

# Komparativna analiza različitih metoda za sintezu grafenskih nanotraka

Dragana D. Tošić, Zoran M. Marković, Svetlana P. Jovanović, Momir S. Milosavljević,  
Biljana M. Todorović Marković

Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke Vinča, Beograd, Srbija

## Izvod

Grafenske nanotrake su tanke trake grafena koje su zbog svojih interesantnih strukturnih, elektronskih i magnetnih osobina privukle pažnju velikog broja istraživača. Postoji više postupaka sinteze grafenskih nanotraka kao što su: litografski, sonohemijski, hemijski metodi i metod „otvaranja“ ugljeničnih nanotuba. U radu je predstavljen novi veoma efikasni postupak za produkciju grafenskih nanotraka gama zračenjem grafena dispergovanog u ciklopentanonu. Opisane su strukturne i optičke osobine sintetisanih nanotraka. Takođe su predstavljeni rezultati komparativne analize morfoloških osobina grafenskih nanotraka koje su sintetisane različitim metodama. Istaknute su prednosti i nedostaci svih navedenih postupaka sinteze. Osobine koje izdvajaju metod gama zračenja od ostalih jesu veliki prinos nanotraka i postojanje fotoluminescence u plavoj oblasti vidljive svetlosti.

**Ključne reči:** grafenske nanotrake, gama zračenje, AFM, fotoluminescencija, komparativna analiza.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Grafen je novi materijal koji se sastoji od monoatomske planarne listiće sastavljenih od atoma ugljenika uređenih u dvodimenzionalnoj (2D) heksagonalnoj kristalnoj rešetki [1]. Grafen je postao poznat zbog svojih izuzetnih osobina transporta naelektrisanja, termalnih, optičkih i mehaničkih osobina [2]. Grafen je polumetal (ili poluprovodnik koji nema energetski procep), pa se zbog toga ne može koristiti za proizvodnju tranzistora sa efektom polja (eng. *field effect transistor* – FET) na sobnoj temperaturi [3].

Grafenske nanotrake (GNT) predstavljaju uske trake grafena za koje su poslednjih godina naučnici veoma zainteresovani zbog njihove jedinstvene strukture, električnih osobina i značajnih potencijalnih primena u uređajima baziranim na ugljeničnim materijalima, kao i u spintroničnim uređajima [4–9]. Pokazano je da ukoliko su širine nanotraka manje od 10 nm [10], u njima postoji energetski procep takav da je moguća njihova primena u oblasti proizvodnje tranzistora sa efektom polja [11–13].

Razvijene su mnoge različite metode za sintezu grafenskih nanotraka. U litografskim metodama najčešće se koriste litografija elektronskim snopom [12–15], litografija mikroskopom atomske sile [16–18] i litografija skenirajućom tunelskom mikroskopijom [19]. Grafenske nanotrake se mogu sintetisati sonohemijskim [10,20,21] i hemijskim metodama, kao što su hemijska depozicija iz parne faze (eng. *chemical vapour deposition* – CVD) [22] i anizotropno nagrizanje (eng. *etch-*

NAUČNI RAD

UDK 621.38:53

Hem. Ind. 67 (1) 147–156 (2013)

doi: 10.2298/HEMIND120403056T

*ing*) [23,24]. Još jedan veoma zanimljiv metod za proizvodnju grafenskih nanotraka je „otvaranje“ (eng. *unzip-ping*) ugljeničnih nanotuba [25–27].

U ovom radu biće predstavljena komparativna analiza različitih metoda sinteze grafenskih nanotraka. Efikasnost postojećih metoda će biti poređena sa novom metodom sinteze nanotraka – gama zračenja grafena dispergovanog u ciklopentanonu.

## EKSPERIMENTALNA POSTAVKA

### Postupak sinteze grafenskih nanotraka metodom gama zračenja

2 mg grafita (Timcal KS4) rastvoreno je u 10 ml ciklopentanona i sonificirano (u ultrazvučnoj kadi snage 750 W) tokom 32 h. Koloid grafena je potom centrifugiran na 400 obrt/min. Supernatanti su zračeni flukansom gama zraka koji potiče od  $^{60}\text{Co}$  nuklida sa energijom fotona od 1,3 MeV (Centar za zračenje, Institut za nuklearne nauke „Vinča“). Uzorci su izloženi gama zračenju sa dozama od 25, 50, 100 i 125 kGy, redom. Deset mikrolitara koloida je deponovano na očišćenu  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  podlogu metodom deponovanja slojeva na rotirajuću podlogu delovanjem centrifugalne sile (eng. *spin coating*) tokom jednog minuta pri brzini od 3000 obrt/min. Deponovani slojevi su sušeni u vakuumskoj peći na 600 °C i  $10^{-5}$  mbar tokom jednog sata da bi se potpuno uklonio ciklopentanon i njegovi radiolitički produkti.

### Metode za karakterizaciju grafenskih nanotraka sintetisanih gama zračenjem

Mikrostruktura i morfološke promene oligografenskih nanotraka deponovanih na silicijumskim podlo-

Prepiska: D.D. Tošić, Institut za nuklearne nauke Vinča, p.pr. 522, 11001 Beograd, Srbija.

E-pošta: [draganica@vinca.rs](mailto:draganica@vinca.rs)

Rad primljen: 3. april, 2012

Rad prihvaćen: 15. maj, 2012

gama su snimani mikroskopom atomske sile (Quesant) koji je radio u naizmeničnom režimu rada u vazduhu na sobnoj temperaturi. Za snimanje su korišćene standardne silicijumske iglice (Nano and more) sa konstantom sile od 40 N/m.

TEM slike su snimane TEM Philips EM 400T uređajem koji je radio na 120 kV. Uzorci su pripremani nakapavanjem disperzije nanotraka na bakarnu mrežu prevučenu slojem ugljenika.

Merenja Fourier-ove infracrvene spektroskopije (eng. *Fourier transform infrared spectroscopy* – FTIR) vršena su na Nicolet 380 FTIR spektrometru (Thermo Electron Corporation). Disperzija grafenskih nanotraka je deponovana na staklenu podlogu i sušena u vazduhu na 150 °C. Deponovani slojevi su potom sušeni u vakuumskoj peći na 600 °C i  $10^{-5}$  mbar tokom jednog sata. Dobijeni depozit je sastrugan sa staklene podloge i pomešan sa KBr prahom i potom su pod pritiskom u presi formirane tablete.

Spektri fotoluminescence oligografenskih nanotraka deponovanih na silicijumu su snimani na sobnoj temperaturi, na Fluorolog-3 Model FL3-221 spektrofluorimetrovom sistemu (HORIBA Jobin-Yvon). Emisioni spektri su mereni pomoću 450 W Xenon lampe koja je korišćena kao izvor eksitacije.

