

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Jasna M. Vujin

Fizičkohemijska karakterizacija heterostruktura dvodimenzionalnih materijala (grafen, volfram-disulfid) i bioloških molekula (cistein, 1,2-dipalmitoil-*sn*-glicero-3-fosfoholin)

Doktorska disertacija

Beograd, 2023.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Jasna M. Vujin

Physicochemical characterization of the
heterostructures of two-dimensional materials
(graphene, tungsten-disulfide) and biological
molecules (cysteine, 1,2-dipalmitoyl-*sn*-glycero-
3-phosphocholine)

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2023.

Mentori:

1. **dr Igor Pašti, redovni profesor**
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju
2. **dr Radmila Panajotović, naučni saradnik**
Univerzitet u Beogradu, Institut za fiziku Beograd

Članovi komisije:

1. **dr Nemanja Gavrilov, vanredni profesor**
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju;
2. **dr Ana Dobrota, docent**
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju;
3. **dr Ivana Milošević, naučni saradnik**
Univerzitet u Beogradu, Institut za fiziku Beograd;

Datum odbrane: _____

*„.....bez crne, bela ne bi vredela.....“
Đorđe Balašević*

*Posvećeno mojoj porodici
tati Miodragu, mami Gordani,
sestrama Divni i Milici*

Neizmerno hvala za sve što ste mi u životu pružili!

Doktorska disertacija urađena je u Laboratoriji za 2D-materijale, Centra za čvrsto stanje i nove materijale Instituta za fiziku Beograd (Univerzitet u Beogradu) u okviru projekta „Fizika uređenih nanostruktura i novih materijala u nanofotonici“ OII171005, koje je finansiralo Ministarstvo za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije.

Zahvaljujem se dr Radmili Panajotović i prof. dr Igoru Paštiju za ukazanu priliku za doktorske studije i mentorstvo.

Dr Ani Dobroti se zahvaljujem na podršci, komentarima i savetima prilikom pisanja finalne izrade ove teze.

Želim da se zahvalim dr Martini Gilić i dr Sonji Aškrabić za doprinos u primeni Ramanske spektroskopije i dr Vladi Lazoviću za SEM merenja.

Za divnu atmosferu, pozitivnu energiju, razumevanje i veliku podršku tokom izrade doktorske disertacije, od srca sam zahvalna mojim kolegincama dr Ivani Milošević, dr Jeleni Pešić, dr Nataši Tomić i MSc Andrijani Šolajić. Bez vas, jun mesec 2023 godine, bio bi mi ravan paklu!

Za konstantnu podršku i dobro raspoloženje zahvalnost dugujem Dr Nikoli Zdolšku.

Koleginici MSc Ani Filipović zahvalna sam za divno druženje i nesebičnu podršku koju mi je pružala tokom studija a posebno tokom pisanja doktorske teze.

Goranu Obrkneževu, mom životnom saputniku, zahvalna sam na ljubavi, razumevanju i strpljenju tokom zajedničkog života.

Fizičko-hemijska karakterizacija heterostruktura dvodimenzionalnih materijala (grafen, volfram-disulfid) i bioloških molekula (cistein, 1,2-dipalmitoil-*sn*-glicero-3-fosfoholin)

Sažetak

U savremenim istraživanjima čiji je cilj dizajniranje ekonomičnih, jednostavnih, visoko-osetljivih i izrazito selektivnih biosenzora za detekciju, identifikaciju i/ili kvantifikaciju (bio)hemijskih jedinjenja, posvećena je ogromna pažnja razvoju i karakterizaciji bioreceptora i pretvarača kao osnovnih funkcionalnih delova biosenzora. Dvodimenzionalni (2D) materijali, kao što su grafen i volfram-disulfid (WS_2), zbog svojih jedinstvenih fizičkih i hemijskih svojstava, predstavljaju potencijalne kandidate za aktivne podloge koje imaju ulogu pretvarača.

Razumevanje interakcije na međufaznoj granici biološki molekul/2D-materijal formiranih heterostruktura, sa molekulskog stanovišta, čini osnovu za njihovu primenu i kreiranje biosenzora željenih karakteristika. Stoga, ispitivanje hemijskih i fizičkih promena grafenskih i WS_2 filmova nastalih usled deponovanja vodenih rastvora cisteina i 1,2-dipalmitoil-*sn*-glicero-3-fosfoholin (DPPC) lipida predstavlja cilj ovog istraživanja. Primenom fizičko-hemijskih metoda karakterizacije kao što su optička i skenirajuća elektronska mikroskopija, mikroskopija na bazi atomskih sila, UV/VIS spektroskopija, Ramanska spektroskopija, fotoelektronska spektroskopija X-zracima, izvedeno je istraživanje u tri segmenta.

Prvi deo obuhvata fizičko-hemijsku karakterizaciju tečno eksfoliranih grafenskih i WS_2 filmova formiranih na međufaznoj granici vazduh/voda, odnosno toluen/voda, i njihov transfer na odabrane supstrate primenom Langmir-Blodžet i Langmir-Šefer depozicione metode. S obzirom da je voda jedna od komponentata međufazne granice i da se filmovi 2D-materijala pripremaju u ambijentalnim uslovima, akcenat je stavljen na ispitivanje uticaja prisustva molekula vode na površinu filmova. Rezultati ukazuju da jednostavne i ekonomski isplative tehnike pripreme grafenskih i WS_2 filmova omogućavaju reproducibilnost u dobijanju tankih, homogenih, kompaktnih i izrazito transparentnih filmova ljuspičaste strukture kod kojih su ivični defekti preferencijalna mesta za adsorpciju molekula vode. Usled formiranja kiseoničnih grupa i fizisorpcije molekula H_2O , dolazi do *p*-dopiranja grafenskih filmova, dok se kod WS_2 filma pored očekivane fizisorpcije molekula vode formiraju i WO_3 , WO_{3-x} i $WO_3 \cdot nH_2O$ vrste.

Drugi i treći deo doktorskog rada odnose se na pripremu heterostruktura biološki molekul/2D-materijala i ispitivanje njihovih hemijskih i fizičkih svojstava. Metodom nakapavanja rastvora cisteina i DPPC lipidne disperzije formirane su četiri heterostrukture: cistein/grafenski film, cistein/ WS_2 film, DPPC/grafenski film, DPPC/ WS_2 film. Analizom morfoloških osobina heterostruktura utvrđeno je da se metodom nakapavanja na jednostavan i vrlo efikasan način postiže potpuna pokrivenost površina grafenskih i WS_2 filmova formiranjem tankih slojeva bioloških molekula, ali uz neizostavni proces njihove aglomeracije.

Prilikom formiranja heterostruktura sa cisteinom, primetna je intenzivna interakcija tiolne grupe sa grafenskim i WS_2 filmom. Ova interakcija direktno utiče na konformacione promene biološkog molekula, pri čemu se *trans* rotameri dominantno javljaju na površini grafenskih filmova a *gauche* na površini WS_2 filmova. Fizisorpcija cisteina na površini filmova ima za posledicu raskidanje $SH \cdots O$ vodoničnih veza čime je omogućena interakcija grafena sa karboksilnom grupom i formiranje $SH \cdots S$ vodoničnih veza. S druge strane, kod WS_2 filmova interakcija sa amino grupom postaje znatno izraženija.

Kod heterostruktura sa DPPC molekulima dolazi do favorizovanja interakcija grafenskih odnosno WS_2 filmova sa određenim delom lipida, što se može smatrati posledicom hemijskih osobina 2D-materijala, ali i površine filmova koje su definisane samoorganizacijom nanoljuspica. Interakcija grafena sa hidrofobnim delom DPPC molekula ostvaruje se putem *van der Waals*-ovih

sila, pri čemu lipidi na površini filma zauzimaju *trans* konformaciju kao dominantnu. Ova interakcija dovodi do *p*-dopiranja grafena, s tim što je doprinos molekula vode ovom efektu neophodno uzeti u obzir. Sa druge strane, interakcija WS₂ filma se ostvaruje sa hidrofilnim delom DPPC molekula uspostavljanjem hemijske veze sa atomom volframa. Ove interakcije imaju za posledicu promene u hemijskoj i elektronskoj strukturi filmova, omogućavajući time njihovu upotrebu za detekciju fosfolipida. Takođe, heterostrukture mogu poslužiti kao aktivne komponente za selektivnu detekciju drugih bioloških molekula zavisno od njihovog afiniteta vezivanja prema hidrofilnom ili hidrofobnom delu lipida koji ostaje izuzet u reakciji sa grafenskim odnosno WS₂ filmom.

Ključne reči: tanki filmovi, grafen, WS₂, cistein, DPPC, eksfolijacija iz tečne faze

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija materijala

UDK broj: 544.25

Physicochemical characterization of the heterostructures of two-dimensional materials (graphene, tungsten-disulfide) and biological molecules (cysteine, 1,2-dipalmitoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine)

Abstract

In modern research aimed at designing economical, simple, highly sensitive, and highly selective biosensors for detection, identification, and/or quantification of (bio)chemical compounds, significant attention has been devoted to the development and characterization of bioreceptors and transducers as the fundamental functional parts of biosensors. Two-dimensional (2D) materials such as graphene and tungsten-disulfide (WS_2), due to their unique physical and chemical properties, represent potential candidates as active platforms serving as transducers.

Understanding of the interaction at the biological molecule/2D material interface formed by heterostructures from a molecular perspective gives the basis for their application and creation of biosensors with desired characteristics. Therefore, the investigation of chemical and physical changes in graphene and WS_2 films resulting from the deposition of aqueous solutions of cysteine and 1,2-dipalmitoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine (DPPC) lipids represents the objective of this research. Through the use of physicochemical characterization techniques such as optical and scanning electron microscopy, atomic force microscopy, UV/VIS spectroscopy, Raman spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy, the study was conducted in three segments.

The first part includes the physicochemical characterization of liquid-exfoliated graphene and WS_2 films formed at air/water and respectively toluene/water interface and their transfer onto selected substrates using Langmuir-Blodgett and Langmuir-Schaefer deposition methods. Furthermore, emphasis was placed on investigating the influence of water molecules on the film surfaces, considering water is one of the components of the interface and that 2D-materials films are prepared in ambient conditions. The results indicate that simple and cost-effective preparation techniques for graphene and WS_2 films enable reproducibility in obtaining thin, homogeneous, compact, and highly transparent films with nanosheets structure, where edge defects serve as preferential sites for adsorption of water molecules. The formation of oxygen groups and the physisorption of H_2O molecules lead to p-doping of graphene films, while in the case of WS_2 film, in addition to expected physisorption of water molecules the WO_3 , WO_{3-x} , and $WO_3 \cdot nH_2O$ species are formed.

The second and third parts of the doctoral thesis are related to the preparation of heterostructures of biological molecules/2D materials and the investigation of their chemical and physical properties. Using the drop-casting method, solutions of cysteine and DPPC lipid dispersion were used to form four heterostructures: cysteine/graphene film, cysteine/ WS_2 film, DPPC/graphene film, and DPPC/ WS_2 film. Analysis of the morphological properties of the heterostructures revealed that the drop-casting method achieves complete coverage of graphene and WS_2 film surfaces in a simple and efficient manner, resulting in the formation of thin layers of biological molecules, but with the inevitable process of their agglomeration.

During the formation of heterostructures with cysteine, a noticeable intense interaction of the thiol group with graphene and WS_2 film is observed. This interaction directly affects the conformational changes of the biological molecule, with *trans* rotamers predominantly appearing on the surface of graphene films and *gauche* rotamers on the surface of WS_2 films. The physisorption of cysteine on the film surface results in the breaking of $SH \cdots O$ hydrogen bonds, enabling the interaction of graphene with carboxyl group and the formation of $SH \cdots S$ hydrogen bonds. Conversely, in WS_2 films, the interaction with amino groups becomes significantly pronounced.

In the case of heterostructures with DPPC molecules, there is a preference for the interaction of graphene and WS₂ films with specific parts of the lipid, which can be attributed to the chemical properties of the 2D-materials and the surface of the films defined by the self-assembly of nanosheets. The interaction of graphene with the hydrophobic part of the DPPC molecule occurs via van der Waals forces, with lipids on the film surface adopting a dominant *trans* conformation. This interaction leads to the p-doping of graphene, where the contribution of water molecules to this effect needs to be considered. On the other hand, the interaction of WS₂ film is established with the hydrophilic part of DPPC molecule through the formation of a chemical bond with the tungsten atom. These interactions result in changes in the chemical and electron structures of the films, enabling their use for the detection of phospholipids. Additionally, heterostructures can serve as active components for selective detection of other biological molecules, depending on their binding affinity toward the hydrophilic or hydrophobic part of the lipid that remains exposed in reaction to graphene or WS₂ film.

Key words: thin films, graphene, WS₂, cysteine, DPPC, liquid-phase exfoliation

Scientific field: Physical Chemistry

Field of research: Physical Chemistry of materials

UDC number: 544.25

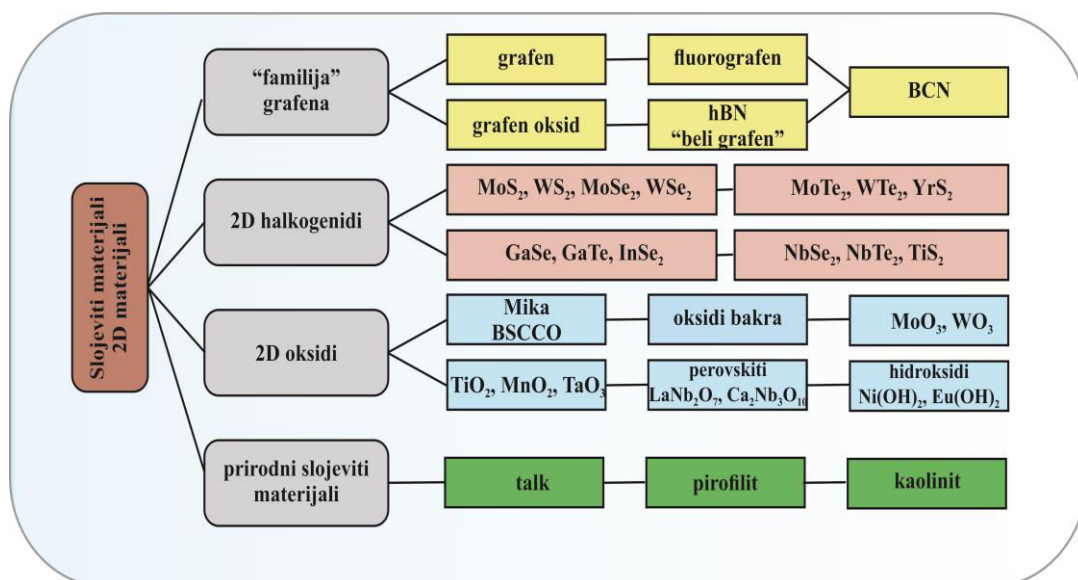
Sadržaj

| | |
|--|----|
| UVOD | 1 |
| 1. OPŠTI DEO | 3 |
| 1.1 Grafen kao senzorska platforma za detekciju bioloških molekula | 3 |
| 1.2 Volfram disulfid (WS_2) kao senzorska platforma za detekciju bioloških molekula..... | 4 |
| 1.3 Uticaj adsorpcije vode na površinu 2D-materijala..... | 5 |
| 1.3.1 Uticaj vode na površinu grafenskih filmova | 6 |
| 1.3.2 Uticaj vode na površinu WS_2 filmova | 6 |
| 1.4 Tehnike sinteze i depozicije grafena i WS_2 | 7 |
| 1.4.1 Eksfolijacija grafena i WS_2 iz tečne faze | 7 |
| 1.4.2 Langmir-Blodžet i Langmir-Šefer tehnike depozicije tankih filmova grafena i WS_2 | 8 |
| 1.5 Defekti i njihov uticaj na osobine grafena i WS_2 | 10 |
| 1.6 Cistein i 1,2-dipalmitoil- <i>sn</i> -glicero-3-fosfoholin biomolekuli u ulozi analita i bioreceptora..... | 11 |
| 2. CILJ RADA | 15 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DEO | 16 |
| 3.1 Priprema grafenske i WS_2 disperzije | 16 |
| 3.2 Priprema rastvora cisteina i DPPC lipidne disperzije | 17 |
| 3.3.1 Formiranje i depozicija grafenskog filma Langmir-Blodžet metodom | 18 |
| 3.3.2 Formiranje i depozicija volfram disulfidnog filma Langmir-Šefer metodom | 18 |
| 3.3.3 Heterostruktura LPE-LB grafenskih i LPE-LS WS_2 filmova sa cisteinom/DPPC | 18 |
| 3.4 Eksperimentalne tehnike | 18 |
| 3.4.1 UV/VIS spektroskopija..... | 19 |
| 3.4.2 Ramanska spektroskopija..... | 19 |
| 3.4.3 Fotoelektronska spektroskopija X-zraka..... | 20 |
| 3.4.4 Metoda dinamičkog rasejanja svetlosti | 21 |
| 3.4.5 Optička mikroskopija..... | 21 |
| 3.4.6 Skenirajuća elektronska mikroskopija | 21 |
| 3.4.7 Mikroskopija na bazi atomskih sila | 22 |
| 3.4.8 Profilometrija | 22 |
| 4. REZULTATI I DISKUSIJA | 24 |
| 4.1 Karakterizacija LPE-LB grafenskih i LPE-LS WS_2 filmova i ispitivanje uticaja vodene pare na njihovu strukturu | 24 |
| 4.1.1 Priprema i karakterizacija tankih grafenskih filmova | 24 |
| 4.1.2 Efekat prisustva molekula vode na LPE-LB grafenske filmove..... | 26 |
| 4.1.3 Priprema i karakterizacija tankih WS_2 filmova | 31 |
| 4.1.4 Efekat prisustva molekula vode na LPE-LS WS_2 filmove | 37 |
| 4.2 Heterostrukture biološki molekul/2D-materijal | 41 |
| 4.2.1 Heterostrukture cisteina sa LPE-LB grafenskim i LPE-LS WS_2 filmovima | 42 |

| | |
|---|-----------|
| 4.2.1.1 Heterostruktura cistein/LPE-LB grafenski film..... | 42 |
| 4.2.1.2 Heterostruktura cistein/LPE-LS WS ₂ film..... | 47 |
| 4.2.2 Heterostruktura DPPC lipida sa LPE-LB grafenskim i LPE-LS WS ₂ filmovima | 51 |
| 4.2.2.1 Heterostruktura DPPC/LPE-LB grafenski film | 52 |
| 4.2.2.2 Heterostruktura DPPC/LPE-LS WS ₂ film | 57 |
| 5. ZAKLJUČAK..... | 62 |
| 6. Literatura..... | 64 |
| Biografija | 75 |
| Bibliografija..... | 76 |
| Изјава о ауторству | 79 |
| Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада | 80 |
| Изјава о коришћењу | 81 |

UVOD

Ogromno interesovanje za 2D-materijale kao niskodimenzionalne sisteme, započelo je 2004. godine kada su K. Novoselov (Konstantin Novoselov) i A. Geim (Andre Geim), metodom mehaničke eksfolijacije (mehaničkog ljušćenja), uspešno izolovali grafen (sloj ugljenika monoatomske debljine) iz visoko-orijentisanog pirolitičkog grafitu (engl. *Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG*) i prikazali njegova elektronska osvojenja [1]. Ovo revolucionarno dostignuće donelo im je Nobelovu nagradu za fiziku 2010. godine. Ubrzo nakon inicijalnog otkrića, grafen je postao predmet opsežnog istraživanja u okviru mnogih naučnih oblasti (kondenzovana materija, kvantna fizika, hemija i fizika materijala i druge). Inspirisani vrhunskim svojstvima prvog 2D-materijala i njegovim potencijalnim primenama, otvoreno je sasvim novo polje istraživanja fokusirano na brojne druge materijale slojevite strukture [2]. Zahvaljujući prisustvu slabih *van der Waals*-ovih sila među slojevima, ovi materijali pružaju mogućnost jednostavne izolacije i formiranja širokog spektra 2D-materijala: materijali na bazi grafena (ugljenične nanotube, fuleren), dihalogenidi prelaznih metala (TMD), oksidi prelaznih metala (TMO), karbidi/nitridi prelaznih metala (miksni), heksagonalni bor nitrid (hBN), silikatne gline i druge, (slika 1) [3,4].



Slika 1: Šematski prikaz vrste 2D-materijala

Izuzetna fizička i hemijska svojstva, koja se bitno razlikuju od karakteristika kompaktnih materijala i ostalih nanomaterijala, suštinski su istakla jedinstvenost 2D-materijala. Stoga, osim u fundamentalnim istraživanjima, praktična primena 2D-materijala smatra se posebno značajnom. Imajući to u vidu, razvoj novih, efikasnih, ekonomičnih i reproducibilnih tehnika sinteze ovih materijala i metoda njihove depozicije postala je imperativ. Pored mnogobrojnih tehnika, tehnika eksfolijacije iz tečne faze u kombinaciji sa Langmir-Blodžet/Langmir-Šefer metodom ima potencijala da ispuni navedene uslove i unapredi već postojeću primenu 2D-materijala u mnogobrojnim oblastima (elektronici, optoelektronici, katalizi, skladištenju i konverziji energije, (bio)medicini i (bio)hemijским sensorim) [5–8]

U aktuelnim istraživanjima u oblastima bioloških nauka (bionanotehnologija, biomedicinski inženjering, biosensora i drugih), pored grafena posebnu pažnju privukao je volfram-disulfid (WS_2), kao jedan od predstavnika grupe dihalogenida prelaznih metala. Zbog svojih fizičko-hemijskih osobina kao što su odlična termalna i električna provodljivost, hemijska stabilnost, velika specifična

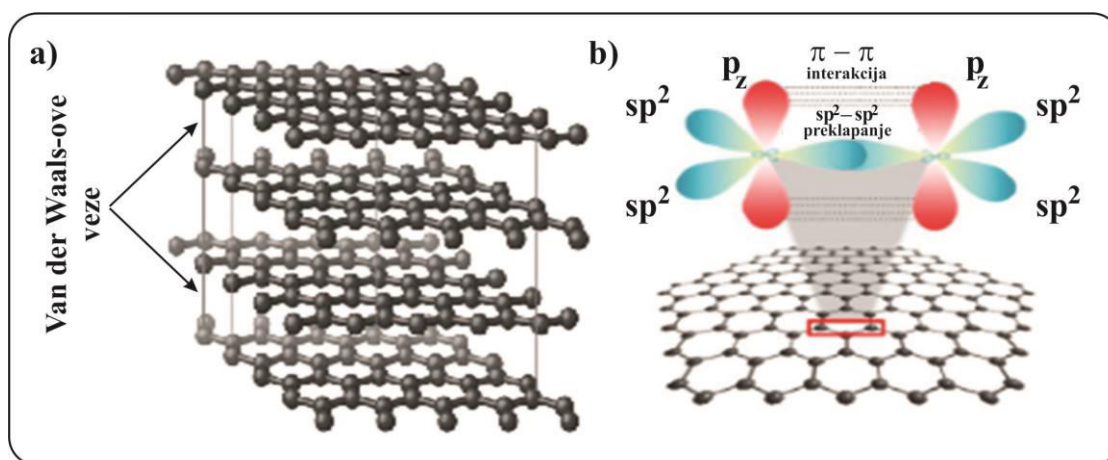
površina, izrazita biološka kompatibilnost, ovi materijali našli su primenu kao aktivne podloge za promovisanje regeneracije tkiva, rasta ćelija, proliferaciju i diferencijaciju matičnih ćelija [9,10]. Grafen i WS₂ imaju posebno značajnu ulogu kod biosenzora, kod kojih imaju funkciju pretvarača [11,12]. U specifičnoj interakciji sa analitom (toksini (aflatoksin), teški metali (Pb, As), proteini (streptovidin), antigeni, i drugih), koja se ostvaruje kao bioafinitetsko ili biokatalitičko prepoznavanje, dolazi do određenih transformacija fizičkih i hemijskih osobina 2D-materijala (električne provodljivosti, apsorpcije, fluorescencije, mase, naelektrisanja, indeksa prelamanja, i drugih) koje se dalje oblikuju u merni signal. Takođe, bioreceptori (enzim (gluko oksidaza), lipid (DPPC), aminokiselina (cistein, arginin), antitelo (imunoglobulin A), organela (mitohondrije), ćelija, tkivo, mikroorganizmi, i drugih) nanešeni različitim metodama imobilizacije (kovalentno vezivanje, fizička adsorpcija, enkapsulacija) na grafenske i WS₂ filmove formiraju heterostrukture koje imaju ključnu ulogu u postizanju selektivne indentifikacije/detekcije analita od interesa. Kombinovanjem biološkog elementa za prepoznavanje i 2D-materijala (grafen, WS₂), vodeći računa o (bio)kompatibilnosti strukturnih komponenata, dizajniran je širok spektar biosenzora koji su uspešno našli primenu u mnogim oblastima farmacije, medicine, biomedicine, poljoprivrede, prehrambene i vojne industrije, zaštite životne sredine [13–15].

Imajući u vidu da se većina bioloških sistema, uključujući živa bića i njihove ćelije, razvila u prisustvu vode, korišćenje vode kao rastvarača je prirodan izbor prilikom pripreme bioloških uzoraka. Stoga, kod (bio)senzora baziranih na grafenu i WS₂ prisustvo vode, ali i ambijentalne vlažnosti može uticati na konzistentnost i stabilnost električnog signala ili hemijskog odgovora pri detekciji analita. Dosadašnja istraživanja, koja su usmerena na ispitivanje uticaja vode na fizičke i hemijske osobine 2D-materijala, pokazala su da grafen i WS₂ mogu biti korisne komponente senzora za vlažnost sa širokim spektrom primene kao što su: kontrola životne sredine, zatim u zdravstvenim aplikacijama kao što je dinamičko praćenje ljudskog daha u realnom vremenu [16,17].

1. OPŠTI DEO

1.1 Grafen kao senzorska platforma za detekciju bioloških molekula

Grafen je jedan od najpoznatijih 2D-materijala i predstavlja monosloj ugljenikovih atoma organizovanih u dvodimenzionalnu heksagonalnu kristalnu rešetku [18]. Hemijska struktura grafena je bazirana na atomskoj strukturi grafita (slika 2a), ali se razlikuje po svojoj dimenzionalnosti. Planarna struktura grafena objašnjena je sp^2 hibridizacijom atomskih orbitala C atoma, odgovornih za formiranje σ veze, i postojanjem delokalizovanog π - π^* elektronskog oblaka, nastalog međusobnom interakcijom p_z nehibridizovanih atomskih orbitala atoma ugljenika (slika 2b). Valentna (π) i provodna (π^*) zona, odgovorne za provodljivost u grafenu, izrazito su osetljive na prisustvo različitih analita. Stoga, interakcije grafena sa odabranim analitom se mogu pretvoriti u merljiv električni signal, što omogućava detekciju analita.

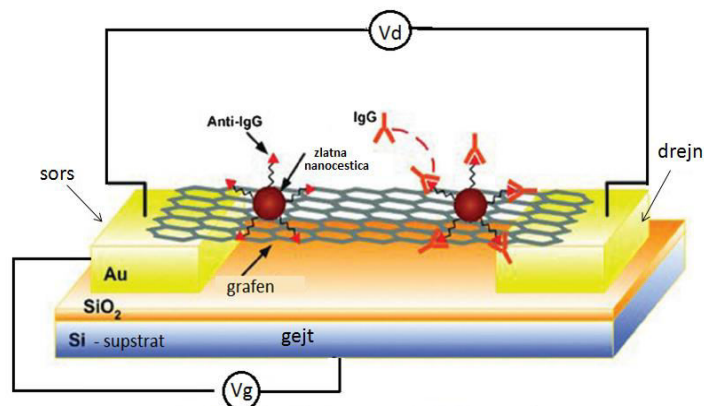


Slika 2: a) Grafit-alotropna modifikacija ugljenika izgrađena od grafenskih slojeva međusobno povezanih *van der Waals*-ovim vezama; b) atomska i elektronska struktura grafena; Prilagođeno uz dozvolu ref [19]

Zahvaljujući načinu povezivanja atoma ugljenika i ravanskoj strukturi, grafen poseduje specifična svojstva koja ga čine idealnim kandidatom za (bio)hemijske senzorske platforme. Odlikuje ga velika slobodna površina sa teorijskom vrednošću od oko $1310 \text{ m}^2/\text{g}$ po strani [20]. Ova osobina omogućava njegovu laku funkcionalizaciju, odnosno kontrolisanu imobilizaciju hemijskih ili bioloških jedinjenja, što je ključan korak u formiranju biosloja kod biosenzora. Fizičkom ili hemijskom adsorpcijom jedne ili više različitih vrsta molekula, bioaktivnih komponenti - nukleinskih kiselina, peptida, proteina, bakterija ili ćelija [21], postiže se visoka selektivnost kao i niska granica detekcije analita. Na primer, funkcionalizacijom grafena sa 8-17 DNK enzimom, dizajnirani su biohemijski senzori za detekciju i kvantifikaciju jona teških metala u krvi kod dece [22]. Odlična selektivnost prema Pb^{2+} jonu, čak i u prisustvu drugih metalnih katjona kao što su Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , i vrlo niska granica detekcije (ispod 37 ng/l), ove biosenzore svrstavaju u alternativne metode za praćenje zdravlja i dijagnostikovanje bolesti koje ovakva vrsta agenasa može uzrokovati.

Pored atraktivnih svojstava grafena koja uključuju biokompatibilnost, visoku toplotnu provodljivost (5000 W/m/K) [23], odlične mehaničke osobine [24,25] i transparentnost od 98%, najveću pažnju privukle su njegove električne osobine [26]. Grafen je polumetal sa nultim energijskim procepom, visoke pokretljivosti naelektrisanja (od oko $200000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) koja

obezbeđuje odličnu električnu provodljivost ($\sim 10^8$ S/m) [26]. Stoga, može se reći da grafen, kao elektrodni materijal, predstavlja idealnog kandidata za ulogu pretvarača kod optičkih, elektrohemijskih i elektronskih biosenzora (npr. tranzistori sa efektom električnog polja, engl. *Field Effect Transistors*, FET (slika 3)).



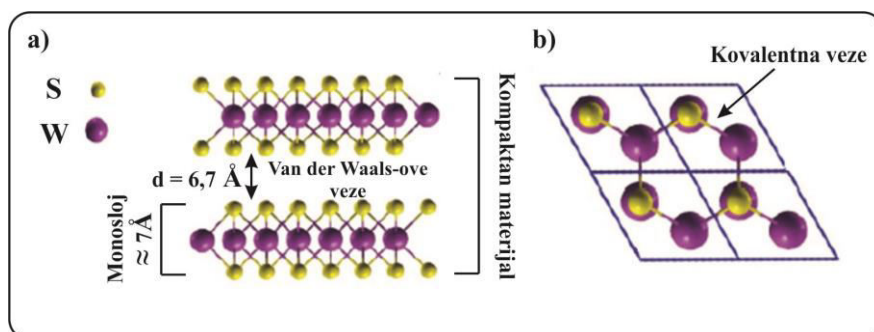
Slika 3: Šematski prikaz grafenskog FET biosenzora, funkcionalizovanog Au nanočesticama, za detekciju imunoglobulina; Prilagođeno uz dozvolu ref [27]

FET na bazi grafena, dobijenog hemijskom depozicijom iz gasne faze, pokazao se vrlo osjetljiv na DNK hibridizaciju [28]. Utvrđeno je da dovoljno velika promena napona omogućava detekciju jednolančanog komplementarnog DNK u koncentraciji od 10 nM.

Elektrohemijski biosenzori, kod kojih se grafenske elektrode koriste kao senzorske platforme, služe za detekciju askorbinske kiseline, dopamina, mokraćne kiseline, triptofana i nitrita (NO_2^-) u ljudskom serumu [29]. Postojanje velike specifične površine i visoko uređene hemijske strukture grafenskih ljuspica određuje sposobnost adsorpcije analita, čime je objašnjeno postojanje izuzetne osjetljivosti struje pri oksidaciji analita. Razlog za visoku selektivnost elektrode leži u vezi između veličine energijskog procepa analita i Fermijevog nivoa grafena.

1.2 Volfram disulfid (WS_2) kao senzorska platforma za detekciju bioloških molekula

Dihalkogenidi prelaznih metala (engl. *Transition Metal Dichalcogenides*, TMD) predstavljaju grupu slojevitih neorganskih materijala hemijske formule MX_2 ($\text{M}=\text{W}, \text{Mo}, \text{Ti}, \text{Nb} \dots$, $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Po strukturi su vrlo slični grafitu tj. individualni slojevi međusobno interaguju *van der Waals*-ovim silama, ali njihova gradivna jedinica odgovara trosloju: atom metala se nalazi između dva halogena atoma, u kome su atomi međusobno povezani kovalentnim vezama. Na slici 4a i 4b, prikazan je kompaktan materijal koji odgovara volfram disulfidu (WS_2) i njegov monosloj.



Slika 4: Kompaktan materijala i monosloj WS_2 prikaz strukture a) sa strane; b) odozgo; Prilagođeno uz dozvolu ref [30]

S obzirom da se osobine WS_2 menjaju sa smanjenjem broja slojeva, monoslojevi ovog 2D-materijala pokazuju jedinstvene električne, optičke, mehaničke i hemijske karakteristike [31] koje su od posebnog značaja za biosenzore. Slično kao i grafen, WS_2 poseduje ravansku strukturu bez slobodnih veza na površini, koja im omogućava stabilnost u gasovitim i tečnim sredinama. Velika specifična površina i ravanski i/ili ivični defekti koji se završavaju atomima sumpora (S) i volframa (W), obezbeđuju uslove za laku funkcionalizaciju. U zavisnosti od odabira vrste molekula kojim se modifikuje površina, postiže se odgovarajuća selektivnost za analit od interesa. Način vezivanja molekula za površinu, bilo da je u pitanju fizisorpcija, jonsko ili kovalentno vezivanje, odražava se na elektronsku strukturu WS_2 . Posledično ovo dovodi do značajnih promena električnih osobina, što ističe njegovu izrazitu osetljivost. Velika osetljivost može se objasniti činjenicom da je WS_2 poluprovodnik. Pored dobre pokretljivosti nosilaca naelektrisanja [31], WS_2 poseduje direktan energijski procep (2.1 eV), za razliku od kompaktne strukture koju odlikuje indirektni energijski procep (1.4 eV) [32]. Ova karakteristika daje prednost upotrebe WS_2 nad grafenom, koji ne poseduje energijski procep, i stoga je provodan, ali je promena te provodnosti manje osetljiva na prisustvo analita nego što je promena veličine energijskog procepa u poluprovodnicima.

Osim u sklopu FET-a, tanki filmovi WS_2 se mogu naneti na radnu elektrodu, gde imaju elektrokatalitičku ulogu kod elektrohemijških biosenzora [33]. Odlična elektrokatalitička aktivnost, kao posledica postojanja velikog broja aktivnih ivica, omogućava efikasniji transport elektrona. Takođe, velika specifična površina daje mogućnost dodatnog poboljšanja elektrokatalitičkih osobina. Jednostavna modifikacija površine različitim biološkim vrstama ili nanokompozitima, olakšava prenos elektrona i doprinosi masovnom transportu naelektrisanja do elektrode, što omogućava brži prenos i veći intenzitet signala.

Za određeni broj slojeva, koje karakteriše postojanje direktnog energijskog procepa, WS_2 pokazuje sposobnost fluorescencije, koja takođe može biti iskorišćena za primenu u biološkim sensorima. Ovi materijali mogu poslužiti za dizajniranje fluorescentnih obeleživača na osnovu kojih je moguće posmatranje, praćenje, detekcija i indentifikacija bioloških komponenata, ali i jona metala [34,35].

Kao posledica specifične elektronske strukture WS_2 poseduje interesantne optičke osobine. Izrazite vibracione karakteristike se ogledaju u postojanju aktivnih ramanskih ($E_{1g}, E_{2g}^1, A_{1g}, E_{2g}^2$) i infracrvenih (A_{2u}, E_{1u}) traka [36]. One zavise od lateralne dimenzije ljuspica, broja slojeva, defekata, ali su takođe vrlo osetljive na proces adsorpcije i razmenu neelektrisanja [37]. Zbog toga Ramanska i FTIR spektroskopija predstavljaju potencijalne tehnike na kojima se može zasnivati rad biosenzora.

1.3 Uticaj adsorpcije vode na površinu 2D-materijala

Ambijentalna vlažnost ima značajnu ulogu u istraživanju materijala, posebno kada se radi o uređajima čije su komponente tanki slojevi 2D-materijala [38,39]. Prilikom ispitivanja interakcije adsorbovanih molekula i 2D-materijala u ambijentalnim uslovima (ili ukoliko je korišćen vodeni rastvor supstance čija se interakcija razmatra), bitno je znati na koji način voda utiče i koliki je njen doprinos u interakciji. Kada se uređaji na bazi 2D-materijala koriste za detekciju različitih analita, njihova visoka osetljivost na vlažnost može prouzrokovati neregularnost merenja, što direktno utiče na hemijski odgovor kao i na konzistentnost i stabilnost električnog signala. Zbog toga je ključno razumeti promene u površinskoj osetljivosti tankih filmova 2D-materijala na ambijentalnu vlažnost kao i posledice koje ima na njihove osobine. Prilikom interakcije sa molekulima vode, elektronska svojstva 2D-materijala, poput otpornosti ili koncentracije nosilaca naelektrisanja, lako se menjaju, što ukazuje na potencijalnu upotrebu ovih materijala kao senzorskih komponenti za merenje vlažnosti [40,41] ali takođe govori o važnosti razumevanja posledica izlaganja ambijentalnoj vlažnosti i efektu na dalja merenja.

1.3.1 Uticaj vode na površinu grafenskih filmova

Ispitivanje uticaja adsorbovanih molekula vode na površinu grafena smatra se važnom i aktuelnom temom u naučnim istraživanjima. U dosadašnjim radovima, pokazano je da adsorpcija vode iz vazduha dovodi do p-dopiranja grafena [42–44]. U istraživanju koje su sprovedeli *Yavari* i saradnici [42], proučavajući otpornost grafena u odnosu na vlažnost, utvrđeno je da je ovo dopiranje jače kada se vlažnost povećava. Međutim, dopiranje je moguće smatrati relativno slabim i podložno reverzibilnošću, što znači da se električne osobine grafena mogu vratiti u prvobitno stanje smanjenjem vlažnosti. Takođe su pokazali da se putem kontrolisane adsorpcije molekula vode na površini grafena, energijski procep može dovesti do vrednosti od $\approx 0,206$ eV. Hidratacija grafenskog filma (a samim tim i širina zabranjene zone) može se prilagoditi kontrolisanjem apsolutnog nivoa vlažnosti u okruženju. Ovo otkriće ukazuje na značajan uticaj adsorpcije molekula vode na električna svojstva grafena, pružajući mogućnosti za kontrolu i modulaciju njegovih karakteristika putem vlažnosti okoline.

Eksperimentalno istraživanje koje se odnosi na ispitivanje električnih osobina grafena [45] pri uslovima ambijentalne vlažnosti, ukazalo je na izraženu osetljivost otpora (engl. *sheet-resistance*) grafena na prisustvo molekula H_2O . Ovo je potvrđeno i DFT proračunima koji su pokazali da osetljivost otpora grafenskih uzoraka na vodenu paru je posledica interakcije između elektrostatičkog dipolnog momenta vode i energijskih zona nečistoća u SiO_2 supstratu [46]. Ovaj efekat dovodi do dopiranja grafenskog sloja i povećanja njegove provodljivosti.

Qadir i saradnici [47] su u svom istraživanju ispitivali interakciju interkaliranih molekula vode sa slojevima grafena. Korišćenjem ramanske spektroskopije meren je dvosloj grafena pri različitim nivoima vlažnosti. Dodatni pik zapažen na poziciji bliskoj niskofrekventnog „dišućeg” moda između dva sloja grafena pripisan je vibracijama između interkaliranog sloja vode i slojeva grafena. Uočeno je da pokrivenost monosloja vode povećava između dvosloja grafena sa povećanjem vlažnosti okoline. Međutim, interakcija između sloja vode i slojeva grafena ostaje približno nepromenjena, sve dok se dodatno interkalira voda da bi se održala struktura jednosloja, što se dešava pri malo više od 50% relativne vlažnosti. Ovi rezultati ukazuju na to da vlažnost tj. adsorpcija molekula vode, ne samo da modifikuje površinu grafenskog filma već i značajno modifikuje interakciju između slojeva 2D-materijala.

1.3.2 Uticaj vode na površinu WS_2 filmova

U nedavno sprovedenim istraživanjima, utvrđeno je da svojstva senzora koji reaguju na vlažnost, a čiji je aktivni element WS_2 , zavise od prisustva defekata na WS_2 nanoljuspama [16,17,48–50]. Defekti kao što su nisko-koordinisani uglovi, stepenice i slobodne veze duž ivica WS_2 nanoljuspica, imaju ključnu ulogu u ponašanju senzora za vlažnost, jer predstavljaju potencijalne aktivne centre koji su dostupni za adsorpciju ili desorpciju molekula H_2O . U eksperimentu *Jha* i sar. [49] je pokazano da tretman suspendovanih WS_2 nanoljuspica UV svetlom poboljšava linearnost senzora u odnosu na reakciju na vlažnost. Predloženo je da bi ovaj efekat mogao biti rezultat smanjenja broja kiseoničnih vrsta nakon tretmana UV svetlom, koje prema Grotusovom mehanizmu [51] služe kao mesta za hemijsku adsorpciju molekula vode. Prema ovom modelu, prisustvo oksidovanih mesta na WS_2 nanoljuspama je posledica procesa eksfolijacije, gde acetonski ketil slobodni radikali deluju kao redukciono sredstvo. Međutim, nisu pruženi direktni dokazi o postojanju kiseoničnih vrsta u takvim uzorcima i mehanizmu adsorpcije H_2O na WS_2 nanoljuspama.

Prisustvo vlage u ambijentalnim uslovima posebno je važno za stabilnost rada gasnih senzora, što predstavlja značajno ograničenje u njihovoj praktičnoj primeni [52]. *Huo* i sar. [48] su utvrdili da u sensorima za gas koji se baziraju na mehanički eksfoliranim WS_2 nanoljuspama sa više slojeva, struja curenja i fotoosetljivost uređaja rastu više u vakuumu nego u ambijentalnim

uslovima. Njihovi DFT proračuni su pokazali da se molekuli O_2 i H_2O iz vazduha mogu fizički adsorbovati na površini WS_2 nanoljuspica i „izvući“ elektrone iz nje, čime se smanjuje njena provodljivost. Kao posledica toga, odziv FET senzora na redukcionim gasovima (NH_3) može biti dobar, ali ne i na O_2 . Stoga, za dizajniranje efikasnih, stabilnih i pouzdanih gasnih senzora zasnovanih na WS_2 nanoljuspama, neophodno je razumeti mehanizam adsorpcije vode na njenoj površini.

