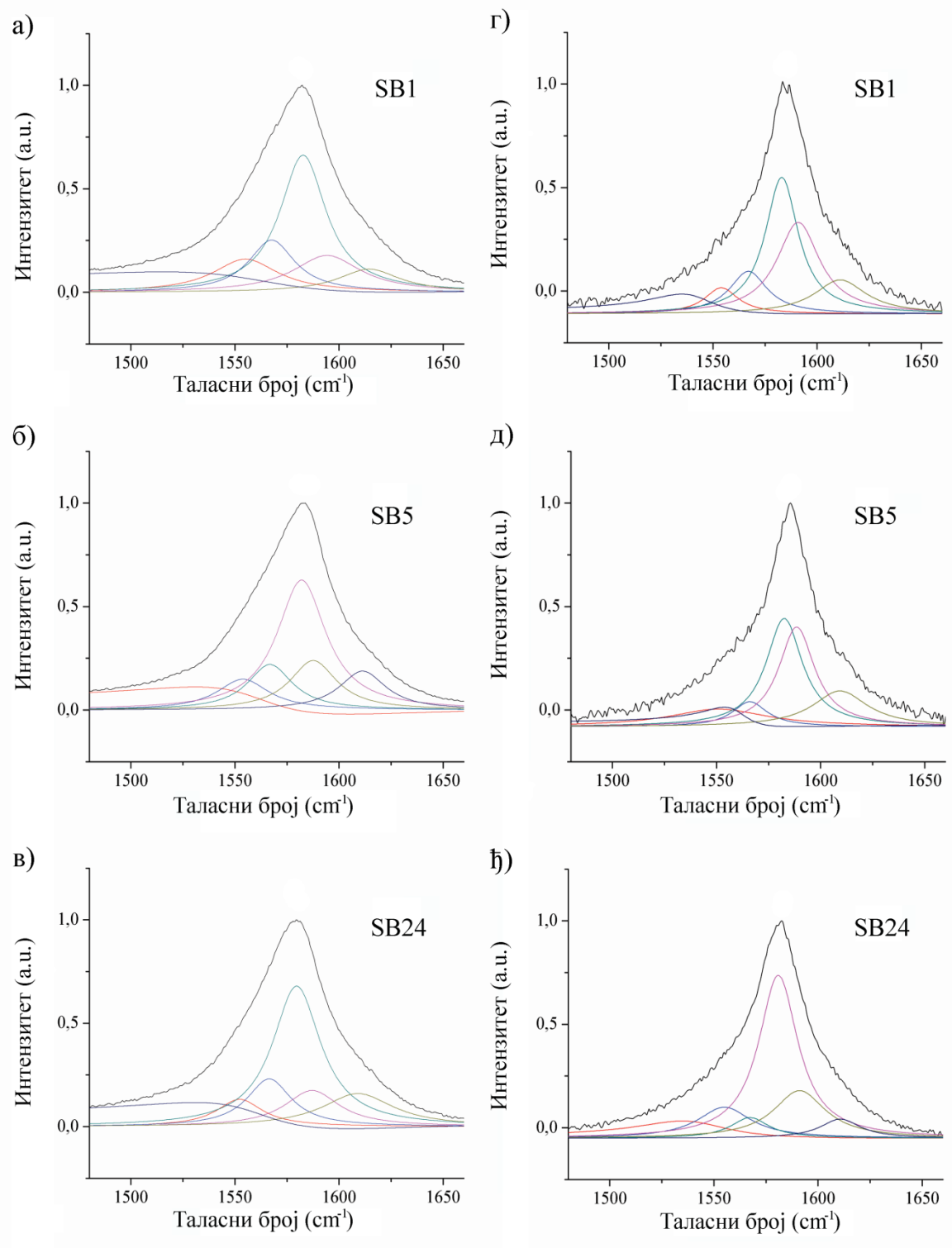
За разлику од спектра добијених помоћу раманског ласера на 532 nm , спектри снимљени помоћу ласера на 780 nm су унеколико богатији RBM максимумима (слика 7.15б). Код узорка SB1 се јављају RBM максимуми металне

нанотубе (20,2) и полупроводне (11,3), док је узорак SB5 богатији за још један RBM максимум који потиче од полупроводне нанотубе (12,1). Одговарајући максимуми не показују значајније промене позиције са повећањем временског интервала изотермалног одгревања.

Слично спектрима снимљеним на 532 nm, и G-траке у спектрима снимљеним на 780 nm имају доминантне компоненте металних нанотуба. G-траке одгrevаних узорака са припадајућим компонентама су дате на слици 7.16г), д) и ђ), а детаљни подаци деконволуције у табели 7.7.



Слика 7.15: RBM спектри изотермално одгrevаних BSWCNT на 300°C у трајању од 1, 5 и 24 h. Спектри су снимљени помоћу 532 nm (а) и 780 nm (б) раманског ласера и поређани вертикално ради прегледности.



Слика 7.16: G-траке раманских спектра изотермално одгреваних BSWCNT са припадајућим компонентама снимљених помоћу 532 nm (а, б, в) и 780 nm (г, д, ђ) раманских ласера.

Изотермално одгревање нема великог утицаја на BSWCNT. Једини ефекат који се може запазити код ове врсте нанотуба је повећање количине аморфног угљеника што за последицу има повећање интензитета D-траке¹⁵.

Табела 7.6: Анализа G-траке и I_D/I_G однос за нетретирани и изотермално одгреване BSWCNT и CSWCNT снимљене помоћу 532 nm раманског ласера^v

		1553	1569	1592	1607	1580	BWF	I_D/I_G
SBP	v		1568,9	1590	1600,3	1580,3	1555,5	0,26
	Δv		22,3	25,9	48,3	23,7	15,6	
	q						-0,48	
SB1	v	1555	1567,6	1594,2	1614,4	1582,7	1560	0,41
	Δv	38,1	27	39,7	36,5	27	55,6	
	q						-0,8	
SB5	v	1553,8	1566,8	1587,6	1611,3	1581,9	1560	0,36
	Δv	30,3	26,3	27,4	37,8	28,6	44,5	
	q						-0,8	
SB24	v	1552,2	1566,4	1587	1609,2	1579,6	1560	0,41
	Δv	26,9	25,9	32	41,8	28,3	36,3	
	q						-0,8	
SCP	v	1555	1567,3	1590	1612,4	1581,8	1541,6	0,23
	Δv	31,2	34,4	17,3	28,6	22,8	37,3	
	q						-0,45	
SC1	v	1552,7	1566	1587,3	1604,6	1580,2	1533	0,12
	Δv	29,8	13,7	14,2	30,1	29,1	27,8	
	q						-0,46	
SC5	v	1555	1566	1587,1	1607,9	1579,7	1539,8	0,11
	Δv	326,4	13,7	15,4	34,5	25	26,2	
	q						-0,71	
SC24	v	1555	1566	1587	1608,5	1579,6	1533,9	0,1
	Δv	32,5	12,9	14,7	29,9	23	23,4	
	q						-0,76	

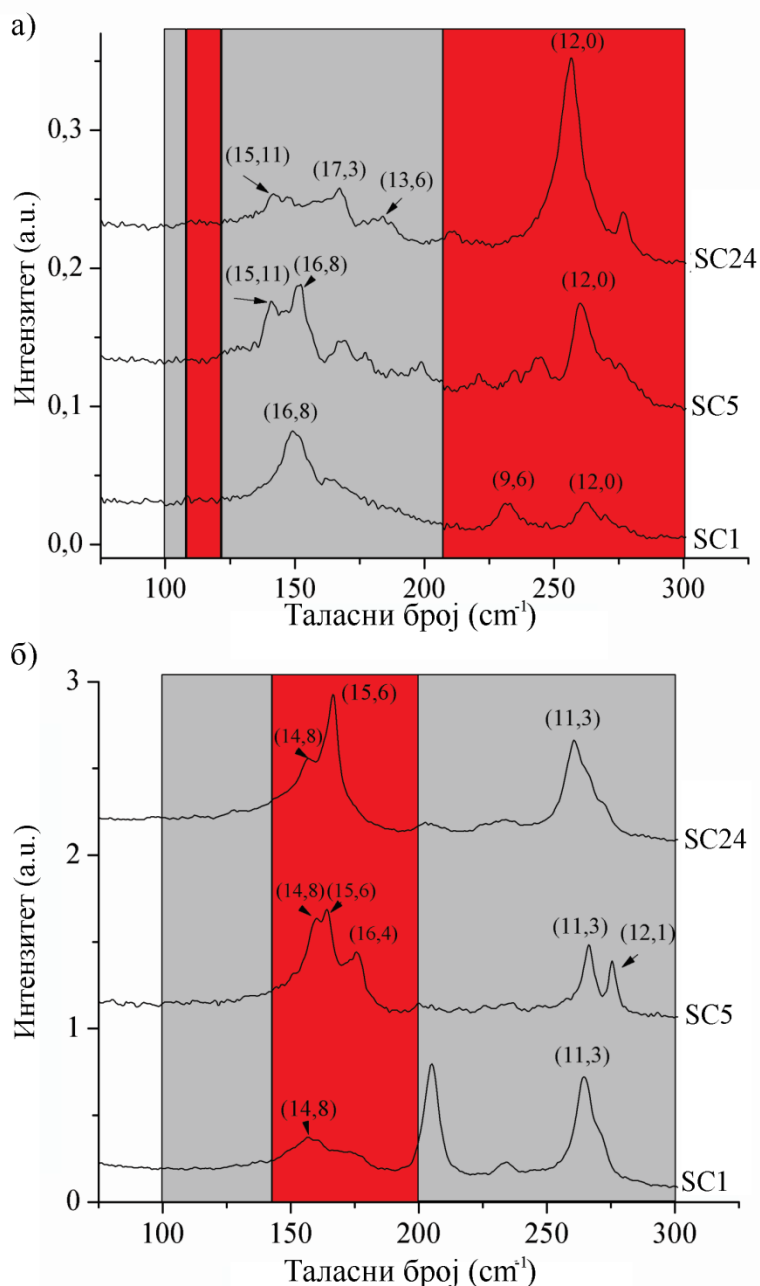
За разлику од BSWCNT, CSWCNT у RBM делу раманског спектра снимљеног на 532 nm имају већи број максимума (слика 7.17а). Док се у спектру узорка SC1 могу идентификовати максимуми једне полупроводне (16,8) и две металне нанотубе (9,6) и (12,0), продужење трајања одгревања условљава појаву додатних RBM максимума. Максимум металне нанотубе (9,6) ишчезава код узорака SC5 и SC24, док се јављају максимуми полупроводних нанотуба (15,11) код SC5 и SC24 и (17,3) и (13,6) код SC24. Код узорка SC24 максимум који