## PRIKAZ REZULTATA

### Morfologija površine grafenskih nanotraka sintetisanih gama zračenjem

Morfološke karakteristike grafenskih nanotraka su ispitivane mikroskopijom atomske sile (eng. *atomic force microscopy* – AFM) i transmissionom elektronskom mikroskopijom (eng. *transmission electron microscopy* – TEM). Prosečna visina oligografena dispergovanog u ciklopentanonu je pre izlaganja gama zračenju bila 12 nm (profil površine na slikama 1a i 1b).

Analiziranjem više od dvadeset AFM slika je sakupljeno dovoljno statističkih podataka za opis raspodele širina, visina i prinosa nanotraka koje su nastale pod uticajem različitih doza gama zračenja. Rezultati ove analize su prikazani u tabeli 1.

Kada se oligografen izlaže gama zračenju od 25 kGy (slika 2), gama zraci seku oligografen na grafenske listiće manjih dimenzija. Prosečni dijometri dobijenih struktura su 1  $\mu$ m, a visine 10 nm. U ovoj fazi još uvek nisu uočljivi znaci formiranja grafenskih nanotraka.

Gama zračenje od 50 kGy (slika 3) indukuje longitudinalno sečenje oligografena koje vodi formiranju izrezanih oligografenskih listića i grafenskih nanotraka. Naša pretpostavka je da je atomski vodonik, koji se oslobađa u procesu gama ozračivanja ciklopentanona, odgovoran za sečenje grafena [28,29]. Na slikama 3b i 3c prikazane su AFM slike na kojima se vidi početak procesa sečenja oligografenskih listića koji vodi formiranju

ranju grafenskih nanotraka. Prosečne širine sintetisanih grafenskih nanotraka su između 70 i 80 nm, a prosečne visine 7 nm.

Na slici 4a prikazane su grafenske nanotrake formirane gama ozračivanjem oligografena dozom od 100 kGy. Prosečne širine grafenskih nanotraka su između 60 i 70 nm, a prosečne visine su 6 nm (slika 4b).

Analizom AFM slika može se zaključiti da je primenom gama zračenja doze od 125 kGy prinos nanotraka mnogo veći u odnosu na ostale primenjene doze (slika 5a, tabela 1). Prosečne širine ovih nanotraka su 30 nm, a prosečne visine između 1 i 6 nm (slika 5b). Na osnovu prikazanih rezultata izvodi se zaključak da povećanjem doze gama zračenja, kojom se deluje na oligografenske listiće, prinos grafenskih nanotraka raste, a njihova visina i širina se smanjuju.

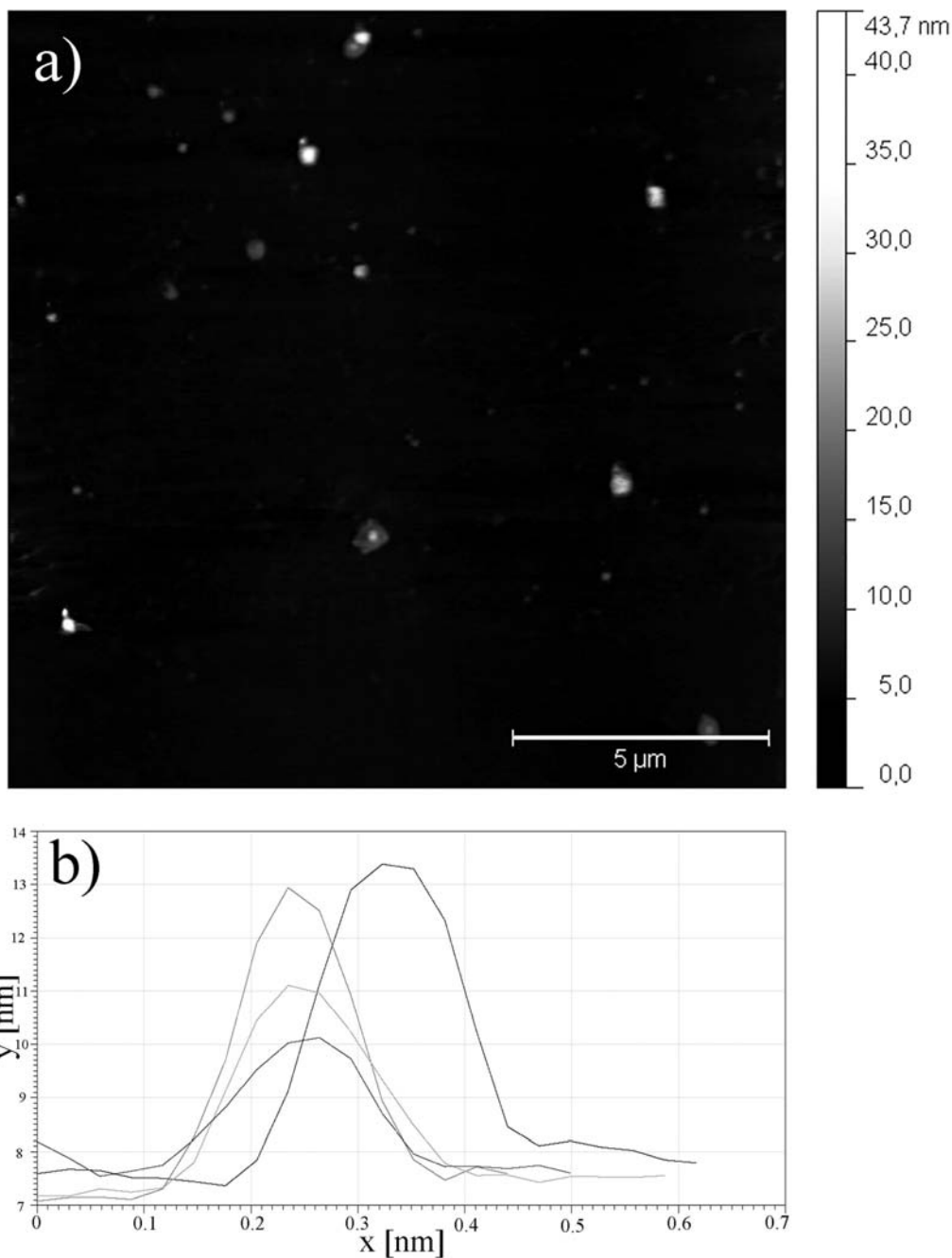
Teorijska istraživanja su predvidela snažnu zavisnost energetskog procepa u odnosu na širinu i kristalografiku orijentaciju nanotraka [19]. Ova zavisnost otvara mogućnost kontrolisanja elektronske strukture grafenskih nanotraka. Grafenska nanotraka prikazana na slici 5b ima pravilno definisanu strukturu ivice, što predstavlja neophodan uslov za smanjenje negativnog uticaja efekata ivica [30]. Da bi se postigao željeni energetski procep, neophodne su veoma uske grafenske nanotrake, pa uticaj grafenskih ivica može biti presudan. Teorijski je pokazano da nepravilnosti ivica mogu da indukuju elektronska stanja unutar oblasti procepa [19].