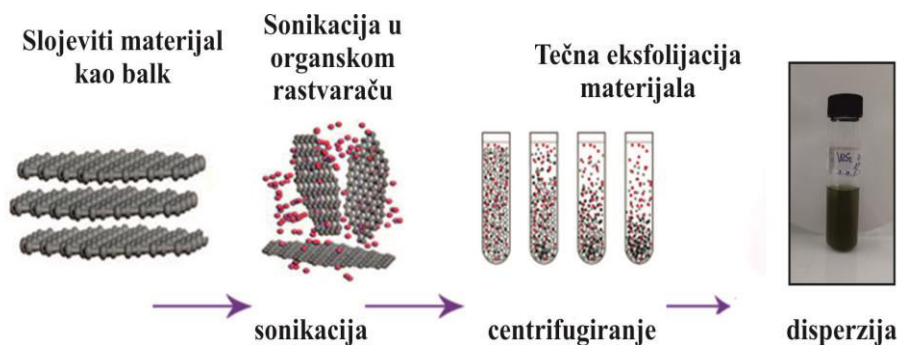
1.4 Tehnike sinteze i depozicije grafena i WS_2

1.4.1 Eksfolijacija grafena i WS_2 iz tečne faze

Za dobijanje 2D-materijala mogu se primeniti različite metode sinteze [53]. Neke od najzastupljenijih su: epitaksijalni rast, fizička i hemijska depozicija iz gasne faze [54–56]. Ove tehnike predstavljaju ne ekonomičan način dobijanja 2D-materijala. Iako omogućavaju kontrolu broja slojeva, proces prenosa na željene supstrate je složen i naječešće dovodi do uvođenja nečistoća i oštećenja strukture sloja 2D-materijala. Jedna od najčešće korišćenih metoda je mikromehanička eksfolijacija (engl. *Scotch tape method*), jednostavan postupak dobijanja kvalitetnih ljuspica 2D-materijala (bez defekata) relativno male veličine ($<100 \mu m$) [57]. Zbog slabog prinosa monoslojeva, tehnika se uglavnom primenjuje u osnovnim istraživanjima u nauci.

Potreba da se 2D-materijali koriste u praktične svrhe, podstakla je razvoj nove, jednostavne i ekonomski isplative tehnike kao što je hemijska eksfolijacija iz tečne faze (engl. *Liquid-Phase Exfoliation*, LPE) [58]. LPE metoda, koja će u ovom radu biti korišćena za sintezu grafena i WS_2 , omogućava dobijanje visokog prinosa jednoslojnih i višeslojnih nanoljuspica 2D-materijala u rastvoru [59–61]. U osnovi ove tehnike je sonohemijski postupak raslojavanja početnog 2D-materijala u odgovarajućem rastvaraču (slika 5) [60]. Postupak obuhvata nekoliko koraka:

- dispergovanje kompaktnog materijala u tečnom medijumu
- sonifikacija disperzije-širenje ultrazvučnih talasa kroz disperziju dovodi do kavitacije (formiranje vazdušnih mehurova unutar tečnosti, njihov rast i kolaps) usled čega nastaju sile (dovoljno jake da savladaju *van der Waals*-ove sile) koje efektom smicanja raslojavaju materijal formirajući tako mono- ili višeslojne flekice
- prečišćavanje-odvajanje neeksfoliranog materijala upotrebom centrifuge



Slika 5: Dobijanje 2D-materijala (grafena) hemijskom eksfolijacijom iz tečne faze; Prilagođeno uz dozvolu ref [62]

Uspešnost eksfolijacije kao i stabilnost dobijenih disperzija zavisi od mnogobrojnih faktora koji između ostalog uključuju: početnu koncentraciju disperzije, oblik i zapreminu posude u kojoj

se postupak eksfolijacije odvija, ambijentalne uslove (vlažnost vazduha i temperatura), poziciju posude u odnosu na izvor ultrazvučnih talasa, snagu ultrazvučne kade, vreme soniranja, broj obrtaja centrifuge kao i vreme centrifugiranja [63,64]. Međutim, izbor rastvarača koji će se koristiti za dispergovanje i eksfolijaciju 2D-materijala, predstavlja ključni parametar [65–68]. Osnovna karakteristika koju rastvarač mora da ispunjava da bi postupak eksfolijacije bio efikasan, što podrazumeva postizanje maksimalne koncentracije eksfoliranog materijala, jeste da njegov površinski napon bude vrlo sličan površinskom naponu 2D-materijala [69–72]. S termodinamičkog aspekta, Gibsova slobodna energija mešanja za neelektrolitičke sisteme, može se predstaviti jednačinom (1):

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix} \quad (1)$$

gde su: ΔG_{mix} - Gibsova slobodna energija; ΔH_{mix} - entalpija mešanja; ΔS_{mix} - entropija mešanja; T- temperatura.

Da bi se postigao spontani proces mešanja neophodno je da Gibsova slobodna energija mešanja bude negativna, $\Delta G_{mix} < 0$. Proces mešanja komponenti dovodi do povećanja neuređenosti sistema, $\Delta S_{mix} > 0$. Međutim, kada su u pitanju sistemi kod kojih bar jedna od komponenata odgovara velikim i čvrstim česticama, kao što su 2D-materijali, čije dimenzije dostižu nekoliko stotina nanometara, vrednost entropije mešanja je mala [71,72]. Na osnovu ovoga proizilazi da za postizanje termodinamički povoljnog rastvaranja (eksfolijacije), ΔH_{mix} ima glavnu ulogu. Proučavajući entalpiju mešanja ugljeničnih nanotuba u NMP-u, na osnovu procene energijskog balansa između izolovanih nanotuba i rastvarača, i sistema nanotuba-NMP, Bergin i saradnici [70] su predložili izraz za entalpiju mešanja u jedinici zapremine. Na osnovu prikazane jednačine (2), može se vršiti odabir pogodnih rastvarača za eksfolijaciju širokog spektra 2D-materijala.

$$\Delta H_{mix} V_{mix}^{-1} \approx 2 \cdot T_{flake}^{-1} (\delta_s - \delta_{ns})^2 \cdot \Phi \quad (2)$$

gde su: T_{flake} - debljina nanoljuspice 2D-materijala; Φ - zapreminski udeo grafena u disperziji; δ_s i δ_{ns} - predstavljaju ukupne površinske energije rastvarača i nanoljuspice i mogu se izraziti u funkciji od površinskog napona.

Površinska energija rastvarača predstavljena je jednačinom (3):

$$\delta_s = \gamma_s - TS_s \quad (3)$$

gde su: γ_s - površinski napon rastvarača; T - temperatura; S_s - površinska entropija pri čemu proizvod TS_s ima konstantnu vrednost blisku 29 mJ/m^2 za sve tečnosti na sobnoj temperaturi.

Navedeni izrazi predviđaju da u slučaju postizanja minimalne razlike površinskih energija odnosno površinskih napona odabranog rastvarača i nanoljuspice 2D-materijala, vrednost entalpije mešanja postaje manja. Ovo se direktno odražava na smanjenje Gibsove slobodne energije pa samim tim i na bolju efikasnost ekfolijacije 2D-materijala.

U slučaju eksfolijacije grafena i WS_2 , kod kojih površinski napon iznosi $\sim 40 \text{ mJ/m}^2$, dosadašnja istraživanja su pokazala da se u grupu „odabranih” rastvarača svrstavaju oni čiji je površinski napon u opsegu $40\text{--}50 \text{ mJ/m}^2$: vodeni rastvori surfaktanata različitih vrsta (nejonski, jonski, anjonski, katjonski), organski rastvarači visoke tačke ključanja (NMP, N,N-dimetil-formamid (DMF), dimetil-acetamid (DMA)) [59]. Za potrebe eksperimentalnog istraživanja u okviru ove doktorske disertacije, za eksfolijaciju grafena i WS_2 odabran je NMP kao rastvarač.

1.4.2 Langmir-Blodžet i Langmir-Šefer tehnike depozicije tankih filmova grafena i WS_2

Za pripremu tankih filmova 2D-materijala dobijenih LPE tehnikom koriste se različite metode kao što su vakuumska filtracija [19], spin metoda, metoda nakapavanja (engl. *drop casting*), metoda centrifugiranja (engl. *spin coating*) [49,73–75]. Navedene konvencionalne metode

uglavnom dovode do formiranja neuniformnih filmova, procesa aglomeracije nanoljuspica usled isparavanja rastvarača i nekontrolisanog procesa kapilarnog protoka disperzije, što za posledicu ima degradiranje specifičnih svojstava materijala. Takođe, nedostatak reproducibilnosti i nedostatak u kontroli postizanja odgovarajuće debljine filmova predstavljaju ključne prepreke za praktičnu primenu filmova 2D-materijala dobijenih ovim tehnikama, posebno u oblasti senzora, gde istaknute mane direktno utiču na kvalitet senzorskog odziva.

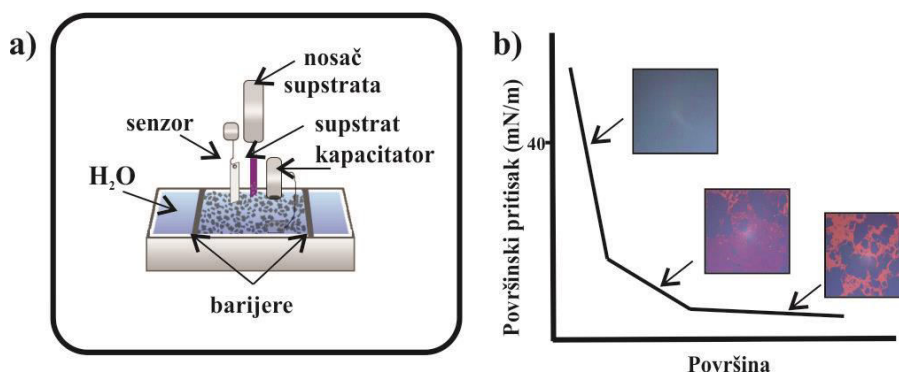
Da bi se prevazišli problemi karakteristični za prethodno navedene tehnike i iskoristio pun potencijal primene filmova formiranih od nanoljuspica 2D-materijala dobijenih LPE tehnikom, upotreba Langmir-Blodžet (engl. *Langmuir-Blodgett*, LB) i Langmir-Šefer (engl. *Langmuir-Schaefer*, LS) metoda predstavlja najbolji izbor (obećavajuće rešenje) [76,77].

Osnovu ovih metoda čine dva procesa. Prvi se odnosi na proces samosastavljanja nanoljuspica iz disperzije 2D-mateijala na granici dve faze vazduha/tečnost ili tečnost/tečnost koji je nastao kao posledica razlike površinskog napona disperzije 2D-materijala i površinskog napona međufazne granice. Drugi, predstavlja proces depozicije formiranih filmova na odabrani supstrat [76,78–80]]. U slučaju pripreme grafenskih filmova, samoorganizacija i samosastavljanje grafenskih nanoljuspica odvija se na međufaznoj granici vazduh/voda. Stoga je formiranje filma uslovljeno smanjenjem površinskog pritiska prilikom uvođenja grafenske disperzije na međufaznu granicu. Površinski pritisak (π) definisan je razlikom površinskog napona vode (γ_0) i površinskog napona grafenske disperzije (γ) (jednačina 4):

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (4)$$

Kontrolisana gustina pakovanja nanoljuspica grafenskog filma postiže se doziranjem grafenske disperzije ili sabijanjem pomoću pokretnih barijera (slika 6a), usled čega dolazi do porasta površinskog pritiska. U momentu izjednačavanja površinskog pritiska i površinskog napona grafenske disperzije na međufaznoj granici ($\sim 40\text{mN/m}$), postiže se kompaktnost filma (slika 6b). Proces kompresije grafenskih nanoljuspica, moguće je pratiti na osnovu izoterme koja predstavlja zavisnosti površinskog pritiska od površine nanoljuspice, dobijajući uvid u organizaciju, fazne prelaze i stabilnost grafenskog filma (slika 6b).

Depozicija grafenskih filmova na odabrane supstrate predstavlja jednostavan postupak, pri čemu je neophodno da podloge prvobitno budu uronjene u vodu. Ovaj postupak moguće je izvesti na dva načina: izvlačenjem supstrata postavljenog u vertikalni (Langmir-Blodžet metoda) ili u horizontalni položaj (Langmir-Šefer metoda).



Slika 6: a) Šematski prikaz formiranja grafenskog filma na granici vazduh/voda; b) zavisnost površinskog pritiska od površine pri formiranju filma grafena

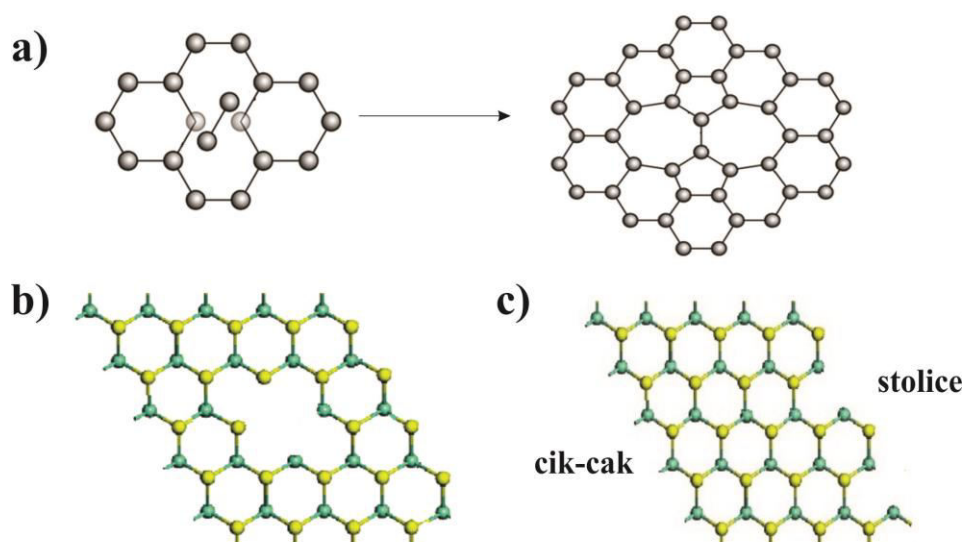
Jedna od najznačajnijih prednosti LB i LS metoda je što pružaju mogućnost kontrolisanja debljine filma, što direktno utiče na očuvanje fizičkih i hemijskih svojstava 2D-materijala. Ovo je

od posebne važnosti kada je u pitanju njihova primena kod bio- i hemijskih senzora. S druge strane, ove metode omogućavaju sekvencijalno (sloj-po-sloj) deponovanje filmova. Pažljiv odabir vrste 2D-materijala kao i redosleda slaganja njihovih tankih filmova dovodi do stvaranja heterostruktura čije elektronske, optičke, mehaničke i toplotne osobine se razlikuju od osobina pojedinačnih slojeva. Ovo može biti od presudnog značaja za njihovu praktičnu primenu u elektronici (kod uređaja za skladištenje podataka, senzora) kao i optoelektronici (u solarnim ćelijama, fotodetektorima) [81–83].

1.5 Defekti i njihov uticaj na osobine grafena i WS₂

Defekti kod 2D-materijala predstavljaju odstupanje ili narušavanje kristalne strukture materijala na atomskom nivou. Neuređenost u strukturi može biti prirodno prisutna, namerno kreirana u postupku modifikacije materijala ili nastala kao posledica procesa sinteze. Postojanje defekata značajno utiče na elektronsku strukturu 2D-materijala menjajući njegove fizičke, hemijske i električne osobine, što se odražava na njihovu optimizaciju i praktičnu primenu. Dosadašnja istraživanja su pokazala da kod grafena i WS₂ postoje različite vrste defekata [84–88], a neke od njih su (slika 7):

- topološki defekti - narušavanje heksagonalne strukture i formiranje pentagonalnih, septagonalnih i oktagonalnih prstenova: primer su *Stone-Wales*-ovi defekti (slika 7a);
- vakancije - šupljine tj. prazna mesta gde bi trebali biti atomi (slika 7b);
- ad-atomi - dodatni atomi koji se vezuju kovalentnim vezama, van der Waals-ovim ili postoji prenos naelektrisanja C atomu pozicionirajući se iznad centra C-C veze (engl. *Bridge site-B*) i direktno iznad C atoma (engl. *Top site-T*), dok se van der Waals-ove interakcije ostvaruju kad se dodatni atom nalazi iznad centra C₆ heksagonalnog prstena (engl. *Hexsagonal (hollow) site-H*);
- supstitucije - zamena jednog atoma drugim atomom; kada je atom kojim se vrši zamena kontaminant u pitanju su susptitucionalne nečistoće i
- linijski defekti - predstavljaju linije prekida u idealnom rasporedu atoma.



Slika 7: Šematski prikaz vrste defekata: a) Stone-Wales-ovi defekti kod grafena; b) ivični defekti kod WS₂; c) vakancije kod WS₂

Različiti postupci sinteze i depozicije 2D-materijala takođe mogu dovesti do formiranja ostalih vrsta defekata [89,90]. Međutim, ivični defekti koji predstavljaju vrstu strukturnih defekata uvek su prisutni nezavisno od izbora tehnike eksfolijacije [91]. Mogu biti stoličasti i cik-cak (slika 7c) u zavisnosti od orijentacije i rasporeda atoma na krajevima ravni [91]. Takođe, u zavisnosti od prisustva zasićenih ili nezasićenih veza atoma definišu se otvoreni ili zatvoreni ivični defekti [84].

U slučaju grafenskih i WS₂ filmova dobijenih metodom eksfolijacije iz tečne faze praćene LB/LS tehnikom depozicije filmova, ivični defekti predstavljaju dominantnu vrstu defekata [92,93].

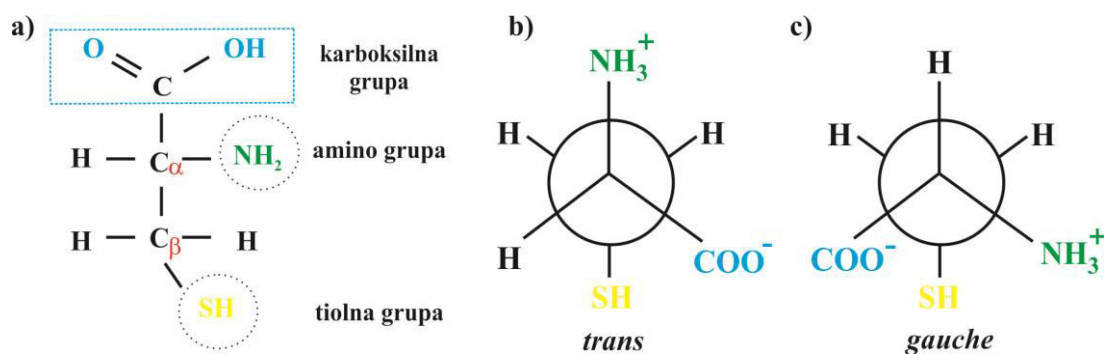
Za razliku od prirodno prisutnih defekata ili onih nastalih tokom postupka sinteze koji degradiraju osobine 2D-materijala [94,95], ivični defekti kao i pravilna kontrola kreiranja defekata mogu povoljno uticati na električne karakteristike i hemijsku reaktivnost površine 2D-materijala. Uvođenjem odgovarajućih dopanata u strukturu grafena i WS₂, moguće je kontrolisati vrstu nosilaca naelektrisanja (elektrona ili šupljina), prilagođavajući tako osobine materijala za specifičnu elektronsku primenu [86,96,97]. Takođe, pri modifikaciji i funkcionalizaciji površine, defekti mogu predstavljati aktivna mesta za adsorpciju različitih vrsta hemijskih i bioloških jedinjenja, što je ključno kada se grafen i WS₂ koriste kao senzorske komponente za njihovu detekciju [93,98].

1.6 Cistein i 1,2-dipalmitoil-*sn*-glicero-3-fosfoholin biomolekuli u ulozi analita i bioreceptora

Cistein je optički aktivan biološki molekul koji pripada grupi neesencijalnih aminokiselina. Izrazita hemijska reaktivnost ovog molekula pripisuje se posedovanju različitih funkcionalnih grupa. U svojoj strukturi sadrži asimetrični ugljenik, poznat kao C α -atom, koji je vezan za četiri različite grupe: za atom vodonika (-H), -CH₂ grupu, amino (-NH₂), karbonsilnu (-COOH) grupu. Zahvaljujući ovoj asimetriji, cistein postoji u dva enantiomerna oblika, D-cistein i L-cistein koji se jedini može pronaći u prirodi, slika 8a. Cistein takođe poseduje tiolnu funkcionalnu grupu (-SH) u svom bočnom lancu. S obzirom na slobodnu rotaciju oko veze između atoma sumpora i atoma ugljenika u bočnom lancu, ovaj molekul može postojati u nekoliko različitih konformacija tj. rotamera. Ove konformacije se često nazivaju diedarskim uglovima i mogu biti određene pozicijama atoma u prostoru. Najvažniji diedarski uglovi koji karakterišu rotamere cisteina su:

-Diedarski ugao koji se odnosi na rotaciju između atoma sumpora (S), atoma ugljenika (C α) i atoma azota (N) u okviru bočnog lanca cisteina. Za ovaj ugao karakteristične su *trans* i *gauche* konformacije cisteina.

-Diedarski ugao koji se odnosi na rotaciju između atoma ugljenika (C α), atoma sumpora (S) i atoma ugljenika (C) u okviru bočnog lanca cisteina. Dve glavne konformacije za ovaj ugao su takođe *trans* i *gauche*, slika 8b i 8c.



Slika 8: a) struktura molekula cisteina; b) *trans* i c) *gauche* konformacije cisteina

Kombinacijom različitih rotacija ovih diedarskih uglova, moguće je generisati veliki broj različitih konformacija ili rotamera cisteina koji se koriste u molekularnoj biologiji i bioinformatičkim studijama kako bi se modelirale i predvidele strukture proteina, kao i interakcije cisteina sa drugim molekulima uključujući i formiranje disulfidnih veza.

Zbog svoje cviterjonske (*engl. zwitterion*) strukture, nastale deprotonizacijom karboksilne grupe ($-\text{COO}^-$) i protonizacijom amino grupe ($-\text{NH}_3^+$) u prisustvu molekula vode, cistein ima vrlo važnu ulogu u mnogobrojnim hemijskim i biohemijskim reakcijama [99]. Kao posledica podložnosti tiolne grupe oksidaciji i nastanku raznovrsnih cisteinskih ostataka sa funkcionalnim grupama kao što su $-\text{SO}^-$ (sulfenat), $-\text{SO}_2^-$ (sulfinat), $-\text{SO}_3^-$ (sulfonat), $-\text{C-S}^-$ (deprotonizovana tiolna grupa), ovaj molekul ima višestruke funkcije u biološkim sistemima [100–102]. Unutar proteinskog lanca, cisteinski ostaci mogu da formiraju disulfidne veze (R-S-S-R) koje doprinose savijanju proteina, stabilnosti i održavanju njegove trodimenzionalne strukture [103]. Disulfidne veze takođe mogu igrati ulogu u interakcijama protein-protein i stabilizaciji proteinskih kompleksa.

Cistein igra ključnu ulogu u ćelijskom antioksidativnom odbrambenom sistemu, predstavljajući prekursor za sintezu glutaciona, snažnog intracelularnog antioksidansa [104]. Glutacion sadrži cisteinski ostatak koji obezbeđuje tiolnu grupu za detoksikaciju reaktivnih vrsta kiseonika (*engl. Reactive Oxygen Species, ROS*), štiteći ćelije od oksidativnog oštećenja. Cviterjonska struktura cisteina takođe je uključena u održavanje redoks ravnoteže unutar ćelija. Osim kod glutaciona, cistein ima ulogu prekursora u sintezi velikog broja drugih molekula, kao što su metaboliti na bazi sumpora i vitamina, koji su od značaja za život [105].

Osim oksidacije, cistein podleže različitim hemijskim modifikacijama, kao što su redukcija i formiranje tioestarskih intermedijera, koje mu omogućavaju da deluje kao nukleofil ili elektrofil u katalitičkim i enzimskim reakcijama [106,107]. Cviterjonski oblik cisteina obezbeđuje neophodnu raspodelu naelektrisanja da bi se ove reakcije odvijale.

Tiolna grupa ima visok afinitet za metalne jone, a ostaci cisteina često učestvuju u vezivanju metala unutar proteina [108]. Ova vrsta veze može biti ključna za strukturnu stabilnost i katalitičku aktivnost metaloproteina. Cviterjonski oblik cisteina olakšava koordinaciju metalnih jona obezbeđujući neophodna koordinaciona mesta.

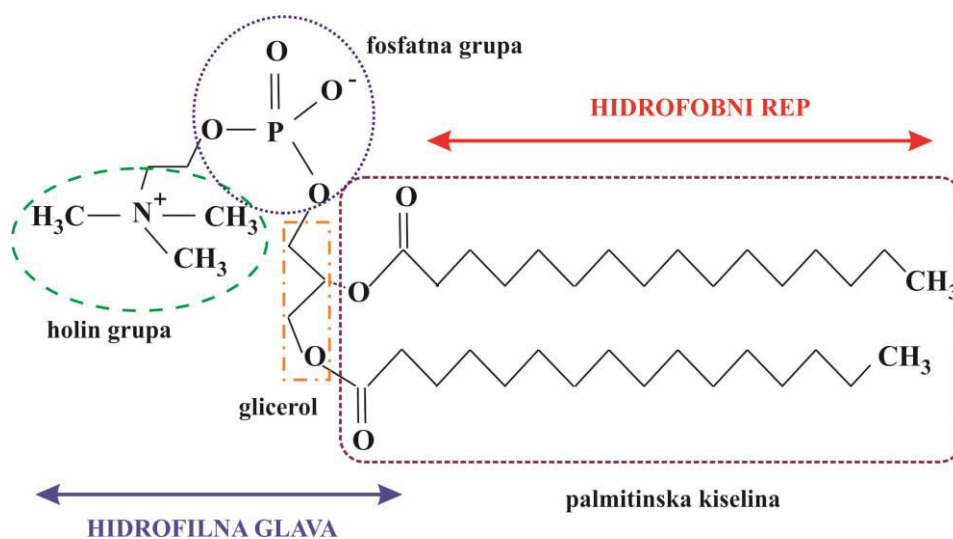
S obzirom na bitnu ulogu u održavanju ćelijskih procesa i ukupne biološke funkcije, koncentracioni disbalans cisteina u organizmu može dovesti do različitih poremećaja i bolesti kao što su imunološka disfunkcija, Parkinsonova ili Alchajmerova bolest, oštećenje jetre, depigmentacija kose, insulinska rezistencija [105,109,110].

Na osnovu hemijskog i biološkog značaja, cistein se može smatrati vrlo korisnim bioreceptorom ali i analitom od interesa. Razvoj jednostavnih, brzih, ekonomičnih i ultra-osetljivih metoda ili električnih uređaja (senzora) koji bi omogućili detekciju i kvantifikaciju bioloških molekula kao što je cistein, predstavlja aktuelnu temu u biohemijskim i kliničkim istraživanjima. S druge strane, 2D-materijali su se zbog svojih osobina kao što su visoka hemijska reaktivnost i biokompatibilnost nametnuli kao potencijalni kandidati za izgradnju biosenzora.

Trenutno postoji veliki broj teorijskih radova kod kojih su 2D-materijali (grafen, grafen oksid, redukovani grafen, itd) proučavani kao potencijalni aktivni slojevi za funkcionalizaciju i detekciju ne samo cisteina već i drugih aminokiselina (glicin, histidin, tirozin) [111–113]. Molekularna dinamika i metode zasnovane na teoriji funkcionala gustine (*engl. Density Functional Theory, DFT*), korišćene su u svrhu ispitivanja interakcija između ovih 2D-materijala i aminokiselina. S obzirom na to da su aminokislone strukturne jedinice mnogih proteina, razumevanje mehanizma interakcije 2D-materijala i molekula aminokiselina, predstavlja ujedno i dobar preduslov za razumevanje interakcije proteina i 2D-materijala, kada ovi biomakromolekuli imaju ulogu analita. Rezultati ukazuju da u zavisnosti od toga da li je u pitanju bazalna ravan ili

defekti (ivični, ili unutar strukture) grafena, može doći do fizičke adsorpcije (π - π interakcije) ili uspostavljanje hemijskih veza (vodonične veze, disulfidni mostovi...) sa nekom od funkcionalnih grupa analita (-NH₂, -COOH, -SH...) [111–114]. Ovakav vid informacija moguće je iskoristiti kao smernice u eksperimentalnim istraživanjima koja imaju za cilj ispitivanje mogućnosti dizajniranja biohemijskih senzora na bazi 2D-materijala (grafena, WS₂) za utvrđivanje prisustva cisteina ili primene cisteina kao potencijalnog katalizatora, intermedijera ili bioreceptora kod bioloških interakcija čija je svrha detekcija proteina ili jona metala [115,116].

1,2-Dipalmitoli-*sn*-glicero-3-fosfoholin (engl. *1,2-Dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphocholine*, **DPPC**) je biološki molekul koji pripada klasi fosfolipida koji su ključna strukturna komponenta bioloških membrana [117]. U svojoj strukturi pored fosfatne grupe, glicerola, ugljovodoničnog lanca, koji odgovara palmitinskoj kiselini, DPPC sadrži i holin grupu (slika 9).



Slika 9: Molekulska struktura DPPC lipida

Iako je u celini neutralan molekul, zahvaljujući negativnom naelektrisanju fosfatne grupe i pozitivnom naelektrisanju holin grupe, DPPC u prisustvu molekula vode ima cveterjonsku strukturu. Ova struktura je nastala protonizacijom holin grupe i deprotonizacijom fosfatne grupe (slika 9). Kao i većina fosfolipida, koji imaju važne uloge u ćelijskim procesima (prenos energije i signala), DPPC se smatra značajnim molekulom u biološkim sistemima- jedan je od osnovnih lipidnih komponenta plućnog surfaktanta čija je glavna uloga smanjenje površinskog napona na granici faze vazduh/voda omogućavajući time elastičnost alveola u plućima [118]. Amfifilan karakter i sposobnosti samoorganizacije molekula lipida omogućavaju njihovo raspoređivanje u vidu dvosloja u ćelijskoj membrani [119]. Takođe, za pravilno funkcionisanje bioloških membrana, neophodno je uspostavljanje ravnoteže između krutosti i fluidnosti membrane, što se postiže prisustvom *trans* i *gauche* konformacija DPPC molekula [119]. Ove konformacije se odnose na orijentaciju ugljovodoničnih lanaca u DPPC molekulima. U *trans* konformaciji, ugljovodonični lanci su paralelni jedan s drugim. Ovo omogućava efikasno pakovanje molekula, što dovodi do povećanja uređenosti u membrani i smanjene fluidnosti. S druge strane, *gauche* konformacija uključuje pregib ili krivinu u ugljovodoničnim lancima, što se dešava kada dva susedna atoma ugljenika duž lanca zauzimaju diedarski ugao blizu 60°. *Gauche* konformacija remeti čvrsto pakovanje molekula i povećava fluidnost membrane.

Imajući u vidu da su biološke membrane vrlo kompleksni sistemi, DPPC ali i druge vrste fosfolipida (1,2-Dioleoil-*sn*-glicero-3-fosfoholin (engl. *1,2-Dioleoil-sn-glycero-3-phosphocholine*, DOPC); 1-Palmitoil-2-oleoil-*sn*-glicero-3-fosfoetanolamin (engl. *1-palmitoyl-2-oleoyl-phospho-*

ethanolamine, POPE); 1,2-Dipalmitoil-*sn*-glicero-3-fosfoserin (engl. *1,2-Dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphoserine*, DPPS) se mogu iskoristiti u svrhu formiranja biomimetičkih sistema poput micela, vezikula (lipozoma) ili planarnih membrana. Ovakvi modelni sistemi su vrlo pogodni za proučavanje osobina i funkcija ćelijske membrane. Zbog sličnosti u sastavu i strukturi sa ćelijskim membranama, ove veštačke membrane se mogu iskoristiti za inkapsulaciju različitih vrsta rastvora, za „isporuku“ lekova i enzima u terapijske svrhe [120]. Proučavanjem organizacije i strukturnih promena molekula koji čine modelne membrane ispituju se mehanizmi interakcije bioaktivnih vrsta (npr. proteina) i membrana kao i njihova primena u biosenzorske svrhe - za detekciju membranskih proteina [121–123]. Osnovni cilj ovih ispitivanja je utvrđivanje mogućnosti modifikacije površine lipidnih dvosloja bioreceptorima (protein, peptid, nukleinske kiseline, antitela, biotin, polimer), čime je omogućeno prepoznavanje širokog spektra analita, a što čini lipidne membrane odličnim kandidatima za biosenzorske platforme. Kod pH biosenzora koji omogućavaju praćenje interakcije membrane i proteina (imunoglobulin G protein) i kojom se ostvaruje njegova detekcija, osnovu čini vrlo osetljiv i selektivni element formiran ugrađivanjem pH osetljivih fluorescentnih boja (orto konjugovani Rodamina B-POPE) u lipidne dvosloje (DPPC, POPC, DOPC) [124]. Vezivanje proteina za površinu lipidne osnove odgovarajućeg naelektrisanja, koje je moguće obezbediti zahvaljujući tome što je lipid cviterjon, dovodi do promene lokalnog električnog polja membrane. Boje osetljive na promenu pH, u zavisnosti od vrste jona (hidronijum ili hidroksilni jon) prisutnih na površini membrane, povećavaju ili u potpunosti gase fluorescentni signal [124].

U biosenzorskim sistemima modelne biomembrane se mogu koristiti i kao elementi za prepoznavanje [125]. Deponovanjem biomimetičke membrane gram negativne bakterije na površini CVD grafičkog filma formiran je FET biosenzor pogodan za detekciju marginina 2. Antimikrobni peptidi svojim prisustvom dovode do međusobnog razdvajanja hidrofiličnih delova molekula uklanjajući tako gornji deo sloja lipida. Posledica toga je promena svojstava membrane, koja se može detektovati u vidu promena električnih osobina grafičkog filma (pomeraj Dirakove tačke kod krive zavisnosti provodnosti od napona) [125]. Ovakva vrsta grafičkih senzora, u kombinaciji sa lipidnim dvoslojem, predstavlja vrlo pogodan sistem za proučavanje funkcionisanja ćelijskih membrana u prisustvu raznovrsnih bioloških molekula.

2. CILJ RADA

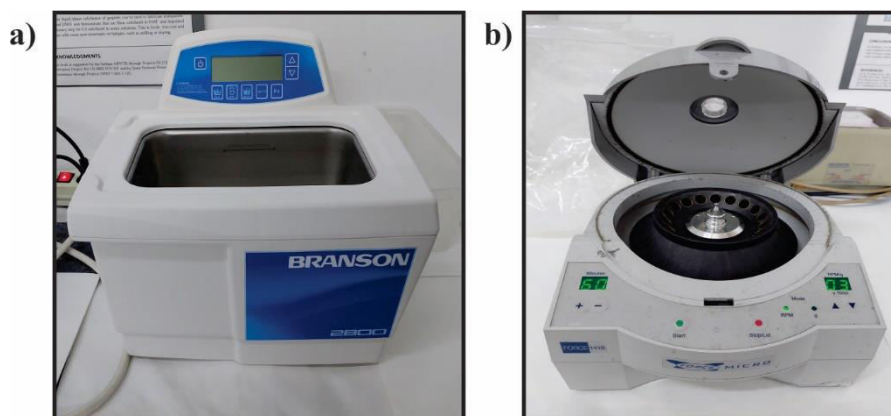
Cilj ovog istraživanja je eksperimentalno proučavanje interakcije tankih filmova tečno eksfoliranih 2D-materijala (grafena i WS₂) i bioloških molekula (cisteina i DPPC) sa kojima čine heterostrukturalni tanki film. Stoga je doktorska disertacija posvećena sveobuhvatnoj fizičko-hemijskoj karakterizaciji ovih heterostruktura. Razumevanje interakcije na međufaznoj granici biološki molekul/2D-materijal, na molekularnom nivou, predstavlja ključni korak u dizajniranju biohemijskih senzora željenih performansi. Eksperimentalno istraživanje je sprovedeno kroz sledeće korake:

- Eksfolijacija 2D-materijala (grafena, WS₂) metodom tečne eksfolijacije (LPE tehnika) - postupak podrazumeva sono-hemijsku sintezu početnog materijala u odgovarajućem rastvaraču, omogućavajući formiranje grafenske i WS₂ disperzije. Za proveru efikasnosti ekfolijacije 2D-materijala, u pogledu dobijanja adekvatnog prinosa monoslojnih i višeslojnih nanoljuspica nanomaterijala, je korišćena ultraljubičasta/vidljiva spektroskopija (engl. *Ultraviolet/Visible spectroscopy*, UV/VIS).
- Formiranje tankih grafenskih (WS₂) filmova na međufaznoj granici vazduh/voda (toluene/voda) i njihovo deponovanje primenom Langmir-Blodžet (Langmir-Šefer) tehnike. Ispitivanje strukture, morfologije i kompaktnosti tankih LPE-LB grafenskih i LPE-LS WS₂ filmova izvršeno je primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (engl. *Scanning Electron Microscopy*, SEM). Mikroskopija na bazi atomskih sila (engl. *Atomic Force Microscopy*, AFM) je iskorišćena kako bi se procenila homogenost filmova, ispitala morfologija površine filmova, kao i njihove strukturne osobine koje bi potencijalno mogle ukazati na hemijsku reaktivnost filmova usled izloženosti ivičnih veza na nanoljuspicama.
- Ispitivanje uticaja vlažnosti iz vazduha, odnosno prisustva molekula vode na površinsku strukturu LPE-LB grafenskih i LPE-LS WS₂ filmova. Prisustvo molekula vode u ambijentalnim uslovima i/ili rastvorima direktno utiče na ponovljivost i tačnost sa kojom se može dobiti merni signal senzorskog uređaja i predstavlja jednu od najvažnijih karakteristika biohemijskog senzora. U svrhu karakterizacije uticaja vode na površinu tankih filmova korišćena je fotoelektronska spektroskopija X-zraka (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS), pri čemu su filmovi izlagani pritisku vodene pare od 1 mbar i 5 mbar. Ova dva pritiska vodene pare izabrana su iz praktičnih razloga i u skladu sa mogućnostima eksperimentalne metode. Pritisak vodene pare od 1mb odgovara najnižoj relativnoj vlažnosti vazduha (što je oko 4 %) koja se može postići pročišćavanjem sredine (azotom, argonom, ili suv vazduh) u kojoj se mogu koristiti uređaji na bazi tankih filmova grafena i WS₂. Dok je 5 mbar najveći mogući pritisak vodene pare koji se može postići u reakcionoj ćeliji XPS postavke, što odgovara relativnoj vlažnosti vazduha okoline od 22 %.
- Priprema vodenog rastvora cisteina i priprema DPPC lipidne disperzije Bangamovom metodom (engl. *Bangham method*). Za ispitivanje strukturne degradacije bioloških molekula korišćena je Ramanska spektroskopija, dok je za karakterizaciju lipidne disperzije tj. određivanje veličine lipozoma u rastvoru primenjena metoda dinamičkog rasejanja svetlosti (engl. *Dynamic Light Scattering*, DLS).
- Formiranje heterostrukture biomolekul/film 2D-materijal metodom nakapavanja. Sa ciljem da se izbegnu složeni koraci u formiranju heterostrukture, vodeni rastvori bioloških molekula su deponovani na površinu tankih filmova 2D-materijala u obliku kapi. Strukturne i morfološke karakteristike heterostrukture su ispitane skenirajućom elektronskom mikroskopijom dok je za ispitivanje interakcije bioloških molekula sa površinom filmova 2D-materijala korišćena Ramanska spektroskopija.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

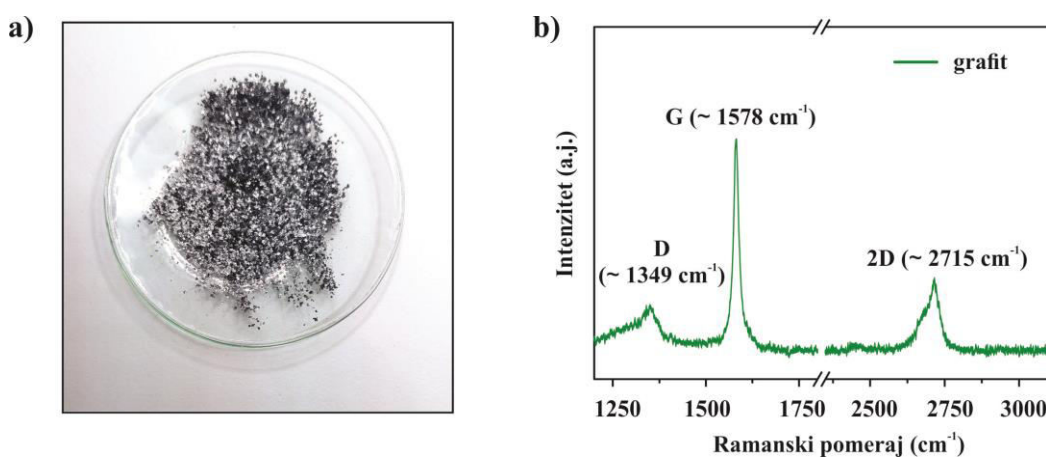
3.1 Priprema grafenske i WS₂ disperzije

Grafenska i WS₂ disperzija dobijene su primenom metode hemijske eksfolijacije iz tečne faze [59,126]. Za potrebe sinteze korišćeni su sledeći uređaji: ultrazvučna kada (Branson CPXH Ultrasonic 8 Cleaning Bath, ~ 50 W, ~ 50 kHz) i centrifuga (Force 1418 Microcentrifuge), slika 10a i 10b. Eksperimentalni uslovi u kojima su disperzije pripremljene, podrazumevali su sobnu temperaturu i vlažnost vazduha oko 25-30 %.



Slika 10: a) Ultrazvučna kada; b) Centrifuga

Rastvaranjem grafitnih ljuspica (veličina ≥ 149 nm, Sigma Aldrich) u 50 ml organskog rastvarača N- metil-2-pirolidonu (NMP) (anhydrous, $\geq 99,5$ %, Sigma Aldrich) pripremljena je grafitna disperzija početne koncentracije 18 mg/ml. Disperzija je tretirana ultrazvučnim talasima u trajanju od 14 sati. Da bi se sprečila agregacija i smanjilo prisustvo neeksfoliranog materijala, grafitna disperzija je potom centrifugirana na 3000 obr/s u trajanju od 60 minuta. Izgled grafitnih ljuspica i njihov ramanski spektar prikazan je na slici 11a i 11b.

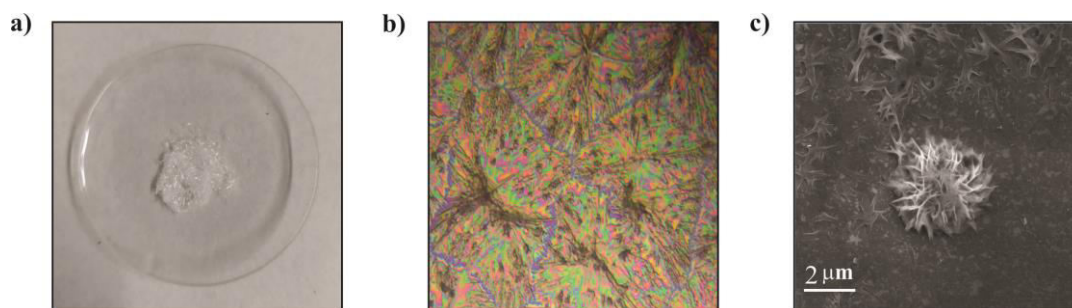


Slika 11: a) grafitne ljuspice; b) Ramanski spektar grafitnih ljuspica sa karakterističnim trakama D, G i 2D

U cilju dobijanja stabilne disperzije sa najvećim doprinosom eksfoliranog WS₂ u organskom rastvaraču [93], izvršena je optimizacija uslova eksfolijacije: komercijalni WS₂ prah (Sigma Aldrich) rastvoren je u 20 ml NMP-a (biotech.grade, ≥ 99,7 %, Sigma Aldrich) tako da su dobijene disperzije sa početnim koncentracijama koje su iznosile od 6, 12, 18 i 24 mg/ml. Svi rastvori su sonirani u ultrazvučnoj kadi u trajanju od 14 sati. Kod WS₂ disperzije primenjen je postupak kaskadnog centrifugiranja: nakon prvog ciklusa na 3000 obr/s u trajanju od 15 minuta, dekantovanjem, odvojen je rastvor iznad taloga koji je dodatno centrifugiran na 6000 obr/s, takođe 15 minuta.