^v v-позиција максимума (cm^{-1})

Δv -полуширина максимума (cm^{-1})

q-мера фононске интеракције са континуумом стања

одговара полупроводној нанотуби (16,8) није уочљив. G-траке одгrevаних CSWCNT имају компоненте и металних и полупроводних нанотуба приближно истих интензитета. I_D/I_G односи одгrevаних CSWCNT су до два пута мањи него код неодгrevаних узорака. G-траке одгrevаних узорака са припадајућим компонентама су дате на слици 7.18(а, б) и в)), а детаљни подаци деконволуције у табели 7.6.



Слика 7.17: RBM спектри изотермално одгrevаних CSWCNT на 300°C у трајању од 1, 5 и 24 h. Спектри су снимљени помоћу 532 nm (а) и 780 nm (б) раманског ласера и поређани вертикално ради прегледности.

Вредност мању од 15 cm^{-1} имају полуширине компонената G-траке за изотермално одгреване CSWCNT које одговарају полупроводним нанотубама и налазе се на 1566 cm^{-1} и 1587 cm^{-1} . Ово указује на добру изолованост полупроводних CSWCNT изазвану изотермалним одгревањем. I_D/I_G однос код CSWCNT упућује на смањење количине аморфног угљеника код изотермално одгреваних узорака ових нанотуба. Са друге стране, BSWCNT показују супротно понашање. Изотермално одгревани узорци ових нанотуба имају I_D/I_G однос већи него неодгревани узорак, а ниједна компонента G-траке нема задовољавајућу полуширину која би указивала на изоловање појединих нанотуба из снопова.

У RBM делу спектра узорка SC1 снимљеног раманским ласером на 780 nm (слика 7.176) могу се уочити максимуми металне (14,8) и полупроводне нанотубе (11,3). Са продужетком трајања одгревања интензитет максимума металне нанотубе (14,8) опада, док се истовремено јављају сигнали нанотуба (15,6) код SC5 и SC24 и (16,4) SC5 такође у области металних нанотуба. Полупроводна нанотуба (11,3) показује резистентност на одгревање. У спектру узорка SC5 се јавља и сигнал полупроводне нанотубе (12,1). Анализа G-траке показује смањење компоненте металних нанотуба са продужењем времена одгревања. G-траке одгреваних узорака са припадајућим компонентама су дате на слици 7.18(г), д) и њ)), а детаљни подаци деконволуције у табели 7.7.

Изотермална оксидација у значајној мери умањује број дефеката код CSWCNT и условљава изоловање из снопа полупроводних нанотуба. BSWCNT и CSWCNT показују различито понашање приликом изотермалног одгревања.

Дефекти код узорака нанотуба потичу од две компоненте: неколико слојева аморфног угљеника на површини заосталих металних честица и структурни дефекти на зидовима нанотуба. Нискотемпературни третман утиче искључиво на аморфни угљеник будући да анелација структурних дефеката на зидовима нанотуба захтева инертну атмосферу и веома високе температуре. Раманска анализа указује да BSWCNT и CSWCNT резонантно ексцитоване са 430 nm и 700 nm преносе енергију на аморфни угљеник и долази до његове оксидације. Као резултат овога се јавља декомпозиција аморфног угљеника и неких полупроводних нанотуба. Могуће је да су дате полупроводне нанотубе у већој

мери прекривене аморфним угљеником него остале нанотубе што условљава овакво њихово понашање.

Динамичка оксидација је процес приликом кога долази до уклањања аморфног угљеника код обе врсте нанотуба, BSWCNT и CSWCNT¹⁵. Изотермално одгревање утиче на метални катализатор коришћен приликом синтезе CSWCNT што условљава различито понашање BSWCNT и CSWCNT.

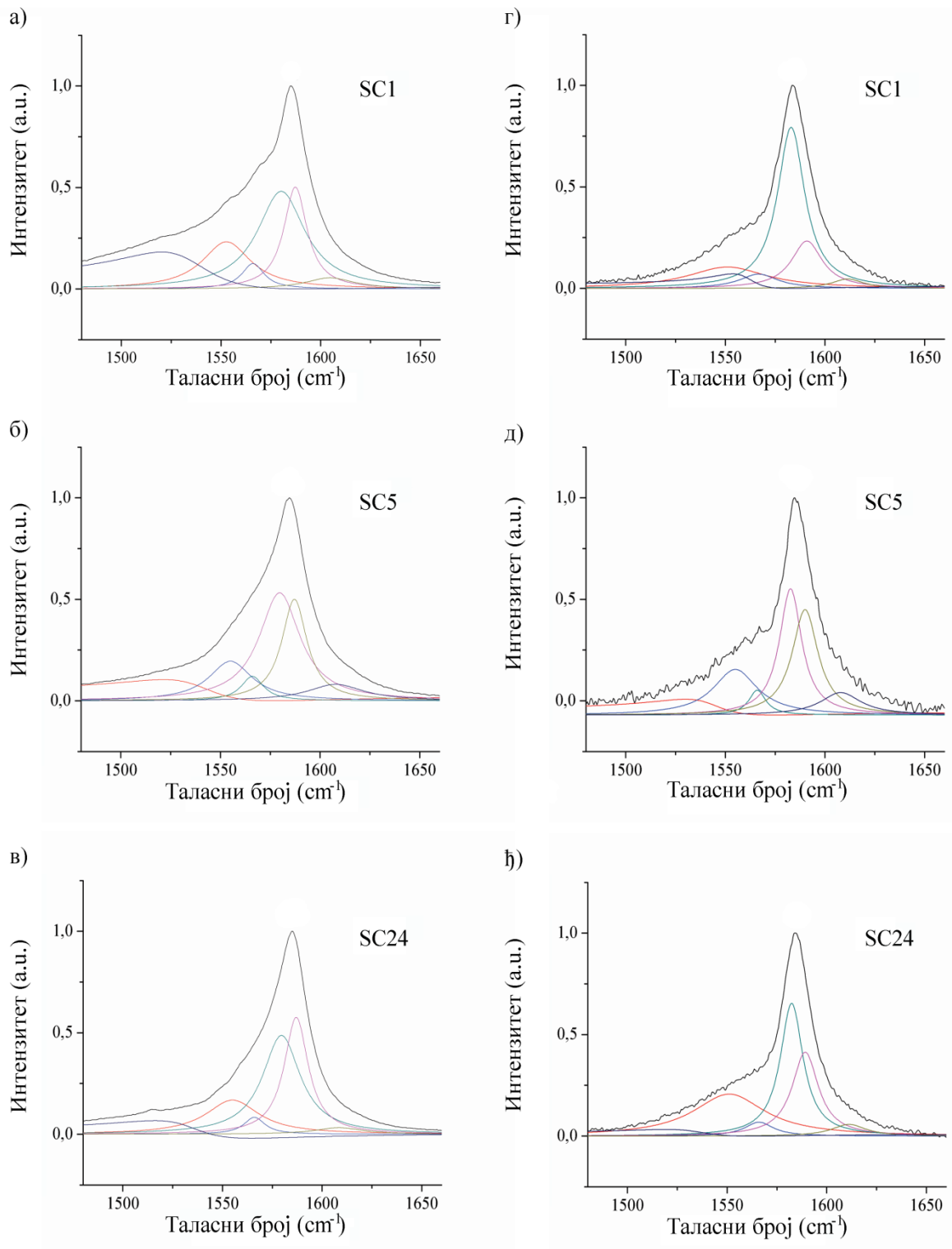
Табела 7.7: Анализа G-траке и I_D/I_G однос за нетретирани и изотермално одгреване BSWCNT и CSWCNT снимљене помоћу 780 nm раманског ласера^{vi}

		1553	1569	1592	1607	1580	BWF	I_D/I_G
SBP	ν	1551	1566	1591	1613,8	1583	1560	0,44
	$\Delta\nu$	45,3	24	20,4	28,6	22,4	11,9	
	q						-0,001	
SB1	ν	1554	1567	1590,9	1611,1	1583	1541,1	0,44
	$\Delta\nu$	19,7	22	24,9	30,3	19,3	19	
	q						-0,31	
SB5	ν	1551	1566	1588,5	1609,3	1582,5	1558,8	0,37
	$\Delta\nu$	57	20,1	20,9	32,1	21,3	12,4	
	q						-0,42	
SB24	ν	1555	1567,3	1591,1	1610,7	1580,9	1539,8	0,41
	$\Delta\nu$	31,1	22,4	30,2	23,5	22,9	26,9	
	q						-0,19	
SCP	ν	1553,7	1566	1590,4	1608,9	1583	1540,9	0,16
	$\Delta\nu$	20,4	19,2	16,8	27,1	14,4	26,2	
	q						-0,09	
SC1	ν	1551	1566,7	1590,9	1611,4	1583	1560	0,18
	$\Delta\nu$	48,3	23,5	18,8	19,2	16,6	12,1	
	q						-0,53	
SC5	ν	1555	1566	1590	1607,9	1582,7	1541,9	0,16
	$\Delta\nu$	26,9	10,4	15,8	24,7	13,6	19,8	
	q						-0,61	
SC24	ν	1555	1566	1589,2	1611,1	1582,4	1536,1	0,16
	$\Delta\nu$	44	17,6	16	20,9	13,9	21	
	q						-0,8	

^{vi} ν -позиција максимума (cm^{-1})

$\Delta\nu$ -полуширина максимума (cm^{-1})

q-мера фононске интеракције са континуумом стања



Слика 7.18: G-трака раманских спектра изотермално одгреваних CSWCNT са припадајућим компонентама снимљених помоћу 532 nm (а, б, в) и 780 nm (г, д, ђ) раманских ласера.