Površinska morfologija formiranih grafenskih nanotraka je ispitivana i TEM tehnikom. Snimane su grafenske nanotrake dobijene primenom doze zračenja od 125 kGy. Analiza TEM slika pokazuje grafenske nanotrake manjeg dijametra od onih dobijenih analizom AFM slika. Dimenzije grafenskih nanotraka nisu ekvivalentne zbog osobine konvolucije vrha AFM iglice [31] (slika 6). TEM slika (slika 6b) prikazuje prosečne nanotrake širine 10 nm, a AFM slika (slika 6a) prosečne nanotrake širine 30 nm.

### Strukturna analiza grafenskih nanotraka sintetisanih gama zračenjem

Strukturna analiza dobijenih grafenskih nanotraka je izvršena korišćenjem FTIR spektroskopije. FTIR spektar oligografenskih nanotraka je prikazan na slici 7. Široka traka na  $3400\text{ cm}^{-1}$  potiče od O–H vibracija istezanja u vodi i hidroksilnih grupa koje su vezane na ugljeničnu mrežu oligografenskih nanotraka. Uočljive su i dve trake na  $2920$  i  $2850\text{ cm}^{-1}$  koje predstavljaju asimetrično istezanje i simetrične vibracije u metilenskim grupama  $\text{CH}_2$  [32].

Vibracije istezanja C=O veze u karboksilnoj grupi su vidljive na  $1690\text{ cm}^{-1}$ . Trake koje se nalaze na  $2000$  i na  $882\text{ cm}^{-1}$  potiču od karboksilnih grupa (–CO–OH), dok se trake na  $1600$  i  $1430\text{ cm}^{-1}$  mogu pripisati jonizovanim karboksilnim grupama. Trake na  $1370$  i  $1260\text{ cm}^{-1}$  nastale su usled prisustva hidroksilnih grupa koje su ve-



Slika 1. a) AFM slika oligografena dispergovanog u ciklopentanonu pre izlaganja gama zračenju; b) profil površine koji prikazuje da je prosečna visina oligografena 12 nm.

Figure 1. a) AFM image of oligographene dispersed in cyclopentanone before gamma irradiation; b) surface profile that shows that average height of oligographene is 12 nm.

Tabela 1. Raspodela širina, visina i prinosa grafenskih nanotraka dobijenih primenom različitih doza gama zračenja  
Table 1. Distribution of widths, heights and yield of graphene nanoribbons produced at different irradiation doses

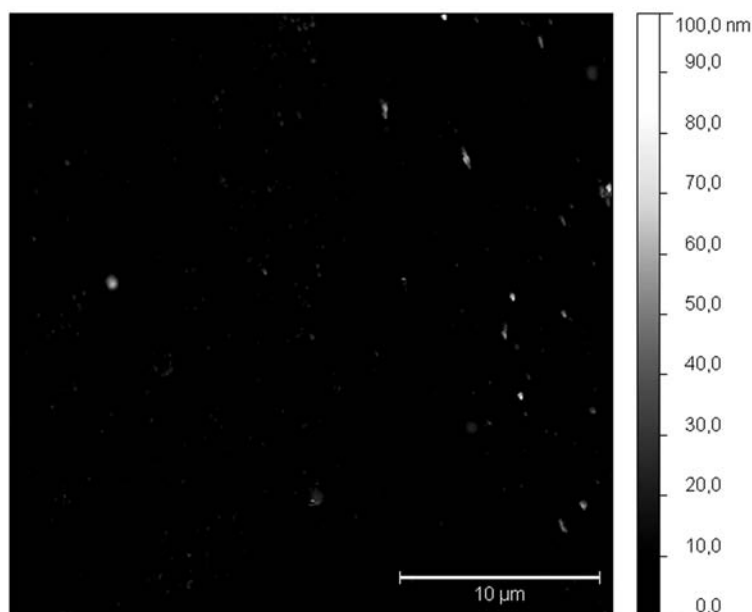
Karakteristika GNT	Intenzitet gama zračenja, kGy			
	25	50	100	125
Prosečna širina GNT, nm	–	70–80	60	30
Prosečna visina GNT, nm	–	7	6	1–6
Prosečni prinos GNT, %	–	10	25	49

zane za aromatičnu ugljeničnu osnovu. Traka na  $1026\text{ cm}^{-1}$  potiče od  $\text{CH}_2\text{-OH}$  veza [32].

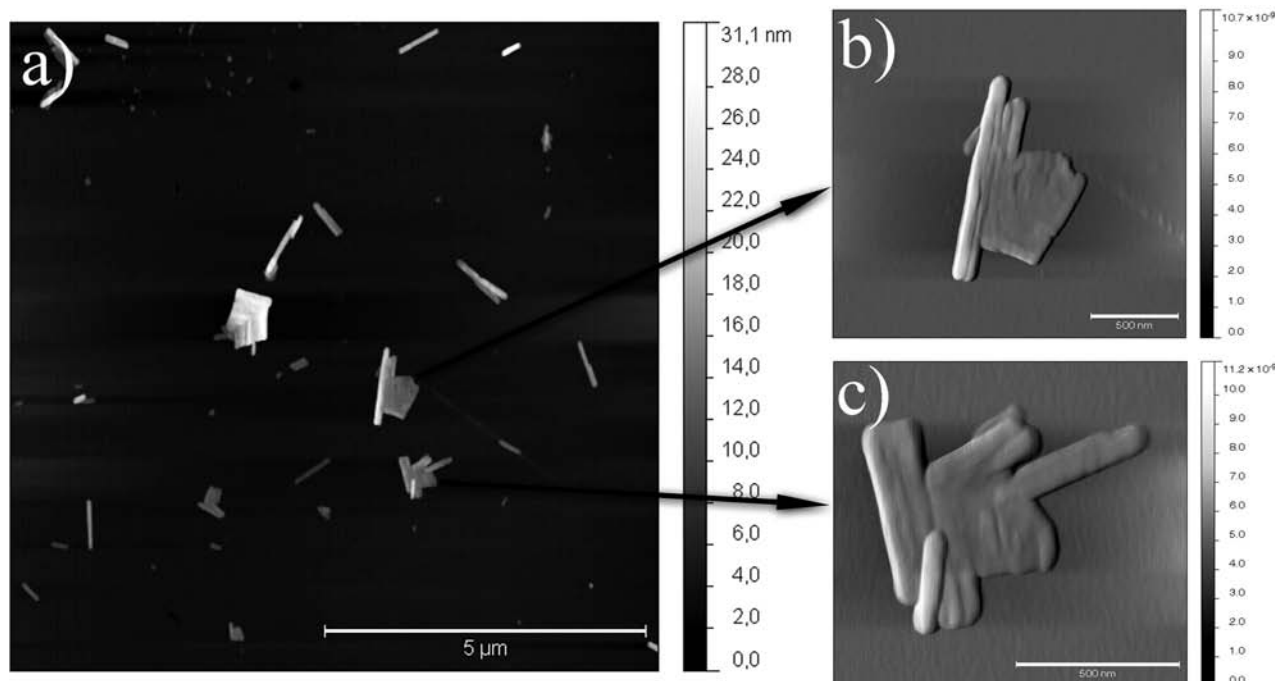
#### Fotoluminescentna merenja grafenskih nanotraka sintetisanih gama zračenjem