3.2 Priprema rastvora cisteina i DPPC lipidne disperzije

Osnovni rastvor cisteina koncentracije 1 mol/dm³ (1M) napravljen je rastvaranjem L-cisteina (≥ 99 %, Cell pure, Roth) u 100 ml dejonizovane vode (18 MΩ cm, Direct KTM 3, Millipore). Razblaživanjem osnovnog rastvora dejonizovanom vodom izvršena je priprema serije rastvora cisteina različitih koncentracija: 10⁻¹ M, 10⁻² M, 10⁻³ M, 10⁻⁴ M i 10⁻⁵ M. Da bi se tokom pripreme heterostruktura (cistein/LPE-LB grafenski film i cistein/LPE-LS WS₂ film) izbegla aglomeracija biološkog materijala na površini grafenskog i WS₂ filma i istovremeno postigla njihova adekvatna pokrivenost, ustanovljena je optimalna koncentracija rastvora cisteina od 0,1 mM. Optička slika kistala L-cisteina, kap cisteinskog rastvora i SEM slika aglomeracije cisteina prikazana je na slici 12a, b i c, redom.



Slika 12: Optička slika: a) L-cisteina u kristalnom obliku; b) kap vodenog rastvora cisteina; c) SEM slika cisteinskog aglomerata nastalog tokom sušenja kapi rastvora

Za pripremu DPPC lipidne disperzije korišćena je Bangamova metoda, kao jedna od najčešće primenjivanih tehnika za formiranje lipozoma [127,128]. Postupak dobijanja 0,1 mM lipidnih disperzija uključuje nekoliko koraka:

- rastvaranje lipida (DPPC-Avanti Polar Lipids powder) u organskom rastvaraču (hloroform–99,0 - 99,4 %, Sigma Aldrich);
- uklanjanje rastvarača izvršeno je postupkom isparavanja u ambijentalnim uslovima, a kako bi se u potpunosti odstranili mogući ostaci rastvarača, lipidni rastvor je ostavljen u vakuumskom sistemu (10⁻³ Pa) 24 sata;
- hidriranje formiranog lipidnog filma- upotrebom dejonizovane vode uz intenzivno mešanje (agitaciju) i zagrevanje rastvora u vodenom kupatilu na temperaturi vode koja je za 10 °C viša od temperature faznog prelaza lipida (T_m = 37,5 °C). Na ovaj način je dobijena suspenzija čija beličasta boja ukazuje na prisustvo velikih višeslojnih vezikula;
- dobijanje lipozoma određene veličine - korišćena je tehnika sonifikacije upotrebom ultrazvučne kade. Postupak sonifikacije primenjen je u trajanju od 40 minuta pri temperaturi

vode od 42 °C, do momenta dobijanja transparentne disperzije. Obezbojavanje rastvora predstavlja vizuelnu potvrdu redukovanja veličine lipozoma.

3.3 Tanki filmovi grafena i WS₂ i njihove heterostrukture sa biološkim molekulima (cistein, DPPC)

3.3.1 Formiranje i depozicija grafenskog filma Langmir-Blodžet metodom

Za pripremu i depoziciju tankih grafenskih filmova korišćena je Langmir-Blodžet tehnika [9,129]. U čašu zapremine 10 ml sipano je 8 ml dejonizovane vode i na taj način je formirana međufazna granica vazduh/voda. Prilikom kontinuiranog uvođenja grafenske disperzije ($V = 0,3$ ml), dolazi do rastvaranja rastvarača (NMP-a) u vodi, a kao posledica smanjivanja međufaznog napona i hidrofobnosti grafenskih nanoljuspica dolazi do njihove samoorganizacije u vidu međusobnog spajanja i preklapanja formirajući tako grafenski film. Uranjanjem supstrata pod uglom od 45° kroz međufaznu granicu i njegovim vertikalnim izvlačenjem dolazi do transfera LPE-LB grafenskog filma na odabrani supstrat. U cilju uklanjanja vode, LPE-LB grafenski film je prvobitno sušen 20 minuta u ambijentalnim uslovima a zatim odgrevan u peći na temperaturi od 120 °C na vazduhu.

3.3.2 Formiranje i depozicija volfram disulfidnog filma Langmir-Šefer metodom

Za formiranje tankih WS₂ filmova iz volfram disulfidne disperzije, primenjena je Langmir-Šefer metoda sa modifikovanom granicom faza [93]. Korišćena je međufazna granica tečnost/tečnost tj. toluen/voda koja nastaje kada se u čašu sa dejonizovanom vodom ($V = 10$ ml) doda toluen u odnosu 9:1. Unošenjem WS₂ disperzija ($V = 0,3$ ml) sa kontinuiranim protokom mlaza, međufazni napon na granici faze toluen/voda vrši površinski pritisak na WS₂ nanoljuspice primoravajući ih da se "pakuju" u strukturu koja odgovara filmu. Nakon formiranja LPE-LS WS₂ filma, višak toluena uklanja se pipetom. Vertikalnim izvlačenjem supstrata, koji je pre dodavanja toluena horizontalno uronjen u čašu sa dejonizovanom vodom, vrši se transfer film sa međufazne granice na željenu podlogu. Nakon sušenja u abijentalnim uslovima u trajanju od 20 minuta, LPE-LS WS₂ filmovi odgrevani su 20 minuta u peći na temperaturi od 120 °C na vazduhu u cilju uklanjanja zaostalog NMP-a, toluena i vode.

3.3.3 Heterostruktura LPE-LB grafenskih i LPE-LS WS₂ filmova sa cisteinom/DPPC

Heterostrukture su pripremljene metodom nakapavanja. Kap ($V = 0,2$ μl) rastvora cisteina nanešena je na površinu filma i ostavljena da se suši 10 minuta u ambijentalnim uslovima. Postupak je ponovljen dva puta, na istom delu filma, da bi se postigla ravnomerna pokrivenost filma molekulima cisteina. Na ovaj način formirane su heterostrukture: cistein/LPE-LB grafenski film, cistein/LPE-LS WS₂ film. Isti postupak je primenjen za pripremu heterostruktura DPPC/LPE-LB grafenski film i DPPC/LPE-LS WS₂ film.

3.4 Eksperimentalne tehnike

Za fizičko-hemijsku karakterizaciju uzoraka primenjene su sledeće eksperimentalne tehnike: UV/VIS spektroskopija, Ramanska spektroskopija, fotoelektronska spektroskopija X-zraka, dinamičko rasejanje svetlosti, optička mikroskopija, elektronska skenirajuća mikroskopija, skenirajuća mikroskopija na bazi atomskih sila i profilometrija. U daljem tekstu biće navedeni uređaji koji su korišćeni za odgovarajuće analize kao i eksperimentalni parametri i uslovi pod kojim su merenja vršena.

3.4.1 UV/VIS spektroskopija

UV/VIS spektroskopija je metoda koja se primenjuje za kvalitativnu i kvantitativnu analizu uzoraka. Na osnovu elektronskog prelaza nastalog usled interakcije supstance i elektromagnetnog zračenja iz vidljive ($\lambda = 350-750$ nm) ili ultraljubičaste ($\lambda = 200-350$ nm) oblasti, dobijaju se informacije o apsorpcionoj odnosno transmisioj sposobnosti analita.

Za ispitivanje optičkih osobina grafenske i WS₂ disperzije, LPE-LB grafenskih filmova, LPE-LS WS₂ filmova korišćen je Beckman Coulter DU 720 UV/VIS jednozračni spektrometar (slika 13). Spektri su snimani u spektralnom opsegu koji odgovara UV/VIS oblasti ($\lambda = 200-750$ nm) na sobnoj temperaturi u atmosferskim uslovima. Kvarcne kivete (1 cm x 1 cm x 4,5 cm) korišćene su za snimanje apsorpcionih spektara grafenske i WS₂ disperzije, dok su kvarcne pločice (1 cm x 1,5 cm) imale ulogu supstrata prilikom snimanja transmisije filmova.



Slika 13: Beckman Coulter DU 720 UV/VIS spektrofotometar

Primenom Lamber-Berovog zakona (engl. *Lambert-Beer Law*), poznavajući vrednosti apsorpcije (A), dužini optičkog puta (b) i molarne apsorptivnosti (a), određene su koncentracije (prinosi eksfoliranog materijala) grafenske i WS₂ disperzije (jednačine (5) i (6)).

$$A = a \cdot b \cdot c \quad (5)$$

$$c = A \cdot a^{-1} \cdot b^{-1} \quad (6)$$

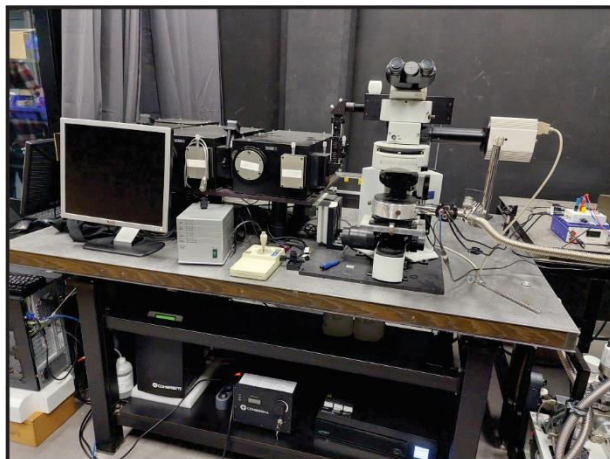
S ciljem da se izvrši poređenje rezultata dobijenih proračunom sa odgovarajućim eksperimentalnim podacima dobijenih primenom UV/VIS spektroskopije za nanoljuspice tečno eksfoliranog WS₂, primenom DFT proračuna osnovnog stanja, polazeći od svojstvenih vektora i svojstvenih vrednosti, unutar okvira aproksimacije slučajne faze (engl. *random-phase approximation*, RPA) izračunata je dielektrična funkcija.

3.4.2 Ramanska spektroskopija

Ramanska spektroskopija je nedestruktivna tehnika koja se koristi za proučavanje molekularne strukture i hemijskog sastava supstanci, zasnovane na ispitivanju molekulskih vibracija nastalih usled neelastičnog rasejanja monohromatskog zračenja pri interakciji sa molekulima ispitivanog materijala. S obzirom da voda slabo rasejava zračenje, Ramanska spektroskopija predstavlja idealnu metodu za ispitivanje bioloških uzoraka i njihove interakcije sa neorganskim materijalima.

Za ispitivanje vibracionih svojstava uzoraka vršena su merenja na uređaju Micro-Raman Tri Vista TR557 (slika 14). Svi spektri su snimani u geometriji rasejanja unazad (engl. *backscattering*).

Da bi se sprečila degradacija uzoraka usled zagrevanja, snaga Nd: YAG lasera ($\lambda = 532 \text{ nm}$) je održavana ispod 20 mW (na uređaju). Veličina laserskog spota na uzorku je bila 2 mm, dok je rezolucija procenjena na $\sim 1 \mu\text{m}$. Za svaki uzorak izvršena su merenja na šest različitih mesta sa vremenom akvizicije od 300 sekundi po merenju. Sniman je spektralni opseg od 200 cm^{-1} do 3800 cm^{-1} . Zbog konfiguracije eksperimentalne postavke, merenja ispod 200 cm^{-1} nisu bila izvodljiva. Merenja su izvođena na sobnoj temperaturi ($23 \text{ }^\circ\text{C}$) i pri vlažnosti vazduha od 25 %. Pored SiO_2/Si , kao supstrat korišćen je Ramanski CaF_2 čime je omogućeno snimanje vibracionih traka uzoraka čiji je Raman pomeraj blizak 520 cm^{-1} , što odgovara Ramanskom pomeraju Si pika.



Slika 14: Micro Raman Tri Vista 557

3.4.3 Fotoelektronska spektroskopija X-zraka

Fotoelektronska spektroskopija X-zraka je osnovna tehnika koja se koristi za analizu površine materijala. Zasniva se na fenomenu fotoelektričnog efekta, gde usled interakcije monohromatskog X-zračenja i materijala dolazi do izbijanja elektrona iz unutrašnjih ljusaka atoma iz površinskog sloja materijala. Detektovanjem i analiziranjem kinetičke energije i intenziteta fotoelektrona, dobijaju se informacije o valentnim stanjima atoma, hemijskim vezama i koncentraciji elemenata u materijalu.

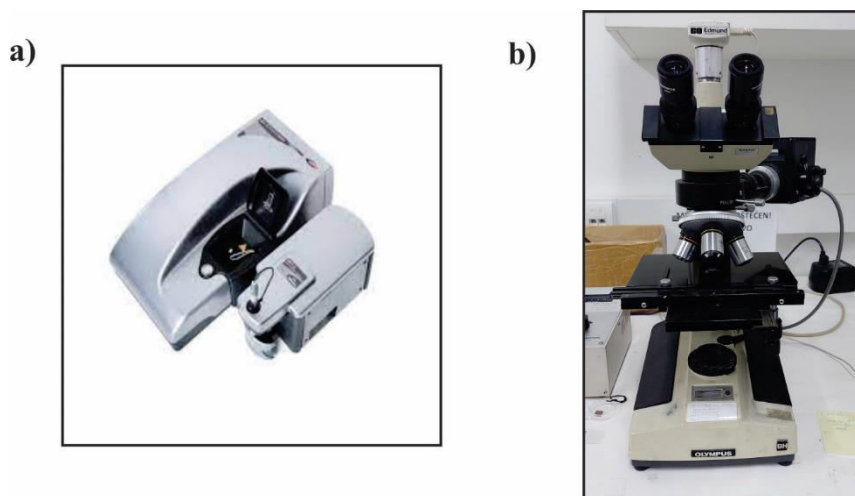
XPS merenja koja se odnose na ispitivanje uticaja molekula vode na LPE-LB grafenske i LPE-LS WS_2 filmove, obavljena su u Laboratoriji za zračenje Univerziteta Notr Dam, SAD. Korišćena je prilagođena NAP-XPS (engl. *Near Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy*) postavka koja obuhvata: reakcionu ćeliju ($V=15 \text{ cm}^3$) u kojoj je obezbeđen vakuum reda veličine 10^{-9} - 10^{-10} mbar, sposobnu da dostigne pritisak vodene pare do 20 mbar [130]; Energija spektrometra je kalibrisana na uzorak zlata $\text{Au}4f_{7/2}$ (energija veze 84,0 eV). Za sve spektre korišćena je energija prolaska analizatora od 20 eV. Da bi se uklonilo prisustvo ugljenika iz vazduha u obliku CO ili CO_2 vrsta zarobljenih na površini i između nanoljuspica u filmu kao i druge moguće zaostale nečistoće (toluen, NMP), LPE-LB grafenski film je odgrevan u vakuumu na temperaturi od $100 \text{ }^\circ\text{C}$, a LPE-LS WS_2 film na $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Nakon potvrde hemijskog sastava, uzorci su izlagani vodenoj pari pri pritiscima od 1mb i 5mb, koji približno odgovaraju relativnoj vlažnosti vazduha (RH) od 4 i 22 % [130].

Za analizu svih XPS spektara korišćen je programski paket CasaXPS.

3.4.4 Metoda dinamičkog rasejanja svetlosti

Dinamičko rasejanje svetlosti je tehnika koja se koristi za određivanje veličine čestica u tečnostima na osnovu promena u rasejanju svetlosti koje uzrokuje njihovo kretanje. Uz pomoć laserskog zraka koji se usmerava na uzorak tečnosti, DLS meri fluktuacije u intenzitetu rasejane svetlosti. Manje čestice izazivaju veće fluktuacije u rasejanju svetlosti, dok veće čestice izazivaju manje fluktuacije.

Određivanje veličine molekula lipida DPPC u disperziji vršeno je na NanoZS90 (Malvern, UK) aparaturi (slika 15a). Korišćen je He-Ne laser, snage 4 mV i talasne dužine 633 nm. Ugao merenja je bio 90°. Pre merenja, lipidna DPPC disperzija tretirana je ultrazvukom (Bransonic CPXH Ultrasonic 8 Cleaning Bath, ~ 50 W, ~ 50 kHz) u trajanju od 10 minuta, a zatim ostavljena da odstoji 1 minut. Temperatura pri kojoj je merenje izvršeno iznosila je 25 °C. Merenja su rađena na Institutu za nuklearne nauke Vinča, Beograd.



Slika 15. a) NanoZS90; b) Optički mikroskop Olympus

3.4.5 Optička mikroskopija

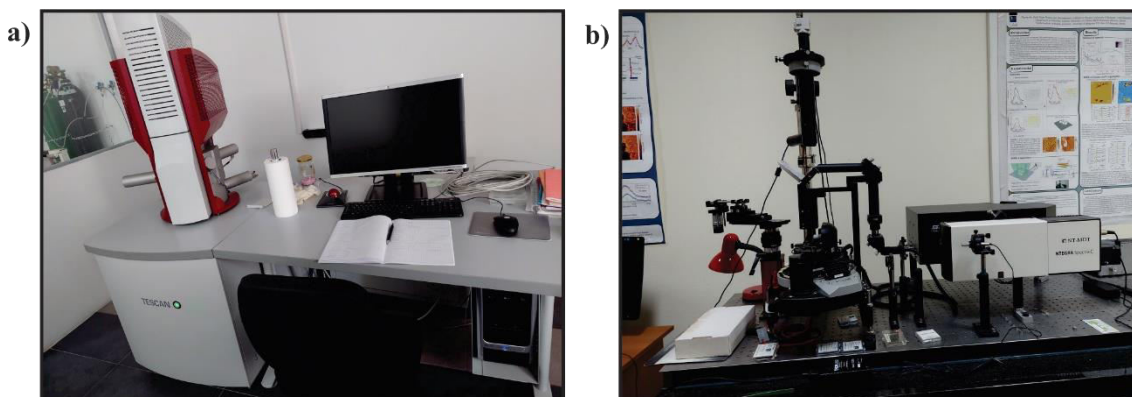
Optički mikroskop Olympus (slika 15b) korišćen je za ispitivanje pokrivenosti površine supstrata (SiO_2/Si) filmovima grafena i WS_2 . Slike su dobijene u refleksionom modu sa uvećanjem od 100 puta.

3.4.6 Skenirajuća elektronska mikroskopija

Skenirajuća elektronska mikroskopija je metoda koja se koristi za vizualizaciju površine materijala visokom rezolucijom. Kada snop visokoenergijskih elektrona (10-30 keV) pogodi površinu uzorka dolazi do različitih interakcija (elastičnog rasejanja upadnih elektrona, rasejanja X-zračenja, nastajanje sekundarnih elektrona i drugo) čijim detektovanjem i analizom je omogućeno stvaranje slike površine uzorka. Generišući dvodimenzionalnu sliku, dobijaju se informacije o površinskim osobinama, topografiji, morfologiji, veličini i raspodeli čestica.

Uvid u morfološke i strukturne karakteristike LPE-LB grafenskih i LPE-LS WS_2 filmova deponovanih na provodnim Si supstratima kao i informaciju o lateralnoj dimenziji nanoljuspica grafena i WS_2 dobijene su primenom SEM Tescan MIRA3 field emission gun uređaja (slika 16a). Analiza je urađena u visokom vakuumu na 20 kV. Uzorci su snimani u Institutu za fiziku Beograd u Beogradu.

SEM analiza LPE-LB grafenskog i LPE-LS WS₂ filma sa adsorbovanim molekulima cisteina i DPPC lipida izvršena je na SEM Tescan MIRA3 field emission gun uređaju, na Fakultetu za matematiku i fiziku, Karlov Univerzitet u Pragu. Energija elektrona je u ovom slučaju bila 10 keV, da bi se izbeglo oštećenje organskog filma.



Slika16: a) SEM Tescan MIRA3 field emission gun; b) NTEGRA Prima AFM sistemu

3.4.7 Mikroskopija na bazi atomskih sila

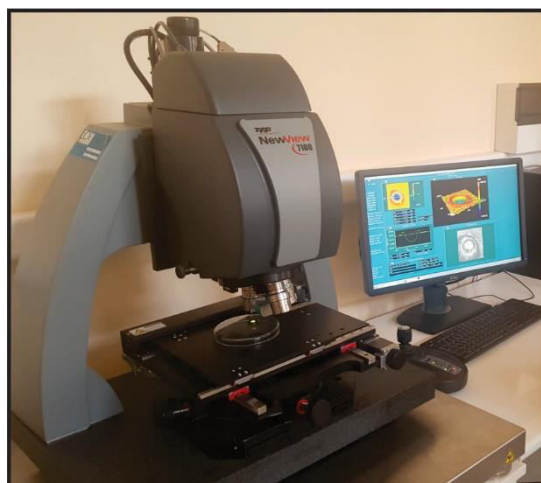
AFM tehnika, zasnovana na merenju međumolekulskih sila koje deluju između vrha probe i površine materijala, koristi se za vizualizaciju i karakterizaciju površina materijala na atomskom nivou. Pored ispitivanja mehaničkih osobina materijala (tvrdoća, elastičnost, adhezivnost), AFM daje informacije o različitim karakteristikama površine materijala kao što su tekstura, hrapavost i topografija.

Topografija tankih LPE-LB grafenskih i LPE-LS WS₂ filmova ispitivana je na NTEGRA Prima AFM sistemu (slika 16b) na Institutu za fiziku Beograd, Beograd. Merenja su izvedena na sobnoj temperaturi u beskontaktnom režimu koristeći standardne Si iglice prevučene slojem zlata ili platine. Za potrebe merenja filmovi su deponovani na SiO₂/Si supstrat a skenirane površine su bile tipično u rasponu od 5x5 do 20x20 μm, sa rezolucijom od 512 tačaka po prolazu u obe dimenzije.

3.4.8 Profilometrija

Profilometrija (slika 17) je nedestruktivna metoda koja na osnovu analize reflektovane svetlosti sa površine omogućava ispitivanje hrapavosti površine i određivanje debljine uzoraka. Koristeći princip interferometrije, meri se razlika u vremenu putovanja svetlosnih zraka od izvora do površine i od površine do detektora, što omogućava precizno određivanje visinske razlike film/supstrat.

Debljina LPE-LB grafenskih i LPE-LS WS₂ filmova nanešenih na pozlaćenu silikonsku pločicu izmerena je optičkim profilometrom ZIGO Nev View 7100. Merenja su rađena u bez-kontaktnom režimu u Institutu za nuklearne nauke Vinča, Beograd.



Slika 17: Optički profilometra ZIGO Nev View 7100

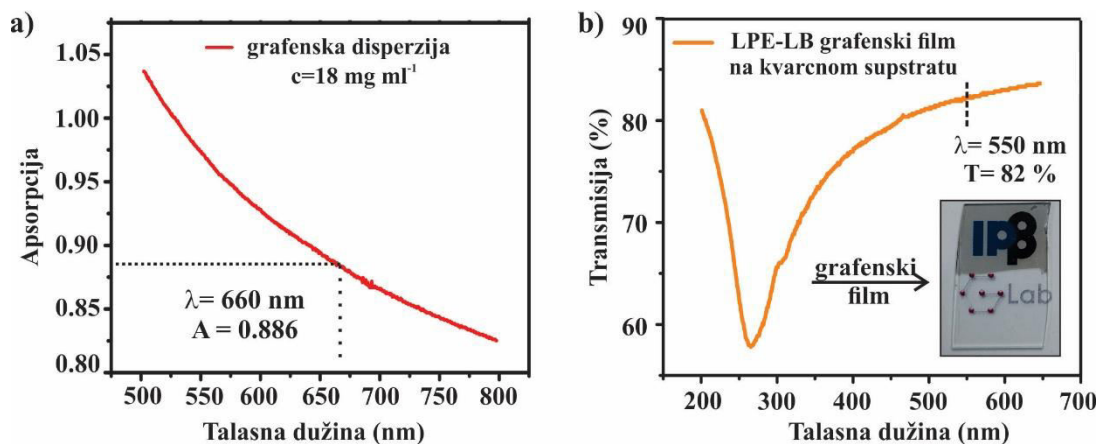
4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1 Karakterizacija LPE-LB grafenskih i LPE-LS WS₂ filmova i ispitivanje uticaja vodene pare na njihovu strukturu

U ovom delu prikazan je postupak eksfolijacije grafena i WS₂ iz tečne faze i optička karakterizacija grafenske i WS₂ disperzije koje će se koristiti za pripremu filmova. Takođe, predstavljeni su rezultati fizičko-hemijske karakterizacije tankih filmova grafena formiranih na međufaznoj granici voda/vazduh transferovanih Langmir-Blodžet metodom kao i tankih filmova WS₂ formiranih na međufaznoj granici toluen/voda deponovanih Langmir-Šefer tehnikom. Za ispitivanje optičkih, morfoloških, topografskih i hemijskih osobina filmova korišćena je UV/VIS spektroskopija, SEM, AFM i Ramanska spektroskopija, redom. Hemijske promene LPE-LB grafenskih i LPE-LS WS₂ filmova nastale usled prisustva molekula H₂O ispitivane su primenom XPS metode.

4.1.1 Priprema i karakterizacija tankih grafenskih filmova

U eksperimentalnom radu korišćena je grafenska disperzija pripremljena po već ustanovljenoj proceduri [9,129]. Početna koncentracija grafenske disperzije iznosi 18 mg/ml. Primenom UV/VIS spektroskopije izvršena je njena karakterizacija u cilju provere prinosa grafenskih nanoljuspica dobijenih LPE metodom. Apsorpcioni spektar grafenske disperzije prikazan je na slici 18a. Primenom Lamber-Berovog zakona, koristeći vrednosti apsorbancije očitane na $\lambda=660$ nm, za dužinu optičkog puta ($b=1$ cm) i molarnu apsorptivnost $a=2460$ ml/mg m preuzetu iz literature [69] izračunata je konačna koncentracija eksfoliranog grafena u disperziji. Dobijena koncentracija iznosi 360 μ g/ml i vrlo je bliska vrednosti publikovanoj u radu Matković i saradnici [129].

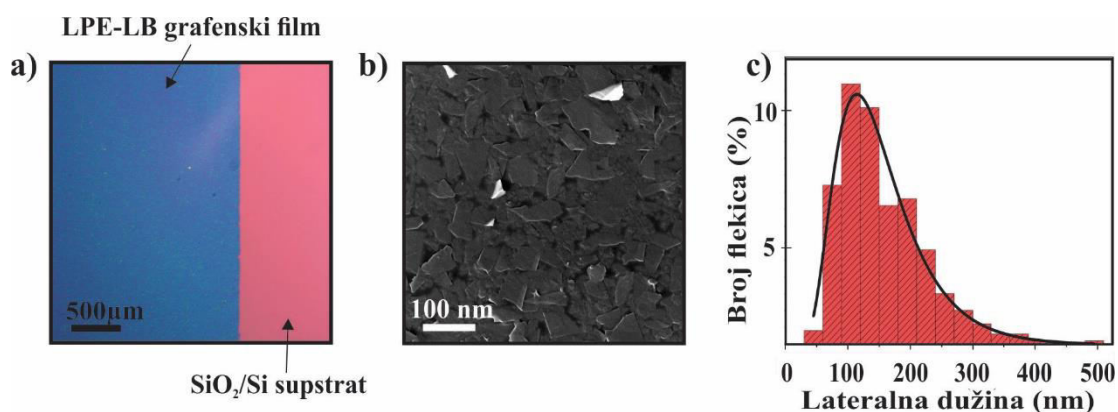


Slika 18: a) Apsorpcioni spektar grafenske disperzije; b) Transmisioni spektar LPE-LB grafenskog filma deponovanog na kvarcni supstrat (umetnuta slika prikazuje grafenski film deponovan na kvarcnom supstratu); Merjenja transmisije vršena su na pet različitih mesta. Vrednost transmisije na $\lambda = 550$ nm, razlikovala se za manje od 2 %

Grafenski filmovi formirani su na granici faze vazduh/voda, uvodeći disperziju niz zidove suda u kontinualnom mlazu. Samoorganizacija grafenskih nanoljuspica, koja dovodi do njihovog “pakovanja” u strukturu tankog filma, nastala je kao posledica smanjenja površinskog napona granice faze [129]. Za transfer sa međufazne granice na željeni supstrat primenjena je Langmir-Blodžet tehnika. Dobijeni LPE-LB grafenski filmovi su zatim karakterisani u cilju ispitivanja/potvrde morfoloških, strukturnih i hemijskih osobina.

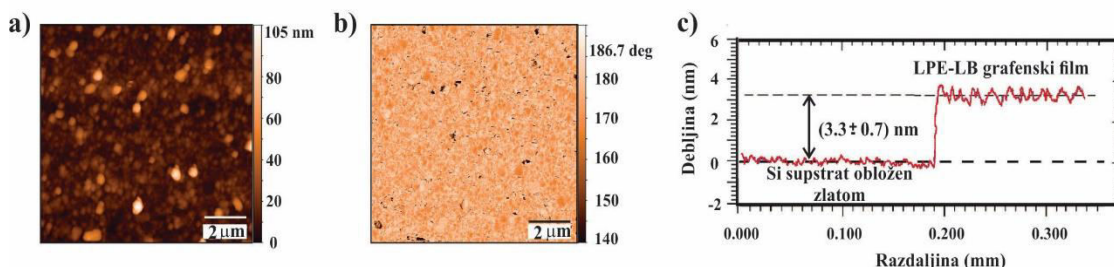
Primenom UV/VIS spektroskopije ispitane su optičke osobine LPE-LB grafenskih filmova. Na slici 18b prikazan je transmisioni spektar u opsegu od 200 do 800 nm i umetnuta slikagrafenskog filma dimenzije 1,5cm x 2cm deponovanog na kvarcnoj podlozi. Na talasnoj dužini $\lambda=550\text{nm}$, transmisija LPE-LB grafenskog filma iznosila je $(82\pm 2)\%$.

Za ispitivanje morfoloških karakteristika LPE-LB grafenskih filmova primenjena je optička mikroskopija i SEM tehinka. Dobra pokrivenost supstrata (SiO_2/Si) grafenskim filmom, potvrđena je na osnovu kontrasta, slika 19a. Identičan zaključak dobio se na osnovu SEM slika, na kojima se može videti preklapanje grafenskih nanoljuspica, slika 19b. Osim postizanja kompaktnosti, njihovom samoorganizacijom, ne isključuje se mogućnost kreiranja porozne strukture grafenskog filma. Na slici 19c, prikazana je raspodela lateralne dimenzije grafenskih nanoljuspica. Rezultati ukazuju da prosečna lateralna veličina grafenskih nanoljuspica dobijenih eksfolijacijom iz tečne faze iznosi $(140\pm 20)\text{nm}$, što je u skladu sa rezultatima prikazanim u dosadašnjim publikacijama [92,129].



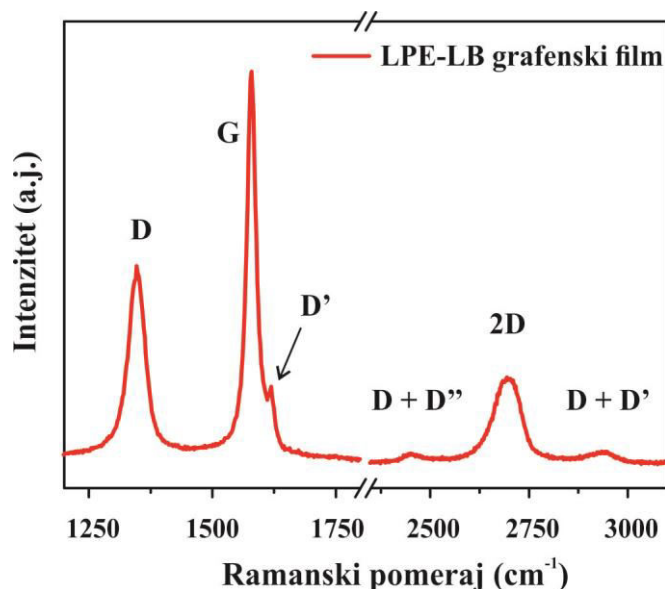
Slika 19: a) optička i b) SEM slika LPE-LB grafenskog filma na SiO_2/Si ; c) histogram raspodele lateralne veličine grafenskih nanoljuspica fitovan log-normal krivom.

Mikroskopijom na bazi atomskih sila izvršeno je ispitivanje topografije LPE-LB grafenskih filmova, dok je debljina filma procenjena primenom profilometrijske metode, slika 20. Na osnovu AFM slika, topografije (slika 20a) zaključuje se da se “pakovanjem” nanoljuspica postiže dobra kompaktnost i pokrivenost podloge na koju je izvršen transfer. Fazna slika (slika 20b), potvrđuje homogenost grafenskog filma. Prosečna debljina LPE-LB grafenskog filma iznosi $(3.3\pm 0.7)\text{nm}$, slika 20c.



Slika 20: AFM slika površine $8\times 8\ \mu\text{m}^2$: a) topografija LPE-LB grafenskog filma na SiO_2/Si supstratu i b) fazna slika LPE-LB grafenskog film; c) visina profila LPE-LB grafenski film/Si supstrat obložen Au, merenja izvršena optičkim profilometrom u pravcu od supstrata ka filmu.

Za ispitivanje hemijske strukture LPE-LB grafenskog filma primenjena je Ramanska spektroskopija. Na ramanskom spektru (slika 21) zapažaju se trake karakteristične za višeslojne grafenske nanoljuspice dobijene eksfolijacijom iz tečne faze [131]: D (~ 1347 cm^{-1}), G (~ 1579 cm^{-1}), D' (~ 1618 cm^{-1}), D+D' (~ 2937 cm^{-1}), 2D (~ 2695 cm^{-1}) i D+D'' (~ 2937 cm^{-1}). Traka G ukazuje na sp^2 hibridizaciju ugljenikovog atoma, a promene u ramanskom pomeraju ove trake daju informaciju o dopiranosti grafenskog filma. Traka 2D oslikava višeslojnu strukturu grafenskih ljuspica i filmova. Trake D i D' ukazuju na prisustvo defekata i strukturne neuređenosti kod grafena, pri čemu je na osnovu njihovog odnosa intenziteta (I_D/I_G) moguće odrediti vrstu defekata: sp^3 defekti (≥ 13); supstitucionalne nečistoće (7-13); šupljine (~7); ivični defekti (~3,5) [92,132]. U slučaju LPE-LB grafenskih filmova ovaj odnos iznosi ($5,1 \pm 0,5$), što ukazuje da su ivični defekti dominantna vrsta defekata kod filma odnosno grafenskih nanoljuspica dobijenih primenom LPE metode [131]. Imajući u vidu da topološke defekte karakteriše najmanja energija formiranja i da nastaju kao posledica ultrazvučnog tretiranja grafenske disperzije i kavitacionog procesa [131], njihovo prisustvo kod grafenskih nanoljuspica, pa samim tim i kod LPE-LB grafenskih filmova nije isključeno. Takođe, na osnovu odnosa intenziteta (I_D/I_G) moguće je proceniti i gustinu defekata [133]. Povećanjem sa 0,12, vrednost dobijena za grafit koji je korišćen za eksfolijaciju, na 0,65 za LPE-LB grafenski film potvrđuje značajno prisustvo defekata nastalih usled postupka sinteze i formiranja filma.



Slika 20: Ramanski spektar LPE-LB grafenskog filma deponovanog na SiO_2/Si supstrat

Imajući u vidu da su dobijeni rezultati karakterizacije LPE-LB grafenskih filmova u skladu sa rezultatima navedenim u referentnim radovima, moguće je zaključiti da tehnika eksfolijacije iz tečne faze u kombinaciji sa Langmir-Blodžet metodom koja omogućava dobijanje tankih filmova na granici faza vazduh/voda i njihovu depoziciju na različite supstrate, pokazala visok nivo reproducibilnosti dobijanja grafenskih filmova sa aspekta fizičkih i hemijskih svojstava.

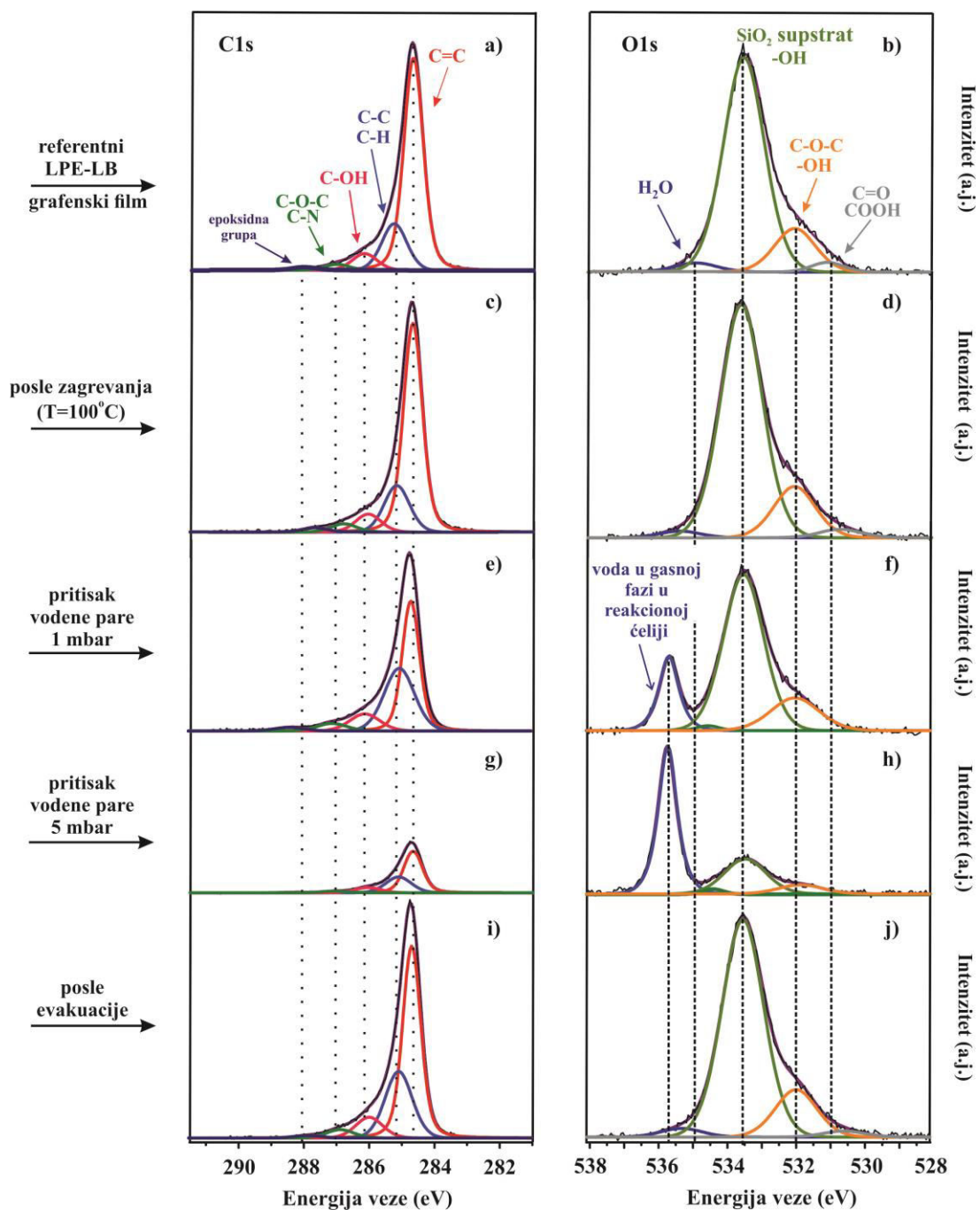
4.1.2 Efekat prisustva molekula vode na LPE-LB grafenske filmove

Za ispitivanje hemijskog sastava LPE-LB grafenskih filmova i strukturnih promena nastalih usled izlaganja vodenoj pari, korišćena je XPS metoda.

U dosadašnjoj literaturi postoji neusaglašenost prilikom dekonvolucije fotoelektronskih spektara C1s i O1s kod grafena [69,76,134,135]. U ovom radu, dekonvolucija C1s spektra ne objedinjuje sp^2 i sp^3 hibridizovane ugljenikove atome, već svakom od njih je dodeljen pik pozicioniran na karakterističnim energijama za C=C i C-C veze. Interpretacija rezultata suštinski se ne razlikuje od one kod koje bi ove veze bile definisane jednim asimetričnim pikom na $\sim 284,6$ eV. Takođe, energijski opseg spektra C1s prikazan je od 291 do 283 eV. Više energije, pa samim tim i pik pripisan $\pi \rightarrow \pi^*$, su izostavljene kako bi spektri bili jasniji i pregledniji.

U XPS spektru ugljenika (C1s), glavni pik koji odgovara C=C vezi analiziran je Lorencovom asimetričnom funkcijom (LA), dok je za analizu ostalih dekonvoluiranih krivi kod C1s i O1s spektara korišćena Gaus (30%)-Lorenc (70%) funkcija. Korekcija bazne linije izvršena je koristeći Širli funkciju (engl. *Shirley function*).

Slika 21, prikazuje ugljenični i kiseonični XPS spektar grafenskog filma eksfoliranog iz tečne faze (referentni LPE-LB grafenski film) koji je pripremljen po prethodno prikazanoj proceduri. C1s spektar (slika 21a) je dekonvoluiran na pet komponenata kojima odgovaraju sledeće veze: C=C ($\sim 284,6$ eV), C-C/C-H ($\sim 285,2$ eV), C-OH ($\sim 286,2$ eV), C=O (COOH) i epoksidna grupa ($\sim 288,0$ eV) [134]. S obzirom na širinu pika C-O-C ($\sim 287,0$ eV), moguće je uvrstiti i C-N vezu koja se pripisuje NMP rastvaraču, a nalazi se na $\sim 286,7$ eV (slika 21a) [129]. Na osnovu utvrđenih veza moguće je zaključiti da su defekti, nastali usled eksfolijacije i formiranja filma, zasićeni kiseoničnim funkcionalnim grupama. Imajući u vidu činjenicu da je voda jedna od komponenata međufazne granice, bilo je očekivano da kiseonične grupe budu neizostavni deo hemijskog sastava grafenskog filma.