7.2.5. Анализа раманских спектра узорака подвргнутих озрачивању микроталасима

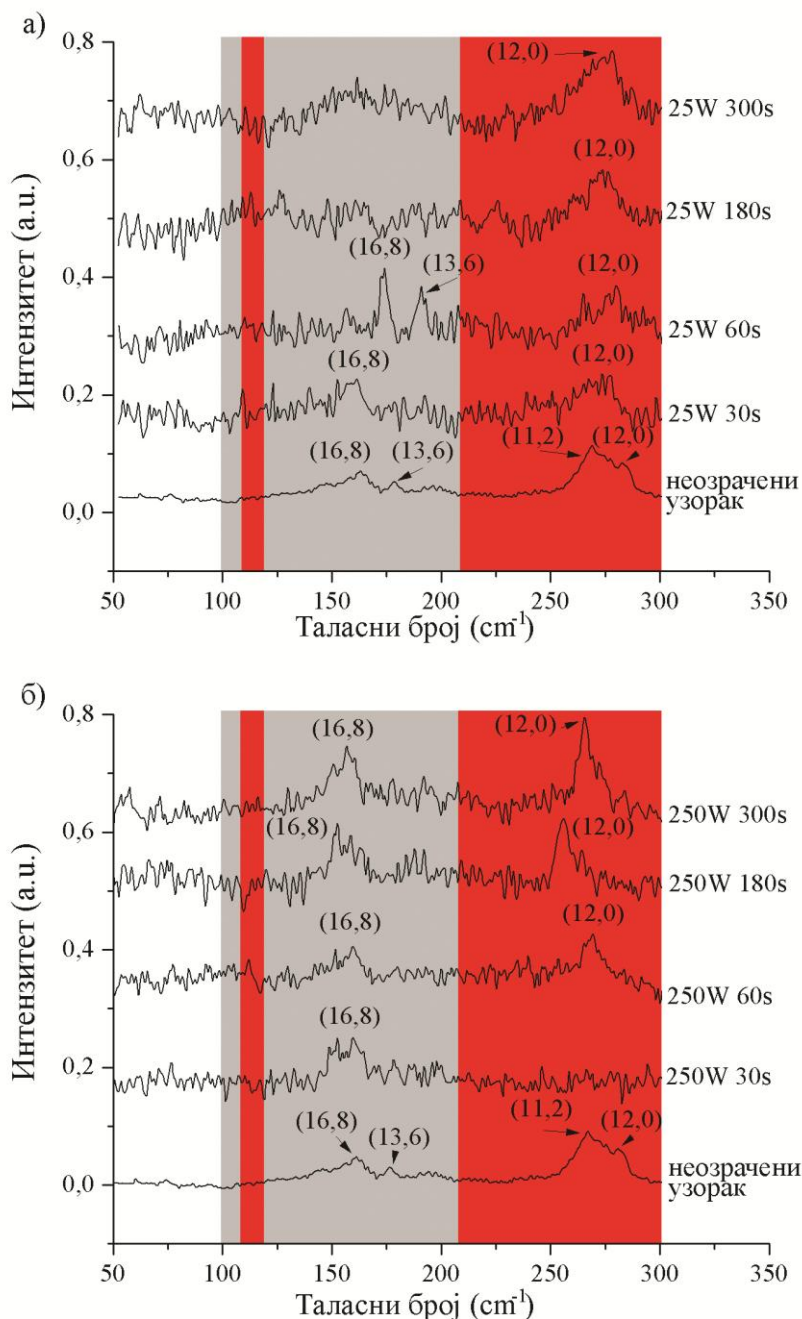
Микроталасима су озрачивани само узорци нанотуба добијених од *Chengdu Organic Chemicals Co. Ltd.* (CSWCNT). Експеримент је спроведен тако да се нанотубе озраче при две снаге реактора, 25 и 250 W, у различитим временским интервалима и да се изврши *in situ* мерење промене температуре узорка као и карактеризација узорака раманском спектроскопијом и микроскопијом атомских сила.

In situ мерења температуре показују да не долази до загревања узорка под дејством микроталаса при снази од 25 W. Супротно томе, при снази од 250 W долази до повећања температуре узорка од приближно 4°C по минути. Узорак озрачиван на 250 W у трајању од 300 s је на крају озрачивања достигао температуру од 49°C. Ефекат дејства микроталаса на једнослојне угљеничне нанотубе у виду повећања температуре је раније објављен у научној литератури¹⁸. Остале забележене ефекте попут емисије светлости и издвајања гасова није било могуће запазити услед специфичне конструкције самог реактора.

На слици 7.19 је дат RBM регион раманских спектра неозраченог и узорака озрачених микроталасима снаге 25 W (а) и 250 W (б) снимљених раманским ласером на 532 nm. Спектри су означени у складу са снагом микроталаса и временом озрачивања. Карактеристика свих ових раманских спектра је присуство веома израженог шума што отежава идентификацију појединих нанотуба и праћење померања RBM максимума.

У RBM делу спектра неозрачених нанотуба доминирају максимуми на 161,59, 176,84, 266,64 и 279,65 cm⁻¹, али се могу уочити и остали који имају мање интензитета. На основу Катауриног дијаграма максимум на 161,59 cm⁻¹ потиче од полупроводне (16,8) нанотубе, максимум на 176,84 cm⁻¹ од (13,6) нанотубе која је такође полупроводна, док максимуми на 266,64 и 279,65 cm⁻¹ потичу од металних (11,2) и (12,0) нанотуба, респективно. У раманским спектрима озрачених нанотуба максимуми који одговарају нанотубама (11,2) и (13,6) нису уочљиви. Максимум полупроводне (16,8) нанотубе се у спектрима узорака озрачених микроталасима

снаге 25 W померио ка вишим таласним бројевима код узорка озраченог 30s за $5,94 \text{ cm}^{-1}$, а код узорка озраченог 60s за $13,09 \text{ cm}^{-1}$. У спектрима узорака озрачених 180s и 300s максимум ове нанотубе се услед шума не може детектовати.



Слика 7.19: RBM регион раманских спектра неозрачених CSWCNT и CSWCNT узорака озрачених микроталасима снаге 25 W (а) и 250 W (б). Спектри су снимљени помоћу 532 nm раманског ласера и поређани вертикално ради прегледности.

Максимум за металну (12,0) нанотубу се помера ка вишим таласним бројевима код узорака озрачених 60s и 300s, док се исти максимум помера ка нижим таласним бројевима код узорка озрачених 30s и 180s. У спектру узорка озраченог 60s се може уочити и максимум полупроводне нанотубе (13,6) која се у осталим спектрима не јавља.

Заједничка карактеристика свих спектра узорака озрачених при 250 W су ужи максимуми који потичу од (16,8) и (12,0) нанотуба. Максимум који одговара (16,8) нанотуби се помера ка вишим таласним бројевима код узорака озрачених 30s, 60s и 300s, док се код узорка озраченог 180s помера ка нижим таласним бројевима. Максимум који потиче од (12,0) нанотубе се помера ка нижим таласним бројевима код свих узорака, изузев код узорка озраченог 30s, где није уочљив. Сви максимуми који се померају ка нижим таласним бројевима имају полуширину у опсегу између $3,72$ и $9,76 \text{ cm}^{-1}$, док је она код максимума који се померају ка вишим таласним бројевима између $12,17$ и $18,11 \text{ cm}^{-1}$. Могуће је извршити деконволуцију RVM максимума са лоренцијанским функцијама које имају полуширину између 4 и 10 cm^{-1} ¹⁹, тако да се може закључити да максимуми који се померају ка нижим таласним бројевима потичу од изолованих нанотуба. Будући да се конзистентност померања RVM максимума ка вишим или нижим таласним бројевима са продужетком трајања озрачивања може запазити само за металну (12,0) нанотубу, из наведених података се може закључити да микроталасно зрачење снаге 250 W доводи до изоловања нанотуба мањег пречника. Присуство RVM максимума металне нанотубе у озраченим спектрима води закључку да микроталасно зрачење снага 25 и 250 W не доводи до селективне деструкције металних нанотуба²⁰.