Oligografenske nanotrake nastale ozračivanjem pri dozi od 125 kGy emituju svetlo plavu luminescencu kada se pobuđuju različitim talasnim dužinama ultraljubičaste svetlosti (slika 8). Pobuđivanjem na 328 nm,

fotoluminescentni (eng. *photoluminescence* – PL) spektar pokazuje jak maksimum na 394 nm. Kao i kod mnogih luminescentnih nanočestica, oligografenske nanotrake pokazuju fotoluminescentne osobine zavisne od eksitacije [33]. Kada se talasna dužina eksitacije poveća na 394 nm, fotoluminescentni maksimum se pomera na veću talasnu dužinu od 447 nm i njegov intenzitet opa-



Slika 2. Pri ozračivanju grafena dozom od 25 kGy formiranje grafenskih nanotraka još uvek nije započelo.  
Figure 2. Formation of graphene nanoribbons had not yet begun at irradiation dose of 25 kGy.

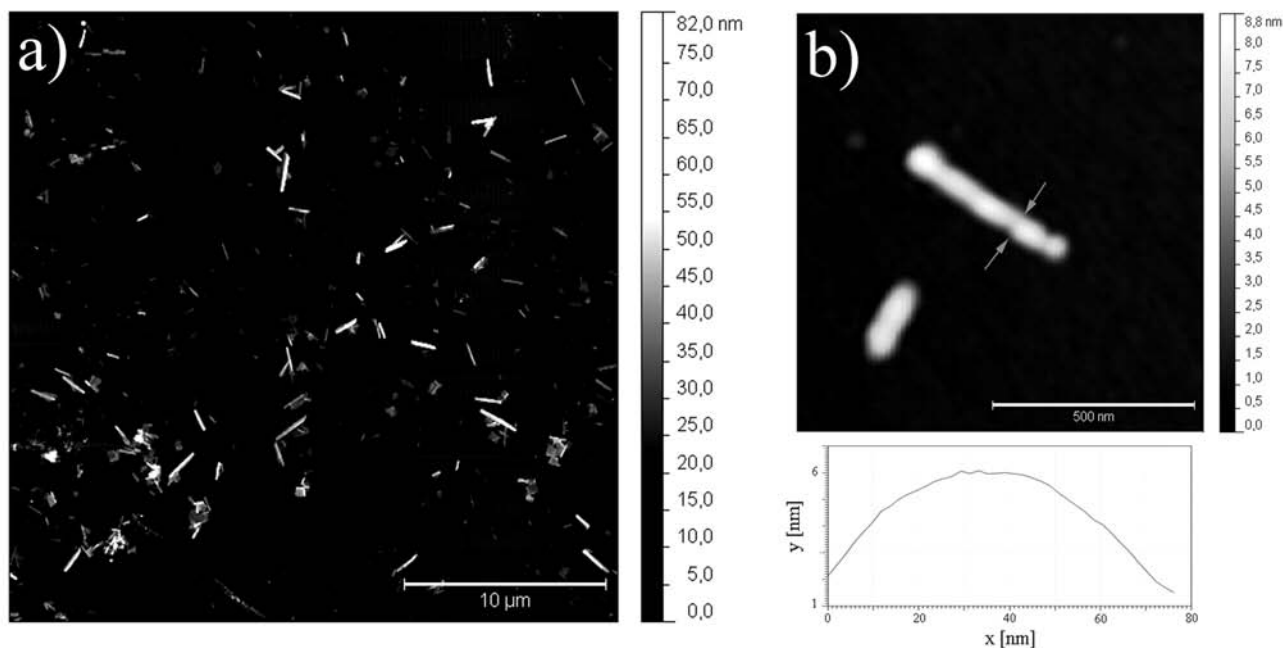


Slika 3. Pri dozi zračenja od 50 kGy je vidljiv proces sečenja grafenskih listića i nastanka grafenskih nanotraka.  
Figure 3. Cutting process of graphene sheets and formation of graphene nanoribbins is visible at irradiation dose of 50 kGy.

da. Pri eksitaciji od 532 nm, fotoluminescenca se ne može detektovati.

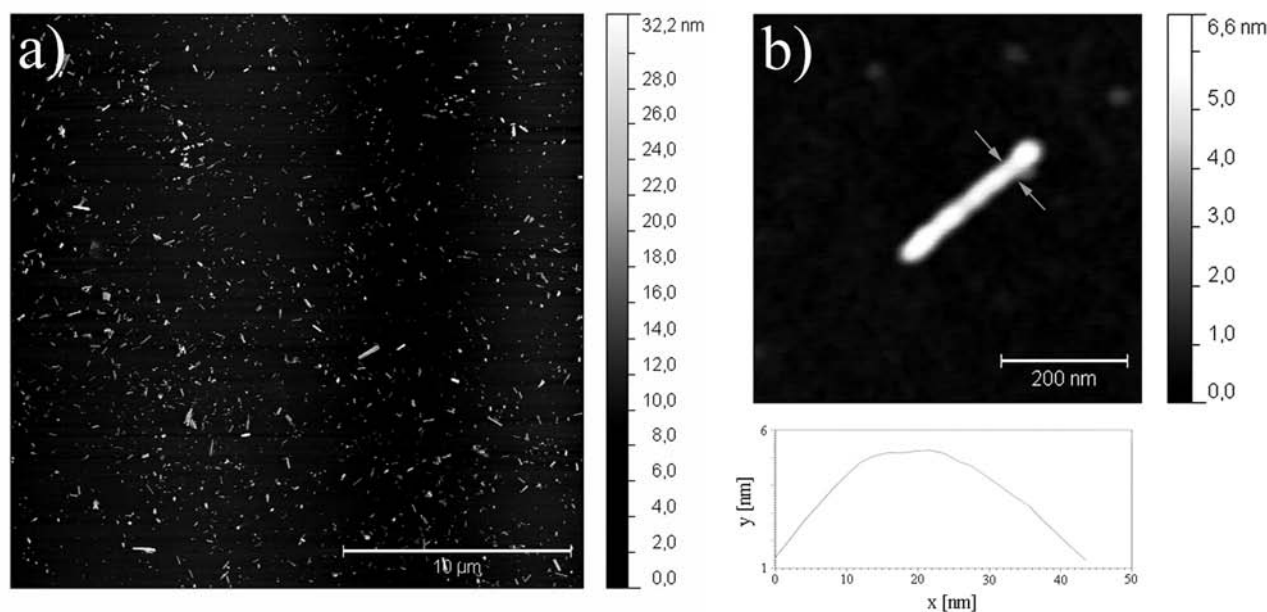
Neke luminescentne ugljenične nanostrukture, kao što su ugljenične nanotube i amorfne i kristalne ugljenične nanočestice, pokazuju slično luminescentno ponašanje. One takođe imaju luminescencu koja zavisi od talasne dužine eksitacije, kao i najsnažniju emisiju u

plavoj oblasti spektra. Ovi nanomaterijali se razlikuju u svojoj ugljeničnoj osnovi [34], ali zbog sličnog luminescentnog ponašanja se može zaključiti da imaju isto luminescentno poreklo. U slučaju grafenskih nanotraka sintetisanih gama zračenjem se može pretpostaviti da luminescentne grupe predstavljaju površinske defekte koji su nastali kao posledica delovanja gama zračenja.