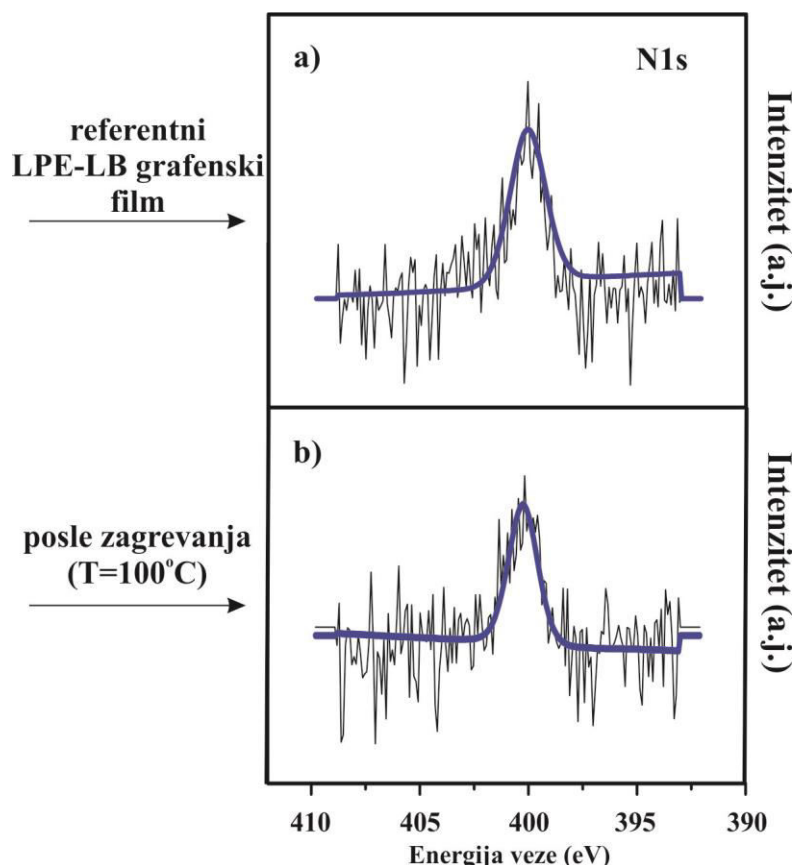


Slika 21: XPS spektri C1s (prva kolona) i O1s (druga kolona) za LPE-LB grafenski film deponovan na SiO₂/Si supstratu: LPE-LB grafenski film (referentni) (a, b); film odgrevan na T=100°C u vakumu (c, d); film izlagan pritisku vodene pare od 1 mbar (e, f); film izlagan pritisku vodene pare od 5 mbar (g, h); nakon evakuacije sistema (i, j)

Da bi se upotpunile informacije o prisustvu i vrsti kiseoničnih funkcionalnih grupa, urađena je dekonvolucija O1s spektra na četiri komponente [136]. Prvi pik, na poziciji 531,2 eV, ukazuje na postojanje karbonilne (C=O) i karboksilne (COOH) grupe, drugi (532,2 eV) odgovara epoksi (C-O-C) i hidroksilnoj grupi (OH), (slika 21b). Piku pozicioniranom na 533,6 eV moguće je pripisati: OH vezu (iz karboksilne grupe) i Si-O vezu (s obzirom da su grafenski filmovi deponovani na SiO₂/Si supstratu), (slika 21b) [137,138]. Poslednji pik u posmatranom spektru nalazi na 534,9 eV i obično se dovodi u vezu sa fizisorpcijom/hemisorpcijom vode na površini filmova [138,139]. Objašnjenje za prisustvo vode kod LPE-LB grafenskih filmova moguće je

potražiti u načinu njihove pripreme. Iako standardna procedura obuhvata odgrevanje LPE-LB grafenskih filmova na 120°C na vazduhu, molekuli vode koji su tokom formiranja grafenskog filma na međufaznoj granici interkalirali u njegovu poroznu strukturu ostaju zarobljeni između nanoljuspica i ne mogu se desorbovati grejanjem u atmosferi. Takođe, prisustvo molekula H₂O između supstrata i grafenskog filma nije isključeno.

Na osnovu izrazito slabog intenziteta pika (400,1 eV), karakterističnog za C-N vezu, fotoelektronski spektar N1s potvrđuje neznatno prisustvo molekula rastvarača (NMP) u LPE-LB grafenskim filmovima, slika 22a.



Slika 22: XPS spektar N1s: a) referentnog LPE-LB grafenskog filma; b) posle zagrevanja na 100°C; Oba spektra uvećana su 3 puta.

U cilju uklanjanja zaostale vode i rastvarača, ali i da bi se procenilo prisustvo kontaminacije ugljenikom i kiseonikom iz atmosfere, LPE-LB grafenski filmovi su odgrevani u reakcionoj ćeliji u ultra-visokom vakuumu na 100 °C. Fotoelektronski spektri uzoraka snimani su nakon hlađenja, na temperaturi od 25 °C.

Nepromenjen N1s spektar (slika 22b) ukazuje da rastvarač korišćen za pripremu disperzije nije moguće ukloniti iz grafenskih filmova tretiranih pod navedenim uslovima. Na osnovu izrazito malog intenziteta moguće je zaključiti da je NMP prisutan u zanemarljivoj količini.

U C1s spektru (slika 21c), osim jedva primetne promene intenziteta svih komponenata, hemijski pomak ka manjim energijama veze za 0,2 eV uočava se za C-OH, C=C, C-O-C veze. Energija C=C veze ostaje nepromenjena, dok pik koji je pripisan C-C i C-H vezama, menja se neznatno (-0,1 eV) slika 21c. Hemijski pomak od -0.3 eV uočljiv je za pik kojem odgovaraju C=O i epoksidna grupa, slika 21c.

Kao posledica zagrevanja, u O1s spektru uočavaju se sledeće promene: dominantan pik (Si-O, C-OH) koji se nalazi na poziciji 533,5 eV trpi neznatan hemijski pomeraj (-0,1 eV) (slika 21d). Energija veze za C-O-C i hidroksilnu grupu menja se za (+0,2 eV) dok se ostali pikovi pomeraju ka većim energijama za 0,4 eV, slika 21d. Pretpostavlja se da su navedena zapažanja, kao i pad intenziteta komponenti u O1s spektru, posledica otklanjanja nečistoća (kontaminacija CO₂ iz atmosfere), delimične desorpcije molekula H₂O praćenje raskidanjem vodoničnih veza (nastalih između molekula vode i kiseoničnih funkcionalnih grupa na grafenu).

Kako bi se ispitao uticaj vlažnosti odnosno prisustva molekula vode na površinsku strukturu filmova, sledeći korak predstavlja izlaganje odgrevanih LPE-LB grafenskih filmova pritisku vodene pare od 1 i 5 mb, na sobnoj temperaturi. Navedene vrednosti pritisaka odgovaraju približno 4 i 22 % relativnoj vlažnosti vazduha [130].

Kod ugljeničnog spektra, pri pritisku vodene pare od 1 mb, neznatne promene vrednosti energije veze (+0,1 eV) zapažaju se kod pikova pripisanih C-C i C-OH vezama, slika 21e. Nešto veća promena energije (+0,2 eV) je primetna za C=O i C-O-C grupu, slika 21e. Prisustvo molekula vode najviše je uticalo na hemijski pomeraj C=O (COOH) i epoksidne grupe. Energije su pomerene ka većim vrednostima za 0,7 eV, slika 21e.

U O1s spektru (slika 21f), osim smanjenja intenziteta postojećih pikova, na položaju koji odgovara 535,7 eV, primetan je novi pik koji odgovara adsorpciji molekula vode iz gasne faze. Takođe, pik koji odgovara adsorpciji vode iz tečne faze (535,4 eV) trpi pomeraj za -0,7 eV. Dok se energije veze epoksi i hidroksilne grupe menjaju za -0,2 eV, hemijski pomeraj pika na 533,5 eV nije primetan (slika 21f).

Sa porastom pritiska vodene pare na 5 mbar, (slika 21g), drastično se smanjuje intenzitet celokupnog C1s spektra pri čemu nijedna od prikazanih veza ne pokazuje promenu energije veze. U XPS spektru kiseonika zapaža se izrazit porast intenziteta pika na 535,7 eV, i smanjenje intenziteta svih preostalih pikova, slika 21h. Imajući u vidu dodatnu fizisorpciju molekula vode na površini LPE-LB grafenskog filma (pik na 535,7 eV) i rasejanje fotoelektrona na slobodnim molekulima vode u reakcionoj ćeliji, smanjuje se broj fotoelektrona koji dolaze do detektora, što se direktno odražava na intenzitete pikova u spektru. Iz ovog razloga, pik koji odgovara energiji vezivanja karbonilne i karboksilne grupe nije vidljiv u spektru pri 1 i 5 mbar, slika 21f i 21h. Izlaganje grafenskih filmova većem pritisku vodene pare ima za posledicu smanjenje energije epoksi grupe, hidroksilne grupe kao i adsorbovane vode iz tečne faze za -0,2 eV, slika 21h.

Poslednji korak predstavlja potpunu evakuaciju molekula vode u gasnoj fazi iz reakcione ćelije. Posmatrano u odnosu na C1s spektar grafenskog filma koji je izlagan pritisku vodene pare od 5 mbar, položaji pikova C=C, C-C i C-H veza ne trpe promene dok se pikovi koji odgovaraju C-OH i C-O-C pomeraju ka manjim energijama veze za 0,2 eV, a C=O za 0,6 eV, slika 21i. Novonastali položaji pikova odgovaraju vrednostima energije veza dobijenim nakon odgrevanja LPE-LB grafenskih filmova na 100 °C.

Nestajanje pika na 535,7 eV implicira desorpciju vode i potvrđuje pretpostavljeni proces fizisorpcije molekula H₂O iz gasne faze na površini LPE-LB grafenskih filmova pri 1 i 5 mbar, slika 21j. Takođe, očigledna promena u spektru O1s jeste porast energije veze adsorbovane vode iz tečne faze (+1 eV) i pojava pika (na 530,8 eV) koja odgovara karbonilnoj i hidrokislnoj grupi, slika 21j.

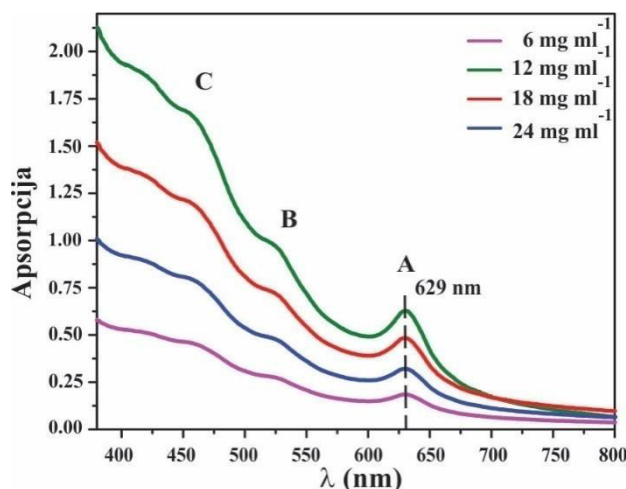
Na osnovu analize XPS spektara, moguće je zaključiti da defekti grafenskih filmova predstavljaju aktivna mesta za adsorpciju molekula vode (bilo da je H₂O poreklom iz atmosfere i/ili da je komponenta međufazne granice) i njenih disosovanih komponenti (H⁺ i OH⁻ jona). Kao posledica adsorpcije dolazi do formiranja kiseoničnih funkcionalnih grupa. Takođe, zaostali molekuli rastvarača (NMP) doprinose postojanju C=O veza. Prisustvo molekula vode iz tečne faze u poroznoj strukturi filma je neizbežno. Adsorbovana voda sa grafenskih filmova može se

delimično otkloniti zagrevanjem, pri čemu molekuli H₂O koji su zarobljeni između grafenskih nanoljuspica bivaju hemisorbovani i/ili fizisorbovani. Izlaganje LPE-LB grafenskih filmova minimalnom pritisku vodene pare (1 mbar) ukazuje na elektrostatičku prirodu interakcije molekula H₂O i grafena (*van der Waals*-ove interakcije) u kojoj grafen ima ulogu donora elektrona, što je u skladu sa postojećom literaturom koja se odnosi na ispitivanje senzorskih osobina grafenskih filmova na molekule vode, zasnovanim na električnim merenjima [40]. Postojeći hemijski pomeraji sugerišu da voda *p*-dopira grafensku strukturu filma. Zbog svoje polarne prirode, molekuli vode privlače π delokalizovane elektrone grafena što je praćeno povećanjem energije veze elektrona kod C atoma i smanjenjem energije veze elektrona kod O atoma. Takođe, postojeći hemijski pomeraji sugerišu da kiseonične funkcionalne grupe na grafenskom filmu aktivno učestvuju u interakciji sa molekulima H₂O, koja se ostvaruje kroz formiranje vodoničnih veza. Povećanjem pritiska vodene pare, molekuli vode nemaju mogućnost direktne adsorpcije na površini LPE-LB grafenskog filma, već se fizisorbuju na postojeći sloj vode, formirajući tako dodatne slojeve putem vodoničnih veza. Stoga bi se moglo reći da nemaju uticaj na elektronsku strukturu grafenskog filma.

Postupkom evakuacije reakcione ćelije, dolazi do raskidanja vodoničnih veza i desorpcije molekula H₂O iz gasne faze dok molekuli zarobljeni u strukturi filma tokom njihovog formiranja i depozicije ostaju kao sastavni deo grafenskih filmova. Na osnovu hemijskih pomeraja prisutnih veza, moglo bi se reći da odgrevanje grafenskih filmova na 100 °C i evakuacija sistema imaju sličan efekat na strukturu filma.

4.1.3 Priprema i karakterizacija tankih WS₂ filmova

U cilju pripreme tankih, kompaktnih WS₂ filmova koji se mogu deponovati Langmir-Šefer metodom, izvršena je optimizacija eksperimentalnih uslova eksfolijacije WS₂ iz tečne faze kako bi se dobila WS₂ disperzija odgovarajuće koncentracije [93]. Za ključne parametre, koji utiču na postupak eksfolijacije, kao što su: zapremina rastvarača, vreme soniranja, broj obrtaja i vreme centrifugiranja odabrane su fiksne vrednosti (eksperimental deo 3.1). Početna koncentracija WS₂ disperzije je jedini parametar čija vrednost je bila varirana. Pripremljeni su rastvori početnih koncentracija 6, 12, 18, i 24 mg/ml čiji apsorpcioni spektari su prikazani na slici 23. Na osnovu vrednosti apsorbancije ustanovljeno je da disperzija sa najvećom konačnom koncentracijom eksfoliranog WS₂ (273 μ g/ml) odgovara rastvoru WS₂ početne koncentracije od 12 mg/ml. Tokom ovih merenja, vrednost talasne dužine iznosila je 629 nm, dužina optičkog puta $b = 1$ cm i molarna apsorptivnost $a = 2756$ ml/mg m, koja je prethodno utvrđena za WS₂ disperzije čiji je rastvarač NMP [93].



Slika 23: Apсорpcioni spektri WS₂ disperzija različitih početnih koncentracija: 6, 12, 18 i 24 mg/ml; Rastvori su razblaženi 10 puta; Prilagođeno uz dozvolu iz ref [93]

Ispitivanje optičkih osobina 2D-materijala, u ovom slučaju WS₂ nanoljuspica dobijenih primenom LPE tehnike, moguće je postići sa stanovišta teorijskih proračuna baziranih na teoriji funkcionala gustine (DFT). Interakcija svetlosti sa slojevima 2D-materijala opisuje se dielektričnom funkcijom materijala (ϵ), koja predstavlja kompleksni broj definisan kao suma realnog (ϵ') i imaginarnog dela (ϵ''):

$$\epsilon = \epsilon' + i\epsilon'' \quad (7)$$

Realni deo dielektrične funkcije (ϵ') odražava provodljivost materijala i njegovu sposobnost da se polarizuje u prisustvu električnog polja. Veće vrednosti realnog dela dielektrične funkcije ukazuju na veću električnu provodljivost i veću polarizabilnost materijala.

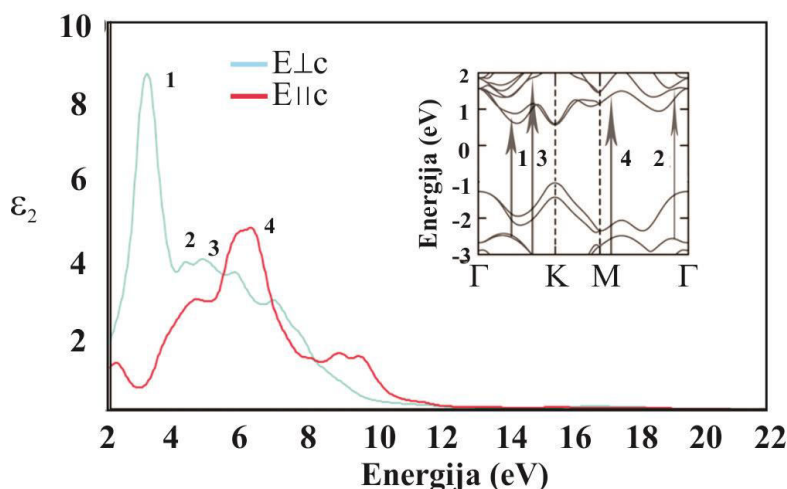
Imaginarni deo dielektrične funkcije (ϵ'') opisuje koliku energiju upadne svetlosti materijal apsorbuje pri određenoj frekvenciji (ω) i pretvara je u druge oblike energije, poput toplote. Veće vrednosti imaginarnog dela dielektrične funkcije ukazuju na veću apsorpciju svetlosti i veće gubitke energije u materijalu.

Apsorpcioni koefecijent $\alpha(\omega)$ je u direktnoj korelaciji sa imaginarnim delom dielektrične funkcije (jednačina (8)), u kojoj je brzina svetlosti označena sa c :

$$\alpha(\omega) = (2\omega / c) * \text{Im}[\sqrt{\epsilon(\omega)}] \quad (8)$$

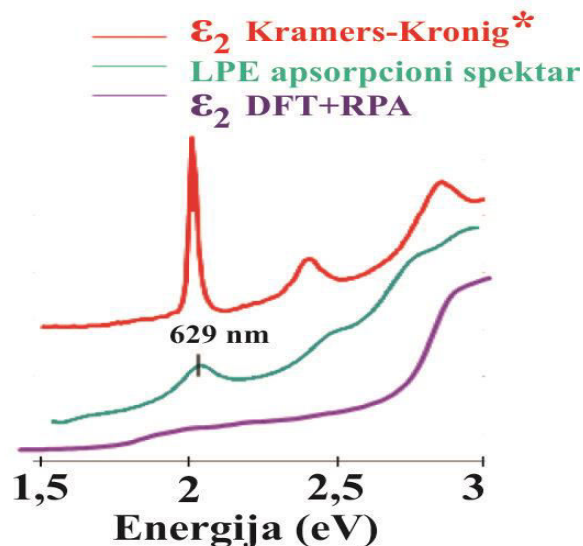
Imajući u vidu da se apsorpcija svetlosti može odrediti proučavanjem imaginarne dielektrične funkcije, na osnovu DFT proračuna osnovnog stanja, polazeći od svojstvenih vektora i svojstvenih vrednosti izračunata je dielektrična funkciju unutar okvira aproksimacije slučajne faze (RPA) [62]. Cilj je poređenje rezultata računskog istraživanja sa odgovarajućim eksperimentalnim podacima dobijeni primenom UV/VIS spektroskopije na nanoljuspice tečno eksfoliranog WS₂.

Na apsorpcionom spektru WS₂ disperzije (slika 23), zapažaju se pikovi A (~ 629 nm), B (~ 526 nm) i C (~ 455 nm). A i B pikovi nastaju usled prelaza elektrona iz valentne zone sa najviših energijskih nivoa, nastali kao posledica spin-orbitalnog cepanja, na dvostruko degenerisane najniže energijske nivoe provodne zone, u K tački Brilluinove zone [140,141]. Energijska razlika ovih pikova približno odgovara vrednosti od 0,4 eV, što je u saglasnosti sa teorijski izračunatim i ranije eksperimentalno prijavljenim vrednostima za WS₂ [142,143]. C pik odgovara prelazu elektrona iz valentne u provodnu zonu [141].



Slika 24: Imaginarni deo dielektrične funkcije za monosloj WS₂ uključujući i elektronsku zonsku strukturu (umetnuta slika); Prilagođeno uz dozvolu iz ref [62]

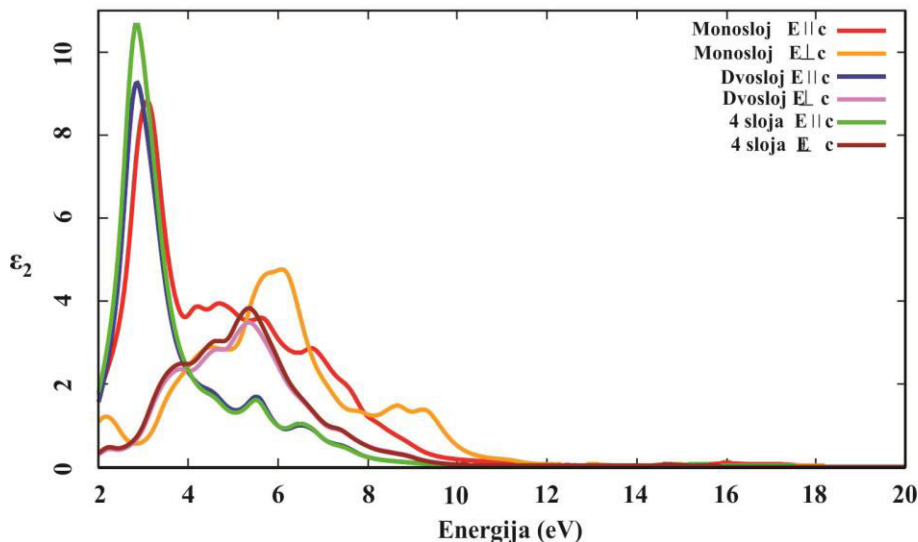
Imaginarni deo dielektrične funkcije za monosloj WS₂ nanoljuspice, kada je vektor električnog polja usmeren normalno (E_⊥, crvena kriva) i paralelno (E_{||}, plava kriva) na kristalogafsku *c* osu, prikazan je na slici 24. Na grafiku su obeleženi pikovi (1, 2, 3, 4) koji odgovaraju prelazima definisanim u elektronskoj zonskoj strukturi WS₂, koja je takođe prikazana na slici 24.



Slika 25: Poređenje eksperimentalno dobijenog rezultata i imaginarnog dela dielektrične funkcije dobijene teorijskim proračunom; Prilagođeno uz dozvolu iz ref [62]

Poređenje imaginarnog dela dielektrične funkcije dobijene DFT+RPA proračunima (ljubičasta kriva) sa rezultatima dobijenim koristeći Kramer-Kroningovu analizu iz publikacije Li i saradnika [144] (crvena kriva) i eksperimentalnim rezultatima dobijeni UV/VIS spektroskopijom (zelena kriva), predstavljeno je na slici 25. Pikovi karakteristični za apsorpcionu krivu WS₂, A i B, nisu jasno vidljivi na imaginarnom delu dielektrične funkcije dobijene DFT+RPA proračunima. Pretpostavlja se da je razlog tome priroda korišćene aproksimacije [62]. Pik koji potiče od elektronskih prelaza pozicioniran na 400 nm je dobro uočljiv, slika 25.

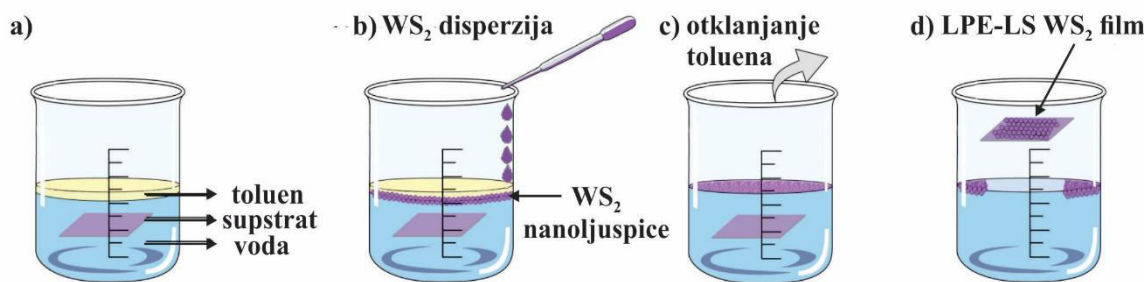
Da bi se ispitale moguće promene imaginarnog dela dielektrične funkcije sa porastom broja slojeva u WS₂ nanoljuspici, osim za monosloj, izvršen je proračun ϵ'' za dva i četiri sloja. Rezultati su prikazani na slici 26. Posmatrajući ϵ'' kada je vektor električnog polja usmeren normalno na kristalogafsku *c* osu, moguće je zapaziti da sa porastom broja slojeva dolazi do opadanja energije i pomeraja pikova ka nižim vrednostima energije, što se može tumačiti kao posledica kvantnog ograničenja. Na manjim energijama ovaj pomeraj nije posebno izražen ali na višim energijama postaje vrlo značajan (slika 26) [62]. Pretpostavlja se da je postojeći efekat nastao kao rezultat različitih orbitalnih svojstava i međuslojnih interakcija talasnih funkcija koje su bitne za prelaz na nižim i višim energijskim nivoima [145].



Slika 26: Teorijski izračunat imaginarni deo dielektrične funkcije za više slojeva WS₂ Prilagođeno uz dozvolu iz ref [62]

Imajući u vidu dobijene rezultate, otvara se mogućnost za dizajniranje modela $\epsilon'' = f(\text{debljine nanoljuspica 2D-materijala})$ u cilju brze analize optičkih osobina 2D-materijala koristeći pouzdano i računarski isplativo rešenje bazirano na DFT+RPA proračunima.

Šematski prikaz postupka formiranja i kontrolisanog deponovanja WS₂ filma Langmir-Šefer metodom predstavljen je na slici 27. Za razliku od grafenskog filma, film WS₂ se formira na međufaznoj granici tečno/tečno odnosno toluen/voda. Prisustvo toluena kao druge faze, omogućava smanjenje površinskog napona vode čija vrednost iznosi ~ 73 mN/m pri sobnoj temperaturi [146] do vrednosti bliskoj 37,1 mN/m [147]. Unošenjem WS₂ disperzije u kontinualnom mlazu na granicu faze dve nemešljive tečnosti, dolazi do samoorganizacije i “pakovanja” nanoljuspica WS₂ u tanak film.



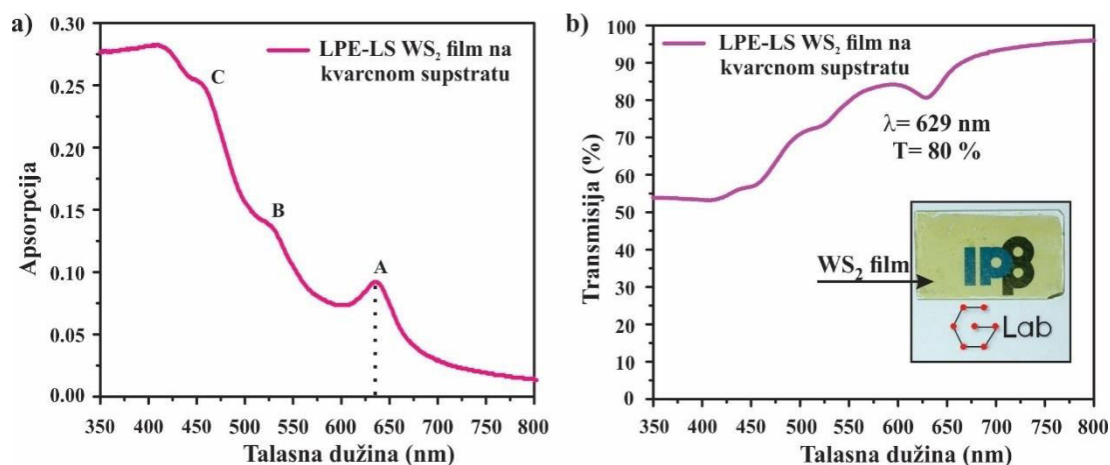
Slika 29: Šematski prikaz formiranja LPE-LS WS₂ filma i deponovanja LS metodom. Postupak obuhvata: a) formiranje granice faza toluen/voda, supstrat u horizontalnom položaju postavljen u vodu pre procesa nastaka međufazne granice; b) uvođenje WS₂ disperzije u međufaznu granicu kontinualnim mlazom niz zidove suda i samoorganizacija nanoljuspica na granici tečnosti; c) otklanjanje viška toluena; d) transfer na supstrat njegovim pažljivim izvlačenjem; Prilagođeno uz dozvolu iz ref [93]

Uspešno formiranje WS₂ filma na granici faza tečnost/tečnost može se objasniti dugodometnim dipolnim odbijanjem čestica kao i njihovom privlačnom interakcijom [148,149]. S

obzirom da su komponente međufazne granice različite polarnosti, toluen (nepolaran)/voda (polarna), prisutna je razlika u njihovim dielektričnim konstantama [148]. Ova razlika je odgovorna za asimetričnu raspodelu naelektrisanja i formiranje dipola čije odbojne interakcije utiču na organizaciju i samosastavljanje adsorbovanih čestica na granici faze toluen/voda [148]. Takođe, kapilarne privlačne sile između čestica, nastale usled deformacije oblika međufazne granice dve tečnosti električnim poljem dipola, imaju bitnu ulogu u stabilizaciji čestica na granici faze [149]. Međutim, stabilnost nanoljuspica WS_2 , s obzirom na njihov oblik koji odgovara ravni, moguće je objasniti i energijom spajanja/odvajanja nanoljuspica pri različitim kontaktnim uglovima na granici faza tečnosti [78,150]. Binks i saradnici [150] su na primeru grafenskih i MoS_2 nanoljuspica pokazali da će njihovo prijanjanje na međufaznoj granici tečnost/tečnost biti izuzetno energijski povoljno ako se postigne maksimalna energija njihovog odvajanja i minimalizuje energija fazne granice [74,78]. Stoga je moguće pretpostaviti da se paralelnom orijentacijom prema međufaznoj granici, kao i rasporedom nanoljuspica u vidu njihovog međusobnog preklapanja i kontakta definisanog kao dodir ivice-sa-ivicom, postiže smanjenje površinske energije međufazne granice. Ovi uslovi dovode do stabilnosti WS_2 nanoljuspica koje će se “pakovati” u kompaktan WS_2 film [151,152].

Da bi se izvršio transfer LPE- WS_2 filmova sa međufazne granice na odabrani čvrsti supstrat, radi dalje karakterizacije i analize, korišćena je Langmir-Šefer depoziciona tehnika.

Prvi korak u karakterizaciji LPE-LS WS_2 filmova predstavlja ispitivanje optičkih osobina pomoću UV/VIS spektroskopije.



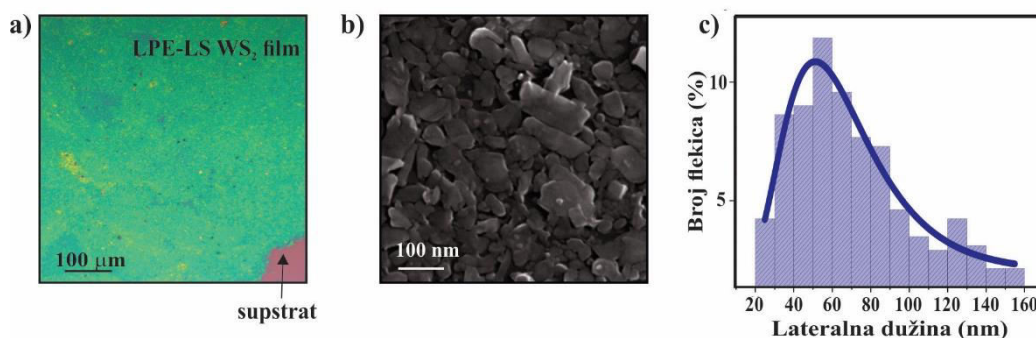
Slika 30: Apsorpcioni (a) i transmisioni (b) spektar LPE-LS WS_2 filma dimenzije 1,5 cm x 2 cm, deponovanog na kvarcnom supstratu; Prilagođeno uz dozvolu iz ref [93]

Na apsorpcionom spektru LPE-LS WS_2 filma (slika 30a) uočavaju se pikovi A (~ 629 nm), B (~ 526 nm) i C (~ 455 nm) čime je potvrđena 2H-poluprovodna kristalna struktura WS_2 nanoljuspica eksfoliranih u tečnoj fazi [153].

Transmisioni spektar LPE-LS WS_2 filma prikazan je na slici 30b. Prosečna transparentnost za jedno nanošenje WS_2 filma iznosila je $80 \pm 1 \%$ na talasnoj dužini od 629 nm.

Morfološke osobine LPE-LS WS_2 filmova ispitivane primenom optičkog mikroskopa i skenirajuće elektronske mikroskopije, prikazane su na slici 31. Na osnovu optičkog kontrasta WS_2 filma i SiO_2/Si supstrata, na koji je deponovan film, moguće je zaključiti da LS tehnika depozicije omogućava potpuno prekrivanje supstrata kao i homogenost filma na površini većoj od $1cm^2$, slika 31a. Na SEM slici LPE-LS WS_2 filma, koja daje detaljniji uvid u njegovu strukturu, primećuje se

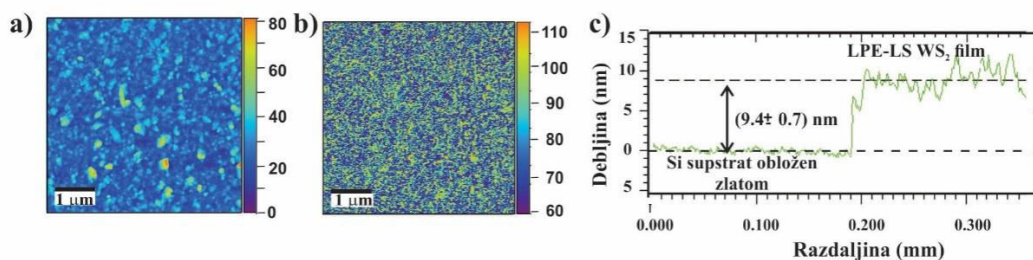
slaganje WS₂ nanoljuspica koje je ostvareno međusobnim ivičnim kontaktom, slika 31b. Takođe, uočava se i njihovo preklapanje koje može dovesti do formiranja porozne strukture filma. Rezultati ukazuju da se ovim postupkom formiranja WS₂ filma na međufaznoj granici toluen/voda omogućava bolji međusobni kontakt. Posledično, dolazi do nastajanja kompaktnih filmova velikih površina sa mogućnošću kontrolisanja debljine kao navedene prednosti LS tehnike. WS₂ filmove ovakvih karakteristika nije moguće dobiti u jednostepenim postupcima konvencionalnih metoda kao što su “spin coating” i “drop casting” ili “sprey coating” [74].



Slika 31: a) optička i b) SEM slika LPE-LS WS₂ filma na SiO₂/Si; c) histogram raspodele lateralne veličine WS₂ ljuspica fitovano log-normal krivom; Prilagođeno uz dozvolu iz ref [93].

Analizom SEM slika na pet različitih delova površine filma, koje odgovaraju veličini 3x3 μm² i uključuju preko 1500 ljuspica, dobijen je histogram raspodele lateralne veličine WS₂ nanoljuspica. Procenjeno je da se prosečna lateralna veličina ljuspica u LPE-LS WS₂ filmu iznosi (60 ± 20) nm, slika 31c.

AFM merenja dala su uvid u topografske karakteristike LPE-LS WS₂ filma deponovanih na SiO₂/Si supstratu, slika 32a i 32b. Topografska slika tankih LPE-LS WS₂ filmova, slika 32a, ukazuje na prisustvo WS₂ nanoljuspica različitih debljina koje u potpunosti prekrivaju površinu međusobno se preklapajući ili dodirujući. Na osnovu fazne slike, koja prikazuje fazni pomak u oscilacijama nosača tipa pritom odražavajući kombinovana svojstva materijala kao što su čvrstoća i adhezija, moguće je izvesti zaključke o dobroj homogenosti LPE-LS WS₂ filma, slika 32b.

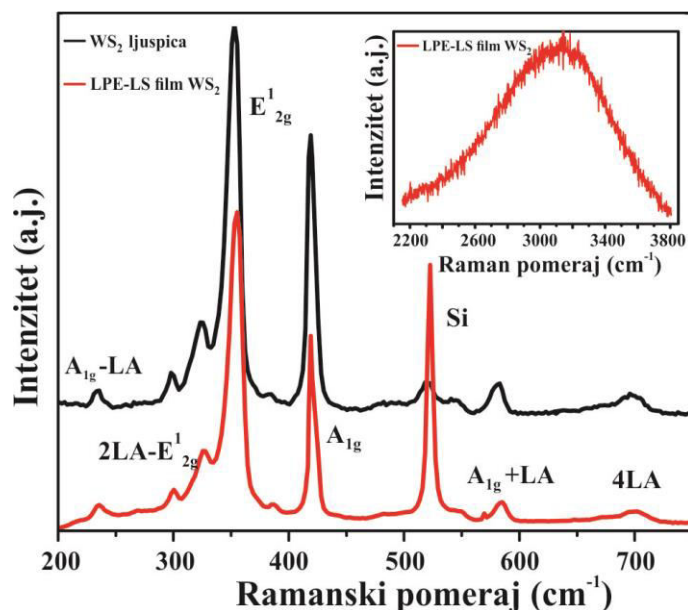


Slika 32: AFM slika površine 5x5 μm²: a) topografija LPE-LS WS₂ filma na SiO₂/Si supstratu i b) fazna slika LPE-LS WS₂ filma; c) visina profila LPE-LS WS₂ film/Si supstrat obložen Au, merenja izvršena optičkim profilometrom u pravcu od supstrata ka filmu; Prilagođeno uz dozvolu iz ref [93]

Za određivanje debljine LPE-LS WS₂ filmova korišćen je optički profilometar. Merenja su vršena na ivici WS₂ film/supstrat, slici 32c. Na osnovu rezultata, utvrđeno je da debljina filma iznosi (9,4 ± 0,7) nm.

Da bi se ispitala efikasnost eksfolijacije WS₂ ljuspica kao i hemijska struktura LPE-LS WS₂ tankih filmova, primenjena je ramanska spektroskopija. S obzirom da energija korišćenog lasera ($\lambda=532$ nm) odgovara energiji B pika na apsorpcionom spektru (slika 30a), prikazani spektri na slici 33, odgovaraju rezonantnim ramanskim spektrima LPE-LS WS₂ filma i WS₂ ljuspica (početnog materijala) koji je korišćen za eksfolijaciju [154].

Oba ramanska spektra sadrže identične vibracije karakteristične za WS₂ koje su prisutne u spektralnoj oblasti od 200 do 800 cm⁻¹ [36,154]. Izvan ovog opsega, WS₂ nije ramanski aktivan. A_{1g}(Γ) i E_{2g}¹(Γ) predstavljaju ramanske trake prvog reda. Kada su u pitanju rezonantni spektri, kao što je ovde slučaj, dolazi do preklapanja E_{2g}¹(Γ) trake i 2LA(M), pri čemu LA (M) odgovara longitudinalnim akustičnim fononima u M tački Brilloueneve zone [36]. LA (M) (uobičajeno pozicionirana na ~ 176 cm⁻¹ [36] nije prisutna u prikazanim spektrima zbog opsega eksperimentalne postavke korišćenog instrumenta. U ramanskom spektru LPE-LS WS₂ filma, A_{1g}(Γ) i E_{2g}¹(Γ)+2LA(M)), nalaze se na pozicijama 418 cm⁻¹ i 354 cm⁻¹, redom (slika 33). U odnosu na ramanski spektar polaznog WS₂ materijala, ove trake pretrpele su pomeraj za 2 cm⁻¹, ka manjim odnosno ka većim talasnim brojevima, što se smatra očekivanim prilikom smanjenja broja slojeva WS₂ [155]. Još jedan dokaz da je došlo do eksfolijacije WS₂ materijala i formiranja višeslojnih nanoljuspica jeste prisustvo fluorescencije u opsegu od 2200 do 3800 cm⁻¹, slika 33 (umetnuta). Tokom raslojavanja WS₂, dolazi do promena u elektronskoj strukturi materijala koja ima za posledicu formiranje energijskog procepa [156]. Pikovi koji odgovaraju overtonu-četvrtom harmoniku 4LA (M) (698 cm⁻¹) i kombinovanim trakama: A_{1g}-LA (234 cm⁻¹), 2LA-2E_{2g}¹ (299 cm⁻¹) i A_{1g}+LA (582 cm⁻¹), imaju iste položaje u oba ramanska spektra, slika 33. Ovo navodi na zaključak da nije došlo do promena u hemijskom sastavu materijala tokom postupka eksfolijacije.



Slika 33: Ramanski spektar WS₂ ljuspica (crni spektar) i LPE-LS WS₂ filma (crveni spektar).

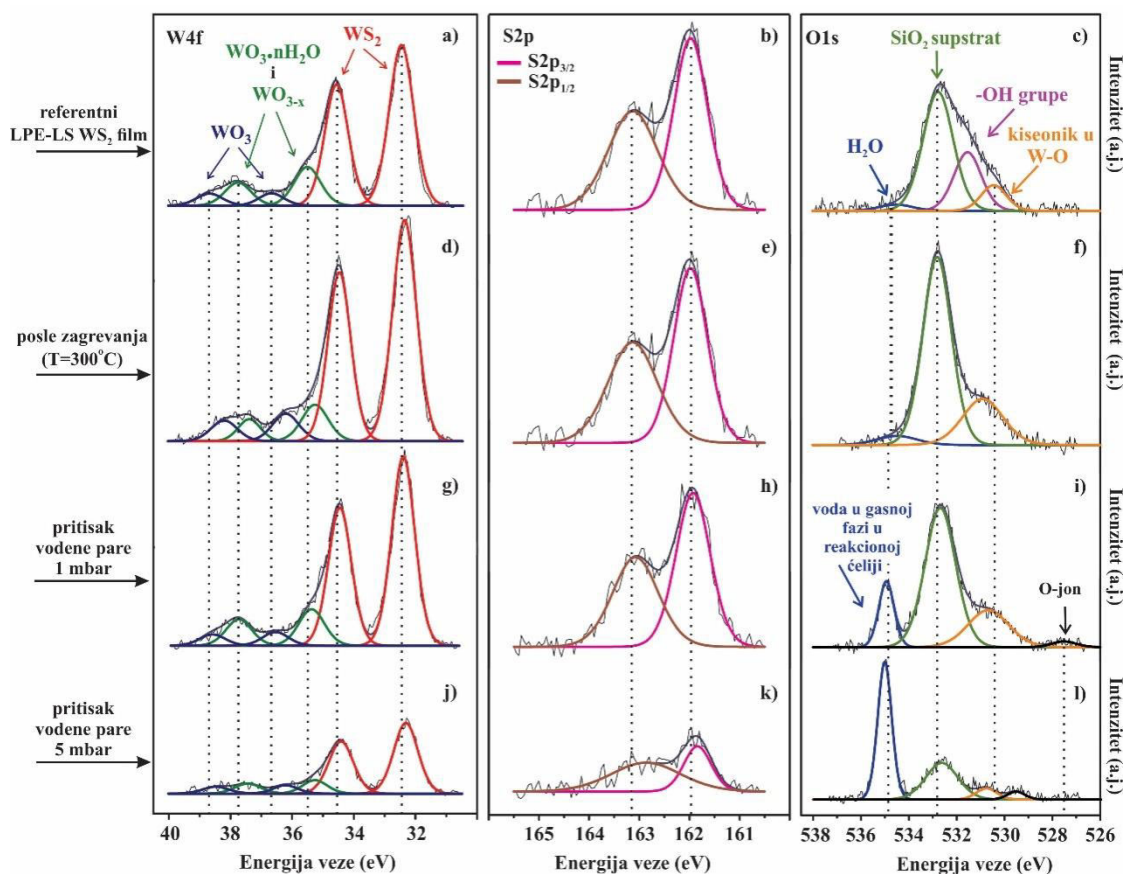
Umetnuta slika predstavlja fluorescenciju LPE-LS WS₂ filma u oblasti (2200-3800 cm⁻¹);

Prilagođeno uz dozvolu iz ref [93]

4.1.4 Efekat prisustva molekula vode na LPE-LS WS₂ filmove

Da bi se ispitao hemijski sastav tankih WS₂ filmova nastalih eksfolijacijom iz tečne faze i dobio uvid o hemijskim promenama koje kod LPE-LS WS₂ filmova mogu nastati u prisustvu molekula vode, korišćena je XPS tehnika. Za XPS spektre W4f, S2p, O1s, C1s izvršena je korekcija

bazne linije koristeći Širli funkciju dok je za njihovu dekonvoluciju primenjena Gaus (30%)-Lorencova (70%) funkcija (*engl. Gaus-Lorentz function, product form*). Na slici 34(a-c), prikazani su XPS spektri W4f, S2p, O1s za (referenti) LPE-LS WS₂ film pripremljen po predstavljenoj proceduri (eksperimentalni deo 3.3.2). Kao posledica spin-orbitnog sprezanja, W4f i S2p poseduju dubletna stanja (W4f7/2, W4f5/2) i (S2p3/2 i S2p1/2), redom. Prvi dublet u XPS spektru W4f (slika 34a) pozicioniran je na vrednostima energije veze 32.5 i 34.6 eV i odgovara W⁴⁺, dok se dublet sumpora nalazi na 161.9 i 163.1 eV i odgovaraju S²⁻, slika 34b. Navedena oksidaciona stanja, W⁴⁺ i S²⁻, mogu se pripisati čistoj 2H-fazi WS₂ [157,158]. Na višim energijama veze, u XPS spektru W4f, javljaju se dubleti na 35.5 i 37.8 eV za W⁵⁺ i na 36.7 i 38.7 eV koji odgovara W⁶⁺, slika 34a.