Резултати деконволуције G-траке раманских спектра озрачених CSWCNT и I_D/I_G однос су дати у табели 7.8. Из дате табеле се може уочити одсуство лоренцијанског максимума на 1553 cm^{-1} код свих узорака озрачених микроталасима снаге 25 W. Метална компонента на 1580 cm^{-1} није присутна једино код узорка 25W 30s, који иначе има само две компоненте у G-траци. Код свих узорака је присутна BWF компонента, те се на основу овога може закључити да микроталасно зрачење снага 25 и 250 W не доводи до селективне деструкције

металних нанотуба, што је у сагласности са закључком изведеним на основу анализе RBM раманских спектра.

Табела 7.8: Анализа G-траке и I_D/I_G однос за неозрачене и CSWCNT озрачене микроталасима при различитим снагама реактора и временима озрачивања снимљене помоћу 532 nm раманског ласера^{vii}

		1553	1569	1592	1607	1580	BWF	I_D/I_G
Неозрачени узорак	v		1571,74	1592,29	1620,57	1589,95	1560,47	0,17
	Δv		29,39	28,73	18,72	17,1	37,02	
	q						-0,026	
25W 30s	v			1589,03			1570,74	0,18
	Δv			21,35			50,65	
	q						-0,022	
25W 60s	v			1591,16	1619,84	1584,15	1569,93	0,24
	Δv			16,42	10,53	58,92	11,34	
	q						-0,07	
25W 180s	v		1568,37	1592,58	1615,68	1585,06	1547,33	0,19
	Δv		39,33	18,97	22,22	17,1	24,27	
	q						-0,04	
25W 300s	v		1568,92	1593,4	1616,2	1585,31	1561,36	0,25
	Δv		38,96	17,12	25,1	24,35	25,27	
	q						-0,04	
250W 30s	v	1555	1572,64	1592,99	1614,08	1582,25	1540	0,13
	Δv	37,39	21,83	13,75	21,13	29,55	30	
	q						-0,01	
250W 60s	v	1551,43	1568,07	1589,53	1611,87	1580,86	1520	0,21
	Δv	63,08	30,75	16,77	42,27	34,35	100	
	q						-0,04	
250W 180s	v	1553,23	1569,94	1590,52	1613,28	1581,52	1560	0,18
	Δv	26,33	17,62	15,48	34,68	31,73	85,82	
	q						-0,04	
250W 300s	v	1551	1566,5	1591,03	1613,89	1583	1520	0,15
	Δv	64,85	24,71	21,87	49,64	23,59	70,19	
	q						-0,08	

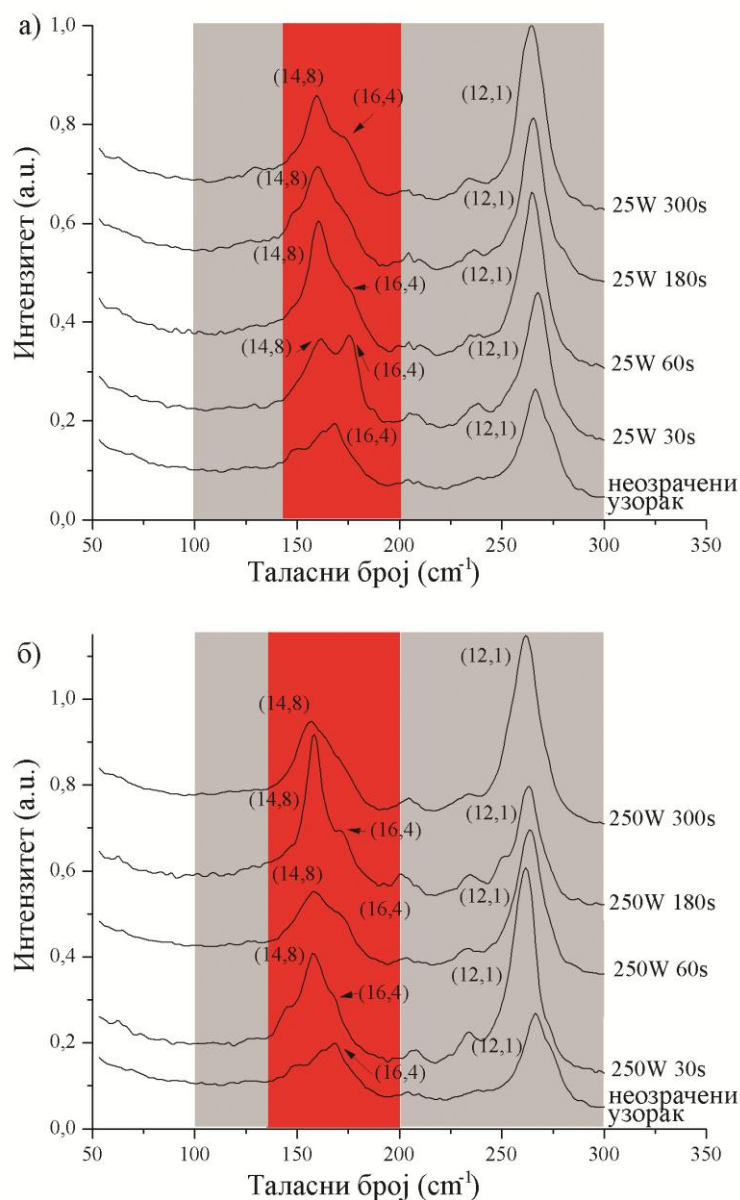
RBM регион у раманским спектрима ових узорака снимљених помоћу ласера таласне дужине 780 nm има знатно више максимума (слика 7.20).

За разлику од спектра снимљених ласером на 532 nm, ови спектри немају изражен фон, те је сама идентификација нанотуба лакша. На основу Катауриног дијаграма, спектри снимљени ласером на 780 nm су подељени у три области - две полупроводне и једну средишњу металну област.

^{vii} v-позиција максимума (cm^{-1})

Δv -полуширина максимума (cm^{-1})

q-мера фононске интеракције са континуумом стања



Слика 7.20: RBM регион неозраченог и узорка третираних микроталасима снаге 25 W (а) и 250 W (б). Спектри су снимљени помоћу раманског ласера на 780 nm и поређани вертикално ради прегледности.

У полупроводним областима у спектру нетретираног узорка се уочава максимум нанотубе (12,1) која се јавља на $266,21 \text{ cm}^{-1}$, док се у металној области уочава максимум нанотубе (16,4) на $168,75 \text{ cm}^{-1}$.

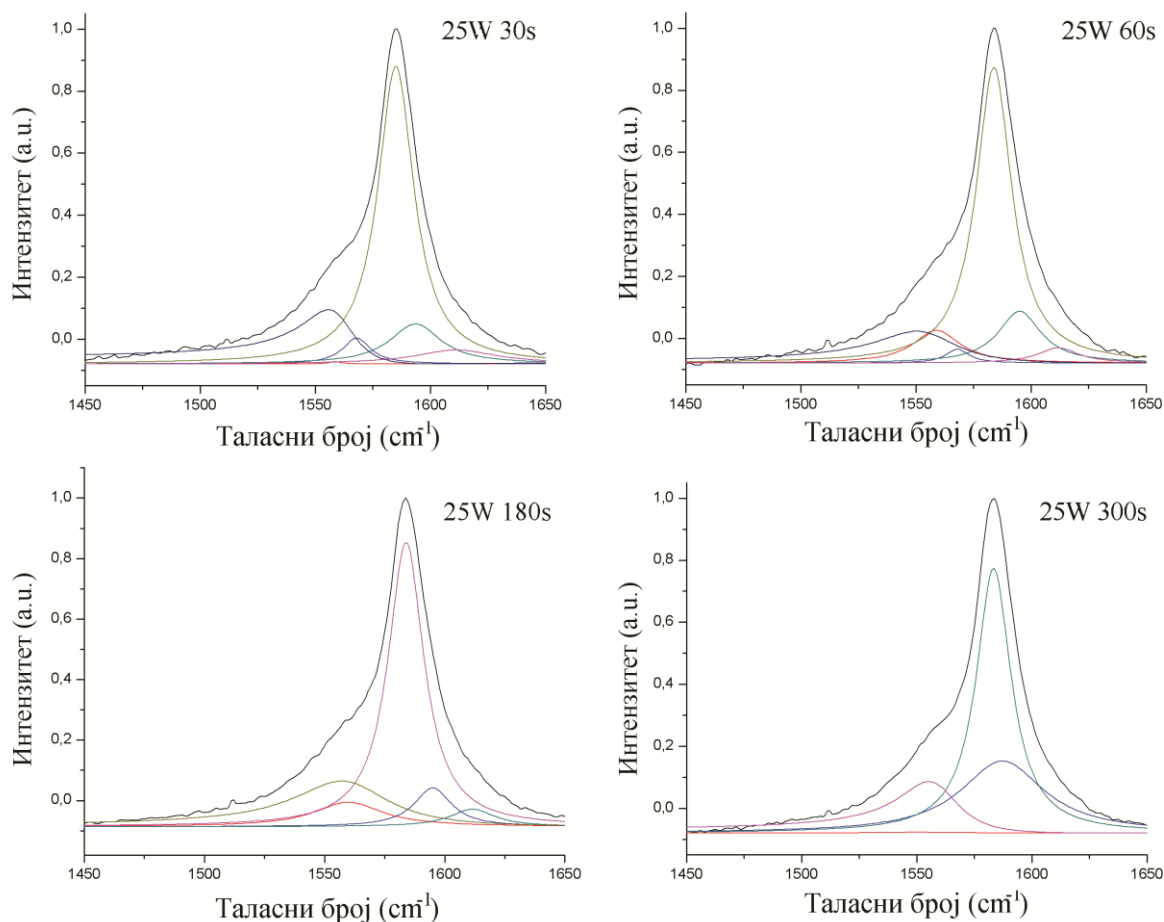
Спектре озрачених нанотуба при снази од 25 W карактерише постепено смањивање интензитета максимума који потиче од нанотубе (16,4) са продужетком временског интервала озрачивања. Осим овога, дати максимум