Slika 4. a) Pri ozračivanju grafena dozom od 100 kGy, dimenzije nanotraka se smanjuju, a prinos raste; b) AFM slika i profil prosečne nanotrake dobijene ozračivanjem sa dozom od 100 kGy.

Figure 4. a) When graphene is irradiated with a dose of 100 kGy, dimensions of graphene nanoribbons are reducing and a yield becomes much higher; b) AFM image of average nanoribbon produced at a dose of 100 kGy.



Slika 5. a) Najveći prinos grafenskih nanotraka je pri dozi od 125 kGy; b) AFM profil površine prikazuje pravilne ivice grafenske nanotrake visine 4 nm.

Figure 5. a) The highest yield of graphene nanoribbons is after irradiation dose of 125 kGy; b) AFM surface profile of graphene nanoribbon with smooth edges and 4 nm height.

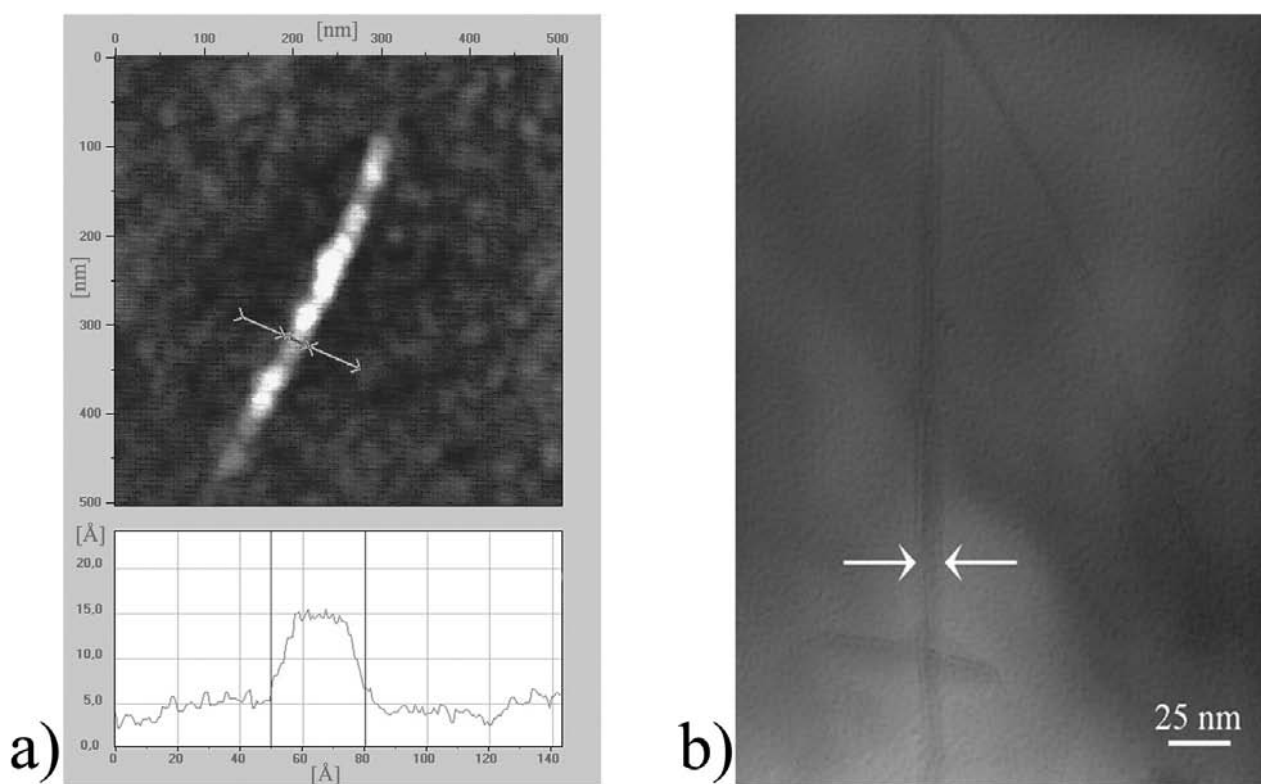
## DISKUSIJA

U ovom poglavlju će biti predstavljeni rezultati komparativne analize različitih metoda sinteze grafenskih nanotraka.

Litografske metode su podeljene na fotolitografiju, litografiju elektronskim snopom, litografiju mikroskopijom atomske sile, litografiju skenirajućom tunelskom mikroskopijom, itd. Litografija elektronskim snopom je prva litografska metoda koja je korišćena za dobijanje grafenskih nanotraka. Najuže nanotrake proizvedene ovom metodom imaju širine od 10 do 15 nm. Metodom litografije elektronskim snopom je eksperimentalno pokazano da je veličina energetskog procepa obrnuto proporcionalna širini nanotrake [13]. Međutim, grafenske nanotrake proizvedene na ovaj način se značajno razlikuju od idealnih modela postavljenih u teorijskim studijama, zbog toga što se tehnikom litografije elektronskim snopom ne može postići kontrola rezolucije na atomskom nivou. Prednost litografije mikroskopijom atomske sile koja je zasnovana na lokalnoj anodnoj oksidaciji (eng. *AFM based local anodic oxidation* – AFM-LAO) jeste u tome što pruža mogućnost ispitivanja litografskog obrazca tokom samog litografskog procesa. Grafenske nanotrake dobijene ovom metodom imaju prosečne širine 25 nm [17]. Litografija skenirajućom

tunelskom mikroskopijom je trenutno jedina tehnika kojom se dobijaju grafenske nanotrake atomske rezolucije, koje su sečene duž predodređenih orijentacija kristalne rešetke i koje imaju širine od 10 nm. Ovakav rezultat pruža mogućnost potpunog upravljanja električnom strukturom grafenskih nanotraka [19].