Slika 34: XPS spektri W4f, S2p, i O1s za LPE-LS WS₂ film deponovan na SiO₂/Si supstratu: LPE-LS WS₂ film (referentni)(a-c); film odgrevan na T=300°C u vakumu (d-f); film izlagan pritisku vodene pare od 1 mbar (g-i); film izlagan pritisku vodene pare od 5 mbar (j-l); prva kolona predstavlja W4f spektar sa tri dubletna stanja pripisana: WS₂ (crvena), WO_{3-x} and WO₃·nH₂O (tamno zelena) i WO₃ (tamno plava); druga kolona prikazuje dubletne komponente sumpora: S2p_{3/2} (roze) and S2p_{1/2} (braon); treća kolona odgovara O1s spektru koji je dekonvoluiran na četiri komponente pripisane: molekulima H₂O koja je komponenta međufazne granice toluen/voda i molekulima vode u gasnoj fazi u reakcionoj ćeliji (tamno plava), SiO₂ (malinasto zelena), -OH grupa (ljubičasta), kiseonik iz veze W-O_x (narandžasta); kiseonični jon-nukleofilni kiseonik (crna linija); kriva koja odgovara fitu celokupnog spektra označena je tamno sivom linijom; Prilagođeno uz dozvolu iz ref [93].

WS₂ filmovi su podložni spontanoj oksidaciji pri višim temperaturama, ali i pri ambijentalnim uslovima, što za posledicu ima formiranje različitih oksidnih formi kao što su volfram oksid (WO₃), nestehiometrički volfram oksid (WO_{3-x}), hidroksid i/ili hidrat volfram oksida

($\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) [158–163]. S obzirom da je prisustvo vode i termičko tretiranje neizbežno u pripremi LPE-LS WS_2 filmova, kao i činjenica da je volfram prisutan u višim oksidacionim stanjima (W^{5+} i W^{6+}), očekivano je prisustvo navedenih oksidacionih jedinjenja.

Na slici 34c, prikazan je XPS spektar O1s, koji je dekonvoluiran na četiri komponente, međutim zbog širine pika (529-537 eV), nije moguće izbeći preklapanja različitih kiseoničnih vrsta sa bliskim energijama veze. Postojanje W-O veza kao i hidratisanog volframa/volfram oksida kod LPE-LS WS_2 filmova, potvrđeno je prisustvom O^{2-} jona i hidoksilne grupe (-OH) čijim pikovima odgovaraju energije veze na 530,3 eV i 531,5 eV, redom (slika 34c) [164,165]. Objašnjenje za nastanak navedenih jedinjenja moguće je potražiti u postojanju ivičnih defekata kod WS_2 nanoljuspica nastalih usled procesa eksfolijacije i defekata na WS_2 filmu nastalih tokom njegovog formiranja [92,93]. Pomenuti defekti, što može biti volfram koji poseduju slobodne elektrone (*engl. "dangling bond"*), deluju kao aktivna mesta za interakciju sa O_2 , vlagom iz atmosfere i vodom prisutnom kao komponentom tečno/tečne međufazne granice.

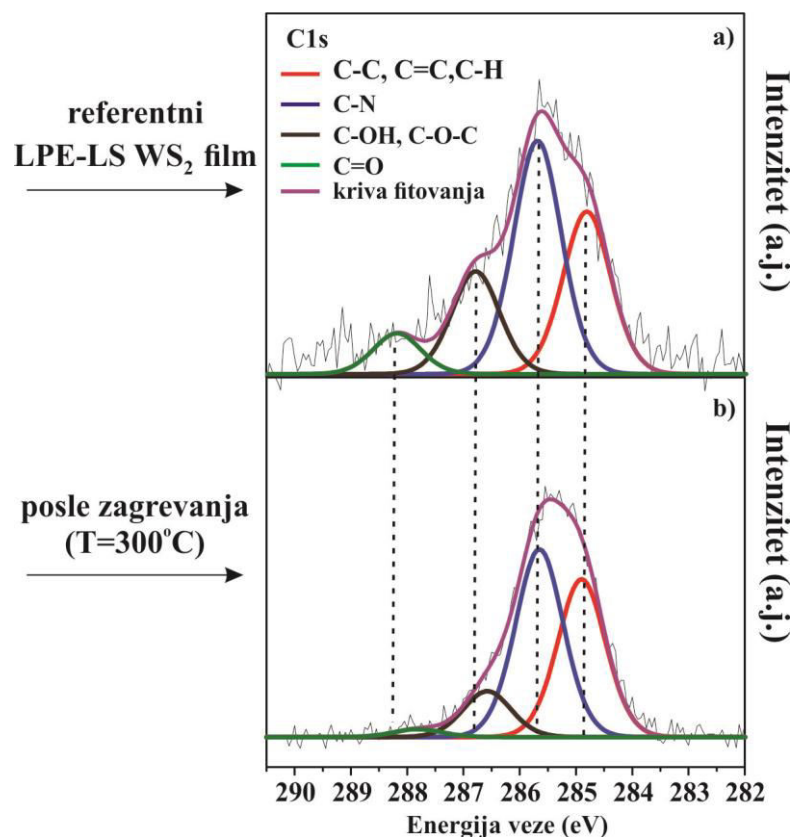
Pik sa najvećim intenzitetom u O1s spektru na 532,8 eV pripisuje se SiO_2 supstratu i adsorpciji molekula O_2 iz atmosfere [137,166], dok pik sa najmanjim intenzitetom koji se nalazi na najvećoj energiji veze (534,9 eV) odgovara molekulima vode koji su adsorbovani na površini WS_2 filma ali i hemisorbovanim i/ili fizisorbovanim molekulima H_2O koji su ostali zarobljeni između nanoljuspica tokom formiranja filma, slika 34c.

Imajući u vidu da je utvrđeno prisustvo vode kod LPE-LS WS_2 filmova, i ako procedura pripreme uključuje odgrevanje na 120°C , moguće je pretpostaviti da kod filmova postoji kontaminacija ugljenikom iz rastvarača koji je korišćen za pripremu disperzije (NMP), toluena i iz drugih izvora (npr. reakcione ćelije). Stoga, snimljen je XPS spektar ugljenika pre i nakon odgrevanja LPE-LS WS_2 filma na 300°C u vakuumu, slika 35. Ova vrednost temperature odabrana je u cilju što efikasnijeg uklanjanja nečistoća a da se pritom ne naruši struktura i osobine WS_2 filma.

C1s spektar LPE-LS WS_2 filma pre odgrevanja na 300°C , dekonvoluiran je na četiri pika, slika 35a. Na 284.8 eV nalazi se pik koji uobičajno odgovara C–C, C=C i C–H vezama. Za C–N vezu karakteristična je energija veze na 285,6 eV, dok su piku na položaju 286,8 eV pripisane C–OH i C–O–C veze [167]. Vezi C=O odgovara pik na najvećoj energiji veze od 288,2 eV. U kiseoničnom spektru, energije veza za C–O i C=O nalaze se u oblasti od 531,5 do 532 eV i na ~533 eV [40]. U ovom slučaju, navedene veze se poklapaju sa pikovima koji odgovaraju kiseoničnim jedinjenjima volframa, slika 34c.

Nakon izlaganja LPE-LS WS_2 filma temperaturi, u XPS C1s spektru zapažaju se promene položaja poslednja dva pika, slika 35b. Smanjenje energije za 0,4 eV, može ukazati na raskidanje C–OH i C=O veza i desorpciju kiseoničnih grupa. Prva dva pika na najnižim energijama veze, ostaju nepromenjeni, čime je potvrđeno prisustvo NMP i toluena u WS_2 filmu čak i nakon njegovog izlaganja visokim temperaturama, slika 35b.

Dehidratacija LPE-LS WS_2 filma usledila je nakon njegovog odgrevanja, što je potvrđeno gubitkom pika pripisanog vezama sa hidroksilnom grupom, slika 34f. Međutim, prisustvo pika na 534,9 eV u O1s spektru koji nije pretrpeo promene, ukazuje da proces dehidratacije nije bio u potpunosti ostvaren, slika 34f. Prisustvo određene količine vode, moguće je objasniti poroznom strukturom samog filma, u kojoj molekuli H_2O bivaju zarobljeni, a da pritom mogućnost njihove hemisorpcije ili formiranja mostova između WS_2 nanoljuspica, nije isključena. Položaj pika na 532,8 eV ostaje nepromenjen, što je i očekivano s obzirom da on odgovara SiO_2 , koji ulazi u sastav supstrata.



Slika 35: C1s spektr a) pre i b) nakon odgrevanja LPE-LS WS₂ na 300°C u vakuumu; Prilagođeno uz dozvolu iz ref [93]

Da odgrevanje nije imalo uticaja na W-S veze u LPE-LS WS₂ filmu, utvrđeno je na osnovu očuvanja položaja njihovih karakterističnih pikova u W4f i S2p spektrima, slika 34d i e. Za razliku od W⁴⁺, kod viših oksidacionih stanja volframa (W⁵⁺, W⁶⁺) primetan je značajan hemijski pomeraj (za 0,5 eV) ka manjim vrednostima energije veze, slika 34d. Ove promene praćene su promenama koje nastaju u spektru O1s, pik koji odgovara O²⁻ trpi hemijski pomeraj ka većim energijama veze za 0,6 eV, slika 34e. Navedena zapažanja se mogu objasniti gubitkom atoma kiseonika iz WO₃, što za posledicu ima nastajanje vakancija, koje se najčešće manifestuje u vidu tačkastih defekata u strukturi oksida [168]. Ovaj proces je obično praćen redukcijom W⁶⁺ u W⁵⁺ i formiranjem WO_{3-x} jedinjenja [93,168]. Odnosno, osim mogućnosti da oslobođeni kiseonik može napustiti film i biti evakuisan iz reakcione ćelije, popunjavanje već postojećih vakancija tokom migracije takođe ostaje kao još jedna od opcija.

Nakon hlađenja do sobne temperature, LPE-LS WS₂ film je bio izlagan pritiscima vodene pare od 1 i 5 mb, slika 34(g-l). Ove vrednosti pritisaka približno odgovaraju relativnoj vlažnosti vazduha od 4 i 22 %. U oba slučaja, molekuli vode neće uticati na položaje pikova pripisane W⁴⁺ i S²⁻, slika 34g, h, j, k, čime je još jednom potvrđena stabilnost W-S veze u LPE-LS WS₂ filmovima. Takođe, ovaj rezultat ukazuje da je došlo do fizisorpcija molekula H₂O na površini LPE-LS WS₂ filmova, što se u O1s spektru vidi kao povećanje intenziteta pika na 534,9 eV, slika 34i. Usled povećanja pritiska vodene pare na 5 mb, ovaj pik postaje još intenzivniji sugerišući da molekuli H₂O formiraju slojeve (vode) uspostavljanjem vodoničnih veza, slika 34l. Posledica ovoga procesa ali i prisustva slobodnih gasovitih molekula vode u reakcionoj ćeliji, jeste smanjenje broja fotoelektrona koji dolaze do detektora što se u spektru odražava smanjenjem intenziteta i proširenjem svih pikova osim pika na 534,9 eV, slike 34(g-l).

U spektru O1s, slika 34i i 34l, hemijski pomak pika koji odgovara SiO₂ (na 532,8 eV), nije primećen, što ukazuje da je homogenost i pokrivenost podloge WS₂ filmom ostala očuvana i u prisustvu molekula vode čija je količina uobičajena za ambijentalne uslove.

Posmatrajući u odnosu na odgrevan WS₂ film, pri izlaganju od 1mbar primećen je hemijski pomeraj pikova koji odgovaraju W⁵⁺ i W⁶⁺ za +0.3 eV dok je u spektru kiseonika pik koji je pripisan O²⁻ pomeren za -0,3eV, slika 34g i l. Rezultati ukazuju da za razliku od procesa redukcije koji je prisutan nakon odgrevanja (na 300°C), pri pritisku vodene pare od 1mbar dolazi do procesa oksidacije W⁵⁺ u W⁶⁺ pri čemu nastaju WO₃ jedinjenja [93,168]. Odnosno, pri formiranju hemijske veze između kiseonika i susednog atoma volframa, dolazi do prenosa naelektrisanja sa W na O atom. Smanjenja elektronske gustine u blizini W atoma ima za posledicu jačanje Kulonovske interakcije između jezgra i preostalih elektrona u atomu W što se u XPS spektru W4f odražava pomeranjem pikova ka većim energijama veze. U slučaju kiseonika, Kulonovska interakcija je znatno oslabljena, pa se stoga pik dodeljen O²⁻ pomera ka manjim energijama veze u XPS O1s spektru.

Kada se LPE-LS WS₂ film izlaže pritisku vodene pare od 1mbar, dolazi do pojave novog pika na 527,5 eV koji je moguće dodeliti stvaranju hidriranog volfram oksida (WO₃·nH₂O), slika 34i, [168,169].

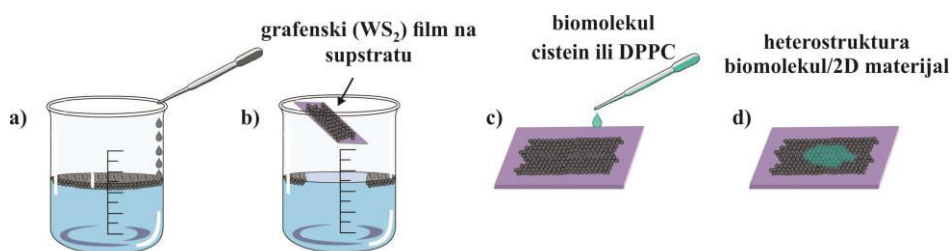
Porastom pritiska vodene pare na 5 mbar, dolazi do dodatnog pomeranja pikova W⁵⁺ i W⁶⁺ za 0,3 eV ali prema manjoj energiji veze (slika 34j). U spektru O1s, pik prvobitno pozicioniran na 527,5 eV sada se nalazi na 529,5 eV, slika 34l. Izrazito veliki hemijski pomeraj sličan navedenom, primećen je pri adsorpciji kiseonika na površinama Ag(110) i Ag(111) [170], kada defekti ali i druga mesta na kojima može doći do adsorpcije kiseonika uzrokuju njegovo postojanje u različitim jonskim stanjima u kojima će samim tim posedovati i različitu količinu naelektrisanja.

Osim porozne strukture, LPE-LS WS₂ filmovi su bogati volframovim ivičnim defektima tako da nude velik broj mesta za adsorpciju kiseonika. Veze koje se tom prilikom mogu ostvariti su jonske (slabe) ili kovalentne (jače). U slučaju kovalentne veze, gde kiseonik ne pokazuje u potpunosti elektrofilan karakter, nivo energije koji odgovara O 1s orbitali će biti niži od onog u WO_x, ali znatno viši nego u slučaju kada je kiseonik nukleofilnog karaktera. Dodatna mogućnost za objašnjenje pomeraja energije veze pika koji odgovara O²⁻ jesu hemijske promene filma LPE-LS WS₂ nastale usled formiranja dodatnih hidrida volframovih oksida kroz interakciju molekula vode sa defektima (WO₃ i WO_{3-x}) [93,169]. Imajući u vidu strukturu LPE-LS WS₂ filmova, vrlo je verovatno da se oba mehanizma dešavaju tokom njihovog izlaganja molekulima vode.

4.2 Heterostrukture biološki molekul/2D-materijal

Postupak formiranja heterostruktura biološki molekul/film 2D-materijala prikazan je na slici 36. Nakon ustanovljene procedure pripreme LPE-LB grafenskog i LPE-LS WS₂ filma, sledeći korak predstavlja deponovanje biološkog rastvora metodom nakapavanja.

Kap biološkog rastvora zapremine 0,2 μl nanešena je na površinu grafenskog i volfram disulfidnog filma. Kako bi se postigla ravnomerna pokrivenost filmova, nakon sušenja u ambijentalnim uslovima postupak je ponovljen na istom delu filma. Na ovaj način nastale su četiri vrste heterostruktura: cistein/LPE-LB grafenski film, cistein/LPE-LS WS₂ film, DPPC/LPE-LB grafenski film i DPPC/LPE-LS WS₂ film.



Slika 36: Šematski prikaz formiranja heterostruktura kombinacijom tankih filmova 2D-materijala (grafena i WS₂) i bioloških molekula (cisteina i DPPC lipida)

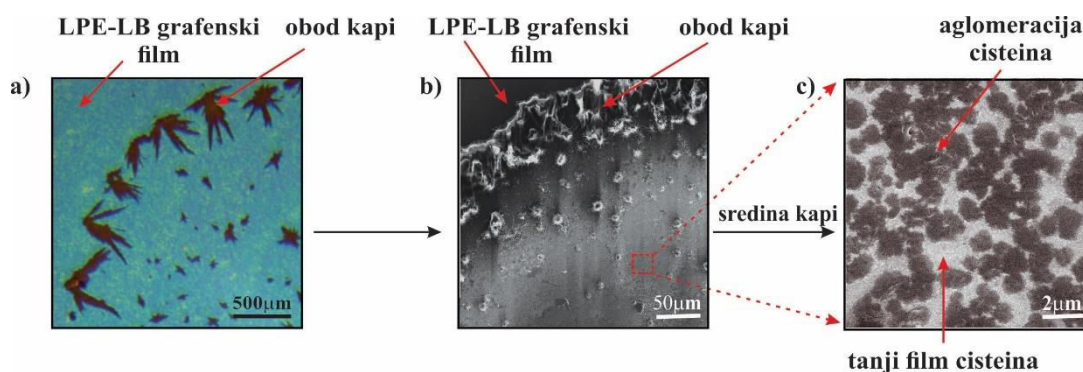
4.2.1 Heterostrukture cisteina sa LPE-LB grafenskim i LPE-LS WS₂ filmovima

U ovom delu prikazani su rezultati fizičko-hemijske karakterizacije dve heterostrukture: cistein/LPE-LB grafenski film i cistein/LPE-LS WS₂ film. Za ispitivanje morfoloških karakteristika korišćena su optička mikroskopija i skenirajuća elektronska mikroskopija, dok su hemijske i strukturne karakteristike ispitivane Ramanskom spektroskopijom.

4.2.1.1 Heterostruktura cistein/LPE-LB grafenski film

Optička mikroskopija i skenirajuća elektronska mikroskopija

Optička slika heterostrukture cistein/LPE-LB grafenski film prikazana je na slici 37a. Na površini grafenskog filma uočava se jedan deo prstenastog oblika koji je nastao u procesu sušenja kapi tzv. „coffee ring“ efekta. Usled isparavanja vode, dolazi do povlačenja molekula cisteina ka periferiji kapljice i formiranja oboda koji predstavlja oblasti izrazitog nagomilavanja materijala u vidu igličastih struktura. U središnjem delu kapi takođe se mogu zapaziti tamne tačkice nastale kao posledica aglomeracije molekula cisteina.



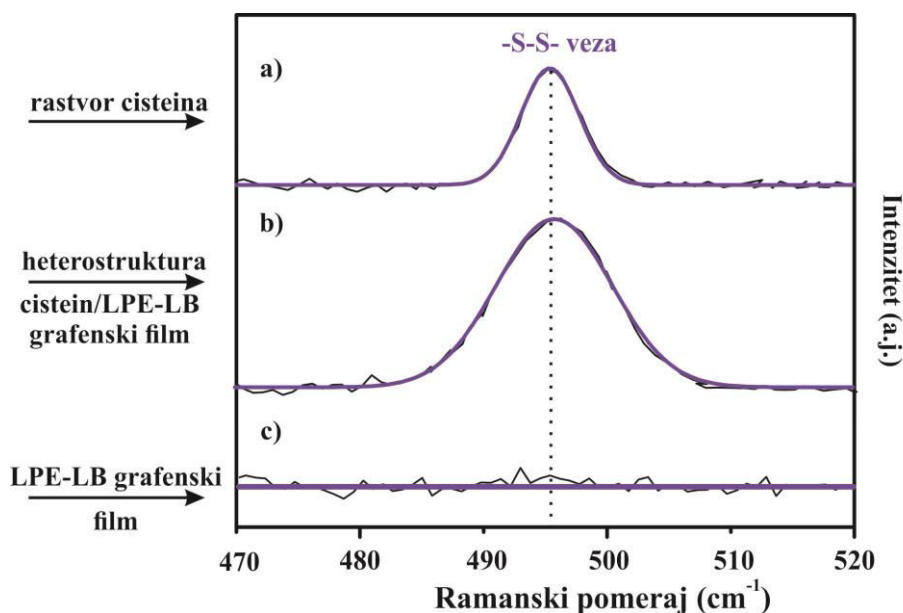
Slika 37: a) Optička slika heterostrukture cistein/LPE-LB grafenski film; b) SEM slika heterostrukture cistein/LPE-LB grafenski film; c) SEM slika središta kapi cisteinskog rastvora deponovanog na LPE-LB grafenski film

Na osnovu optičke slike (slika 37a) može se steći utisak da su tamna mesta jedine površine na kojima je deponovan cistein, stoga je za dobijanje više informacija o morfološkoj strukturi heterostrukture cistein/LPE-LB grafenski film korišćena skenirajuća elektronska spektroskopija. Na SEM slici, na osnovu kontrasta, uočava se razlika između LPE-LB grafenskog filma i dela filma na kojem je kap cisteina nanešena (slika 37b). Beličasta struktura predstavlja obod kapi koji odgovara mestu gde se najveća količina cisteina deponovala tokom isparavanja vode. U unutrašnjosti kapi, može se primetiti da je grafenski film potpuno prekriven molekulima cisteina (slika 37b). Ispitujući

detaljnije površinu heterostrukture daleko od oboda kapi (slika 37c), moguće je zaključiti da pokrivenost grafenskog filma molekulima cisteina nije u potpunosti ujednačena, odnosno postoje mesta na filmu sa manjom (svetle oblasti) i većom količinom molekula cisteina (tamne oblasti).

Ramanska spektroskopija

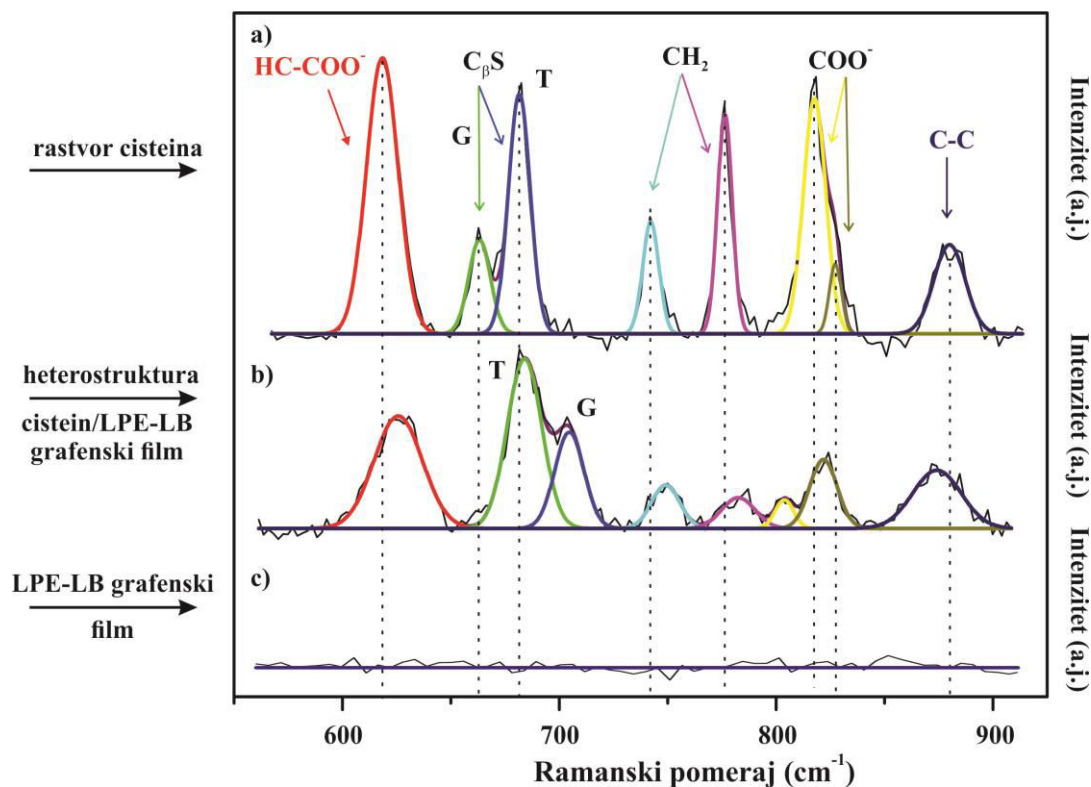
U atmosferskim uslovima ili u prisustvu vode, cistein je podložan oksidaciji [102]. U procesu jednoelektronske ili dvoelektronske oksidacije tiolne grupe dolazi do stvaranja radikala koji u međusobnoj interakciji formiraju disulfidne mostove i stvaraju cistin kao jedan od mogućih derivata [102]. S obzirom na to da se u eksperimentu koristi vodeni rastvor cisteina i da se priprema heterostrukture odigrava u ambijentalnim uslovima, bilo je neophodno proveriti hemijsku stabilnost cisteinskog rastvora. U tu svrhu korišćena je Ramanska spektroskopija. Ramanski spektar osušene kapi vodenog rastvora cisteina deponovanog na CaF_2 prikazan je na slici 38a. U spektralnom opsegu ($470\text{-}520\text{ cm}^{-1}$), karakterističnom za formiranje disulfidnih veza, uočava se pik pozicioniran na $\sim 495\text{ cm}^{-1}$. Postojanje -S-S- vibracija potvrđuje prisustvo cistina, što ukazuje da je do oksidacije cisteina došlo odmah nakon njegovog rastvaranja u vodi i/ili tokom sušenja kapi [171]. S obzirom da je intenzitet ovog pika tri puta uvećan kako bi postao uočljiviji, moguće je pretpostaviti da je samo mali procenat cistina prisutan u rastvoru.



Slika 38: Ramanski spektri ispitivanih uzoraka u spektralnom opsegu ($470\text{-}520\text{ cm}^{-1}$): a) rastvor cisteina (uvećan 3 puta); b) heterostruktura cistein/LPE-LB grafenski film; c) LPE-LB grafenski film

U poređenju sa ramanskim spektrom rastvora cisteina, ramanski pomeraj ovog pika ostaje nepromenjen ali je primetno povećanje njegovog intenziteta. Ova promena ukazuje na porast broja formiranja disulfidnih veza tokom adsorpcije cisteina na površini grafenskog filma. Objašnjenje se može potražiti u činjenici da je proces sušenja kapi cisteinskog rastvora na površini LPE-LB grafenskog filma, trajao duže nego sušenje kapi cisteinskog rastvora na CaF_2 , pa je samim tim cistein bio duže izložen ambijentalnim uslovima. Takođe, postoji mogućnost da je specifična orijentacija cisteina nastala usled adsorpcije na površini grafenskog filma doprinela formiranju većeg broja -S-S- veza.

Oblast od 500 do 1700 cm^{-1} , poznato kao „regija otiska prsta”, sadrži većinu ramanskih traka koje se mogu koristiti za jedinstvenu identifikaciju i određivanje strukturne konformacije organskih molekula [172]. Zbog cviterjonske strukture koju molekul L-cisteina poseduje kada se nalazi u vodi, ramanski spektar ovog molekula je vrlo složen. Iz tog razloga, ovaj region je prikazan u dva zasebna opsega: od 550 do 900 cm^{-1} , slika 39 i od 1000 do 1700 cm^{-1} , slika 40. Za potrebe merenja, korišćen je SiO_2/Si kao supstrat. Položaj pika koji odgovara SiO_2 vibraciji drugog harmonika nalazi se između 900 i 1000 cm^{-1} , pa je stoga ova oblast izostavljena.

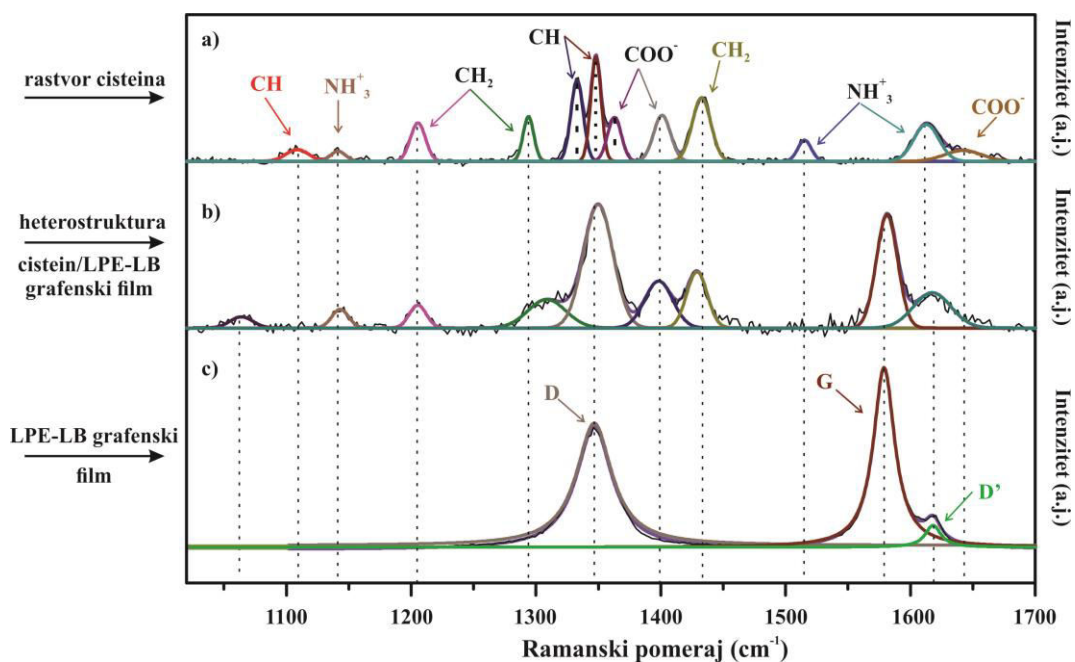


Slika 39: Ramanski spektri ispitivanih uzoraka u spektralnoj oblasti od 550 do 900 cm^{-1} : a) rastvor cisteina; b) heterostruktura cistein/LPE-LB grafenski film; c) LPE-LB grafenski film

Asignacija vibracionog spektra vodenog rastvora cisteina zasnovana je na teorijskom i eksperimentalnom radu Diaza Fleminga i saradnika [173], koji su pokazali da se Ramanov spektar cisteina kao cviterjona u vodenom rastvoru može poistovetiti sa ramanskim spektrom cisteina u monokliničnom kristalnom stanju. Na slici 39 prikazani su ramanski spektri osušene kapljice vodenog rastvora cisteina (slika 39a) i njene heterostrukture sa LPE grafenskim filmom (slika 39b), kao i ramanski spektar LPE-LB grafenskog filma koji u ovoj oblasti ne poseduje pikove (slika 39c).

Iste vrste vibracija prisutne su u oba spektra (slika 39a i 39b), s tim što se u ramanskom spektru heterostrukture mogu videti promene njihovih spektralnih karakteristika: ramanski pomeraj i širenje vibracionih modova pokazuju značajne promene u poređenju sa onima uočnim u ramanskom spektru cisteina (slika 39a). Pored povećanja širine na poluvisni svih pikova (engl. *Full-Width at Half-Maximum*, FWHM) za 70% (što se može tumačiti kao interakcija funkcionalnih grupa molekula adsorbata (COO^- , NH_3^+ , $-\text{SH}$) i π elektrona grafena), u ramanskom spektru heterostrukture cistein/LPE-LB grafenski film uočava se i plavi pomak (pomak ka većim talasnim brojevima) za vibracione trake [174]: istežuće HC-COO^- ($\sim 618 \text{ cm}^{-1}$), ljuljajuće CH_2 ($\sim 742 \text{ cm}^{-1}$ i $\sim 776 \text{ cm}^{-1}$) i to za 8 cm^{-1} , 7 cm^{-1} i 6 cm^{-1} , redom.

Pik koji odgovara ljuljajućoj vibraciji NH_3^+ , pozicioniran na $\sim 879 \text{ cm}^{-1}$ u ramanskom spektru cisteina [175], pomeren je za 15 cm^{-1} ka nižim vrednostima kad je u pitanju heterostruktura (slika 39b). Istežuće vibracije C_βS veze, koje se nalaze na $\sim 663 \text{ cm}^{-1}$ i $\sim 681 \text{ cm}^{-1}$ (slika 39a), su izrazito osetljive na promenu polarizabilnosti i rotaciju torzionog ugla $\text{NC}_\alpha\text{C}_\beta\text{S}$ veze i zbog toga daju ključne informacije o strukturnoj konformaciji cisteina [174,176]. Izraziti intenziteti pikova koji odgovaraju ovim vibracijama potvrđuje prisustvo *gauche* (*G*) i *trans* (*T*) konformacionih izomera kao karakteristiku rotamera za cistein u monokličnom kristalnom stanju, slika 39a [177]. U ramanskom spektru heterostrukture (slika 39b) zapažaju se velike promene pomeraja ovih vibracija. U pitanju je pomeraj ka većem talasnom broju za 20 cm^{-1} i 21 cm^{-1} , redom, koji ukazuju na transformaciju konformacija *gauche* \rightarrow *trans* i *trans* \rightarrow *gauche* koja se dešava tokom adsorpcije molekula cisteina na površini LPE grafenskog filma. Na osnovu poređenja intenziteta pikova ovih vibracija, moguće je zaključiti da *trans* rotamer predstavlja dominantnu strukturu molekula cisteina u oba slučaja, kako u vodenom rastvoru tako i u heterostrukturi. Ovu strukturnu modifikaciju cisteina prate promene ramanskog pomeraja savijajuće i ljuljajuće vibracije COO^- grupe koje se u ramanskom spektru rastvora cisteina nalaze na položajima $\sim 818 \text{ cm}^{-1}$ i $\sim 827 \text{ cm}^{-1}$, redom [34]. Njihov pomeraj ka manjim talasnim brojevima (crveni pomeraj) za 6 cm^{-1} i 5 cm^{-1} redom, vidljiv je u ramanskom spektru heterostrukture (slika 39b). Posmatrajući intenzitet, savijajuća vibracija COO^- grupe je izraženija u rastvoru (slika 39a), dok je ljuljajuća vibracija za istu funkcionalnu grupu dominantnija u heterostrukturi cistein/LPE grafenskog film (slika 39b).



Slika 40: Ramanski spektri ispitivanih uzoraka u spektralnom opsegu ($1000\text{-}1750 \text{ cm}^{-1}$): a) rastvor cisteina; b) heterostruktura cistein/LPE-LB grafenski film; c) LPE-LB grafenski film

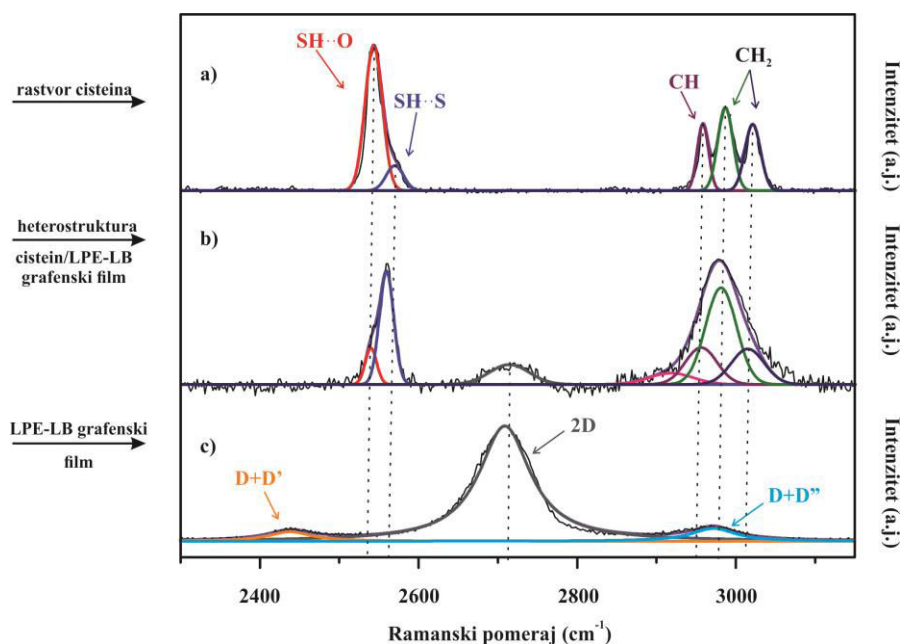
Drugi deo spektralnog opsega koji odgovara oblasti „otiska prsta“ organskih molekula ($1100\text{-}1750 \text{ cm}^{-1}$), uključujući i ramanski spektar LPE grafenskog filma deponovanog na SiO_2/Si supstrat, prikazan je na slici 40. Assignacija vibracionih traka u ramanskom spektru cisteina izvršena je po ugledu na rad S. Parker [174]. U ramanskom spektru vodenog rastvora cisteina, slika 40a, zapažaju se sledeće vibracije: savijajuća CH ($\sim 1109 \text{ cm}^{-1}$), simetrično savijajuća NH_3^+ ($\sim 1515 \text{ cm}^{-1}$) i asimetrično istežuća COO^- grupe ($\sim 1642 \text{ cm}^{-1}$). Usled interakcije cisteina sa grafenom navedene vibracije su u potpunosti potisnute, slika 40b, ali se javlja jedan novi pik na položaju $\sim 1064 \text{ cm}^{-1}$ kojem je moguće pripisati istežuću vibraciju C_αN veze koja pripada molekulu

cisteina [173]. Prisustvo ovog pika se može tumačiti kao potvrda interakcije amino grupe sa površinom LPE grafenskog filma. U odnosu na ramanski spektar cisteina, ramanski pomeraj uvijajuće CH_2 vibracije ($\sim 1205 \text{ cm}^{-1}$) i ljuljajuće vibracije NH_3^+ ($\sim 1142 \text{ cm}^{-1}$) ostaje nepromenjen (slika 40b). Međutim, mali ramanski pomeraj istežuće vibracije COO^- grupe ($\sim 1401 \text{ cm}^{-1}$) i makazaste vibracije CH_2 ($\sim 1432 \text{ cm}^{-1}$) ka manjim talasnim brojevima (za 3 cm^{-1} i 4 cm^{-1} redom), može se primetiti u ramanskom spektru heterostruktura, slika 40b.

Karakteristični ramanski pikovi LPE grafenskog filma D ($\sim 1347 \text{ cm}^{-1}$), G ($\sim 1579 \text{ cm}^{-1}$) i D' ($\sim 1618 \text{ cm}^{-1}$) (slika 40c), iako sa oslabljenim intenzitetom zbog prisustva molekula cisteina na površini, jasno su vidljivi u spektrima heterostruktura, slika 40b. Tokom interakcije cisteina sa LPE-LB grafenskim filmom, položaj D pika pomera se ka većim talasnim brojevima za 4 cm^{-1} , slika 40b. Savijajuće CH vibracije ($\sim 1333 \text{ cm}^{-1}$ i $\sim 1348 \text{ cm}^{-1}$) i simetrično istežuće vibracije COO^- grupe ($\sim 1363 \text{ cm}^{-1}$), iako najizraženije u ramanskom spektru cisteina, bivaju ili potisnute ili zaklonjene D pikom u spektru heterostruktura, slika 40b. Proces superponiranja pikova primećen je na $\sim 1617 \text{ cm}^{-1}$, D' pik i asimetrično savijajuće vibracije NH_3^+ grupe ($\sim 1613 \text{ cm}^{-1}$) formirale su primetno desno rame G pika, slika 40b. Položaj G pika grafenskog filma, u ramanskom spektru heterostruktura (slika 40b), ostaje nepromenjen. S obzirom da se primetne promene javljaju kod D i D' trake, koje su nastale usled prisustva ivičnih defekata karakterističnih za LPE-LB grafenske filmove, moguće je pretpostaviti da oni imaju presudnu ulogu u interakciji sa CH grupama kao i sa funkcionalnim grupama cisteina.

Ramanski spektar u intervalu od 2300 do 3200 cm^{-1} sadrži trake koje su često najistaknutije karakteristike organskih molekula kao što su lipidi, proteini i prirodne aminokiseline [30]. Tiol grupa je biološki važna u stabilizaciji strukture proteina i peptida kroz formiranje disulfidnih veza R-S-S-R [178]. Vibracija SH grupe, kao karakteristika cisteina, obično se pozicionira kao pik jakog intenziteta oko 2500 cm^{-1} . Uzimajući u obzir cviterjonsku strukturu cisteina u vodenom rastvoru, gde je karboksilna grupa deprotonovana (COO^-), a amino grupa protonovana (NH_3^+), intermolekularna interakcija poput formiranja vodonične veze SH grupe sa O (iz COO^-) ili S (S^- , tiolne grupe) atomom susednog molekula cisteina očekuje se i za *gauche* i *trans* konformaciju [176]. S obzirom da je u pitanju vodeni rastvor cisteina gde su pored molekulskog oblika H_2O prisutni i OH^- i H^+ joni, nastali usled disocijacije vode, formiranje vodonične veze između tiolne grupe cisteina i kiseonika iz hidroksilne grupe ili molekula H_2O , nije isključena.