показује благо померање ка вишим таласним бројевима, достижући вредност померања од $4,31 \text{ cm}^{-1}$ код узорка озрачених у трајању од 60s и 300s. Код узорка озраченог 180s се максимум од ове нанотубе види тек као благи нагиб на максимуму (14,8) нанотубе, који је у односу на нетретирани узорак такође померен ка вишим таласним бројевима. За разлику од њега, максимум металне нанотубе (14,8) повећава свој интензитет са продужетком трајања озрачивања. Иако у спектру неозрачених нанотуба није уочљив, може се запазити конзистентност његовог померања ка нижим таласним бројевима које достиже вредност од $1,68 \text{ cm}^{-1}$ код узорка озрачених 180s и 300s. Са друге стране, полупроводна нанотуба (12,1) се јавља интензивним, јасно уочљивим максимумом који показује тек незнатно померање ка нижим таласним бројевима са продужетком трајања озрачивања.

Код узорка озрачених при снази од 250 W ситуација је готово идентична. Максимум металне нанотубе (16,4) такође губи на интензитету и у спектру узорка озраченог 300s се не може уочити, док максимум (14,8) нанотубе добија на интензитету и помера се ка нижим таласним бројевима. Максимум од полупроводне (12,1) нанотубе је и у овим спектрима интензиван, али за разлику од спектра нанотуба озрачених при 25W показује нешто веће померање ка нижим таласним бројевима, те је у спектру узорка озраченог 300s померен за $3,84 \text{ cm}^{-1}$.

На основу изнетог се може закључити да микроталасно зрачење изазива деструкцију металне (16,4) нанотубе, што се манифестује у смањењу њеног RBM максимума и његовом померању ка вишим таласним бројевима. Супротно овоме, микроталаси условљавају изоловање (14,8) и (12,1) нанотуба, што је за нанотубу (12,1) озрачену при снази реактора од 250 W евидентније. Иако се на основу RBM региона раманских спектра снимљених на 780 nm може закључити да долази до успешне деструкције једне металне нанотубе, до потпуне деструкције свих металних нанотуба под дејством микроталаса снаге 25 и 250 W не долази. Доказ томе је присуство максимума металне (14,8) нанотубе у RBM региону, као и карактеристична асиметричност G-траке условљена присуством металних нанотуба. G-траке раманских спектра нанотуба озрачених микроталасима су дате

на сликама 7.21 (за снагу реактора од 25 W) и 7.22 (за снагу реактора од 250 W), а резултати деконволуције и I_D/I_G однос у табели 7.9.



Слика 7.21: G-траке раманских спектра CSWCNT озрачених микроталасима снаге 25 W снимљених помоћу 780 nm раманског ласера.

Рамански спектри свих узорка CSWCNT озрачених при снази реактора од 25 W имају интензивну компоненту на око 1583 cm^{-1} која потиче од металних нанотуба. Узорци озрачени 180s и 300s немају компоненту полупроводних нанотуба на 1569 cm^{-1} . Осим тога, сви узорци имају мањи I_D/I_G однос него неозрачени узорак.

Попут узорка озрачених при снази реактора од 25 W, и код узорка озрачених при снази од 250W најинтензивнија компонента G-траке је компонента металних нанотуба на око 1583 cm^{-1} . Њихова полуширина се креће у опсегу од $17,33$ до $19,9 \text{ cm}^{-1}$. Компонента полупроводних нанотуба на 1569 cm^{-1} није

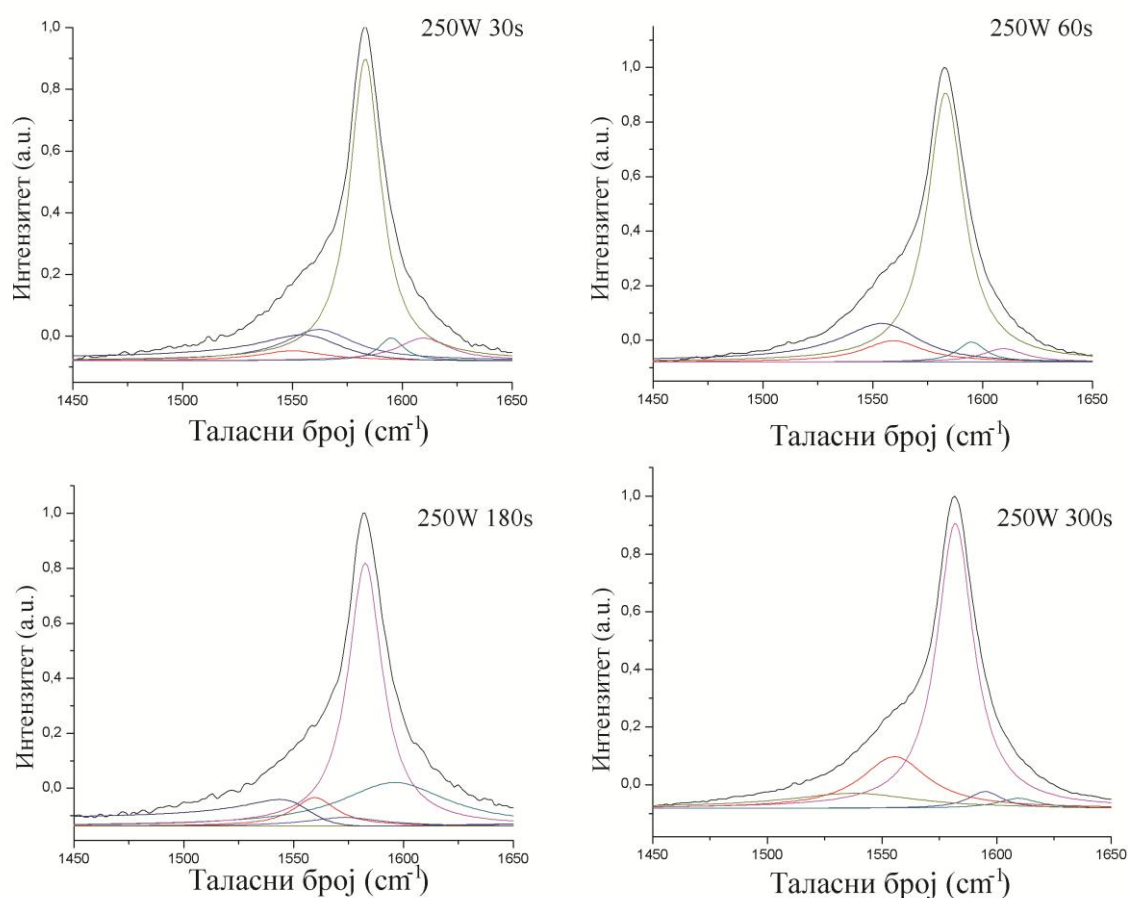
присутна код узорака озрачених 60s и 300s. I_D/I_G однос свих узорака је мањи од неозраченог узорка, а најмању вредност има код узорка озраченог 300s.

Табела 7.9: Анализа G-траке и I_D/I_G однос за неозрачене и CSWCNT озрачене микроталасима при различитим снагама реактора и временима озрачивања снимљене помоћу 780 nm раманског ласера^{viii}

		1553	1569	1592	1607	1580	BWF	I_D/I_G
CSP	v		1568	1589,26	1613,13	1583,99	1559,97	0,27
	Δv		16,93	28,85	21,42	17,43	11,81	
	q						-0,0013	
25W 30s	v	1558,48	1568,08	1593,5	1611,33	1585	1559,66	0,11
	Δv	7,83	14,93	27,01	43,43	19,03	13,81	
	q						-0,089	
25W 60s	v	1559	1568,12	1595	1611,79	1583,95	1554,46	0,16
	Δv	24,64	12,56	22,63	21,69	18,79	21,67	
	q						-0,093	
25W 180s	v	1559,82		1594,99	1611,5	1583,88	1559,52	0,16
	Δv	35,05		18,81	22,96	18,13	24,06	
	q						-0,087	
25W 300s	v	1550		1587,26	1610,23	1583,49	1558,49	0,12
	Δv	46,21		44,16	0,01	18,39	16,07	
	q						-0,095	
250W 30s	v	1550	1562,06	1595	1609,69	1583,24	1560	0,17
	Δv	37,58	39,66	13,72	28,4	17,33	22,99	
	q						-0,086	
250W 60s	v	1559,33		1595	1609,46	1583,17	1556,28	0,14
	Δv	33,29		15,58	23,22	19,9	21,96	
	q						-0,087	
250W 180s	v	1559,68	1573,21	1596	1615,09	1582,63	1552,77	0,19
	Δv	23,71	40,76	59,86	0,12	18,99	17,82	
	q						-0,138	
250W 300s	v	1555,48		1595	1609,43	1581,93	1540	0,11
	Δv	35,41		18,13	22,21	19,35	35,59	
	q						-0,083	

На основу анализе G-трака озрачених узорака може се извести закључак да под дејством микроталаса за испитане временске интервале не долази до деструкције металних нанотуба.