Grafenske nanotrake se mogu dobiti i metodom „otvaranja“ ugljeničnih nanotuba. Jedan od načina za „otvaranje“ višeslojnih ugljeničnih nanotuba je proces oksidacije u rastvoru koji omogućava masovnu proizvodnju grafenskih nanotraka širina većih od 100 nm, kada prinos nanotraka iznosi blizu 100% [26]. Međutim, dobijene grafenske nanotrake su jako dopirane tokom reakcije oksidacije, pa je u ovom procesu neophodno izvršiti još dva dodatna redukciona procesa (hidrazinska redukcija i vodonično žarenje) da bi se ponovo uspostavile električne osobine. Dai i saradnici [27] razvili su tehniku suvog nagrivanja pomoću koje se „otvaranjem“ ugljeničnih nanotuba dobijaju grafenske nanotrake. Širine nanotraka dobijenih na ovaj način se mogu kontrolisati uslovima nagrivanja i veličinom početnih višeslojnih ugljeničnih nanotuba. Na primer, grafenske nanotrake pravilnih ivica i širina od 10–20 nm su dobijene korišćenjem višeslojnih ugljeničnih nanotuba koje imaju dijametar od 8 nm [27].



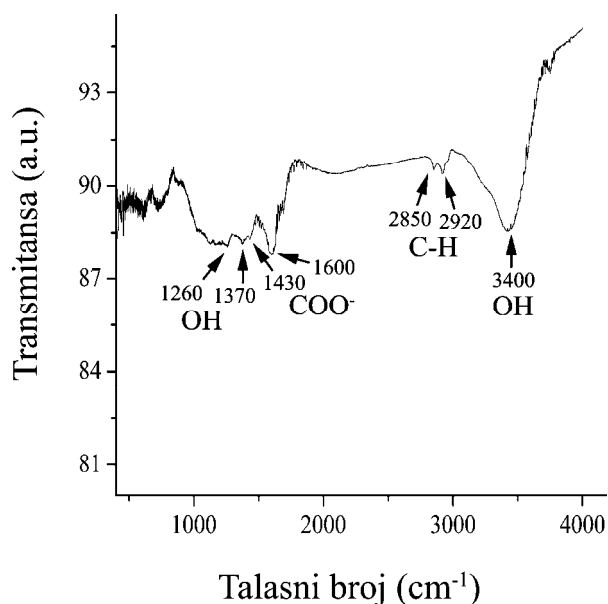
Slika 6. a) AFM slika jednoslojne grafenske nanotrake i odgovarajući profil koji prikazuje širinu od 30 nm i visinu od 1 nm; b) TEM slika grafenske nanotrake širine 20 nm.

Figure 6. a) AFM image of single layer graphene nanoribbon and corresponding profile that revealed width of 30 nm and height of 1 nm; b) TEM image of graphene nanoribbon that is 20 nm wide.

Tabela 2. Poređenje širina, visina i prinosa grafenskih nanotraka, dobijenih različitim metodama sinteze sa metodom gama zračenja  
 Table 2. Comparison of widths, heights and yield of graphene nanoribbons produced by different synthesis methods with our gamma irradiation method

Karakteristika GNT	Metoda sinteze za dobijanje GNT							γ-Zračenje
	Litografske			Od nanotuba	Hemijske			
	e-Snop	AFM-LAO	STM		Sono-hemijski	CVD	Anizotropsko nagrizanje	
Širina, nm	10–15	25	10	10–100	5–50	20–300	10	10–20
Visina, nm	0,5	1–20	1	1,8–2	1–1,8	15	0,8	1
Prinos, %	– <sup>a</sup>	–	–	2–100	–	–	–	49

<sup>a</sup>U literaturi nema dostupnih podataka



Slika 7. FTIR spektar grafenskih nanotraka.  
 Figure 7. FTIR spectrum of graphene nanoribbons.

Dai i saradnici su razvili i sonohemijsku metodu za stvaranje ultra-tankih grafenskih nanotraka sa pravilnim ivicama, eksfolijacijom grafita u polimernim rastvorima [20]. Širine dobijenih grafenskih nanotraka su u opsegu od 50 nm do ispod 10 nm. Ova tehnika je jedina do danas koja je predstavila grafenske nanotrake širina manjih od 5 nm koje mogu imati primenu u uređajima. Korišćenjem metoda hemijske depozicije iz parne faze može se proizvesti veliki broj kristalnih grafenskih nanotraka, ali bez mogućnosti kontrolisanja njihove širine i debljine [22]. Metodom anizotropnog nagrizanja dobijaju se nanotrake uže od 10 nm korišćenjem Ni nanočestica za nagrizanje jednoslojnog grafena [24]. Efikasnost ovog metoda je smanjena zbog poteškoća koje nastaju pri kontrolisanju kretanja nanočestica. Na ovaj način bi bila moguća proizvodnja cik-cak grafenskih nanotraka sa veoma pravilnim ivicama, što može biti od velikog značaja za izračunavanje spinskih osobina ovih grafenskih nanostrukture.

Izloženi metodi predstavljaju važan napredak u proizvodnji grafenskih nanotraka. Međutim, oni još uvek imaju ograničenje u kontrolisanju i predvidljivosti proiz-

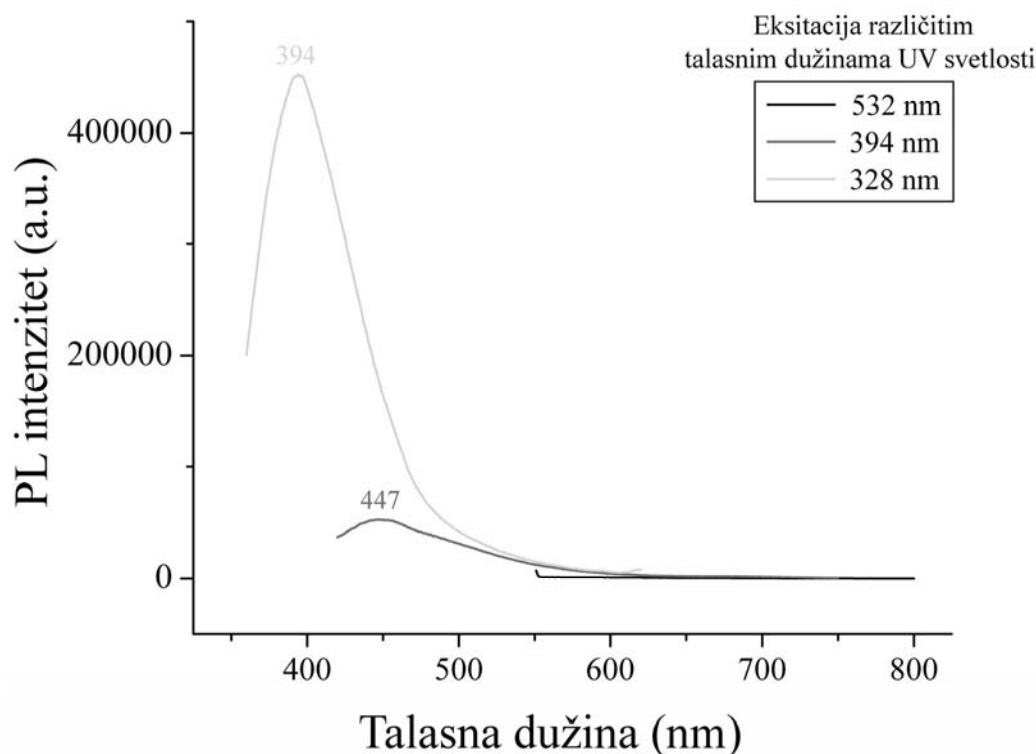
vodnje grafenskih nanotraka koje su širine ispod 10 nm. Nedavno su Huang i saradnici prijavili racionalan pristup za proizvodnju grafenskih nanotraka korišćenjem pre-sintetizovanih nanočica kao maske za nagrizanje [35]. Ovom metodom se na visoko kontrolisani način mogu proizvoditi grafenske nanotrake uže od 10 nm.