Na slici 41, prikazani su ramanski spektri ispitivanih uzoraka deponovanih na SiO_2/Si supstratu. U ramanskom spektru cisteinskog rastvora (slika 41a), prisustvo veoma jakog signala na 2543 cm^{-1} sa primetnim desnim ramenom na poziciji $\sim 2567 \text{ cm}^{-1}$ pripisuje se vibraciji $\text{SH}\cdots\text{O}$ i $\text{SH}\cdots\text{S}$, redom, što ukazuje na dominaciju $\text{SH}\cdots\text{O}$ vodonične veze. Interakcija molekula cisteina sa grafenskim filmom uzrokuje crveni raman pomeraj $\text{SH}\cdots\text{O}$ vodonične veze za 4 cm^{-1} i $\text{SH}\cdots\text{S}$ za 10 cm^{-1} (slika 41b), što se može dovesti u vezu sa skraćivanjem udaljenosti između ovih atoma i jačanjem vodonične veze [176]. Adsorpcija cisteina na površini LPE-LB grafenskog filma dovodi do promene intenziteta pikova odgovarajućih vodoničnih veza, pik $\text{SH}\cdots\text{S}$ postaje istaknutiji u poređenju sa onim koji je dodeljen $\text{SH}\cdots\text{O}$ vodoničnoj vezi, slika 41b. Znatno smanjenje intenziteta pika koji odgovara $\text{SH}\cdots\text{O}$ moguće je tumačiti kao raskidanje vodoničnih veza. Uzrok raskidanja vodoničnih veza bi se mogao objasniti kao posledica interakcije cistein-grafen tj. zauzimanja njegovog određenog položaja ("pakovanja") na površini filma tokom adsorpcije. Takođe, pretpostavka je da do raskidanja $\text{SH}\cdots\text{O}$ veze može doći i usled isparavanja vode tokom sušenja kapi cisteinskog rastvora u procesu formiranja heterostruktura. S druge strane, interakcija novonastalih SH grupa sa S atomom iz susednog molekula cisteina dovela bi do dodatnog formiranja $\text{SH}\cdots\text{S}$ vodoničnih veza, čime bi se mogao opravdati porast intenziteta pika pripisan upravo ovoj vezi u ramanskom spektru heterostruktura cistein/LPE-LB grafenski film.



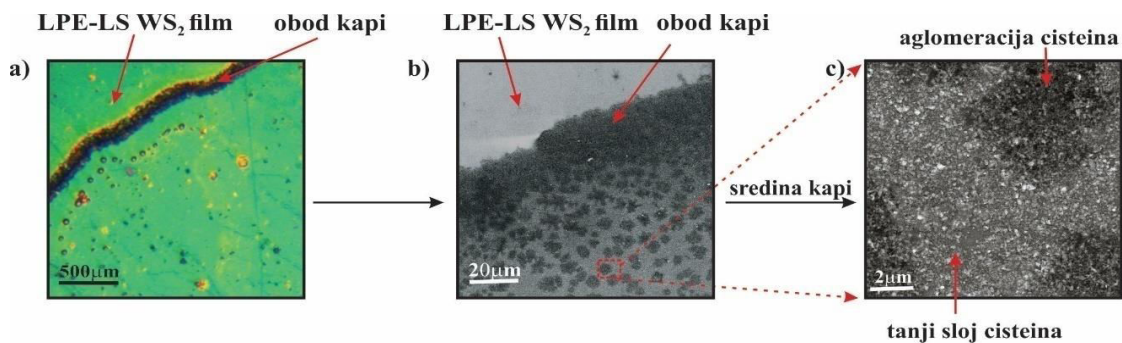
Slika 41: Ramanski spektri ispitivanih uzoraka u spektralnom opsegu ($2300\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$): a) rastvor cisteina; b) heterostruktura cistein/LPE-LB grafenski film; c) LPE-LB grafenski film

U posmatranom spektru (slika 41) prisutne su ramanske trake LPE-LB grafenskog filma (slika 41c): $D+D'$ ($\sim 2447\text{ cm}^{-1}$), $2D$ ($\sim 2695\text{ cm}^{-1}$) i $D+D''$ ($\sim 2937\text{ cm}^{-1}$). Tokom interakcije cisteina sa grafenom, u ramanskom spektru heterostrukture, moguće je zapaziti sledeće promene: prvi pik grafenskog filma ($D+D'$) je potpuno potisnut, dok je pik koji odgovara $2D$ traci sa znatno oslabljenim intenzitetom pomenen ka višim talasnim brojevima za 5 cm^{-1} , slika 41b. U ramanskom spektru cisteinskog rastvora mogu se zapaziti tri jasno definisana pika koji potiču od CH istežućih vibracija ($\sim 2924\text{ cm}^{-1}$), simetričnih ($\sim 2950\text{ cm}^{-1}$) i asimetričnih ($\sim 2981\text{ cm}^{-1}$) istežućih vibracija CH_2 grupe (slika 41a). Nakon adsorpcije cisteina na površinu grafenskog filma, dolazi do promena spektralnih osobina pomenutih vibracija. Superponiranjem pika koji pripada $D+D''$ trake i pika koji potiče od simetričnih istežućih vibracija CH_2 grupe nastaje pik na poziciji $\sim 2945\text{ cm}^{-1}$, slika 41b. Kod CH istežajuće vibracije i asimetrične istežuće vibracije CH_2 grupe zapaža se promena Raman pomeraja ka manjim talasnim brojevima i to za 20 cm^{-1} i 5 cm^{-1} , redom, slika 41b.

4.2.1.2 Heterostruktura cistein/LPE-LS WS_2 film

Optička mikroskopija i skenirajuća elektronska mikroskopija

Na slici 42a, prikazana je optička slika heterostrukture cistein/LPE-LS WS_2 film. Osim izrazito vidljivog oboda kapi nastalog na LPE-LS WS_2 filmu usled sušenja cisteinskog rastvora, u unutrašnjem delu kapi primetna je aglomeracija cisteina u vidu crnih tačkica raspoređenih po površini filma.



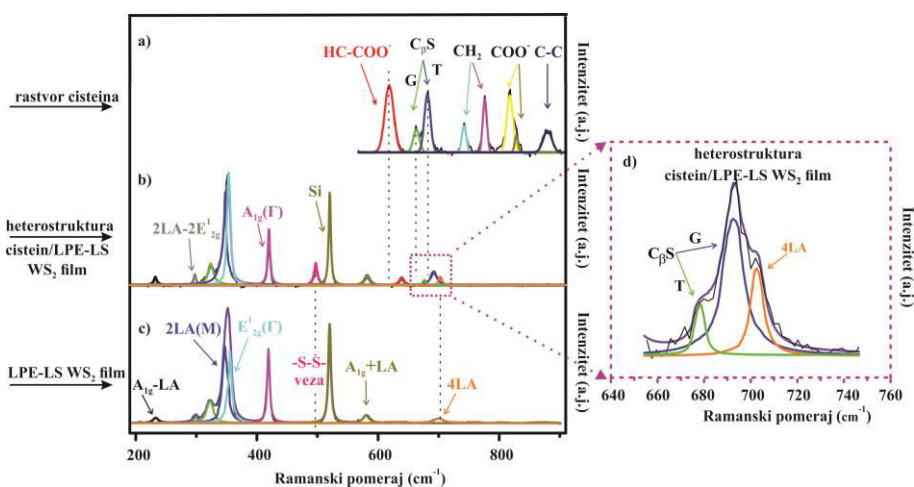
Slika 42: a) Optička slika heterostrukture cistein/LPE-LS WS₂; b) SEM slika heterostrukture cistein/LPE-LS WS₂ film; c) SEM slika središta kapi cisteinskog rastvora deponovanog na LPE-LS WS₂ film

Kako bi se dobio detaljniji uvid u morfološke osobine heterostrukture cistein/LPE-LS WS₂ film uzorak je ispitivan skenirajućom elektronskom mikroskopijom, slika 42b i 42c. Na osnovu kontrasta na SEM slici jasno se može videti razlika između LPE-LS WS₂ filma i područja gde je deponovan rastvor cisteina. Tokom sušenja, većina molekula se nagomilava na obodu kapi što odgovara “coffee ring” efektu. Međutim, daleko od ivice, može se primetiti potpuna pokrivenost WS₂ filma. Pretpostavlja se da tamne oblasti, koje su ravnomerno raspoređene po površini filma, predstavljaju mesto gde su se molekuli cisteina adsorbovali u znatno većoj količini u poređenju sa površinom sive boje kojoj odgovara pokrivenost od samo nekoliko slojeva molekula cisteina (slika 42c).

Ramanska spektroskopija

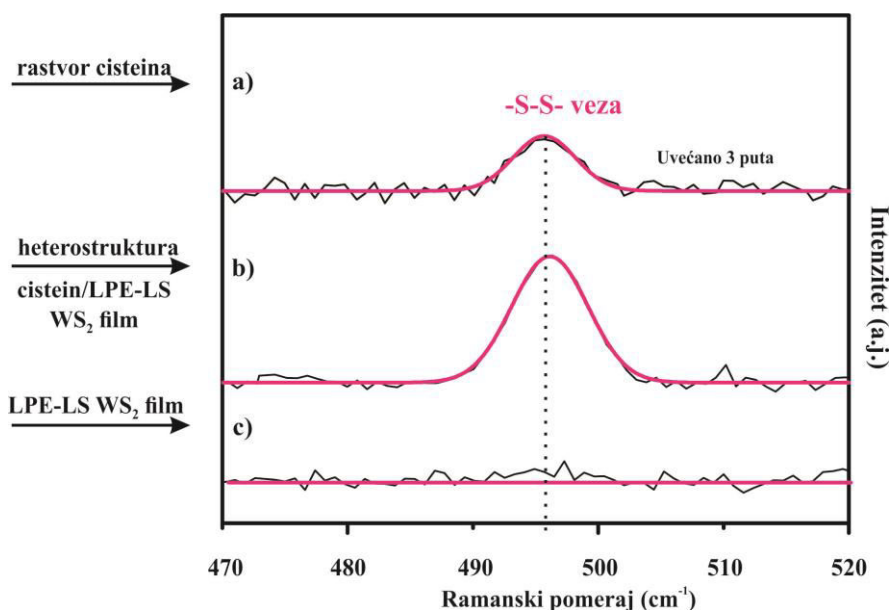
Za proučavanje interakcije cisteina sa LPE-LS WS₂ filmom sa hemijskog aspekta, korišćena je ramanska spektroskopija.

Na slici 43, prikazani su ramanski spektri vodenog rastvora cisteina, heterostrukture cistein/LPE-LS WS₂ film i LPE-LS WS₂ filma u spektralnoj oblasti (200-900 cm⁻¹). Uzorci su deponovani na SiO₂/Si, što je potvrđeno prisustvom Si pika na ~ 520,6 cm⁻¹. Ramanski pomeraji karakterističnih vibracija LPE-LS WS₂ filma A_{1g}(Γ) (~ 418 cm⁻¹), 2LA(M) (~ 352 cm⁻¹) i E¹_{2g}(Γ) (~ 355 cm⁻¹), A_{1g}-LA (~ 232 cm⁻¹), 2LA-2E¹_{2g}(~ 299 cm⁻¹), A_{1g}+LA (~ 581 cm⁻¹) ostaju nepromenjeni u heterostrukturi, slika 43a i 43b.



Slika 43: Ramanski spektar ispitivanih uzoraka u spektralnoj oblasti (200-900 cm⁻¹) sa istakutim prikazom dekonvolucije pika pozicioniranog u oblasti od 660 do 740 cm⁻¹

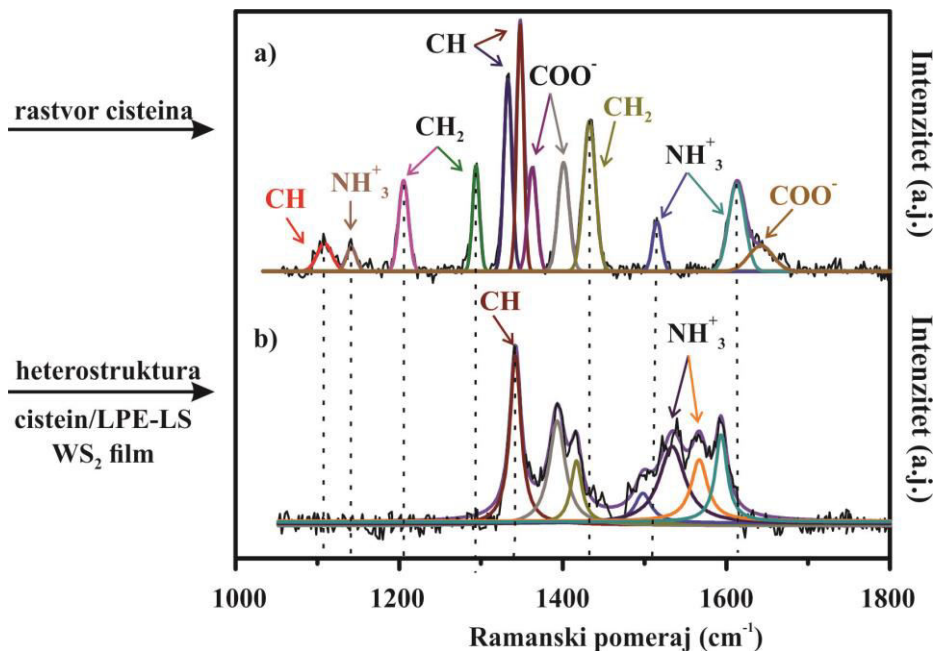
U ramanskom spektru heterostruktura na poziciji $\sim 497 \text{ cm}^{-1}$ nalazi se pik malog intenziteta, koji odgovara istežućim vibracijama disulfidnih veza, slika 43b. S obzirom da Si pik (koji pripada SiO_2/Si supstratu) onemogućava merenje ramanskog spektra cisteina u oblasti oko 500 cm^{-1} , ispitivani uzorci su deponovani na CaF_2 i snimljeni u oblasti od 470 do 520 cm^{-1} , slika 44. Kao što je prikazano u prethodnom poglavlju, postojanje -S-S- veza u rastvoru cisteina ukazuje na prisustvo izrazito male količine cistina u rastvoru. Pri interakciji cisteina i LPE-LS WS_2 filma, pozicija pika -S-S- ostaje nepromenjena ali njegov intenzitet raste, slika 44b. Pretpostavlja se da do porasta broja ovih veza može doći usled specifične orijentacije molekula cisteina na površini WS_2 tokom adsorpcije kao i oksidacije tiolne grupe tokom sušenja kapi cisteinskog rastvora pri formiranju heterostruktura u ambijentalnim uslovima. Mogućnost hemijske interakcije između atoma S u WS_2 filmu i deprotonovane tiolne grupe cisteina takođe može biti jedan od razloga formiranja -S-S- veze.



Slika 44: Ramanski spektari ispitivanih uzoraka u spektralnoj oblasti ($470\text{-}520 \text{ cm}^{-1}$), karakterističnoj za formiranje disulfidnih veza

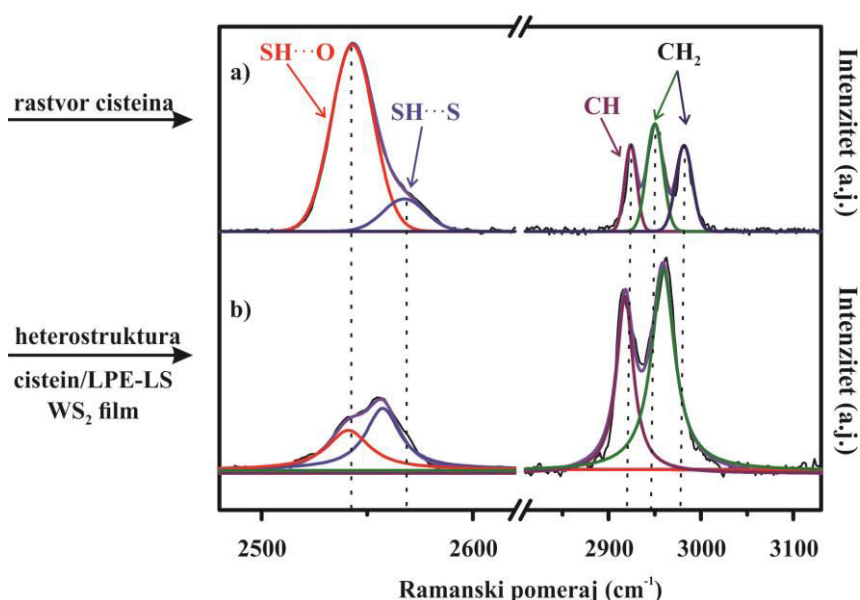
Usled adsorpcije cisteina na površinu LPE-LS WS_2 filma, istežuća vibracija HC-COO^- postaje vrlo slabog intenziteta ali trpi izrazito veliki ramanski pomeraj ka većim talasnim brojevima (za 20 cm^{-1}) i pozicionirana je na $\sim 638 \text{ cm}^{-1}$, slika 43b. S obzirom na lošu preglednost u dekonvoluciji, zbog malog inenziteta, poslednji pik u ramanskom spektru heterostruktura prikazan je uvećan na slici 43d. Prisustvo istežućih vibracija C_βS veze, koje trpe plavi pomeraj za 11 cm^{-1} i 13 cm^{-1} i nalaze na $\sim 676 \text{ cm}^{-1}$ i $\sim 692 \text{ cm}^{-1}$, redom, potvrđuje postojanje *gauche* (*G*) i *trans* (*T*) rotamera molekula cisteina i njihove konformacione transformacije *gauche* \rightarrow *trans* i *trans* \rightarrow *gauche* (slika 43a i 43d). Imajući u vidu da je signal pika koji odgovara *gauche* rotameru istaknutiji u odnosu na onaj koji odgovara *trans* može se zaključiti da su *gauche* izomeri preferencijalna strukturna konformacija cisteina na površini LPE-LS WS_2 filma. Pikovi pripisani C_βS vibracijama predstavljaju deo grupnog pika koji uključuje 4LA traku WS_2 , slika 43d. U odnosu na ramanski spektar LPE-LS WS_2 filma (slika 43c), 4LA traka trpi malu promenu ramanskog pomeraja ($\sim 3 \text{ cm}^{-1}$), pozicionirajući se na $\sim 703 \text{ cm}^{-1}$ u ramanskom spektru heterostruktura, (slika 43d). U ovom spektralnom opsegu ($200\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$), tokom interakcije cistein- WS_2 , preostale vibracije cisteina u vodenom rastvoru su potpuno potisnute.

Ramanski spektri vodenog rastvora cisteina i njegove heterostrukture sa LPE-LS WS₂ filmom u spektralnoj oblasti od 1000 do 3200 cm⁻¹ prikazani su u dva intervala: (1000-1800 cm⁻¹) i (2450-3100 cm⁻¹) i predstavljeni su na slici 44 i slici 45, redom. Ramanski spektar LPE-LS WS₂ filma nije prikazan, jer njegove vibracije nisu Raman aktivne u ovom spektralnom opsegu.



Slika 44: Ramanski spektri a) rastvora cisteina; b) heterostrukture cistein/LPE-LSWS₂ film u spektralnom opsegu (1000-1800 cm⁻¹)

Pikovi koji odgovaraju sledećim vibracijama cisteina: savijajućoj CH (~ 1109 cm⁻¹), uvijajućoj CH₂ (~ 1205 cm⁻¹), mahajućoj CH₂ (~ 1294 cm⁻¹), ljuljajućoj NH₃⁺ (~ 1142 cm⁻¹), simetrično (~ 1363 cm⁻¹) i asimetrično istežućoj COO⁻ vibracije grupe na ~ 1642 cm⁻¹, se ne vide u ramanskom spektru heterostruktura, slika 44b. Pretpostavlja se da piku koji se nalazi na ~ 1342 cm⁻¹ odgovara savijajuća vibracija CH grupe (slika 44b), ali se ne može sa sigurnošću tvrditi njegovo poreklo, tj. da li je nastao iz jedne od CH vibracija koje su prethodno bile pozicionirane na ~ 1332 cm⁻¹ i ~ 1348 cm⁻¹ u ramanskom spektru cisteina ili njihovom kombinacijom (superpozicijom). Osim smanjenja intenziteta, moguće je primetiti ramanski pomeraj istežuće vibracije COO⁻ (~ 1393 cm⁻¹) i makazaste vibracije CH₂ (~ 1416 cm⁻¹) ka nižim vrednostima za 4 cm⁻¹ i 17 cm⁻¹ redom, slika 44b. Ramanske trake u oblasti 1500-1600 cm⁻¹ odgovaraju vibracijama NH₃⁺ grupe [176]. Simetrično i asimetrično savijajuće vibracije NH₃⁺ grupe pozicionirane su u ramanskom spektru cisteina na ~ 1498 cm⁻¹ i ~ 1594 cm⁻¹, redom, (slika 44a). Nakon procesa adsorpcije cisteina na površini LPE-LB WS₂ filma, ove vibracije podležu drastičnim promenama ramanskog pomeraja, i to za 17 cm⁻¹ i 19 cm⁻¹, redom, ka nižim vrednostima talasnog broja (slika 44b). U ramanskom spektru heterostrukture, primećena su dva nova pika na ~ 1534 cm⁻¹ i ~ 1567 cm⁻¹ (slika 44b) i mogu se pripisati asimetrično savijajućim vibracijama NH₃⁺ grupe za *trans* i *gauche* rotamere molekula cisteina, redom [174].



Slika 45: Ramanski spektri a) rastvora cisteina; b) heterostruktura cistein/LPE-LS WS₂ film u spektralnom opsegu (2450-3100 cm^{-1})

Na slici 45, prikazan je ramanski spektar u spektralnoj oblasti od 2450 do 3100 cm^{-1} . Vibracije vodoničnih veza SH...O ($\sim 2541 \text{ cm}^{-1}$) i SH...S ($\sim 2557 \text{ cm}^{-1}$) prisutne su u ramanskom spektru heterostruktura cistein/LPE-LS WS₂ film, slika 45b. Ramanski pomeraj SH...O vodoničnih veza ostaje skoro nepromenjen (crveni pomak za 2 cm^{-1}), međutim, intenzitet pika ove vibracije drastično je smanjen u poređenju sa intenzitetom u ramanskom spektru cisteinskog rastvora (slika 45a i 45b), transformišući se u rame pika koji odgovara SH...S vodoničnim vezama. Uočena promena može se objasniti kao posledica raskidanja vodoničnih veza, pri čemu nastale tiolne grupe postaju dostupne za formiranje disulfidnih veza sa susednim molekulima cisteina. Navedena pretpostavka može biti opravdana imajući u vidu da prilikom interakcije cisteina sa WS₂ filmom broj -S-S- veza raste, što je potvrđeno u ramanskom spektru prikazanom na slici 44.

Poredeći odnose intenziteta navedenih vibracija, moguće je zaključiti da su u vodenom rastvoru cisteina SH...O vodonične veze dominantnije u poređenju sa SH...S, dok kod heterostruktura cisteina/LPE-LS WS₂ film to nije slučaj. Intenzitet pika koji odgovara SH...S vodoničnim vezama je neznatno uvećan i pomeren ka manjim talasnim brojevima za 11 cm^{-1} (slika 45b), što može ukazati na strukturnu kompresiju molekula zbog skraćivanja rastojanja između ovih atoma i jačanja vodoničnih veza kada molekul cisteina hemijski interaguje sa LPE-LS WS₂ ili su veoma blizu njegovoj površini [176].

Tri pika na pozicijama $\sim 2924 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 2950 \text{ cm}^{-1}$ i $\sim 2981 \text{ cm}^{-1}$ (slika 45a) koja su pripisana vibracijama molekula cisteina u rastvoru, prolaze kroz promene tokom formiranja heterostruktura. Prva dva pika koji predstavljaju istežuće CH vibracije i simetrično istežiće vibracije CH₂ grupe postaju izraženije i pomerene naniže za 6 cm^{-1} (na $\sim 2918 \text{ cm}^{-1}$) i naviše za 9 cm^{-1} (na $\sim 2959 \text{ cm}^{-1}$), redom (slika 45a i 45b). Asimetrično istežuće vibracije CH₂ grupe, u ramanskom spektru heterostruktura, bivaju potisnute, slika 45b.

4.2.2 Heterostruktura DPPC lipida sa LPE-LB grafenskim i LPE-LS WS₂ filmovima

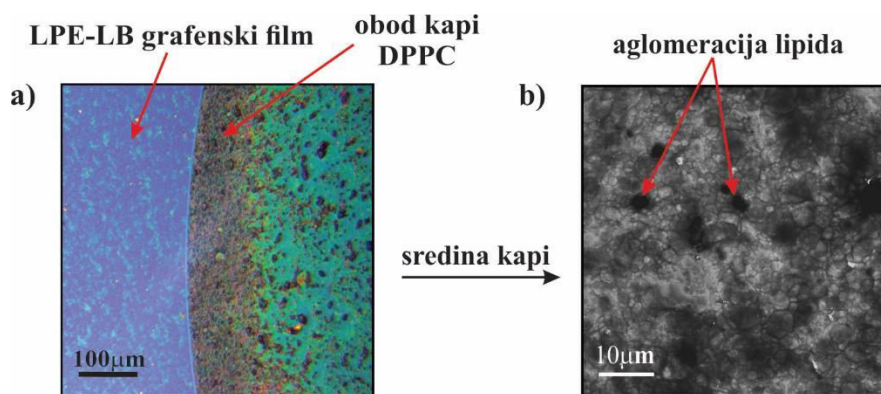
U ovom delu prikazani su rezultati fizičko-hemijske karakterizacije dve heterostruktura: DPPC/LPE-LB grafenski film i DPPC/LPE-LS WS₂ film. Kao i kod struktura cistein/film 2D-materijala, i u ovom slučaju za ispitivanje morfoloških osobina korišćena je optička

i skenirajuća elektronska mikroskopija, dok je ramanska spektroskopija primenjena za dobijanje informacija o interakciji lipida sa površinom filma 2D-materijala.

4.2.2.1 Heterostruktura DPPC/LPE-LB grafenski film

Optička mikroskopija i skenirajuća elektronska mikroskopija

Optička slika heterostrukture DPPC/LPE-LB grafenski film prikazana je na slici 46a. Usled “coffee-ring” efekta, na površini grafenskog filma jasno se uočava nagomilavanje lipida na obodu osušene kapi. Ravnomerniji raspored deponovananih molekula primetan je u delu koji odgovara unutrašnjosti kapi, gde su tamne tačkice mesta na kojima je došlo do aglomeracije materijala dok svetlo plava površina predstavlja mnogo finiji raspored molekula u vidu tankog filma. Na osnovu optičkog kontrasta LPE-LB grafenskog filma i dela na kojem je nanešena kap, moguće je izvesti zaključak o potpunoj prekrivenosti grafenskog filma DPPC molekulima. Na osnovu SEM slike, potvrđena su navedena zapažanja, slika 46b. Takođe, moguće je primetiti da se na svetlijim mestima uočavaju oblici grafenskih ljuspica, što bi ukazivalo da su lipidi formirali vrlo tanke slojeve prateći strukturu filma.

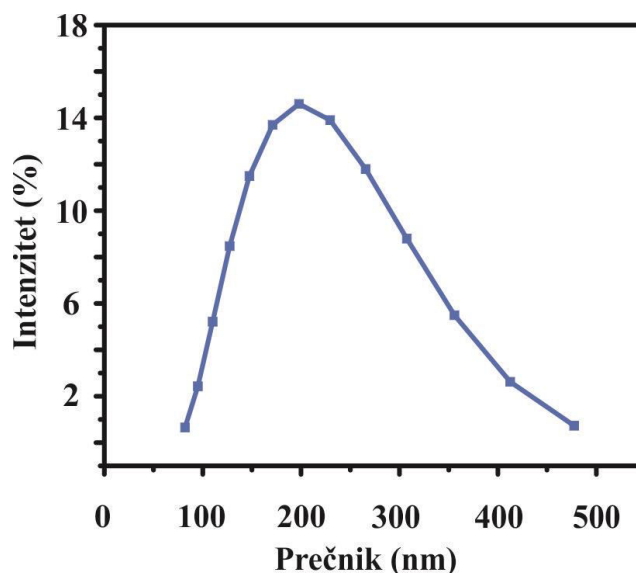


Slika 46: Kap vodenog rastvora DPPC lipida deponovana na LPE-LB grafenskom filmu: a) optička slika; b) SEM slika

Ramanska spektroskopija

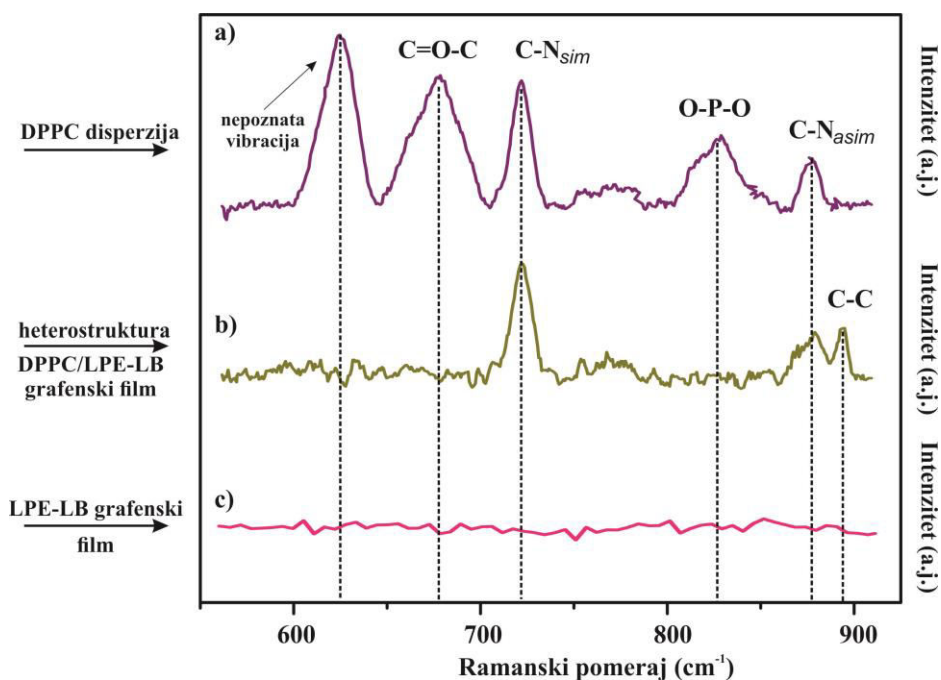
Raman spektri osušene kapi vodene DPPC disperzije, LPE-LB grafenskog filma kao i njihove heterostrukture snimani su u opsegu od 500 do 3150 cm^{-1} . Iz praktičnih razloga, preglednosti i lakše analize, celokupan spektar prikazan je u tri segmenta: (500-910 cm^{-1}), (945-1800 cm^{-1}) i (2300-3150 cm^{-1}), što odgovara slikama 47, 48 i 49, redom. S obzirom na to da je SiO_2/Si korišćen kao supstrat, mogućnost snimanja spektara ispod 500 cm^{-1} nije postojala zbog intenzivnog silicijumskog pika na 520,6 cm^{-1} . Takođe, iz analize su izostavljene oblasti: (910-945 cm^{-1}) koja odgovara silicijumskom piku drugog reda, kao i (1800-2300 cm^{-1}) u kojoj nije primećeno postojanje vibracija ispitivanih uzoraka.

Imajući u vidu da su DPPC lipidne disperzije dobijene postupkom koji uključuje izlaganje ultrazvučnim talasima, mogućnost degradacije ovih molekula nije isključena [179]. Zbog toga, pre pripreme svake heterostrukture, ispitana je njihova hemijska i strukturna stabilnost primenom ramanske spektroskopije. Ramanski spektri na slikama 47a, 48a i 49a, prikazuju karakterističan spektar DPPC molekula [180], ukazujući na očuvanost njihove strukture. Veličina DPPC molekula procenjena je primenom metode dinamičkog rasejanja svetlosti. Na osnovu grafika raspodele prečnika DPPC molekula (slika 50), utvrđeno je da prosečna veličina lipida iznosi (200±20) nm, što je uporedivo sa prosečnom veličinom grafenskih nanoljuspica.



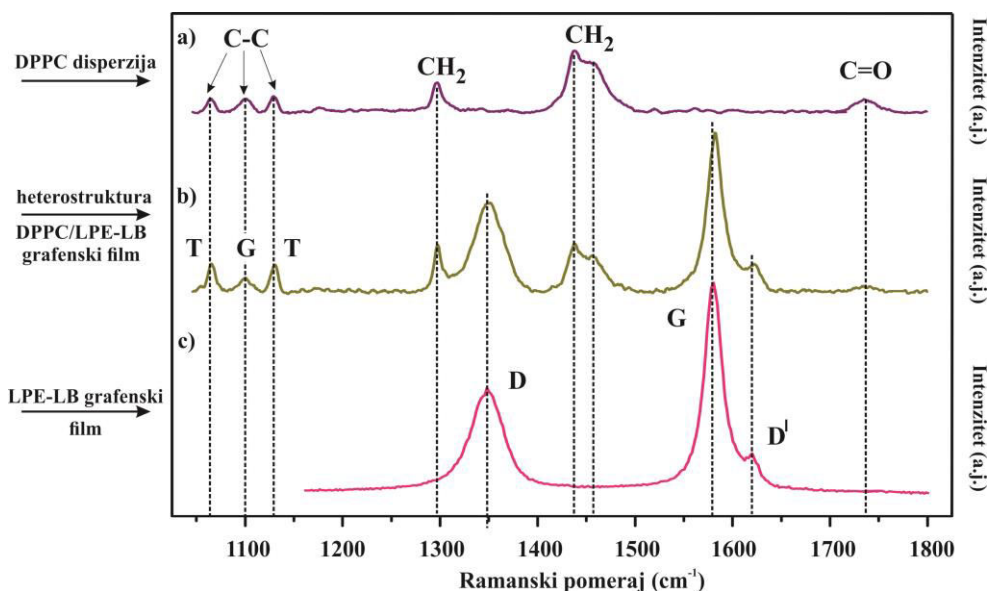
Slika 50: Raspodela veličine DPPC molekula

U spektralnoj oblasti od 500 do 910 cm^{-1} , osim ramanskog spektra lipidne disperzije, prikazan je spektar heterostrukture DPPC/LPE-LB grafenski film, slika 47b. U ovoj oblasti grafenski film nema ramanski aktivne vibracije. Za određivanje vrsta vibracija u ramanskim spektrima DPPC molekula korišćena je literatura: Juan.Marcelo i saradnici [181], Christof Krafft i saradnici [182], Gediminas Niaura [180]. Pet jasno definisanih pikova zapažaju se u ramanskim spektru DPPC lipidne disperzije, slika 47a. Poreklo prvog pika pozicioniranog na $\sim 624 \text{ cm}^{-1}$ za sada nije poznato, dok drugi zabeležen na $\sim 676 \text{ cm}^{-1}$ pripada vibraciji estarske grupe (C=O-C). Ove vibracije nisu prisutne u ramanskom spektru heterostrukture, slika 47b. Pikovi na $\sim 722 \text{ cm}^{-1}$ i $\sim 878 \text{ cm}^{-1}$ odgovaraju simetrično i asimetrično istežućim vibracijama C-N veze koja čini holin grupu ($\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$), slika 47a. Usled interakcije DPPC molekula i grafenskog filma, položaj navedenih pikova ostaje očuvan ali dolazi do vrlo male promene (smanjenja) njihovih intenziteta. Deformacione vibracije O-P-O grupe odgovaraju pik na $\sim 824 \text{ cm}^{-1}$, čije je odsustvo primećeno u ramanskom spektru heterostrukture DPPC/LPE-LB grafenski film, slika 47b. Kao posledica interakcije DPPC molekula i grafenskog filma, javlja se novi pik ($\sim 894 \text{ cm}^{-1}$) koji je pripisan istežućim C-C vibracijama (skeletne vibracije) alkilnog lanca palmitinske kiseline, (slika 47b). Ove vibracije su osetljive na "pakovanje" DPPC molekula tj. na zauzimanje položaja usled depozicije na površini što dovodi do intramolekulskih interakcija. Njihovo prisustvo može se smatrati očekivanim, imajući u vidu da se adsorpcija DPPC molekula vrši na filmu ljuspičaste strukture.



Slika 47: Ramanski spektri a) DPPC disperzije; b) heterostruktura DPPC/LPE-LB grafenski film u spektralnom opsegu ($500-910\text{ cm}^{-1}$)

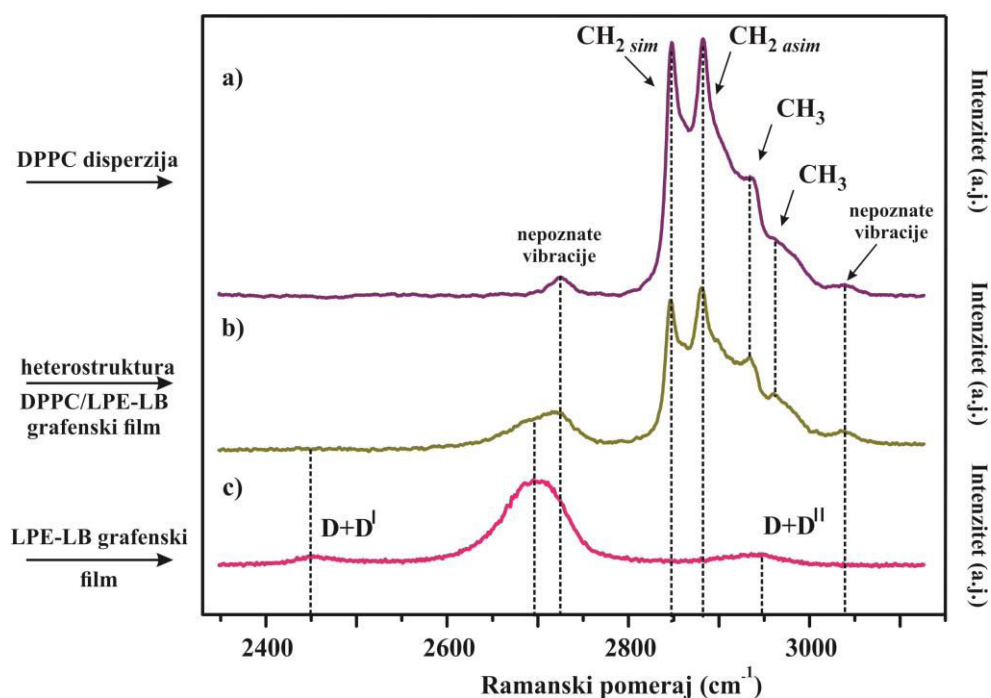
Ramanski spektri snimljeni u spektralnoj oblasti od 945 do 1800 cm^{-1} prikazani su na slici 48. Navedena oblast predstavlja „otisak prsta“ ugljovodoničnih lanaca lipida [183]. U Ramanskom spektru DPPC lipidne disperzije, istežućim vibracijama C=O veze estarske grupe pripisuje se poslednji pik na $\sim 1736\text{ cm}^{-1}$, slika 48a, čije je smanjenje intenziteta jedva приметно u spektru heterostruktura, slika 48b. Usled interakcije DPPC-grafenski film, položaj navedenog pika ostaje nepromenjen.



Slika 48: Ramanski spektri a) DPPC disperzije; b) heterostruktura DPPC/LPE-LB grafenski film u spektralnom opsegu ($945-1800\text{ cm}^{-1}$)

Vibracije koje potiču od ugljovodoničnog lanca palmitinske kiseline dodeljene su svim preostalim pikovima u ramanskom spektru lipida, slika 48a. Pikovi na $\sim 1065\text{ cm}^{-1}$ i $\sim 1130\text{ cm}^{-1}$ odgovaraju istežućim vibracijama C-C veza u alkilnom lancu kada lipid zauzima *trans* (*T*) konformaciju dok je pik pozicioniran na $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ pripisan istoj vrsti vibracija ali kada se molekul nalazi u *gauch* (*G*) konformaciji, slika 48a. Usled adsorpcije DPPC molekula na površini grafenskog filma, ne dolazi do ramanskog pomeraja ovih vibracija ali se može zapaziti smanjenje intenziteta vibracija koje definišu *gauch* položaj ugljovodoničnog lanca. Na osnovu odnosa intenziteta posmatranih pikova moglo bi se pretpostaviti da u heterostrukturi dominira *trans* konformacija DPPC molekula, za razliku od iste disperzije kapnute na silicijumsku podlogu, gde su obe konformacije podjednako verovatne. Uzrok tome može biti morfološka karakteristika filma-podrazumevajući hrapavu površinu koja je nastala kao posledica samoorganizacije grafenskih nanoljuspica. Takođe, interakcije π -delokalizovanih elektrona grafena kao i ivičnih defekata (koje uglavnom čine zasićene i nezasićene veze C atoma) sa alkilnim lancima DPPC molekula mogu uticati na različit prostorni raspored lipida prilikom njihove adsorpcije na površini LPE-LB grafenskog filma. Pik na poziciji $\sim 1296\text{ cm}^{-1}$ koji odgovara uvijajućim vibracijama CH_2 grupe (slika 48a) prisutan je i u ramanskom spektru heterostrukture DPPC/LPE-LB grafenski film, sa nepromenjenim karakteristikama, slika 48b. Kao posledica međusobne interakcije DPPC molekula tj. interakcije alkilnih lanaca između susednih molekula nastaju deformacione vibracije CH_2 grupe. Ove trake prisutne su u oba spektra na položajima $\sim 1438\text{ cm}^{-1}$ i $\sim 1458\text{ cm}^{-1}$ (slika 48a i 48b), ali im se intenziteti smanjuju usled depozicije DPPC molekula na površini grafenskog filma. U ramanskom spektru heterostrukture (slika 48b), prisutne su i karakteristične trake grafenskog filma: D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$), G ($\sim 1583\text{ cm}^{-1}$) i D' ($\sim 1622\text{ cm}^{-1}$), koje su u odnosu na položaje u grafenskom filmu, pretrpele pomeraj ka većim talasnim brojevima za 3, 4 i 4 cm^{-1} , redom. Smanjenje intenziteta ovih traka je takođe zapaženo usled adsorpcije DPPC molekula na površini grafenskog filma, slika 48b. Imajući u vidu da D i D' trake ukazuju na defektnu prirodu grafenske strukture, dok ramanski pomeraj G trake sugerise na dopiranje, moguće je pretpostaviti da kod interakcije LPE-LB grafenskih filmova sa DPPC molekulima ivični defekti imaju presudnu ulogu dok je posledica ove interakcije *p*-dopiranje grafenskih filmova [184]. Međutim, nije moguće tvrditi da je *p*-dopiranja LPE-LB grafenskih filmova isključivo posledica interakcije sa DPPC molekulima, imajući u vidu da prisustvo molekula vode ima isti efekat, kao što je prikazano u segmentu rezultati i diskusija 4.1.1.2.

Slika 49, prikazuje ramanske spektre ispitivanih uzoraka u intervalu od 2300 do 3150 cm^{-1} . Ovaj spektralni opseg odgovara oblasti „otiska prsta“ lipida i prisutne vibracije predstavljaju posledicu intra- i intermolekulskih interakcija, slika 49a. U ramanskom spektru DPPC disperzije zapažaju se dva jasno definisana pika na $\sim 2847\text{ cm}^{-1}$ i $\sim 2883\text{ cm}^{-1}$ koja odgovaraju simetričnim i asimetričnim istežućim vibracijama CH_2 grupe. Neznatan ramanski pomeraj (za 2 cm^{-1}) ka manjim talasnim brojevima primetan je samo kod asimetrične vibracije.