^{viii} v-позиција максимума (cm^{-1})
 Δv -полуширина максимума (cm^{-1})
q-мера фононске интеракције са континуумом стања

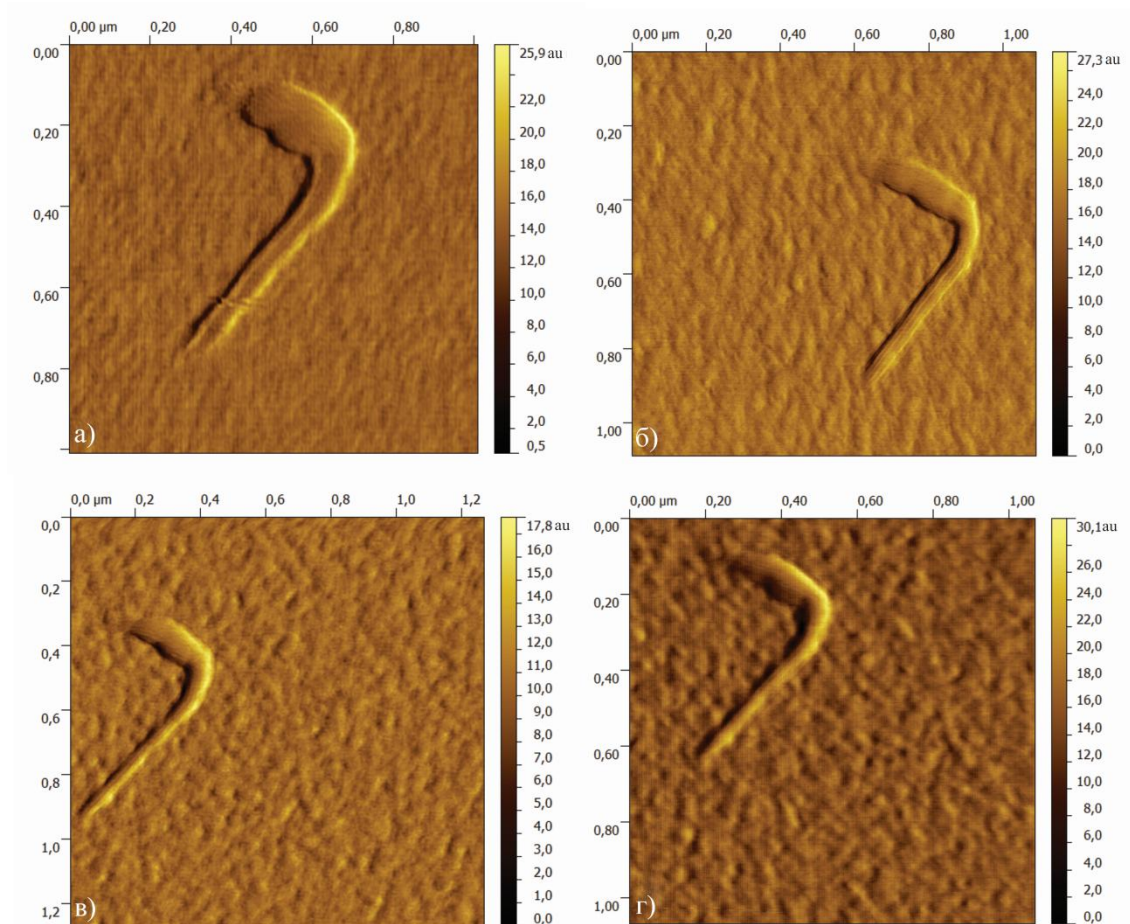


Слика 7.22: G-траке раманских спектра CSWCNT озрачених микроталасима снаге 250 W снимљених помоћу 780 nm раманског ласера.

7.3. Микроскопија атомских сила

На основу микроскопије атомских сила се успешно може видети издвајање појединачних нанотуба из снопова и смањење просечног пречника снопа након њихове интеракције са електромагнетним зрачењем.

Код узорка озрачених ОПО ласером раманска анализа је показала највећи степен издвајања нанотуба из снопова у случају узорка SB430. Како би се дати резултати потврдили и на основу AFM анализе, BSWCNT су депоноване на лискун и озрачиване ОПО ласером таласне дужине 430 nm са различитим бројем пулсева. Како би се пратила промена у пречнику одабраног снопа нанотуба, снап је лоциран на TGX01 калибрационој решетки (слика 7.23).

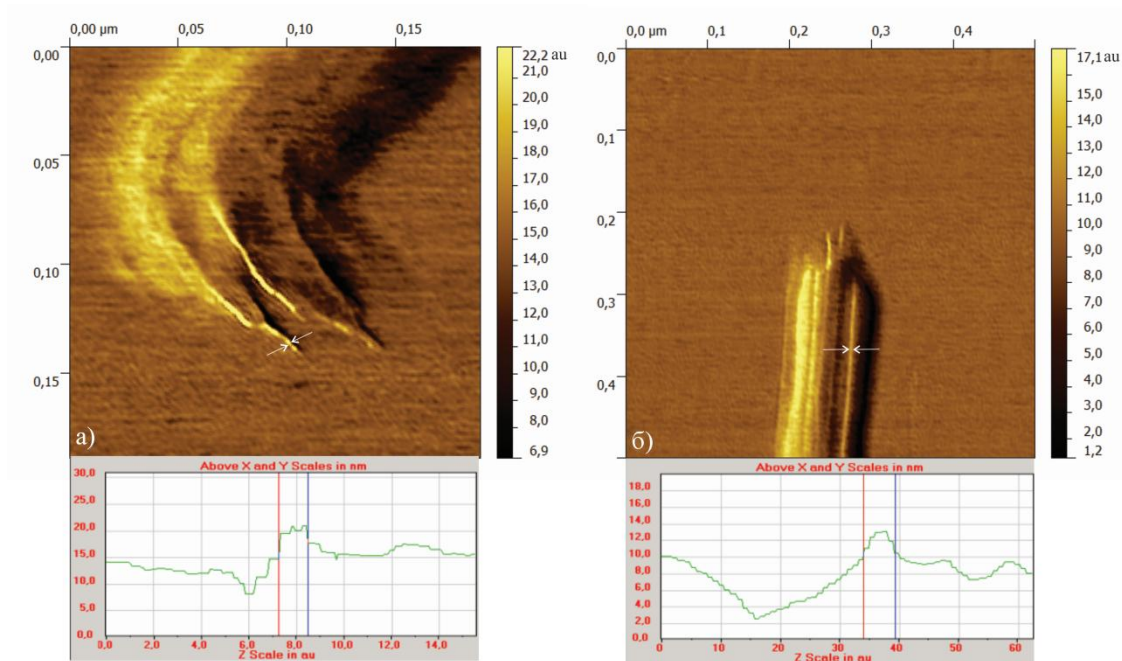


Слика 7.23: AFM слика снопа BSWCNT депонованог на TGX01 калибрационој решетци: неозрачени узорак (а), узорак озрачен ОПО ласером таласне дужине 430 nm са 3 пулса (б), 6 пулсева (в) и 12 пулсева (г).

Просечни пречник тањег дела снопа пре озрачивања ласером је био 69 nm (слика 7.23а). Након озрачивања са 3 пулса пречник датог дела снопа се смањио на 56 nm (слика 7.23б), док је након озрачивања са 6 и 12 пулсева имао вредност 49,5 и 35,5 nm, респективно (слика 7.23в и 7.23г). Добијени резултати показују смањење просечног пречника снопа након озрачивања са 12 пулсева за скоро 50%. Даље повећање броја пулсева на 24 доводи до незнатног смањења пречника снопа.

Структура датог снопа нанотуба је таква да се полупроводне нанотубе на његовој површини под дејством ОПО ласера могу лако уклонити што доводи до смањења пречника снопа. Уколико је унутрашњост снопа богата полупроводним

нанотубама, могуће је да дође до експлозије снопа услед брзог настанка угљеничних оксида. Такав пример је дат на слици 7.24 на којој су представљена два снопа нанотуба озрачена ласером таласне дужине 430 nm са 62 пулса.