Metodom sečenja listova grafena na uske grafenske nanotrake menja se električna struktura ovog materijala, koji od polu-metala koji nema energetski procep, postaje materijal sa energetskim procepom čiju je veličinu moguće kontrolisati. Da bi bila moguća komercijalna primena u oblasti proizvodnje tranzistora koji rade na sobnoj temperaturi, neophodno je sintetisati grafenske nanotrake koje su uže od 10 nm [10]. Zbog toga se kao jedan od ciljeva eksperimentalnih istraživanja postavlja pronalaženje načina sintetisanja veoma uskih grafenskih nanotraka. Poređenje morfoloških karakteristika grafenskih nanotraka koje su dobijene navedenim metodama sinteze sa našom metodom gama zračenja oligografena dispergovanog u CPO-u je prikazano u tabeli 2.

Iako su sintetisane nanotrake različitih dimenzija i veličine energetskog procepa, do sada u literaturi nije prijavljena osobina fotoluminescence [36]. U poređenju sa svim prikazanim metodama, gama zračenjem grafena se formiraju nanotrake koje po prvi put pokazuju osobine luminescence u plavoj oblasti spektra. Na ivicama i na mestima defekta grafitnih struktura mogu se nalaziti različite hemijske funkcionalne grupe [37], na osnovu čega se pretpostavlja da je jaka fotoluminescencija posledica površinskih defekata na ivicama nanotraka. Pronalazak fotoluminescence grafenskih nanotraka otvara mogućnost proširenja primene materijala zasnovanih na grafenu na polja kao što su optoelektronika i biološko markiranje [38].

## ZAKLJUČAK

U ovom radu je prikazana komparativna analiza različitih metoda za sintezu grafenskih nanotraka. Dat je pregled postojećih tehnika koje obuhvataju litografske metode, metode „otvaranja“ ugljeničnih nanotuba, kao i različite vrste hemijskih metoda za sintetisanje grafenskih nanotraka. Naša istraživačka grupa je sin-



Slika 8. Spektri fotoluminescence grafenskih nanotraka dobijenih pri dozi od 125 kGy, koje emituju luminescencu u plavoj oblasti vidljive svetlosti.

Figure 8. Photoluminescent spectra of graphene nanoribbons produced at a dose of 125 kGy show luminescent behavior in a blue region of visible light.

tetisala grafenske nanotrake postupkom gama ozračenja grafena dispergovanog u ciklopentanonu. Analizom AFM i TEM slika uočeno je da su dimenzije dobijenih nanotraka obrnuto proporcionalne sa primenjenom dozom gama zračenja. Najbolji rezultati su dobijeni pri izlaganju dozi od 125 kGy, što je rezultovalo nanotrakama visina 1 nm i širina 10–20 nm. U odnosu na ostale prikazane rezultate, nanotrake sintetisane gama zračenjem imaju neznatno veće dimenzije visina i širina. Prinos grafenskih nanotraka u odnosu na početnu količinu grafena je približno 49% što je, posle metode longitudinalnog „otvaranja“ ugljeničnih nanotuba, rezultat daleko bolji od ostalih. Osobina koja naš metod izdvaja od svih ostalih je postojanje luminescencije u plavoj oblasti vidljive svetlosti.

Na osnovu izloženih činjenica, smatramo da je prikazani postupak sinteze dobar kandidat za potencijalnu buduću masovnu proizvodnju grafenskih nanotraka ujednačenih dimenzija, kao i za otvaranje puta budućim istraživanjima za primene ugljeničnih nanomaterijala u optoelektronici i biološkom markiranju.

#### Zahvalnica

Autori se zahvaljuju na podršci Ministarstvu prosvete i nauke Republike Srbije (projekat br.OI172003).

#### LITERATURA

- [1] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat. Mater.* **6** (2007) 183–191.
- [2] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, S. Seal, Graphene based materials: past, present and future, *Prog. Mater. Sci.* **56** (2011) 1178–1271.
- [3] J. Bai, Y. Huang, Fabrication and electrical properties of GNRs, *Mater. Sci. Eng., R* **70** (2010) 341–353.
- [4] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors, *Science* **319** (2008) 1229–1232.
- [5] X. Yang, X. Dou, A. Rouhanipour, L. Zhi, H.J. Räder, K. Müllen, Two-dimensional graphene nanoribbons, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 4216–4217.
- [6] Y.-W. Son, M.L. Cohen, S.G. Louie, Half-metallic graphene nanoribbons, *Nature* **444** (2006) 347–349.
- [7] A. Yamashiro, Y. Shimoi, K. Harigaya, K. Wakabayashi, Spin- and charge-polarized states in nanographene ribbons with zigzag edges, *Phys. Rev., B* **68** (2003) 193410.
- [8] M. Y. Han, B. Ozyilmaz, Y.B. Zhang, P. Kim, Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons, *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 206805.
- [9] L. Yang, M. L. Cohen, S.G. Louie, Excitonic effects in the optical spectra of graphene nanoribbons, *Nano Lett.* **7** (2007) 3112–3115.
- [10] X. Wang, Y. Ouyang, X. Li, H. Wang, J. Guo, H. Dai, Room-temperature All-Semiconducting Sub-10-nm Gra-