Slika 49: Raman spektri a) DPPC disperzije; b) heterostruktura DPPC/LPE-LB grafenski film u spektralnom opsegu (2300-3150 cm⁻¹)

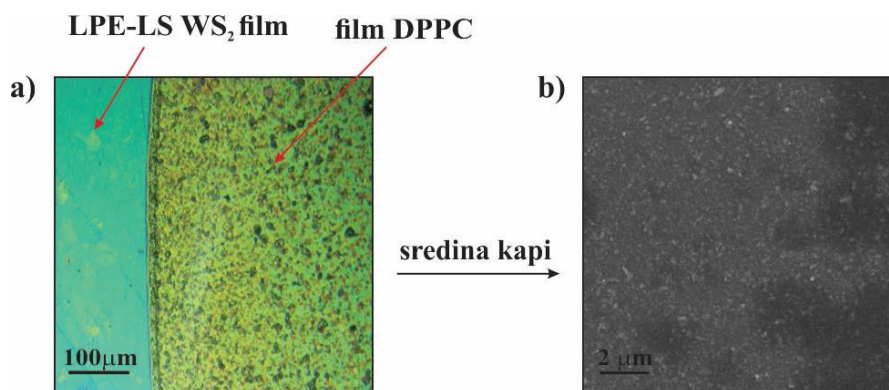
Pikovi na ~ 2939 cm⁻¹ i ~ 2963 cm⁻¹ predstavljaju ramena i pripisana su simetrično istežućim vibracijama CH₃ grupe. U ramanskom spektru heterostruktre DPPC/LPE-LB grafenski film zapaža se njihov bolje definisan oblik što se može pripisati doprinosu D+D'' trake grafena, koje su u ramanskom spektru grafena na poziciji ~ 2937 cm⁻¹, slika 49a i 49b. Za navedene vibracije primetno je smanjenje intenziteta usled adsorpcije DPPC molekula na površini grafenskog filma, slika 49b. Takođe, u ramanskom spektru heterostruktura prisutan je pik na poziciji ~ 2709 cm⁻¹, pri čemu se na osnovu njegovog oblika može zaključiti da je nastao zajedničkim doprinosom 2D trake (~ 2695 cm⁻¹) i pika na poziciji ~ 2724 cm⁻¹ u ramanskom spektru DPPC lipidne disperzije, čije poreklo nije utvrđeno, (slika 49b). D+D' traka grafenskog filma (~ 2447 cm⁻¹), nije prisutna u ramanskom spektru heterostruktura, slika 49b. Poreklo pika na 3039 cm⁻¹ za sada nije poznato, slika 49b.

Analiza prikazanih rezultata ukazuje da pri adsorpciji DPPC molekula na površini LPE-LB grafenskog filma dolazi do favorizovanja interakcije grafena sa određenim delom molekulske strukture DPPC lipida, u ovom slučaju hidrofobne komponente lipida. *Van der Waals*-ovu interakciju između grafenskog filma i hidrofobnog repa molekula moguće je objasniti kao posledicu "pakovanja" DPPC molekula na površini grafenskog filma. Odnosno, hrapavost površine filma koja je definisana samoorganizacijom grafenskih nanoljuspica može diktirati zauzimanje odgovarajuće prostorne orijentacije i konformacije (u ovom slučaju *trans* kao dominantne) DPPC molekula tako da pojedini delovi molekula bivaju bliži ili dalji površini filma. Ovim se definiše njihova dostupnost za interakciju sa grafenom. Međutim, objašnjenje se može potražiti sa aspekta hemijskih osobina grafena. Naime, zbog svoje nepolarne prirode, hidrofobne površine grafenskog filma mogu privući hidrofobni deo amfifilnog molekula DPPC (ostvarujući interakciju kroz *van der Waals*-ove sile), diktirajući tako njegovu prostornu konformaciju na površini filma.

4.2.2.2 Heterostruktura DPPC/LPE-LS WS₂ film

Optička mikroskopija i skenirajuća elektronska mikroskopija

Na slici 50a prikazana je optička slika heterostrukture DPPC/LPE-LS WS₂ filma. Tokom sušenja kapi rastvora lipidne disperzije došlo je do ravnomernog raspoređivanja materijala usled čega se formirao film. Mesta na kojima je došlo do aglomeracije materijala tokom isparavanja vode vide se kao male tamne tačkice (slika 50a). Da su DPPC molekuli u potpunosti prekrili površinu WS₂ filma, zaključuje se na osnovu optičkog kontrasta, slika 50a. SEM slika prikazuje mesto odabrano na sredini osušene kapi, slika 50b. Da su se na LPE-LS WS₂ filmu formirali izrazito tanki i nešto deblji slojevi DPPC molekula, moguće je zaključiti na osnovu svetlijih i tamnijih mesta na površini na kojima se uočavaju oblici volfram disulfidnih nanoljuspica.

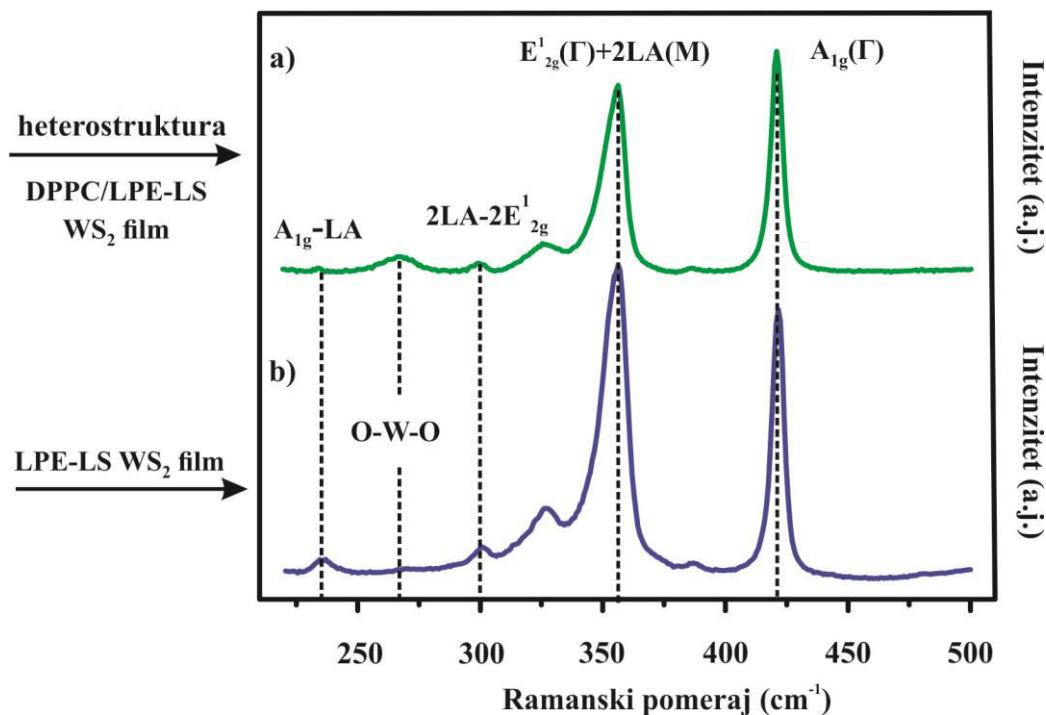


Slika 50: Kap vodenog rastvora DPPC lipida deponovana na LPE-LS WS₂ film: a) optička slika; b) SEM slika

Ramanska spektroskopija

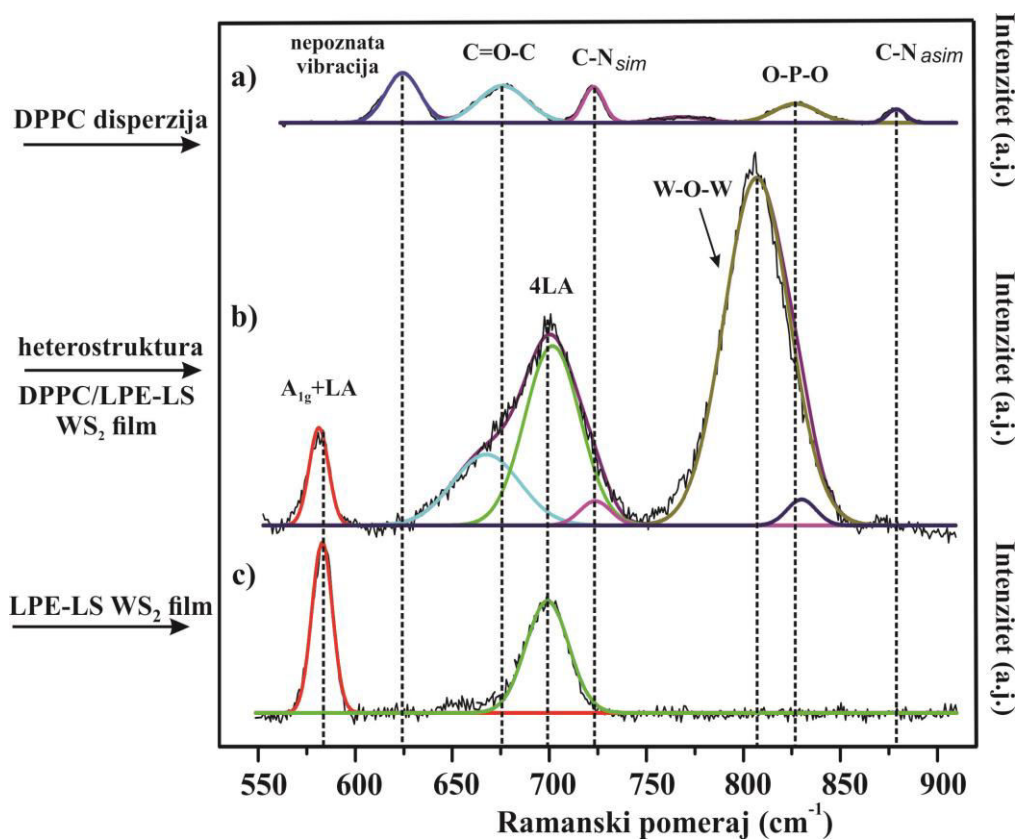
Ramanski spektri ispitivanih uzoraka snimani su u intervalu od 200 do 3150 cm⁻¹, ali su zbog jednostavnije interpretacije prikazani u četiri manja opsega (200-500 cm⁻¹), (550-910 cm⁻¹), (945-1800 cm⁻¹) i (2600-3150 cm⁻¹), slika 51, slika 52, slika 53, slika 54, redom. S obzirom da je SiO₂/Si korišćen kao supstrat za depoziciju LPE-LS WS₂ filmova i DPPC lipidne disperzije, delovi spektra koji uključuju prisustvo silicijumskih pikova su izostavljeni. Ramanski spektar osušene kapi lipidne disperzije nije bilo moguće snimiti u prvom opsegu, zato što su vibracije DPPC molekula izrazito slabog intenziteta i zahtevaju dugo vreme skupljanja podataka sa spektra, što bi zbog prisustva Si pika na 520,6 cm⁻¹ izazvalo saturaciju na detektoru.

Ramanski spektar LPE-LS WS₂ filma i njegove heterostrukture sa DPPC molekulima, prikazan je na slici 51. Osim prisustva novog pika na poziciji ~ 266.7 cm⁻¹, za koji se pretpostavlja da odgovara deformacionim O-W-O vibracijama koje su karakteristične za monoklični WO₃ [185], sve vibracije karakteristične za WS₂ zadržavajući svoje položaje (A_{1g}-LA (~232 cm⁻¹), 2LA-2E_{2g}¹ (~299 cm⁻¹), E_{2g}¹(Γ) (+2LA(M)) (~355 cm⁻¹) i (A_{1g}(Γ) (~418 cm⁻¹)), prisutne su u ramanskom spektru heterostrukture, slika 51b. Smanjenje intenziteta ovih vibracija se može tumačiti kao posledica prisustva lipida na površini WS₂ filma.



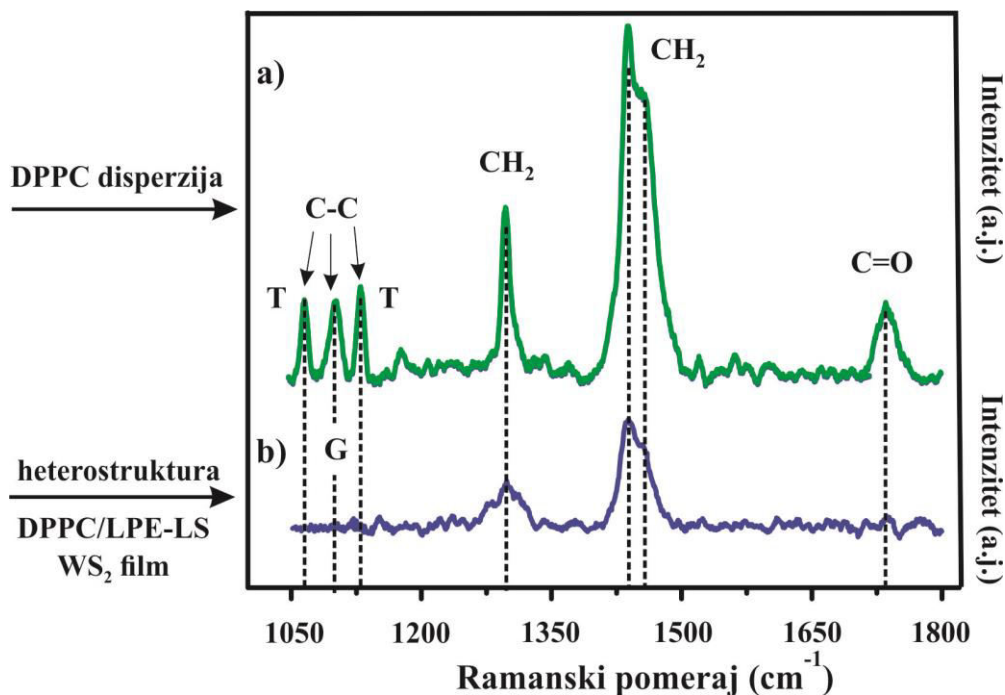
Slika 51: Ramanski spektri: a) heterostruktura DPPC/LPE-LS WS_2 film; b) LPE-LS WS_2 film u spektralnom opsegu ($200\text{-}500\text{ cm}^{-1}$)

Kako bi se dobila jasnija slika o hemijskoj strukturi i osobinama heterostruktura DPPC/LPE-LS WS_2 film, bilo je nepohodno izvršiti dekonvoluciju ramanskih spektara dobijenih u opsegu od 550 do 910 cm^{-1} , slika 52. Vibracije WS_2 filma $A_{1g}+\text{LA}$ ($\sim 581\text{ cm}^{-1}$) i 4LA traka ($\sim 699\text{ cm}^{-1}$) trpe izrazito malu promenu ramanskog pomeraja (2 cm^{-1}) ka većim talasnim brojevima, slika 52b. Kao posledica interakcije DPPC molekula i WS_2 filma, značajan ramanski pomeraj primetan je za vibracije $\text{C}=\text{O}-\text{C}$ grupe (-9 cm^{-1}) i deformacione vibracije $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ grupe ($+6\text{ cm}^{-1}$). Stoga se pikovi navedenih vibracija lipidnih molekula nalaze na ($\sim 667\text{ cm}^{-1}$) i ($\sim 830\text{ cm}^{-1}$), redom (slika 52b). Položaj pika na $\sim 722\text{ cm}^{-1}$ koji odgovara simetrično istežućim vibracijama $\text{C}-\text{N}$ veze holin grupe ostaje nepromenjen dok asimetrično istežuća vibracija iste grupe biva potisnuta u ramanskom spektru heterostruktura (slika 52b). Najintenzivniji pik u ramanskom spektru heterostruktura nalazi se na $\sim 807\text{ cm}^{-1}$, slika 52b. Pretpostavlja se da odgovara istežućim $\text{O}-\text{W}-\text{O}$ vibracijama monokliničnog WO_3 [185].



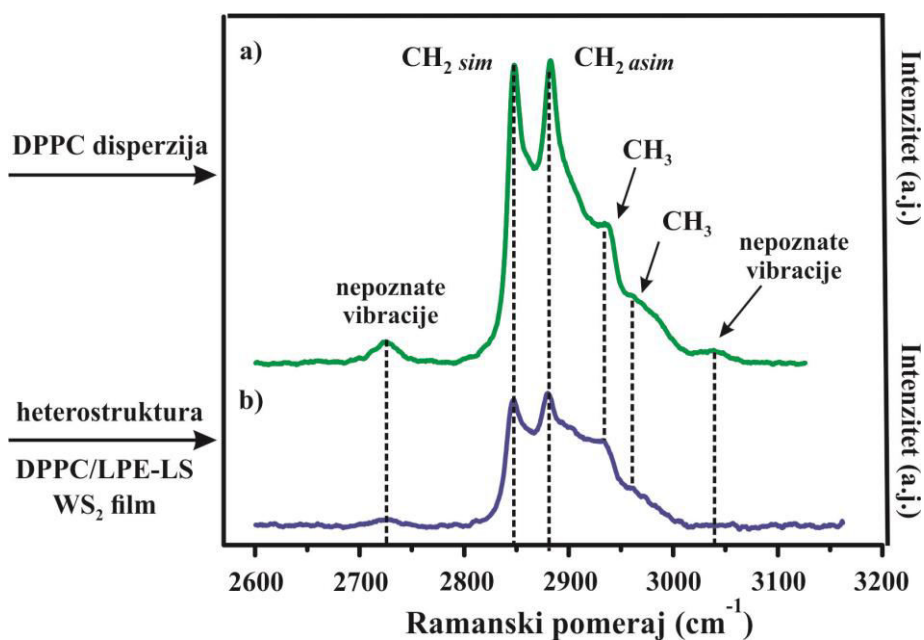
Slika 52: Ramanski spektri: a) DPPC disperzije; b) heterostruktura DPPC/LPE-LS WS₂ film; c) LPE-LS WS₂ filma u spektralnom opsegu (550-910 cm⁻¹)

Karakteristične vibracije ugljovodoničnog lanca DPPC lipida nalaze se u opsegu od 945 do 1800 cm⁻¹, dok LPE-LS WS₂ film u ovom spektralnom intervalu nema Raman aktivne vibracije, slika 53. U ramanskom spektru heterostruktura (slika 53b), zapažaju se uvijajuće (~ 1296 cm⁻¹) i deformacione (~ 11438 cm⁻¹ i ~ 1458 cm⁻¹) vibracije CH₂ grupe, čiji ramanski pomeraji ostaju očuvani. Drastično smanjenje intenziteta navedenih vibracija može se tumačiti kao posledica adsorpcije DPPC molekula na površini filma. Pikovi koji odgovaraju istežućim vibracijama estarske grupe i istežućim vibracijama C-C veza koje daju uvid o *trans* i *gauch* konformacijama alkil lanca palmitinske kiseline, nisu prisutni u ramanskom spektru heterostruktura DPPC/LPE-LS WS₂ film, slika 53b.



Slika 53: Ramanski spektri: a) DPPC disperzije; b) heterostrukture DPPC/LPE-LS WS₂ film u spektralnom opsegu (945-1800 cm^{-1})

Na slici 54 prikazan je ramanski spektar lipidne disperzije i njene heterostrukture sa LPE-LS WS₂ filmom u spektralnom opsegu (2600-3150 cm^{-1}). Osim smanjenja intenziteta celokupnog spektra ni jedna druga promena vibracionih svojstava nije uočena. Prisutne su sledeće vrste vibracija: simetrična ($\sim 2847 \text{ cm}^{-1}$) i asimetrična ($\sim 2883 \text{ cm}^{-1}$) istežuća vibracija CH₂ grupe kao i simetrično istežuće vibracije CH₃ grupe ($\sim 2939 \text{ cm}^{-1}$ i $\sim 2963 \text{ cm}^{-1}$), slika 54a i 54b. Takođe, u ramanskom spektru heterostrukture prisutan je i pik na $\sim 2724 \text{ cm}^{-1}$, koji za sada nije identifikovan. U prikazanom opsegu LPE-LS WS₂ film nema ramanski aktivnih vibracija.



Slika 54: Ramanski spektri: a) DPPC disperzija; b) heterostrukture DPPC/LPE-LS WS₂ film u spektralnom opsegu (2600-3150 cm^{-1})

Na osnovu prikazanih rezultata može se steći utisak, da usled adsorpcije DPPC molekula na površini LPE-LS WS₂ filmova nastaju hemijske promene koje su uglavnom vezane za hidrofilni deo molekula lipida. Pretpostavka je da se prilikom deponovanja DPPC molekuli orijentišu tako da holin grupa, estarska i fosfatna funkcionalna grupa budu bliže površini WS₂ filma. Ovome ide u prilog i pojava O-W-O vibracija u spektrima, koja bi se mogla objasniti potencijalnom interakcijom volframa (koji ulazi u sastav oksida WO_{3-x} i/ili kao ivičnog defekta) sa deprotonizovanim kiseonikom fosfatne grupe u cviterjonskoj strukturi DPPC lipida. S druge strane, prisustvo vibracija CH₂ grupa (koje su posledica intermolekulske interakcije alkilnih lanaca) i odsustvo C-C vibracija (koje nastaju usled intramolekulskih interakcija alkilnih lanaca i daju uvid u konformaciona stanja (*trans* i *gauche*) DPPC molekula) ukazuje da će prilikom adsorpcije hidrofobni deo molekula lipida biti znatno udaljeniji od površine WS₂ filma pa samim tim teže dostupan za interakciju.

5. ZAKLJUČAK

Doktorska disertacija predstavlja eksperimentalno ispitivanje hemijskih i fizičkih svojstava heterostruktura bioloških molekula (cisteina, DPPC) i tankih filmova 2D-materijala (grafena, WS₂) u cilju razumevanja mehanizma interakcije na molekulskom nivou. Istraživanje predstavlja značajan i presudan korak u primeni grafenskih i WS₂ filmova kao senzorskih elemenata za detekciju cisteina i DPPC lipidnih molekula, ne isključujući mogućnost detekcije drugih analita od interesa (proteina, peptida, amino kiselina, lipida) gde bi se kao aktivne komponente biosenzora koristile upravo ispitivane heterostrukture. Imajući u vidu da je voda uobičajeni rastvarač bioloških rastvora i da je njeno prisustvo u ambijentalnim uslovima neizbežno, promene hemijskih i fizičkih karakteristika filmova 2D-materijala su neminovne i direktno će uticati na odziv, osetljivost i tačnost senzorskih uređaja. Stoga je ispitivanje uticaja H₂O molekula na grafenske i WS₂ filmove predstavljalo sastavni deo ovog istraživanja.

Fizičko-hemijske metode koje su korišćene u ovom istraživanju su: SEM, AFM, UV-VIS spektroskopija, Ramanska spektroskopija i XPS. Analizom rezultata dobijen je uvid u morfološka, strukturna i hemijska svojstva tankih grafenskih i WS₂ filmova, kao i njihovih heterostruktura sa cisteinom i DPPC lipidom.

Na osnovu celokupne studije, moguće je izvesti sledeće zaključke:

- ✓ Eksfolijacija iz tečne faze i Langmir-Blodžet/Langmir-Šefer depoziciona tehnika predstavljaju jednostavne i ekonomski isplative metode koje omogućavaju dobijanje tankih, kompaktnih, homogenih, visoko transparentnih grafenskih i WS₂ filmova na međufaznoj granici vazduh/voda odnosno toluen/voda i njihov transfer na raznovrsne supstrate.
- ✓ Defekti nanoljuspica grafena i WS₂, nastali u procesu eksfolijacije i formiranja filmova, igraju glavnu ulogu u interakciji molekula vode sa površinom LPE-LB grafenskih i LPE-LS WS₂ filmova.
- ✓ Kod LPE-LB grafenskih filmova, atomi ugljenika sa zasićenim i nezasićenim slobodnim vezama predstavljaju mesta adsorpcije molekula vode (bilo da ona potiče iz atmosfere i/ili da je komponenta granice faza) i njenih disosovanih komponenti (H⁺ i OH⁻ jona) formirajući tako karakteristične kiseonične funkcionalne grupe koje dalje aktivno učestvuju u interakciji sa molekulima H₂O iz gasne faze putem formiranja vodoničnih veza. Takođe, prisustvo molekula vode iz gasne faze na površini LPE-LB grafenskih filmova dovodi do interakcije elektrostatičkog karaktera odnosno postojanja *van der Waals*-ovih sila, što je potvrđeno prisustvom pika na energiji veze od 535,7 eV u XPS O1s spektru. Fizisorbovani molekuli H₂O, zbog svoje polarne prirode, imaju tendenciju privlačenja π delokalizovanih elektrona grafena stvarajući promene u elektronskoj strukturi grafenskog filma koja odgovara *p*-dopiranju. Na osnovu hemijskih pomeraja u XPS spektru ugljenika i kiseonika, moguće je zaključiti da je efekat dopiranja najveći pri formiranju prvih slojeva vode (pri 1mbar). Naknadno povećanje pritiska vodene pare (5 mbar) dovodi do fizisorpcije molekula na već postojeće slojeve vode gradeći sa njima vodonične veze, čime se efekat *p*-dopiranja smanjuje i praktično odgovara njegovom zasićenju.
- ✓ U slučaju LPE-LS WS₂ filmova, pokazano je da su ivični defekti volframa, odgovorni za nastajanje WO₃, WO_{3-x} i WO₃·nH₂O vrsta tokom formiranja filma na međufaznoj granici toluen/voda. Uprkos termičkom tretiranju WS₂ filmova, kao i u slučaju LPE-LB grafenskih filmova, dehidratacija je samo delimična-molekuli H₂O se zadržavaju u poroznoj strukturi filma. Usled izlaganja pritiscima vodene pare na 1 i 5 mbar, pored oksidacije W⁵⁺ i fizisorpcije molekula vode kao dominantnog procesa, oksidi volframa (WO₃, WO_{3-x}) imaju

ulogu defekata tj. postaju potencijalna mesta za adsorpciju vode bilo u disosovanom ili molekulskom obliku usled čega dolazi do nastajanja dodatnih $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

- ✓ Metoda nakapavanja rastvora cisteina i lipidne DPPC disperzije primenjene u cilju formiranja heterostruktura sa LPE-LB grafenskim i LPE-LS- WS_2 filmovima, iako praćena pojavom „*coffee-ring*” efekta, omogućava potpunu pokrivenost površine filmova biološkim molekulima u vidu vrlo tankih slojeva na kojima je aglomeracija cisteina i DPPC lipida neizbežan proces.
- ✓ Prilikom formiranja cistein/LPE-LB grafenske heterostrukture, ivični defekti grafena imaju presudnu ulogu u interakciji sa cisteinom, utičući na transformaciju njegovih konformacija što za posledicu ima dominaciju *trans* rotamera na površini grafenskog filma. Usled adsorpcije cisteina dolazi do raskidanja $\text{SH} \cdots \text{O}$ vodoničnih veza čime je omogućena interakcija grafena sa karboksilnom grupom ali i formiranje $\text{SH} \cdots \text{S}$ vodoničnih veza.
- ✓ Kod cistein/LPE-LS WS_2 heterostruktura, intenzivna interakcija tiolne grupe cisteina i WS_2 , praćena raskidanjem $\text{SH} \cdots \text{O}$ vodoničnih veza, utiče na rotaciju torzionog ugla $\text{NC}_\alpha\text{C}_\beta\text{S}$ što ima za posledicu transformaciju rotamera pri čemu će *gauche* biti preferencijalna strukturna konformacija cisteina na površini LPE-LS WS_2 filma. Ovakva specifična orijentacija molekula cisteina omogućava postavljanje amino grupe bliže površini WS_2 filma, ističući njihovu međusobnu interakciju u prvi plan.
- ✓ U heterostrukturama DPPC/LPE-LB grafenski film i DPPC/LPE-LS WS_2 film, interakcija između lipida i filmova 2D-materijala ostvaruje se na potpuno različite načine. Grafen *van der Waals*-ovim silama interaguje sa hidrofobnim delom DPPC molekula koji odgovara ugljovodoničnom lancu palmitinske kiseline, pri čemu lipidi na površini filma zauzimaju *trans* konformaciju kao dominantnu. Posledica ove interakcije je *p*-dopiranje grafena, pri čemu je doprinos molekula vode u postupku dopiranja nepohodno uzeti u obzir. U slučaju WS_2 filma, interakcija se ostvaruje sa hidrofilnim delom DPPC molekula, gde elektrofilni kiseonik fosfatne grupe ostvaruje vezu sa atomom volframa bilo da je on definisan kao ivični defekt ili se nalazi u sklopu WO_{3-x} . Promene hemijskih svojstava pa samim tim i elektronske strukture LPE-LB grafenskih i LPE-LS WS_2 filmova u prisustvu DPPC molekula, potvrđuju mogućnost njihove upotrebe za detekciju navedenog lipida. Takođe, zahvaljujući tome što grafenski i WS_2 filmovi pokazuju sklonost da interaguju sa različitim delovima DPPC molekula (hidrofobni/hidrofilni deo), formirane heterostrukture mogu poslužiti za selektivnu detekciju drugih bioloških molekula u zavisnosti od njihovog polarnog/nepolarnog afiniteta vezivanja.

6. Literatura

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*. 306 (2004) 666–669. doi:10.1126/science.1102896.
- [2] P. Kumbhakar, J.S. Jayan, A. Sreedevi Madhavikutty, P.R. Sreeram, A. Saritha, T. Ito, C.S. Tiwary, Prospective applications of two-dimensional materials beyond laboratory frontiers: A review, *IScience*. 26 (2023) 106671. doi:10.1016/j.isci.2023.106671.
- [3] P. Miró, M. Audiffred, T. Heine, An atlas of two-dimensional materials, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 6537–6554. doi:10.1039/C4CS00102H.
- [4] K. Shavanova, Y. Bakakina, I. Burkova, I. Shteplyuk, R. Viter, A. Ubelis, V. Beni, N. Starodub, R. Yakimova, V. Khranovskyy, Application of 2D non-graphene materials and 2D oxide nanostructures for biosensing technology, *Sensors (Switzerland)*. 16 (2016) 1–23. doi:10.3390/s16020223.
- [5] D.A.C. Brownson, D.K. Kampouris, C.E. Banks, An overview of graphene in energy production and storage applications, *Journal of Power Sources*. 196 (2011) 4873–4885. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.02.022.
- [6] H. Shen, L. Zhang, M. Liu, Z. Zhang, Biomedical applications of graphene, *Theranostics*. 2 (2012) 283–294. doi:10.7150/thno.3642.
- [7] F. Yavari, N. Koratkar, *Graphene-Based Chemical Sensors*, (2012).
- [8] Y. Liu, X. Dong, P. Chen, Biological and chemical sensors based on graphene materials, *Chemical Society Reviews*. 41 (2012) 2283–2307. doi:10.1039/c1cs15270j.
- [9] J. Simonovic, B. Toljic, N. Nikolic, M. Peric, J. Vujin, R. Panajotovic, R. Gajic, E. Bekyarova, A. Cataldi, V. Parpura, J. Milasin, Differentiation of stem cells from apical papilla into neural lineage using graphene dispersion and single walled carbon nanotubes, *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*. 106 (2018) 2653–2661. doi:10.1002/jbm.a.36461.
- [10] J. Simonovic, B. Toljic, M. Lazarevic, M.M. Markovic, M. Peric, J. Vujin, R. Panajotovic, J. Milasin, The effect of liquid-phase exfoliated Graphene Film on Neurodifferentiation of Stem Cells from Apical Papilla, *Nanomaterials*. 12 (2022) 3116. doi:10.3390/nano12183116.
- [11] S. Bratakou, S. Karapetis, N. Tzamtzis, Biosensors Based on Lipid Modified Graphene Microelectrodes, (n.d.). doi:10.3390/c3010009.
- [12] A. Bolotsky, D. Butler, C. Dong, K. Gerace, N.R. Glavin, C. Muratore, J.A. Robinson, A. Ebrahimi, Two-Dimensional Materials in Biosensing and Healthcare: From in Vitro Diagnostics to Optogenetics and beyond, *ACS Nano*. 13 (2019) 9781–9810. doi:10.1021/acsnano.9b03632.
- [13] R.L. Edelstein, C.R. Tamanaha, P.E. Sheehan, M.M. Miller, D.R. Baselt, L.J. Whitman, R.J. Colton, The BARC biosensor applied to the detection of biological warfare agents, *Biosensors and Bioelectronics*. 14 (2000) 805–813. doi:10.1016/S0956-5663(99)00054-8.
- [14] C. Situ, M.H. Mooney, C.T. Elliott, J. Buijs, Advances in surface plasmon resonance biosensor technology towards high-throughput, food-safety analysis, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. 29 (2010) 1305–1315. doi:10.1016/j.trac.2010.09.003.
- [15] J.K. Tusa, H. He, Critical care analyzer with fluorescent optical chemosensors for blood analytes, *Journal of Materials Chemistry*. 15 (2005) 2640–2647. doi:10.1039/b503172a.
- [16] A.S. Pawbake, R.G. Waykar, D.J. Late, S.R. Jadkar, Highly Transparent Wafer-Scale Synthesis of Crystalline WS₂ Nanoparticle Thin Film for Photodetector and Humidity-Sensing Applications, *ACS Applied Materials & Interfaces*. 8 (2016) 3359–3365. doi:10.1021/acsmi.5b11325.
- [17] H. Guo, C. Lan, Z. Zhou, P. Sun, D. Wei, C. Li, Transparent, flexible, and stretchable WS₂ based humidity sensors for electronic skin, *Nanoscale*. 9 (2017) 6246–6253.

doi:10.1039/C7NR01016H.

- [18] A. K. Geim, K. S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature Materials*. 6 (2007) 183–191. doi:10.1038/nmat1849.
- [19] P. Suvarnaphaet, S. Pechprasarn, Graphene-based materials for biosensors: A review, *Sensors (Switzerland)*. 17 (2017). doi:10.3390/s17102161.
- [20] R.S. Edwards, K.S. Coleman, Graphene synthesis: Relationship to applications, *Nanoscale*. 5 (2013) 38–51. doi:10.1039/c2nr32629a.
- [21] Y. Wang, Z. Li, J. Wang, J. Li, Y. Lin, Graphene and graphene oxide: Biofunctionalization and applications in biotechnology, *Trends in Biotechnology*. 29 (2011) 205–212. doi:10.1016/j.tibtech.2011.01.008.
- [22] C. Wang, X. Cui, Y. Li, H. Li, L. Huang, J. Bi, J. Luo, L.Q. Ma, W. Zhou, Y. Cao, B. Wang, F. Miao, A label-free and portable graphene FET aptasensor for children blood lead detection, *Scientific Reports*. 6 (2016) 1–8. doi:10.1038/srep21711.
- [23] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano Letters*. 8 (2008) 902–907. doi:10.1021/nl0731872.
- [24] J.S. Bunch, A.M. Van Der Zande, S.S. Verbridge, I.W. Frank, D.M. Tanenbaum, J.M. Parpia, H.G. Craighead, P.L. McEuen, Electromechanical resonators from graphene sheets, *Science*. 315 (2007) 490–493. doi:10.1126/science.1136836.
- [25] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science*. 321 (2008) 385–388. doi:10.1126/science.1157996.
- [26] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, The electronic properties of graphene, *Reviews of Modern Physics*. 81 (2009) 109–162. doi:10.1103/RevModPhys.81.109.
- [27] S. Mao, G. Lu, K. Yu, Z. Bo, J. Chen, Specific protein detection using thermally reduced graphene oxide sheet decorated with gold nanoparticle-antibody conjugates, *Advanced Materials*. 22 (2010) 3521–3526. doi:10.1002/adma.201000520.
- [28] X. Dong, Y. Shi, W. Huang, P. Chen, L.J. Li, Electrical detection of DNA hybridization with single-base specificity using transistors based on CVD-grown graphene sheets, *Advanced Materials*. 22 (2010) 1649–1653. doi:10.1002/adma.200903645.
- [29] X. Wang, D. Gao, M. Li, H. Li, C. Li, X. Wu, B. Yang, CVD graphene as an electrochemical sensing platform for simultaneous detection of biomolecules, *Scientific Reports*. 7 (2017) 1–9. doi:10.1038/s41598-017-07646-2.
- [30] G.A. Asres, J.J. Baldoví, A. Dombovari, T. Järvinen, G.S. Lorite, M. Mohl, A. Shchukarev, A. Pérez Paz, L. Xian, J. Mikkola, A.L. Spetz, H. Jantunen, Á. Rubio, K. Kordás, Ultrasensitive H₂S gas sensors based on p-type WS₂ hybrid materials, *Nano Research*. 11 (2018) 4215–4224. doi:10.1007/s12274-018-2009-9.
- [31] Q.H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J.N. Coleman, M.S. Strano, Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides, *Nature Nanotechnology*. 7 (2012) 699–712. doi:10.1038/nnano.2012.193.
- [32] K. Shimakawa, Electrical Transport Properties, in: *World Scientific Reference Of Amorphous Materials, The: Structure, Properties, Modeling And Main Applications (In 3 Volumes)*, 2021: pp. 177–202. doi:10.1142/9789811215575_0007.
- [33] S. Niknam, S.A. Dehdast, O. Pourdakan, M. Shabani, M.K. Koohi, Tungsten Disulfide Nanomaterials (WS₂ NM) Application in Biosensors and Nanomedicine: A review, *Nanomedicine Research Journal*. 7 (2022) 214–226. doi:10.22034/nmrj.2022.03.001.
- [34] Y. Yuan, R. Li, Z. Liu, Establishing Water-Soluble Layered WS₂ Nanosheet as a Platform for Biosensing, (2014).
- [35] X. Zuo, H. Zhang, Q. Zhu, W. Wang, J. Feng, X. Chen, A dual-color fluorescent biosensing platform based on WS₂ nanosheet for detection of Hg²⁺ and Ag⁺, *Biosensors and*

- Bioelectronics. 85 (2016) 464–470. doi:10.1016/j.bios.2016.05.044.
- [36] A. Berkdemir, H.R. Gutiérrez, A.R. Botello-Méndez, N. Perea-López, A.L. Elías, C.-I. Chia, B. Wang, V.H. Crespi, F. López-Urías, J.-C. Charlier, H. Terrones, M. Terrones, Identification of individual and few layers of WS₂ using Raman Spectroscopy, *Scientific Reports*. 3 (2013) 1755. doi:10.1038/srep01755.
- [37] A.L. Elías, N. Perea-López, A. Castro-Beltrán, A. Berkdemir, R. Lv, S. Feng, A.D. Long, T. Hayashi, Y.A. Kim, M. Endo, H.R. Gutiérrez, N.R. Pradhan, L. Balicas, T.E. Mallouk, F. López-Urías, H. Terrones, M. Terrones, Controlled synthesis and transfer of large-area WS₂ sheets: From single layer to few layers, *ACS Nano*. 7 (2013) 5235–5242. doi:10.1021/nn400971k.
- [38] R.E. Davis, G.R. McGregor, K.B. Enfield, Humidity: A review and primer on atmospheric moisture and human health, *Environmental Research*. 144 (2016) 106–116. doi:10.1016/j.envres.2015.10.014.
- [39] A.K. Sharma, B. Kaur, V.A. Popescu, On the role of different 2D materials/heterostructures in fiber-optic SPR humidity sensor in visible spectral region, *Optical Materials*. 102 (2020) 109824. doi:10.1016/j.optmat.2020.109824.
- [40] C. Melios, C.E. Giusca, V. Panchal, O. Kazakova, Water on graphene: Review of recent progress, *2D Materials*. 5 (2018) 022001. doi:10.1088/2053-1583/aa9ea9.
- [41] X. Sun, J. Fan, C. Fu, L. Yao, S. Zhao, J. Wang, J. Xiao, WS₂ and MoS₂ biosensing platforms using peptides as probe biomolecules, *Scientific Reports*. 7 (2017) 10290. doi:10.1038/s41598-017-10221-4.
- [42] F. Yavari, C. Kritzinger, C. Gaire, L. Song, H. Gulapalli, T. Borca-Tasciuc, P.M. Ajayan, N. Koratkar, Tunable bandgap in graphene by the controlled adsorption of water molecules, *Small*. 6 (2010) 2535–2538. doi:10.1002/smll.201001384.
- [43] C. Melios, A. Centeno, A. Zurutuza, V. Panchal, C.E. Giusca, S. Spencer, S.R.P. Silva, O. Kazakova, Effects of humidity on the electronic properties of graphene prepared by chemical vapour deposition, *Carbon*. 103 (2016) 273–280. doi:10.1016/j.carbon.2016.03.018.
- [44] H. Graphenes, *The Synthesis, Properties, and Applications of*, 2016. doi:10.1007/978-81-322-2668-0.
- [45] A. Quellmalz, A.D. Smith, K. Elgammal, X. Fan, A. Delin, M. Östling, M. Lemme, K.B. Gylfason, F. Niklaus, Influence of Humidity on Contact Resistance in Graphene Devices, *ACS Applied Materials and Interfaces*. 10 (2018) 41738–41746. doi:10.1021/acsami.8b10033.
- [46] A.D. Smith, K. Elgammal, F. Niklaus, A. Delin, A.C. Fischer, S. Vaziri, F. Forsberg, M. Råsander, H. Hugosson, L. Bergqvist, S. Schröder, S. Kataria, M. Östling, M.C. Lemme, Resistive graphene humidity sensors with rapid and direct electrical readout, *Nanoscale*. 7 (2015) 19099–19109. doi:10.1039/c5nr06038a.
- [47] A. Qadir, Y.W. Sun, W. Liu, P.G. Oppenheimer, Y. Xu, C.J. Humphreys, D.J. Dunstan, Effect of humidity on the interlayer interaction of bilayer graphene, *Physical Review B*. 99 (2019) 2–7. doi:10.1103/PhysRevB.99.045402.
- [48] N. Huo, S. Yang, Z. Wei, S.-S. Li, J.-B. Xia, J. Li, Photoresponsive and Gas Sensing Field-Effect Transistors based on Multilayer WS₂ Nanoflakes, *Scientific Reports*. 4 (2014) 5209. doi:10.1038/srep05209.
- [49] R.K. Jha, P.K. Guha, Liquid exfoliated pristine WS₂ nanosheets for ultrasensitive and highly stable chemiresistive humidity sensors, *Nanotechnology*. 27 (2016) 475503. doi:10.1088/0957-4484/27/47/475503.
- [50] S.G. Leonardi, W. Wlodarski, Y. Li, N. Donato, Z. Sofer, M. Pumera, G. Neri, A highly sensitive room temperature humidity sensor based on 2D-WS₂ nanosheets, *FlatChem*. 9 (2018) 21–26. doi:10.1016/j.flatc.2018.05.001.
- [51] Z. Chen, C. Lu, Humidity Sensors: A Review of Materials and Mechanisms, *Sensor Letters*. 3 (2005) 274–295. doi:10.1166/sl.2005.045.