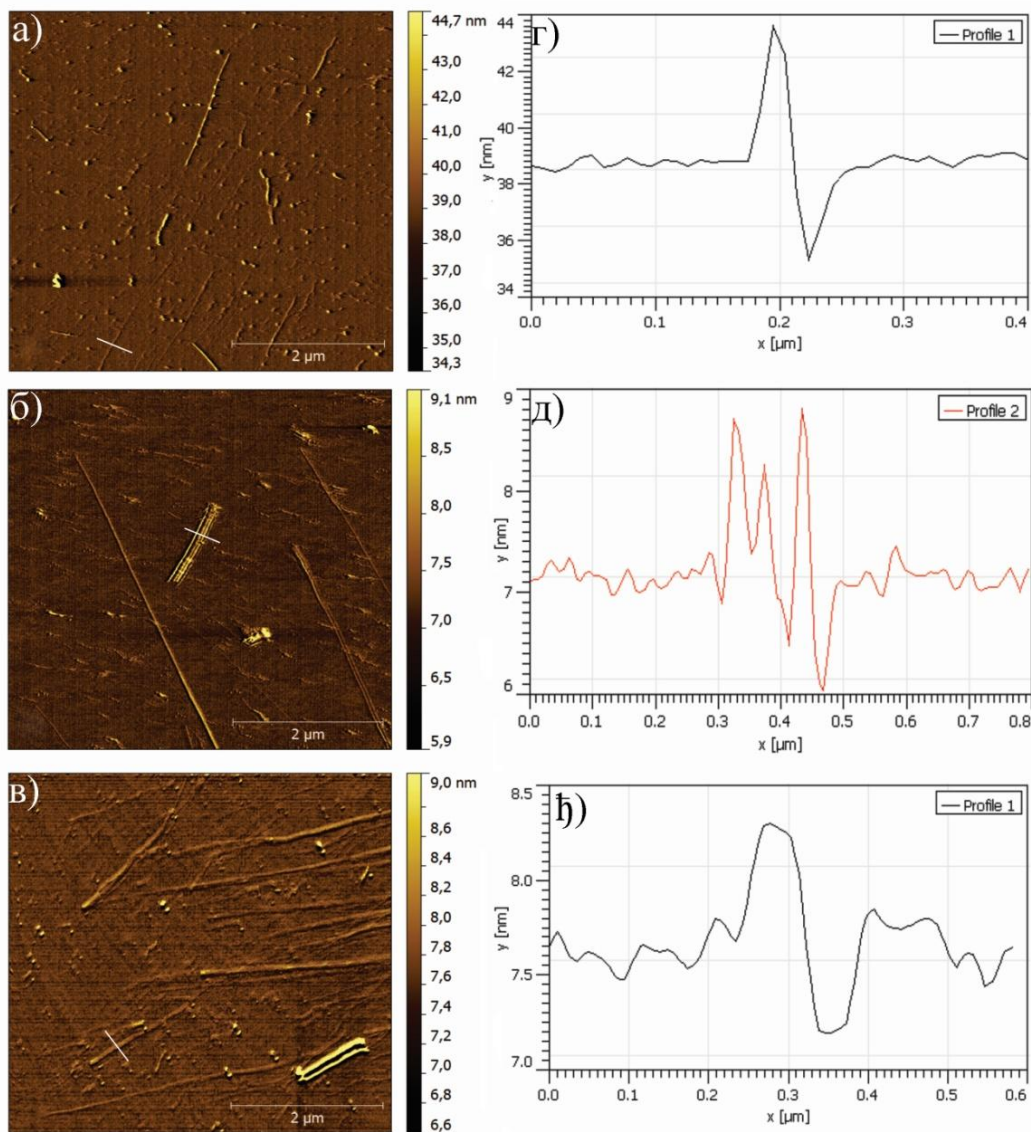
Слика 7.24: AFM приказ два BSWCNT снопа озрачена ОПО ласером таласне дужине 430 nm са 62 пулса заједно са њиховим профилима.

На слици се види издвајање појединачних нанотуба из снопа (слика 7.24а). На основу површинске анализе утврђено је да су пречници тих изолованих нанотуба 1,32; 1,95; 2,73 nm, респективно. Са друге стране, пречници изолованих нанотуба на слици 7.24б су нешто већи и имају вредност 5,39 и 5,9 nm, респективно. Међутим, само неколико снопова је показало овакво понашање, те оно није општа карактеристика за све снопове у узорку.

Раманска анализа је показала да под дејством ОПО ласера таласне дужине 700 nm и изотермалног одгревања у трајању од 24 h долази до изоловања појединачних нанотуба у већој мери у случају CSWCNT. На слици 7.25а је дат AFM приказ неозрачених CSWCNT.

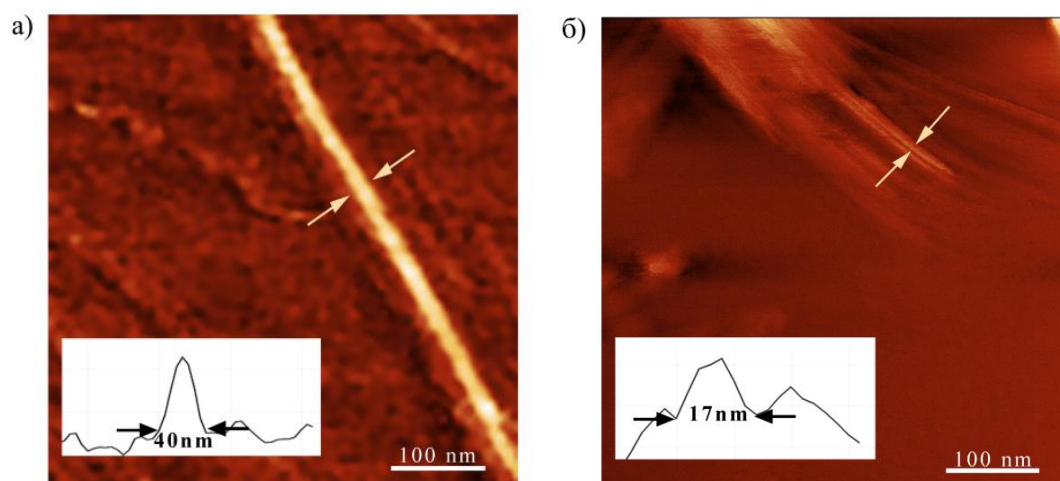
Средњи пречник снопа нанотуба је 34 nm. Профил датог снопа је дат на слици 7.25г. На слици 7.25б је дат AFM приказ узорка SC700. Кратак снап малог пречника је овде подељен на четири снопа чији су профили приказани на слици

7.25д. Ови тањи снопови су такође подељени на два мања који су међусобно раздвојени 1-2 nm. Код узорка SC24 (слика 7.25в и одговарајући профил на слици



Слика 7.25: AFM приказ неозрачене нанотубе (а), нанотубе озрачене ласером на 700 nm (б) и изотермално оксидоване CSWCNT (в) заједно са њиховим профилима (г), д) и ђ), респективно.

7.25ђ) уочава се само неколико подељених снопова, иако полуширине припадајућих раманских максимума имају мале вредности што указује на добру раздвојеност. Раманска анализа је такође показала да под дејством микроталаса долази до издвајања нанотуба из снопова. На слици 7.26а је дат сноп неозрачене CSWCNT заједно са њеним профилем.



Слика 7.26: AFM слика неозрачене (а) и нанотубе озрачене микроталасима при 250 W у трајању од 300 s (б) заједно са њиховим профилима.

Просечни пречник датог снопа је 40 nm. На слици 7.26б се види да са једног краја нанотубе која је подвргнута зрачењу микроталаса снаге 250 W у трајању од 300 s долази до издвајања неколико мањих снопова, где је просечни пречник једног од њих 17 nm.

На основу свих представљених AFM слика се може закључити да електромагнетно зрачење из видљиве, инфрацрвене и микроталасне области у већој или мањој мери доводи до изоловања појединачних нанотуба из снопова и доводи до смањења просечних пречника снопова^{14,15,20}.

Литература:

- (1) Gouadec, G., Colombari, P. *Prog Cryst Growth Ch* **2007**, *53*, 1.
- (2) Soetedjo, H., Mora, M. F., Garcia, C. D. *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 3954.
- (3) Raravikar, N. R., Keblinski, P., Rao, A. M., Dresselhaus, M. S., Schadler, L. S., Ajayan, P. M. *Phys Rev B* **2002**, *66*.
- (4) Huang, F. M., Yue, K. T., Tan, P. H., Zhang, S. L., Shi, Z. J., Zhou, X. H., Gu, Z. N. *J Appl Phys* **1998**, *84*, 4022.
- (5) Ci, L. J., Zhou, Z. P., Song, L., Yan, X. Q., Liu, D. F., Yuan, H. J., Gao, Y., Wang, J. X., Liu, L. F., Zhou, W. Y., Wang, G., Xie, S. S. *Appl Phys Lett* **2003**, *82*, 3098.
- (6) Zandian, B., Kumar, R., Theiss, J., Bushmaker, A., Cronin, S. B. *Carbon* **2009**, *47*, 1292.
- (7) Calizo, I., Balandin, A. A., Bao, W., Miao, F., Lau, C. N. *Nano Lett* **2007**, *7*, 2645.
- (8) Merisalu, M., Kruusma, J., Banks, C. E. *Electrochem Commun* **2010**, *12*, 144.
- (9) Park, J. G., Li, S., Liang, R., Zhang, C., Wang, B. *Carbon* **2008**, *46*, 1175.
- (10) Da Silva, A. M., Junqueira, G. M. A., Anconi, C. P. A., Dos Santos, H. F. *J Phys Chem C* **2009**, *113*, 10079.
- (11) Wei, Y., Liu, P., Jiang, K. L., Liu, L., Fan, S. S. *Appl Phys Lett* **2008**, *93*.
- (12) Husanu, M., Baibarac, M., Baltog, I. *Physica E* **2008**, *41*, 66.
- (13) Zhang, Y. Y., Zhang, Y., Xian, X. J., Zhang, J., Liu, Z. F. *J Phys Chem C* **2008**, *112*, 3849.
- (14) Kepic, D., Markovic, Z., Holclajtnerantunovic, I., Nikolic, M., Dramicanin, M., Cincovic, M. M., Markovic, B. T. *J Optoelectron Adv M* **2012**, *14*, 95.
- (15) Marković, Z., Kević, D., Holclajtner Antunović, I., Nikolić, M., Dramićanin, M., Marinović Cincović, M., Todorović Marković, B. *J Raman Spectrosc* **2012**, *43*, 1413.
- (16) Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R., Jorio, A. *Phys Rep* **2005**, *409*, 47.