- phene Nanoribbon Field- Effect Transistors, *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 206803.
- [11] L. Jiao, X. Wang, G. Diankov, H. Wang, H. Dai, Facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons, *Nat. Nanotechnol.* **5** (2010) 321–325.
- [12] Z. Chen, Y.M. Lin, M.J. Rooks, P. Avouris, Graphene nanoribbon electronics, *Physica E* **40** (2007) 228–232.
- [13] M.Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, P. Kim, Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons, *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 206805.
- [14] A.N. Broers, A.C.F. Hoole, J.M. Ryan, Electron beam lithography – Resolution limits, *Microelectron. Eng.* **32** (1996) 131–142.
- [15] J. Sone, J. Fujita, Y. Ochiai, S. Manako, S. Matsui, E. Nomura, T. Baba, H. Kawaura, T. Sakamoto, C. D. Chen, Y. Nakamura, J. S. Tsai, Nanofabrication toward sub-10 nm and its application to novel nanodevices, *Nanotechnology* **10** (1999) 135.
- [16] S. Masubuchi, M. Ono, K. Yoshida, K. Hirakawa, T. Machida, Fabrication of graphene nanoribbon by local anodic oxidation lithography using atomic force microscope, *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 082107.
- [17] L. Weng, L. Zhang, Y.P. Chen, L.P. Rokhinson, Atomic force microscope local oxidation nanolithography of graphene, *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 093107.
- [18] A.J.M. Giesbers, U. Zeitler, S. Neubeck, F. Freitag, K.S. Novoselov, J.C. Maan, Nanolithography and manipulation of graphene using an atomic force microscope, *Solid State Commun.* **147** (2008) 366–369.
- [19] L. Tapasztó, G. Dobrik, P. Lambin, L. P. Biró, Tailoring the atomic structure of graphene nanoribbons by STM lithography, *Nat. Nanotechnol.* **3** (2008) 397–401.
- [20] X.L. Li, X.R. Wang, L. Zhang, S.W. Lee, H.J. Dai, Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors, *Science* **319** (2008) 1229–1232.
- [21] Z-S. Wu, W. Ren, L. Gao, B. Liu, J. Zhao, H-M. Cheng, Efficient synthesis of GNRs sonochemically cut from graphene sheets, *Nano Res.* **3** (2010) 16–22.
- [22] J. Campos-Delgado, J.M. Romo-Herrera, X.T. Jia, D.A. Cullen, H. Muramatsu, Y.A. Kim, T. Hayashi, Z.F. Ren, D.J. Smith, Y. Okuno, T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, M. Endo, H. Terrones, M.S. Dresselhaus, M. Terrones, Bulk production of a new form of  $sp^2$  carbon: Crystalline graphene nanoribbons, *Nano Lett.* **8** (2008) 2773–2778.
- [23] S.S. Datta, D.R. Strachan, S.M. Khamis, A.T.C. Johnson, Crystallographic etching of few-layer graphene, *Nano Lett.* **8** (2008) 1912–1915.
- [24] L.C. Campos, V.R. Manfrinato, J.D. Sanchez-Yamagishi, J. Kong, P. Jarillo-Herrero, Anisotropic etching and nanoribbon formation in single-layer graphene, *Nano Lett.* **9** (2009) 2600–2604.
- [25] Z.X. Zhang, Z.Z. Sun, J. Yao, D.V. Kosynkin, J.M. Tour, Transforming carbon nanotube devices into nanoribbon devices, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 13460–13463.
- [26] D.V. Kosynkin, A.L. Higginbotham, A. Sinitskii, J.R. Lomeda, A. Dimiev, B.K. Price, J.M. Tour, Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons, *Nature* **458** (2009) 872–875.
- [27] L.Y. Jiao, L. Zhang, X.R. Wang, G. Diankov, H.J. Dai, Transforming carbon nanotube devices into nanoribbon devices, *Nature* **458** (2009) 877–880.
- [28] D.L. Dugle, G.R. Freeman, Gamma-radiolysis of cyclopentanone, *Trans. Faraday Soc.* **61** (1965) 1166–1173.
- [29] W.W. Bristowe, M. Katayama, C.N. Trumbore,  $\gamma$ -radiolysis of liquid cyclopentanone, *J. Phys. Chem.* **69** (1965) 807–815.
- [30] F. Schäffel, J.H. Warner, A. Bachmatiuk, B. Rellinghaus, B. Büchner, L. Schultz, M.H. Rummeli, On the catalytic hydrogenation of graphite for graphene nanoribbon fabrication, *Phys. Status Solidi B* **246** (2009) 2540–2544.
- [31] M. Rasa, B.W. M. Kuipers, A.P. Philipse, Atomic force microscopy and magnetic force microscopy study of model colloids, *J. Colloid Interf. Sci.* **250** (2002) 303–315.
- [32] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 2003–2004, pp. 9–86.
- [33] A.B. Bourlino, A. Stassinopoulos, D. Anglos, R. Zboril, M. Karakassides, E.P. Giannelis, Surface functionalized carbogenic quantum dots, *Small* **4** (2008) 455–458.
- [34] J.E. Riggs, Z. Carroll, D.L. Guo, Y.P. Sun, Strong Luminescence of solubilized carbon nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 5879–5880.
- [35] J.W. Bai, X.F. Duan, Y. Huang, Rational fabrication of graphene nanoribbons using a nanowire etch mask, *Nano Lett.* **9** (2009) 2083–2087.
- [36] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, A.C. Ferrari, Graphene photonics and optoelectronics, *Nat. Photonics* **4** (2010) 611–622.
- [37] K.S. Subrahmanyam, Prashant Kumar, Angshuman Nag, C.N.R. Rao, Blue light emitting graphene-based materials and their use in generating, *Solid State Commun.* **150** (2010) 1774–1777.
- [38] D. Pan, J. Zhang, Z. Li, M. Wu, Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots, *Adv. Mater.* **22** (2010) 734–738.

## SUMMARY

### COMPARATIVE ANALYSIS OF DIFFERENT METHODS FOR GRAPHENE NANORIBBON SYNTHESIS

Dragana D. Tošić, Zoran M. Marković, Svetlana P. Jovanović, Momir S. Milosavljević, Biljana M. Todorović Marković  
*University of Belgrade, Vinča Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, Serbia*

(Scientific paper)

Graphene nanoribbons (GNRs) are thin strips of graphene that have captured the interest of scientists due to their unique structure and promising applications in electronics. This paper presents the results of a comparative analysis of morphological properties of graphene nanoribbons synthesized by different methods. Various methods have been reported for graphene nanoribbons synthesis. Lithography methods usually include electron-beam (e-beam) lithography, atomic force microscopy (AFM) lithography, and scanning tunnelling microscopy (STM) lithography. Sonochemical and chemical methods exist as well, namely chemical vapour deposition (CVD) and anisotropic etching. Graphene nanoribbons can also be fabricated from unzipping carbon nanotubes (CNTs). We propose a new highly efficient method for graphene nanoribbons production by gamma irradiation of graphene dispersed in cyclopentanone (CPO). Surface morphology of graphene nanoribbons was visualized with atomic force and transmission electron microscopy. It was determined that dimensions of graphene nanoribbons are inversely proportional to applied gamma irradiation dose. It was established that the narrowest nanoribbons were 10–20 nm wide and 1 nm high with regular and smooth edges. In comparison to other synthesis methods, dimensions of graphene nanoribbons synthesized by gamma irradiation are slightly larger, but the yield of nanoribbons is much higher. Fourier transform infrared spectroscopy was used for structural analysis of graphene nanoribbons. Results of photoluminescence spectroscopy revealed for the first time that synthesized nanoribbons showed photoluminescence in the blue region of visible light in contrast to graphene nanoribbons synthesized by other methods. Based on disclosed facts, we believe that our synthesis method has good prospects for potential future mass production of graphene nanoribbons with uniform size, as well as for future investigations of carbon nanomaterials for applications in optoelectronics and biological labeling.

*Keywords:* Graphene nanoribbons • Gamma irradiation • AFM • Photoluminescence • Comparative analysis