-
- (17) Brown, S. D. M., Jorio, A., Corio, P., Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R., Kneipp, K. *Phys Rev B* **2001**, *63*.
- (18) Vazquez, E., Prato, M. *Acs Nano* **2009**, *3*, 3819.
- (19) Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Jorio, A., Souza, A. G., Saito, R. *Carbon* **2002**, *40*, 2043.
- (20) Kepić D., Marković Z., Tošić D., Holclajtner Antunović I., Adnadjević B., Prekodravac J., Kleut D., Dramićanin M., Todorović Marković B. *Phys Scripta* **2013.**, *Accepted for publication*.

8. Закључак

У оквиру ове докторске дисертације детаљно је испитан утицај електромагнетног зрачења из видљиве, инфрацрвене и микроталасне области на танке слојеве једнослојних угљеничних нанотуба депонованих вакуумском филтрацијом. У склопу дисертације су коришћене нанотубе два произвођача, Bucky Corporation, Houston, USA (BSWCNT) и Chengdu Organic Chemicals Co. Ltd., Chinese Academy of Sciences (CSWCNT). Обе врсте нанотуба су добијене поступком хемијске депозиције из парне фазе, али се разликују по катализатору коришћеном за време синтезе. Третирани узорци су окарактерисани раманском спектроскопијом уз помоћ три ексцитациона ласера: 532, 633 и 780 nm, UV-Vis спектроскопијом и микроскопијом атомских сила.

Дубина продирања раманског ласерског зрачења у узорак угљеничних нанотуба је израчуната помоћу индекса преламања и моларног апсорпционог коефицијента добијених елипсометријски. Утврђено је да она расте са повећањем таласне дужине ексцитационог ласера. Међутим, на присуство сигнала који потичу од подлоге у раманским спектрима утиче и сама дебљина танког слоја, те се сигнали подлоге јављају у случају када је дубина продирања ласерског снопа већа од дебљине слоја. Утврђено је да услед присуства различитих катализатора под дејством ласерског зрачења долази до различитог степена загревања две врсте нанотуба. Присуство гвожђа код BSWCNT, које има нижу вредност топлотне проводљивости од кобалта, условљава већу акумулацију топлоте и самим тим веће повећање температуре изазвано раманским ласером код BSWCNT него код CSWCNT.

Дејство електромагнетног зрачења из видљиве области је испитано тако што је један сет узорака озрачен ОПО ласером таласних дужина 430, 500, 600, 700 и 800 nm. Дејство ових ласера на BSWCNT и CSWCNT су различити. Док металне BSWCNT могу бити уклоњене, претворене у полупроводне, изоловане из снопа или фотооксидоване, код полупроводних BSWCNT се могу запазити само

изоловање из снопа или фотооксидација. Код металних CSWCNT се као последица озрачивања ОПО ласером јавља фотооксидација.

Електромагнетно зрачење из инфрацрвене области је испитано тако што је један сет узорака подвргнут брзом термалном одгревању до 450°C у трајању од 60, 75 и 90 s, а други изотермној оксидацији на 300°C у трајању од 1, 5 и 24 h. Одгревање до 450°C утиче углавном на BSWCNT мањег пречника које лако бивају оксидоване, док BSWCNT већих пречника показују резистентност на одгревање. Раманска анализа је показала смањење интензитета D-траке одгрених узорака, што је индикација оксидације и уклањања аморфног угљеника. Са друге стране, код CSWCNT је издвајање из снопова, оксидација и уклањање аморфног угљеника израженије него код BSWCNT. Супротно одгревању до 450°C, изотермално одгревање нема већих утицаја на BSWCNT изузев повећања количине аморфног угљеника што се манифестује повећањем интензитета D-траке. Код CSWCNT изотермална оксидација изазива умањење броја дефеката и изоловање из снопа полупроводних нанотуба. На основу изнетог може се закључити да BSWCNT и CSWCNT различито реагују на изотермално одгревање. Могуће објашњење за ово понашање је различит утицај изотермалног одгревања на метални катализатор присутан у узорцима нанотуба.

Микроталасном зрачењу су подвргнути само узорци CSWCNT. Они су озрачени при две снаге реактора, 25 и 250 W, у трајању од 30, 60, 180 и 300 s за сваку снагу реактора. Приликом озрачивања микроталасима снаге 250 W дошло је до повећања температуре узорака за просечних 4°C по минути, што није био случај при снази реактора од 25 W. На основу раманских спектра се може закључити да микроталасно зрачење изазива издвајање из снопа нанотуба мањег пречника. Иако се у спектрима са прогресом озрачивања губи RBM максимум једне металне нанотубе што може да указује на њену деструкцију, потпуна деструкција свих металних нанотуба није уочена.

AFM мерења су поткрепила закључке изведене на основу раманске анализе о изоловању појединих нанотуба под дејством електромагнетног зрачења. На AFM сликама угљеничних нанотуба озрачених ласером, термално одгрених и третираних микроталасима може се запазити смањење просечног пречника снопа

нанотуба. Утврђено је да је дато смањење пречника у случају BSWCNT озрачених ласером таласне дужине 430 nm након 12 пулсева износило 33,5 nm, односно скоро 50% првобитног пречника снопа. На структуру танких слојева CSWCNT највећи утицај је имало ласерско зрачење таласне дужине 700 nm и термално одгревање на 300°C у трајању од 1 h, док микроталасно зрачење такође доводи до смањења просечног пречника снопа CSWCNT, што је најизраженије код узорка изложеног микроталасном зрачењу снаге 250 W у трајању од 300 s.

9. Биографија

Дејан Кепић је рођен 19. 10. 1985. године у Земуну. Основну школу "Слободан Бајић Паја" похађа у родном месту, Новим Карловцима. Након завршене Гимназије у Инђији, 2004. године уписује хемију на Природно-математичком факултету Универзитета у Новом Саду. У току лета 2006. године борави у Грацу, Аустрија, у оквиру летње школе хемије где ради на синтези органских једињења са силицијумом. Дипломски рад под насловом *"Анализа одабраних црних вина NMR спектроскопијом"* је одбранио у фебруару 2009. године. За постигнут успех у току студирања му је додељено специјално признање Српског хемијског друштва.

Од 2009. године је запослен у Институту за нуклеарне науке "Винча", у Лабораторији за радијациону хемију и физику "Гама". Исте године је уписао докторске студије на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду. Био је ангажован у оквиру пројекта *"Електронска и ласерска спектрометрија молекула"* у трајању од 2009-2010. године руководиоца др Драгољуба Белића, редовног професора Физичког факултета Универзитета у Београду. У периоду од 2011-2014. године је ангажован у склопу пројеката *"Танки слојеви једнослојних угљеничних нанотуба и графена за примену у електроници"* руководиоца др Биљане Тодоровић-Марковић и *"Физички процеси у синтези нових наноструктурних материјала"* руководиоца др Момира Милосављевића који су финансирани од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије. До сада је аутор или ко-аутор неколико радова објављених у међународним и домаћим часописима.

Члан је Српског хемијског друштва од 2010. године.

10. Прилози

10.1. Објављени научни радови и саопштења из докторске дисертације

- [1] **D. Kepić**, Z. Marković, I. Holclajtner Antunović, M. Nikolić, M. Dramićanin, M. Marinović Cincović, B. Todorović Marković: "OPO laser light absorption and evolutionary behaviour of SWCNT thin films", *J. Optoelectr. and Adv. Mater.*, 14 (2012) 95-99
- [2] Z. Marković, **D. Kepić**, I. Holclajtner Antunović, M. Nikolić, M. Dramićanin, M. Marinović Cincović, B. Todorović Marković: "Raman study of single wall carbon nanotube thin films treated by laser irradiation and dynamic oxidation", *J. Raman Spec.*, 43 (2012) 1413-1422
- [3] **D. Kepić**, Z. Marković, D. Tošić, I. Holclajtner Antunović, B. Adnadjević, J. Prekodravac, D. Kleut, M. Dramićanin, B. Todorović Marković: "Surface modification of single wall carbon nanotube thin films by microwaves: a Raman spectroscopy study", *Physica Scripta* (in press)
- [4] Zbornici međunarodnih naučnih skupova *ICOM 2012*, Belgrade, Serbia, 3-6.9.2012. **D. Kepić**, Z. Marković, D. Tošić, I. Holclajtner Antunović, B. Adnadjević, J. Prekodravac, D. Kleut, M. Dramićanin, B. Todorović Marković: "Surface modification of single wall carbon nanotube thin films by microwaves: a Raman spectroscopy study"
- [5] Zbornici međunarodnih naučnih skupova *Tenth young researchers' conference - Materials science and engineering*, Belgrade, Serbia, 21-23.12.2011. **D. Kepić**, Z. Marković, I. Holclajtner Antunović, M. Nikolić, M. Dramićanin, B. Todorović Marković: "Comparison of structural modifications of SWCNT thin films treated by laser and thermal irradiation"

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Дејан Кепић

број индекса 310/09

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Модификација једнослојних угљеничних нанотуба електромагнетним зрачењем
из видљиве, инфрацрвене и микроталасне области

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

Потпис докторанда

У Београду, 20.05.2013



Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Дејан Кепић

Број индекса 310/09

Студијски програм _____

Наслов рада Модификација једнослојних угљеничних нанотуба
електромагнетним зрачењем из видљиве, инфрацрвене и
микроталасне области

Ментор др Иванка Холцлајтнер Антуновић

Потписани/а Дејан Кепић

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, 20.05.2013.



Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Модификација једнослојних угљеничних нанотуба електромагнетним
зрачењем из видљиве, инфрацрвене и микроталасне области

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

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

Потпис докторанда

У Београду, 20.05.2013.