- [52] S. Mao, J. Chang, H. Pu, G. Lu, Q. He, H. Zhang, J. Chen, Two-dimensional nanomaterial-based field-effect transistors for chemical and biological sensing, *Chemical Society Reviews*. 46 (2017) 6872–6904. doi:10.1039/C6CS00827E.
- [53] H. Zhang, Ultra thin Two-Dimensional Nanomaterials, *ACS Nano*. 9 (2015) 9451–9469. doi:10.1021/acsnano.5b05040.
- [54] H. Li, Y. Li, A. Aljarb, Y. Shi, L.J. Li, Epitaxial Growth of Two-Dimensional Layered Transition-Metal Dichalcogenides: Growth Mechanism, Controllability, and Scalability, *Chemical Reviews*. 118 (2018) 6134–6150. doi:10.1021/acs.chemrev.7b00212.
- [55] Y. Zhan, Z. Liu, S. Najmaei, P.M. Ajayan, J. Lou, Large-area vapor-phase growth and characterization of MoS₂ atomic layers on a SiO₂ substrate, *Small*. 8 (2012) 966–971. doi:10.1002/smll.201102654.
- [56] D.J. Late, P.A. Shaikh, R. Khare, R. V. Kashid, M. Chaudhary, M.A. More, S.B. Ogale, Pulsed laser-deposited MoS₂ thin films on W and Si: Field emission and photoresponse studies, *ACS Applied Materials and Interfaces*. 6 (2014) 15881–15888. doi:10.1021/am503464h.
- [57] H. Li, J. Wu, Z. Yin, H. Zhang, Preparation and applications of mechanically exfoliated single-layer and multilayer MoS₂ and WSe₂ nanosheets, *Accounts of Chemical Research*. 47 (2014) 1067–1075. doi:10.1021/ar4002312.
- [58] C. Huo, Z. Yan, X. Song, H. Zeng, 2D materials via liquid exfoliation: a review on fabrication and applications, *Science Bulletin*. 60 (2015) 1994–2008. doi:10.1007/s11434-015-0936-3.
- [59] J.N. Coleman, M. Lotya, A. O’Neill, S.D. Bergin, P.J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R.J. Smith, I. V. Shvets, S.K. Arora, G. Stanton, H.-Y. Kim, K. Lee, G.T. Kim, G.S. Duesberg, T. Hallam, J.J. Boland, J.J. Wang, J.F. Donegan, J.C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R.J. Nicholls, J.M. Perkins, E.M. Grievson, K. Theuwissen, D.W. McComb, P.D. Nellist, V. Nicolosi, Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials, *Science*. 331 (2011) 568–571. doi:10.1126/science.1194975.
- [60] C. Backes, T.M. Higgins, A. Kelly, C. Boland, A. Harvey, D. Hanlon, J.N. Coleman, Guidelines for Exfoliation, Characterization and Processing of Layered Materials Produced by Liquid Exfoliation, *Chemistry of Materials*. 29 (2017) 243–255. doi:10.1021/acs.chemmater.6b03335.
- [61] Y. Yao, Z. Lin, Z. Li, X. Song, K.-S. Moon, C. Wong, Large-scale production of two-dimensional nanosheets, *Journal of Materials Chemistry*. 22 (2012) 13494. doi:10.1039/c2jm30587a.
- [62] J. Pešić, J. Vujin, T. Tomašević-Ilić, M. Spasenović, R. Gajić, DFT study of optical properties of MoS₂ and WS₂ compared to spectroscopic results on liquid phase exfoliated nanoflakes, *Optical and Quantum Electronics*. 50 (2018) 291. doi:10.1007/s11082-018-1553-6.
- [63] U. Khan, A. O’Neill, M. Lotya, S. De, J.N. Coleman, High-concentration solvent exfoliation of graphene, *Small*. 6 (2010) 864–871. doi:10.1002/smll.200902066.
- [64] A.O. Neill, A.O. Neill, U. Khan, P.N. Nirmalraj, J. Boland, J.N. Coleman, M. Lotya, Y. Hernandez, P.J. King, R.J. Smith, V. Nicolosi, L.S. Karlsson, F.M. Blighe, S. De, W. Zhiming, I.T. McGovern, G.S. Duesberg, J.N. Coleman, Graphene Dispersion and Exfoliation in Low Boiling Point Solvents Graphene Dispersion and Exfoliation in Low Boiling Point Solvents, *Journal of the American Chemical Society*. 131 (2009) 3611–3620.
- [65] A.B. Bourlinos, V. Georgakilas, R. Zboril, T.A. Sterioti, A.K. Stubos, Liquid-Phase Exfoliation of Graphite Towards Solubilized Graphenes, *Small*. 5 (2009) 1841–1845. doi:10.1002/smll.200900242.
- [66] Y. Hernandez, M. Lotya, D. Rickard, S.D. Bergin, J.N. Coleman, Measurement of multicomponent solubility parameters for graphene facilitates solvent discovery, *Langmuir*.

- 26 (2010) 3208–3213. doi:10.1021/la903188a.
- [67] M. Lotya, Y. Hernandez, P.J. King, R.J. Smith, V. Nicolosi, L.S. Karlsson, F.M. Blighe, S. De, W. Zhiming, I.T. McGovern, G.S. Duesberg, J.N. Coleman, Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions, *Journal of the American Chemical Society*. 131 (2009) 3611–3620. doi:10.1021/ja807449u.
- [68] L. Guardia, M.J. Fernández-Merino, J.I. Paredes, P. Solís-Fernández, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants, *Carbon*. 49 (2011) 1653–1662. doi:10.1016/j.carbon.2010.12.049.
- [69] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F.M. Blighe, Z. Sun, S. De, I.T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y.K. Gun'ko, J.J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A.C. Ferrari, J.N. Coleman, High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite, *Nature Nanotechnology*. 3 (2008) 563–568. doi:10.1038/nnano.2008.215.
- [70] S.D. Bergin, V. Nicolosi, P. V. Streich, S. Giordani, Z. Sun, A.H. Windle, P. Ryan, N.P.P. Niraj, Z.T.T. Wang, L. Carpenter, W.J. Blau, J.J. Boland, J.P. Hamilton, J.N. Coleman, Towards solutions of single-walled carbon nanotubes in common solvents, *Advanced Materials*. 20 (2008) 1876–1881. doi:10.1002/adma.200702451.
- [71] G. Cunningham, M. Lotya, C.S. Cucinotta, S. Sanvito, S.D. Bergin, R. Menzel, M.S.P. Shaffer, J.N. Coleman, Solvent exfoliation of transition metal dichalcogenides: Dispersibility of exfoliated nanosheets varies only weakly between compounds, *ACS Nano*. 6 (2012) 3468–3480. doi:10.1021/nn300503e.
- [72] R.J. Good, L. a. Girifalco, A theory for estimation of surface and interfacial energies., *J. Phys. Chem.* 24 (1960) 561–565.
- [73] E. Kymakis, E. Stratakis, M.M. Stylianakis, E. Koudoumas, C. Fotakis, Spin coated graphene films as the transparent electrode in organic photovoltaic devices, *Thin Solid Films*. 520 (2011) 1238–1241. doi:10.1016/j.tsf.2011.04.208.
- [74] J. Neilson, M.P. Avery, B. Derby, Tiled Monolayer Films of 2D Molybdenum Disulfide Nanoflakes Assembled at Liquid/Liquid Interfaces, *ACS Applied Materials & Interfaces*. 12 (2020) 25125–25134. doi:10.1021/acsami.0c03794.
- [75] X. Zeng, H. Hirwa, S. Metel, V. Nicolosi, V. Wagner, Solution processed thin film transistor from liquid phase exfoliated MoS₂ flakes, *Solid-State Electronics*. 141 (2018) 58–64. doi:10.1016/j.sse.2017.12.005.
- [76] H. Kim, C. Mattevi, H.J. Kim, A. Mittal, K.A. Mkhoyan, R.E. Riman, M. Chhowalla, Optoelectronic properties of graphene thin films deposited by a Langmuir–Blodgett assembly, *Nanoscale*. 5 (2013) 12365. doi:10.1039/c3nr02907g.
- [77] H. Kaur, S. Yadav, A.K. Srivastava, N. Singh, J.J. Schneider, O.P. Sinha, V. V. Agrawal, R. Srivastava, Large Area Fabrication of Semiconducting Phosphorene by Langmuir-Blodgett Assembly, *Scientific Reports*. 6 (2016) 34095. doi:10.1038/srep34095.
- [78] S. Biswas, L.T. Drzal, A Novel Approach to Create a Highly Ordered Monolayer Film of Graphene Nanosheets at the Liquid–Liquid Interface, *Nano Letters*. 9 (2009) 167–172. doi:10.1021/nl802724f.
- [79] S.J. Woltornist, A.J. Oyer, J.-M.Y. Carrillo, A. V. Dobrynin, D.H. Adamson, Conductive thin films of pristine graphene by solvent interface trapping, *ACS Nano*. 7 (2013) 7062–7066. doi:10.1021/nn402371c.
- [80] R. V. Salvatierra, V.H.R. Souza, C.F. Matos, M.M. Oliveira, A.J.G. Zarbin, Graphene chemically synthesized from benzene at liquid-liquid interfaces, *Carbon*. 93 (2015) 924–932. doi:10.1016/j.carbon.2015.06.016.
- [81] M.Y. Li, C.H. Chen, Y. Shi, L.J. Li, Heterostructures based on two-dimensional layered materials and their potential applications, *Materials Today*. 19 (2016) 322–335. doi:10.1016/j.mattod.2015.11.003.

- [82] N.R. Pradhan, R. Thantirige, P.D. Patil, S.A. McGill, S. Talapatra, Electronic and optoelectronic properties of the heterostructure devices composed of two-dimensional layered materials, *INC*, 2020. doi:10.1016/B978-0-12-817678-8.00006-3.
- [83] H. Wang, F. Liu, W. Fu, Z. Fang, W. Zhou, Z. Liu, Two-dimensional heterostructures: Fabrication, characterization, and application, *Nanoscale*. 6 (2014) 12250–12272. doi:10.1039/c4nr03435j.
- [84] T. Xu, L. Sun, Structural defects in graphene, *Defects in Advanced Electronic Materials and Novel Low Dimensional Structures*. 5 (2018) 137–160. doi:10.1016/B978-0-08-102053-1.00005-3.
- [85] K. Nakada, A. Ishii, DFT Calculation for Adatom Adsorption on Graphene, *Graphene Simulation*. (2011). doi:10.5772/20477.
- [86] H. Zhao, G. Zhang, B. Yan, B. Ning, C. Wang, Y. Zhao, X. Shi, Substantially Enhanced Properties of 2D WS₂ by High Concentration of Erbium Doping against Tungsten Vacancy Formation, *Research*. 2022 (2022). doi:10.34133/2022/9840970.
- [87] E. Bressan, L. Ferroni, C. Gardin, L. Sbricoli, L. Gobato, F.S. Ludovichetti, I. Tocco, A. Carraro, A. Piattelli, B. Zavan, Graphene based scaffolds effects on stem cells commitment, *Journal of Translational Medicine*. (2014) 1–15. doi:10.1186/s12967-014-0296-9.
- [88] Y. Zhao, B. Yan, X. Liang, S. Liu, X. Shi, H. Zhao, Engineering of Vacancy Defects in WS₂ Monolayer by Rare-Earth (Er, Tm, Lu) Doping: A First-Principles Study, *Physica Status Solidi (B)*. 1 (2023) 7–20. doi:10.1002/pssb.202300055.
- [89] D. Van Lam, S.M. Kim, Y. Cho, J.H. Kim, H.J. Lee, J.M. Yang, S.M. Lee, Healing defective CVD-graphene through vapor phase treatment, *Nanoscale*. 6 (2014) 5639–5644. doi:10.1039/c4nr00775a.
- [90] A. Manuscript, defects in hBN formed by laser pulse and show great prospect for application of defects in hBN used as d M us pt, (2017) 0–18.
- [91] X. Jia, J. Campos-Delgado, M. Terrones, V. Meunier, M.S. Dresselhaus, Graphene edges: A review of their fabrication and characterization, *Nanoscale*. 3 (2011) 86–95. doi:10.1039/c0nr00600a.
- [92] T. Tomašević-Ilić, Đ. Jovanović, I. Popov, R. Fandan, J. Pedrós, M. Spasenović, R. Gajić, Reducing sheet resistance of self-assembled transparent graphene films by defect patching and doping with UV/ozone treatment, *Applied Surface Science*. 458 (2018) 446–453. doi:10.1016/j.apsusc.2018.07.111.
- [93] J. Vujin, W. Huang, J. Ciganović, S. Ptasinska, R. Panajotović, Direct Probing of Water Adsorption on Liquid-Phase Exfoliated WS₂ Films Formed by the Langmuir–Schaefer Technique, *Langmuir*. 39 (2023) 8055–8064. doi:10.1021/acs.langmuir.3c00107.
- [94] H. Tang, D. Hu, Z. Cui, H. Ye, G. Zhang, Effects of Defect and Temperature on the Mechanical Performance of WS₂: A Multiscale Analysis, *Journal of Physical Chemistry C*. 125 (2021) 2680–2690. doi:10.1021/acs.jpcc.0c09897.
- [95] S.M. Lee, J.H. Kim, J.H. Ahn, Graphene as a flexible electronic material: Mechanical limitations by defect formation and efforts to overcome, *Materials Today*. 18 (2015) 336–344. doi:10.1016/j.mattod.2015.01.017.
- [96] L. Yang, K. Majumdar, H. Liu, Y. Du, H. Wu, M. Hatzistergos, P.Y. Hung, R. Tieckelmann, W. Tsai, C. Hobbs, P.D. Ye, Chloride molecular doping technique on 2D materials: WS₂ and MoS₂, *Nano Letters*. 14 (2014) 6275–6280. doi:10.1021/nl502603d.
- [97] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, Controlling the electronic structure of bilayer graphene, *Science*. 313 (2006) 951–954. doi:10.1126/science.1130681.
- [98] G. Ji, J. Tian, F. Xing, Y. Feng, Optical Biosensor Based on Graphene and Its Derivatives for Detecting Biomolecules, *International Journal of Molecular Sciences*. 23 (2022). doi:10.3390/ijms231810838.
- [99] L.B. Poole, The basics of thiols and cysteines in redox biology and chemistry, *Free Radical Biology and Medicine*. 80 (2015) 148–157. doi:10.1016/j.freeradbiomed.2014.11.013.

- [100] L.J. Alcock, M. V. Perkins, J.M. Chalker, Chemical methods for mapping cysteine oxidation, *Chemical Society Reviews*. 47 (2018) 231–268. doi:10.1039/c7cs00607a.
- [101] R. Hell, M. Wirtz, *Molecular Biology, Biochemistry and Cellular Physiology of Cysteine Metabolism in Arabidopsis thaliana*, *The Arabidopsis Book*. 9 (2011) e0154. doi:10.1199/tab.0154.
- [102] H. Van Den Bedem, M.A. Wilson, Shining light on cysteine modification: connecting protein conformational dynamics to catalysis and regulation, *Journal of Synchrotron Radiation*. 26 (2019) 958–966. doi:10.1107/S160057751900568X.
- [103] M. Satoh, A. Shimada, A. Kashiwai, S. Saga, M. Hosokawa, Differential cooperative enzymatic activities of protein disulfide isomerase family in protein folding, *Cell Stress and Chaperones*. 10 (2005) 211–220. doi:10.1379/CSC-109R.1.
- [104] R. V. Sekhar, S.G. Patel, A.P. Guthikonda, M. Reid, A. Balasubramanyam, G.E. Taffet, F. Jahoor, Deficient synthesis of glutathione underlies oxidative stress in aging and can be corrected by dietary cysteine and glycine supplementation, *American Journal of Clinical Nutrition*. 94 (2011) 847–853. doi:10.3945/ajcn.110.003483.
- [105] W. Dröge, Oxidative stress and ageing: is ageing a cysteine deficiency syndrome?, *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*. 360 (2005) 2355–2372. doi:10.1098/rstb.2005.1770.
- [106] N. Nagahara, Catalytic Site Cysteines of Thiol Enzyme: Sulfurtransferases, *Journal of Amino Acids*. 2011 (2011) 1–7. doi:10.4061/2011/709404.
- [107] N.M. Giles, G.I. Giles, C. Jacob, Multiple roles of cysteine in biocatalysis, *Biochemical and Biophysical Research Communications*. 300 (2003) 1–4. doi:10.1016/S0006-291X(02)02770-5.
- [108] N.J. Pace, E. Weerapana, Zinc-binding cysteines: diverse functions and structural motifs, *Biomolecules*. 4 (2014) 419–434. doi:10.3390/biom4020419.
- [109] A. Fra, E.D. Yoboue, R. Sitia, Cysteines as redox molecular switches and targets of disease, *Frontiers in Molecular Neuroscience*. 10 (2017) 1–9. doi:10.3389/fnmol.2017.00167.
- [110] T. Rehman, M.A. Shabbir, M. Inam-Ur-Raheem, M.F. Manzoor, N. Ahmad, Z. Liu, M.H. Ahmad, A. Siddeeg, M. Abid, R.M. Aadil, Cysteine and homocysteine as biomarker of various diseases, *Food Science & Nutrition*. 8 (2020) 4696–4707. doi:10.1002/fsn3.1818.
- [111] F.M. Hossain, F. Al-Dirini, E. Skafidas, A graphene nanoribbon neuro-sensor for glycine detection and imaging, *Journal of Applied Physics*. 115 (2014) 214303. doi:10.1063/1.4880744.
- [112] C. Rajesh, C. Majumder, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, A theoretical study on the interaction of aromatic amino acids with graphene and single walled carbon nanotube, *Journal of Chemical Physics*. 130 (2009). doi:10.1063/1.3079096.
- [113] F. Al-Dirini, M.S. Hossain, W. Qiu, F.M. Hossain, A. Nirmalathas, E. Skafidas, Graphene field effect nanopore glycine detector, 14th IEEE International Conference on Nanotechnology, IEEE-NANO 2014. (2014) 1004–1007. doi:10.1109/NANO.2014.6968183.
- [114] F. Hidalgo, A. Rubio-Ponce, C. Noguez, Cysteine Adsorption on Twisted-Bilayer Graphene, *Journal of Physical Chemistry C*. 125 (2021) 27314–27322. doi:10.1021/acs.jpcc.1c08649.
- [115] Y. chuan Wu, Z. min Liu, J. tao Chen, X. jiao Cai, P. Na, Hydrothermal fabrication of hyacinth flower-like WS₂ nanorods and their photocatalytic properties, *Materials Letters*. 189 (2017) 282–285. doi:10.1016/j.matlet.2016.11.024.
- [116] X. Zuo, H. Dai, H. Zhang, J. Liu, S. Ma, X. Chen, A peptide-WS₂ nanosheet based biosensing platform for determination of β -secretase and screening of its inhibitors, *Analyst*. 143 (2018) 4585–4591. doi:10.1039/c8an00132d.
- [117] G. Misra, *Introduction to biomolecular structure and biophysics: Basics of biophysics*, 2017. doi:10.1007/978-981-10-4968-2.
- [118] R. Veldhuizen, K. Nag, S. Orgeig, F. Possmayer, The role of lipids in pulmonary surfactant, *Biochimica et Biophysica Acta - Molecular Basis of Disease*. 1408 (1998) 90–108.

doi:10.1016/S0925-4439(98)00061-1.

- [119] J. Seelig, A. Seelig, (CUL-ID:1485949) Lipid conformation in model membranes and biological systems, *Q. Rev. Biophys.* 13 (1980) 19–61.
- [120] T.M. Allen, P.R. Cullis, Liposomal drug delivery systems: From concept to clinical applications, *Advanced Drug Delivery Reviews.* 65 (2013) 36–48. doi:10.1016/j.addr.2012.09.037.
- [121] A.W. Smith, Lipid-protein interactions in biological membranes: A dynamic perspective, *Biochimica et Biophysica Acta - Biomembranes.* 1818 (2012) 172–177. doi:10.1016/j.bbamem.2011.06.015.
- [122] H. Zhao, P. Lappalainen, A simple guide to biochemical approaches for analyzing protein-lipid interactions, *Molecular Biology of the Cell.* 23 (2012) 2823–2830. doi:10.1091/mbc.E11-07-0645.
- [123] C. Peetla, A. Stine, V. Labhasetwar, Biophysical interactions with model lipid membranes: Applications in drug discovery and drug delivery, *Molecular Pharmaceutics.* 6 (2009) 1264–1276. doi:10.1021/mp9000662.
- [124] H. Jung, A.D. Robison, P.S. Cremer, Detecting protein-ligand binding on supported bilayers by local pH modulation, *Journal of the American Chemical Society.* 131 (2009) 1006–1014. doi:10.1021/ja804542p.
- [125] P.K. Ang, M. Jaiswal, C.H.Y.X. Lim, Y. Wang, J. Sankaran, A. Li, C.T. Lim, T. Wohland, Ö. Barbaros, K.P. Loh, A bioelectronic platform using a graphene-lipid bilayer interface, *ACS Nano.* 4 (2010) 7387–7394. doi:10.1021/nn1022582.
- [126] T. Tomašević-Ilić, J. Pešić, I. Milošević, J. Vujin, A. Matković, M. Spasenović, R. Gajić, Transparent and conductive films from liquid phase exfoliated graphene, *Optical and Quantum Electronics.* 48 (2016) 1–7. doi:10.1007/s11082-016-0591-1.
- [127] A.D. Bangham, M.W. Hill, N.G.A. Miller, Preparation and Use of Liposomes as Models of Biological Membranes, *Methods in Membrane Biology.* (1974) 1–68. doi:10.1007/978-1-4615-7422-4_1.
- [128] B.P. Gaber, P. Yager, W.L. Peticolas, Deuterated phospholipids as nonperturbing components for Raman studies of biomembranes, *Biophysical Journal.* 22 (1978) 191–207. doi:10.1016/S0006-3495(78)85484-8.
- [129] A. Matković, I. Milošević, M. Milićević, T. Tomašević-Ilić, J. Pešić, M. Musić, M. Spasenović, D. Jovanović, B. Vasić, C. Deeks, R. Panajotović, M.R. Belić, R. Gajić, Enhanced sheet conductivity of Langmuir-Blodgett assembled graphene thin films by chemical doping, *2D Materials.* 3 (2016). doi:10.1088/2053-1583/3/1/015002.
- [130] X. Zhang, S. Ptasinska, Dissociative adsorption of water on an H₂O/GaAs(100) interface: in situ near-ambient pressure XPS studies, *The Journal of Physical Chemistry C.* 118 (2014) 4259–4266. doi:10.1021/jp411977p.
- [131] M. V. Bracamonte, G.I. Lacconi, S.E. Urreta, L.E.F. Foa Torres, On the nature of defects in liquid-phase exfoliated graphene, *Journal of Physical Chemistry C.* 118 (2014) 15455–15459. doi:10.1021/jp501930a.
- [132] A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko, L. Britnell, R. Krupke, K.S. Novoselov, C. Casiraghi, Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy, *Nano Letters.* 12 (2012) 3925–3930. doi:10.1021/nl300901a.
- [133] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, *Physics Reports.* 473 (2009) 51–87. doi:10.1016/j.physrep.2009.02.003.
- [134] A. Kovtun, D. Jones, S. Dell’Elce, E. Treossi, A. Liscio, V. Palermo, Accurate chemical analysis of oxygenated graphene-based materials using X-ray photoelectron spectroscopy, *Carbon.* 143 (2019) 268–275. doi:10.1016/j.carbon.2018.11.012.
- [135] Y.C.G. Kwan, G.M. Ng, C.H.A. Huan, Identification of functional groups and determination of carboxyl formation temperature in graphene oxide using the XPS O 1s spectrum, *Thin Solid Films.* 590 (2015) 40–48. doi:10.1016/j.tsf.2015.07.051.

- [136] V.R. Moreira, Y.A.R. Lebron, M.M. da Silva, L.V. de Souza Santos, R.S. Jacob, C.K.B. de Vasconcelos, M.M. Viana, Graphene oxide in the remediation of norfloxacin from aqueous matrix: simultaneous adsorption and degradation process, *Environmental Science and Pollution Research*. 27 (2020) 34513–34528. doi:10.1007/s11356-020-09656-6.
- [137] G. Huang, H. Liu, S. Wang, X. Yang, B. Liu, H. Chen, M. Xu, Hierarchical architecture of WS₂ nanosheets on graphene frameworks with enhanced electrochemical properties for lithium storage and hydrogen evolution, *Journal of Materials Chemistry A*. 3 (2015) 24128–24138. doi:10.1039/C5TA06840A.
- [138] G. Han, F. Li, W. Zou, M. Karamad, J. Jeon, S. Kim, S.-J. Kim, Y. Bu, Z. Fu, Y. Lu, S. Siahrostami, J. Baek, Building and identifying highly active oxygenated groups in carbon materials for oxygen reduction to H₂O₂, *Nature Communications*. 11 (2020) 2209. doi:10.1038/s41467-020-15782-z.
- [139] S.J. Kerber, J.J. Bruckner, K. Wozniak, S. Seal, S. Hardcastle, T.L. Barr, The nature of hydrogen in x-ray photoelectron spectroscopy: general patterns from hydroxides to hydrogen bonding, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 14 (1996) 1314–1320. doi:10.1116/1.579947.
- [140] A. Ramasubramaniam, Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 86 (2012) 1–6. doi:10.1103/PhysRevB.86.115409.
- [141] W. Zhao, Z. Ghorannevis, L. Chu, M. Toh, C. Kloc, P.H. Tan, G. Eda, Evolution of electronic structure in atomically thin sheets of WS₂ and WSe₂, *ACS Nano*. 7 (2013) 791–797. doi:10.1021/nn305275h.
- [142] S. Sharma, S. Bhagat, J. Singh, M. Ahmad, S. Sharma, Temperature dependent photoluminescence from WS₂ nanostructures, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 29 (2018) 20064–20070. doi:10.1007/s10854-018-0137-3.
- [143] R.B. Murray, A.D. Yoffe, The band structures of some transition metal dichalcogenides: Band structures of the titanium dichalcogenides, *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 5 (1972) 3038–3046. doi:10.1088/0022-3719/5/21/009.
- [144] W. Li, A.G. Birdwell, M. Amani, R.A. Burke, X. Ling, Y.-H. Lee, X. Liang, L. Peng, C.A. Richter, J. Kong, D.J. Gundlach, N. V. Nguyen, Broad band optical properties of large-area monolayer CVD molybdenum disulfide, *Physical Review B*. 90 (2014) 195434. doi:10.1103/PhysRevB.90.195434.
- [145] Y. Li, A. Chernikov, X. Zhang, A. Rigosi, H.M. Hill, A.M. van der Zande, D.A. Chenet, E.-M. Shih, J. Hone, T.F. Heinz, Measurement of the optical dielectric function of monolayer transition-metal dichalcogenides: MoS₂, MoSe₂, WS₂, WSe₂, *Physical Review B*. 90 (2014) 205422. doi:10.1103/PhysRevB.90.205422.
- [146] N.B. Vargaftik, B.N. Volkov, L.D. Voljak, International Tables of the Surface Tension of Water, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 12 (1983) 817–820. doi:10.1063/1.555688.
- [147] J. Saien, S. Akbari, Interfacial Tension of Toluene + Water + Sodium Dodecyl Sulfate from (20 to 50) °C and pH between 4 and 9, *Journal of Chemical & Engineering Data*. 51 (2006) 1832–1835. doi:10.1021/jc060204g.
- [148] P. Pieranski, Two-dimensional interfacial colloidal crystals, *Physical Review Letters*. 45 (1980) 569–572. doi:10.1103/PhysRevLett.45.569.
- [149] M.G. Nikolaidis, A.R. Bausch, M.F. Hsu, A.D. Dinsmore, M.P. Brenner, C. Gay, D.A. Weitz, Electric-field-induced capillary attraction between like-charged particles at liquid interfaces, *Nature*. 420 (2002) 299–301. doi:10.1038/nature01113.
- [150] B.P. Binks, T.S. Horozov, Colloidal Particles at Liquid Interfaces: An Introduction, in: *Colloidal Particles at Liquid Interfaces*, Cambridge University Press, 2006: pp. 1–74. doi:10.1017/CBO9780511536670.002.
- [151] X. Yu, M.S. Prévot, N. Guijarro, K. Sivula, Self-assembled 2D WSe₂ thin films for

- photoelectrochemical hydrogen production, *Nature Communications*. 6 (2015) 7596. doi:10.1038/ncomms8596.
- [152] R.M. Clark, K.J. Berean, B.J. Carey, N. Pillai, T. Daeneke, I.S. Cole, K. Latham, K. Kalantar-zadeh, Patterned films from exfoliated two-dimensional transition metal dichalcogenides assembled at a liquid–liquid interface, *Journal of Materials Chemistry C*. 5 (2017) 6937–6944. doi:10.1039/C7TC01883E.
- [153] G. Pagona, C. Bittencourt, R. Arenal, N. Tagmatarchis, Exfoliated semiconducting pure 2H-MoS₂ and 2H-WS₂ assisted by chlorosulfonic acid, *Chemical Communications*. 51 (2015) 12950–12953. doi:10.1039/C5CC04689K.
- [154] W. Zhao, Z. Ghorannevis, K.K. Amara, J.R. Pang, M. Toh, X. Zhang, C. Kloc, P.H. Tan, G. Eda, Lattice dynamics in mono- and few-layer sheets of WS₂ and WSe₂, *Nanoscale*. 5 (2013) 9677. doi:10.1039/c3nr03052k.
- [155] C. Lee, H. Yan, L.E. Brus, T.F. Heinz, J. Hone, S. Ryu, Anomalous lattice vibrations of single- and few-layer MoS₂, *ACS Nano*. 4 (2010) 2695–2700. doi:10.1021/nn1003937.
- [156] S. Qiao, H. Yang, Z. Bai, G. Peng, X. Zhang, Identifying the number of WS₂ layers via Raman and photoluminescence spectrum, 141 (2017) 1408–1413.
- [157] T. Kosmala, P. Palczynski, M. Amati, L. Gregoratti, H. Sezen, C. Mattevi, S. Agnoli, G. Granozzi, Strain Induced Phase Transition of WS₂ by Local Dewetting of Au/Mica Film upon Annealing, *Surfaces*. 4 (2020) 1–8. doi:10.3390/surfaces4010001.
- [158] P. Zhou, Q. Xu, H. Li, Y. Wang, B. Yan, Y. Zhou, J. Chen, J. Zhang, K. Wang, Fabrication of two-dimensional lateral heterostructures of WS₂/WO₃·H₂O through selective oxidation of monolayer WS₂, *Angewandte Chemie International Edition*. 54 (2015) 15226–15230. doi:10.1002/anie.201508216.
- [159] V. Paolucci, S.M. Emamjomeh, M. Nardone, L. Ottaviano, C. Cantalini, Two-Step Exfoliation of WS₂ for NO₂, H₂ and Humidity Sensing Applications, *Nanomaterials*. 9 (2019) 1363. doi:10.3390/nano9101363.
- [160] J. Gao, B. Li, J. Tan, P. Chow, T.-M. Lu, N. Koratkar, Aging of transition metal dichalcogenide monolayers, *ACS Nano*. 10 (2016) 2628–2635. doi:10.1021/acsnano.5b07677.
- [161] Y. Rong, K. He, M. Pacios, A.W. Robertson, H. Bhaskaran, J.H. Warner, Controlled preferential oxidation of grain boundaries in monolayer tungsten disulfide for direct optical imaging, *ACS Nano*. 9 (2015) 3695–3703. doi:10.1021/acsnano.5b00852.
- [162] F. Perrozzi, S.M. Emamjomeh, V. Paolucci, G. Taglieri, L. Ottaviano, C. Cantalini, Thermal stability of WS₂ flakes and gas sensing properties of WS₂/WO₃ composite to H₂, NH₃ and NO₂, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 243 (2017) 812–822. doi:10.1016/j.snb.2016.12.069.
- [163] Q. Liu, F. Wang, H. Lin, Y. Xie, N. Tong, J. Lin, X. Zhang, Z. Zhang, X. Wang, Surface oxygen vacancy and defect engineering of WO₃ for improved visible light photocatalytic performance, *Catalysis Science & Technology*. 8 (2018) 4399–4406. doi:10.1039/C8CY00994E.
- [164] J.-C. Dupin, D. Gonbeau, P. Vinatier, A. Levasseur, Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2 (2000) 1319–1324. doi:10.1039/a908800h.
- [165] A. Warren, A. Nylund, I. Olefjord, Oxidation of tungsten and tungsten carbide in dry and humid atmospheres, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 14 (1996) 345–353. doi:10.1016/S0263-4368(96)00027-3.
- [166] P.K. Chow, E. Singh, B.C. Viana, J. Gao, J. Luo, J. Li, Z. Lin, A.L. Elías, Y. Shi, Z. Wang, M. Terrones, N. Koratkar, Wetting of Mono and Few-Layered WS₂ and MoS₂ Films Supported on Si/SiO₂ Substrates, *ACS Nano*. 9 (2015) 3023–3031. doi:10.1021/nn5072073.
- [167] A. Shchukarev, D. Korolkov, XPS Study of group IA carbonates, *Open Chemistry*. 2 (2004) 347–362. doi:10.2478/BF02475578.

- [168] C. Universitaria, C. Jardines, D.S. Manuel, Structural properties of WO_3 dependent of the annealing temperature deposited by hot-filament metal oxide deposition, 58 (2012) 504–509.
- [169] E. Albanese, C. Di Valentin, G. Pacchioni, H_2O Adsorption on WO_3 and WO_{3-x} (001) surfaces, ACS Applied Materials & Interfaces. 9 (2017) 23212–23221. doi:10.1021/acsami.7b06139.
- [170] T.E. Jones, T.C.R. Rocha, A. Knop-Gericke, C. Stampfl, R. Schlögl, S. Piccinin, Insights into the Electronic Structure of the Oxygen Species Active in Alkene Epoxidation on Silver, ACS Catalysis. 5 (2015) 5846–5850. doi:10.1021/acscatal.5b01543.
- [171] G. Zhu, X. Zhu, Q. Fan, X. Wan, Raman spectra of amino acids and their aqueous solutions, Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 78 (2011) 1187–1195. doi:10.1016/j.saa.2010.12.079.
- [172] A.L. Jenkins, R.A. Larsen, T.B. Williams, Characterization of amino acids using Raman spectroscopy, Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 61 (2005) 1585–1594. doi:10.1016/j.saa.2004.11.055.
- [173] G.D. Fleming, J.J. Finnerty, M. Campos-Vallette, F. Celis, A.E. Aliaga, C. Fredes, R. Koch, Experimental and theoretical Raman and surface-enhanced Raman scattering study of cysteine, Journal of Raman Spectroscopy. 40 (2009) 632–638. doi:10.1002/jrs.2175.
- [174] S.F. Parker, Assignment of the vibrational spectrum of l-cysteine, Chemical Physics. 424 (2013) 75–79. doi:10.1016/j.chemphys.2013.04.020.
- [175] D. Świąch, N. Piergies, G. Palumbo, C. Paluszkiwicz, In Situ and Ex Situ Raman Studies of Cysteine's Behavior on a Titanium Surface in Buffer Solution, Coatings. 13 (2023) 175. doi:10.3390/coatings13010175.
- [176] V.S. Minkov, S. V. Goryainov, E. V. Boldyreva, C.H. Görbitz, Raman study of pressure-induced phase transitions in crystals of orthorhombic and monoclinic polymorphs of L - cysteine: Dynamics of the sidechain, Journal of Raman Spectroscopy. 41 (2010) 1748–1758. doi:10.1002/jrs.2624.
- [177] A. Pawlukojć, J. Leciejewicz, A.J. Ramirez-Cuesta, J. Nowicka-Scheibe, l-Cysteine: Neutron spectroscopy, Raman, IR and ab initio study, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 61 (2005) 2474–2481. doi:10.1016/j.saa.2004.09.012.
- [178] A. Adenier, G. Kruglik, M. Ghomi, Side chain flexibility and protonation states of sulfur atom containing amino acids, (2011) 17284–17294. doi:10.1039/c1cp21054h.
- [179] D. Lombardo, M.A. Kiselev, Methods of Liposomes Preparation: Formation and Control Factors of Versatile Nanocarriers for Biomedical and Nanomedicine Application, Pharmaceutics. 14 (2022). doi:10.3390/pharmaceutics14030543.
- [180] G. Niaura, Raman Spectroscopy in Analysis of Biomolecules, Encyclopedia of Analytical Chemistry. (2014) 1–34. doi:10.1002/9780470027318.a0212.pub3.
- [181] J.M. Arias, M.E. Tuttolomondo, S.B. Díaz, A. Ben Altabef, Reorganization of Hydration Water of DPPC Multilamellar Vesicles Induced by l -Cysteine Interaction, 2018. doi:10.1021/acs.jpcc.8b01721.
- [182] C. Krafft, L. Neudert, T. Simat, R. Salzer, Near infrared Raman spectra of human brain lipids & 61 (2005) 1529–1535. doi:10.1016/j.saa.2004.11.017.
- [183] K. Czamara, K. Majzner, M.Z. Pacia, K. Kochan, A. Kaczor, Raman spectroscopy of lipids : a review, (2015) 4–20. doi:10.1002/jrs.4607.
- [184] L.M.C. Lima, W. Fu, L. Jiang, A. Kros, G.F. Schneider, Graphene-stabilized lipid monolayer heterostructures: A novel biomembrane superstructure, Nanoscale. 8 (2016) 18646–18653. doi:10.1039/c6nr05706c.
- [185] F. Can, X. Courtois, D. Duprez, Tungsten-Based Catalysts for Environmental Applications Tungsten - Based Catalysts for Environmental Applications, (2021). doi:10.3390/catal11060703.

Biografija

Jasna (Miodrag) Vujin rođena je 8. avgusta 1984. godine u Beogradu. Osnovne i master studije završila je na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu. Od 2014. godine student je doktorskih studija Fakulteta za fizičku hemiju. Na Institutu za Fiziku zaposlena je od 2015. godine, kao istraživač pripravnik u Laboratoriji za 2D materijale u okviru Centra za fiziku čvrstog stanja i nove materijale gde je prvobitno bila angažovana na nacionalnom projektu - „Fizika uređenih nanostrukture i novih materijala u nanofotonici” OI171005, koji je finansiralo Ministarstvo za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije. Nakon prihvaćenog predloga teme doktorske disertacije pod nazivom „*Fizičkohemijska karakterizacija heterostruktura dvodimenzionalnih materijala (grafen, volfram disulfid) i bioloških molekula (cistein, 1,2 dipalmitoli-sn-glicero-3-fosfoholin)*”, odlukom Naučnog veća Instituta za fiziku Jasna Vujin je izabrana u zvanje istraživač saradnik 2019. godine. Angažovana je na nekoliko bilateralnih projekata između Srbije i Austrije: *Physics of ordered nanostructures and new materials in nanophotonics* (2018-2021), *Modelling and Measuring Phase transitions and Optical Properties for Perovskites* (2018-2021) i *Magnetism Modulation of Self-Assembled Graphene Films for Wastewater Treatment* (2022-2024). Jasna Vujin je autor/koautor osam naučnih radova objavljenih u časopisima sa SCI liste i više saopštenja sa međunarodnih naučnih skupova.

Bibliografija

Radovi u vrhunskim međunarodnim časopisima izuzetnih vrednosti (M21)

1. A. Matković, M. Kratzer, B. Kaufmann, **J. Vujin**, R. Gajić, C. Teichert, *Probing charge transfer between molecular semiconductors and graphene*, Scientific Reports 7:9544, (2017) DOI: 10.1038/s41598-017-09419-3
2. J. Simonovic, B. Toljic, N. Nikolic, M. Peric, **J. Vujin**, Radmila Panajotovic, Rados Gajic, Elena Bekyarova, Amelia Cataldi, Vladimir Parpura, Jelena Milasin, *Differentiation of stem cells from apical papilla into neural lineage using graphene dispersion and single walled carbon nanotubes*, Journal of Biomedical Materials Research Part A, 106, 2653-2661 (2018) DOI: 10.1002/jbm.a.36461
3. I.R. Milošević, B. Vasić, A. Matković, **J. Vujin**, S. Aškračić, M. Kratzer, Thomas Griesser, Christian Teichert, Radoš Gajić, *Single-step fabrication and work function engineering of Langmuir-Blodgett assembled few-layer graphene films with Li and Au salts*, Scientific Reports 10, 10:8476(2020) DOI: 10.1038/s41598-020-65379-1

Radovi u istaknutim međunarodnim časopisima (M22)

1. T. Tomašević, J. Pešić, I.R. Milošević, **J. Vujin**, A. Matković, M. Spasenović, R. Gajić, *Transparent and conductive films from liquid phase exfoliated graphene*, Optical and Quantum Electronics 48:319 (2016) DOI: 10.1007/s11082-016-0591-1
2. J. Simonovic, B. Toljic, M. Lazarevic, M. M. Markovic, M. Peric, **J. Vujin**, R. Panajotovic and J. Milasin, *The Effect of Liquid-Phase Exfoliated Graphene Film on Neurodifferentiation of Stem Cells from Apical Papilla*, Nanomaterials 12:3116 (2022) DOI: 10.3390/nano12183116
3. **J. Vujin**, W. Huang, J. Ciganović, S. Ptasinaska, R. Panajotović, *Direct Probing of Water Adsorption on Liquid-Phase Exfoliated WS₂ Films Formed by the Langmuir–Schaefer Technique*, Langmuir 39, 8055–8064 (2023) DOI: 10.1021/acs.langmuir.3c00107

Radovi u međunarodnim časopisima (M23)

1. J. Pešić, **J. Vujin**, T. T. Ilić, M. Spasenović, R. Gajić, *DFT study of optical properties of MoS₂ and WS₂ compared to spectroscopic results on liquid phase exfoliated nanoflakes*, Optical and Quantum Electronics, 50:291 (2018) DOI: 10.1007/s11082-018-1553-6
2. T. Szabo, R. Panajotović, **J. Vujin**, T. T. Ilić, I. Bagdanoviciute, G. Urbonaite, R. Cseko, K. Hernadi, G. Varo, and L. Nagy, *Photosynthetic Reaction-Centre/Graphene Biohybrid for Optoelectronics*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 21, 2342-2350, (2021) DOI: 10.1166/jnn.2021.18976

Saopštenja sa međunarodnog skupa štampano u celosti (M33)

1. **J. Vujin**, Đ. Jovanović, R. Panajotović, *Electron-beam damage from SEM to lipid-(graphene, MoS₂, WS₂) heterostructures*, Fourth International Conference on Radiation and Applications in Various Fields of Research, RAD4, 23. – 27. May, 2016, Niš, Serbia (2016), p. 305

Saopštenja sa međunarodnog skupa štampanog u izvodu (M34)

1. **J. Vujin**, R. Gajić, A. Matković, I. Milošević, J. Pešić, M. Spasenović, T.T Ilić, *Transparent and conductive films from liquid phase exfoliated graphene*, Photonica 2015, 24. - 28. August, Belgrade, Serbia, (2015), p. 191
2. **J. Vujin**, R. Panajotović, *Modifications of lipid/2D-material heterostructures by SEM*, 28th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases (SPIG 2016), 29. Aug - 2. Sep 2016, Belgrade, Serbia, (2016), p. 182
3. **J. Vujin**, Đ. Jovanović, R. Panajotović, *Physico-chemical characterization of lipid-2D*

- materials self- assembly for biosensors*, The Fourth International Conference on Radiation and Applications in Various Fields of Research (RAD 2016), 23. - 27. May 2016, Niš, Serbia, (2016), p. 58
4. A. Matković, M. Kratzer, J. Genser, B. Kaufmann, **J. Vujin**, R. Gajić, and C. Teichert, *Thin Film Growth of Organic Rod-Like Conjugated Molecules on 2D Materials*, NanoFIS2016 - 2nd international conference on functional integrated nano systems, 27-29.06.2016. Graz, Österreich (2016), p.
 5. A. Matković, M. Kratzer, J. Genser, B. Kaufmann, **J. Vujin**, R. Gajić, C. Teichert, *Early Stage Growth of Organic Rod-Like Conjugated Molecules on 2D Materials*, "NanoSEA2016" - 6th International conference on nanostructures and nanomaterials self-assembly, 02-10.07.2016. Taormina, Italy, (2016), p.
 6. A. Matković, M. Kratzer, J. Genser, B. Kaufmann, **J. Vujin**, B. Vasić, R. Gajić, and C. Teichert, *Epitaxy of highly ordered conjugated organic semiconductor crystallite networks on graphene based devices*, ICSFS18 - 18th International Conference on Solid Films and Surfaces, 27.08.-03.09.2016. Chemnitz, Germany, (2016), p.
 7. A. Matkovic, M. Kratzer, J. Genser, B. Kaufmann, **J. Vujin**, B. Vasic, R. Gajic, C. Teichert, *Gated Growth of Organic Rod-like Conjugated Molecules on Graphene and Hexagonal Boron Nitride Based Devices*, Annual Meeting September 27th-29th, 2016, Beč, Austrija, (2016), p.
 8. J. Pešić, **J. Vujin**, T.T Ilić, M. Spasenović, R. Gajić, *Ab-initio study of optical properties of MoS₂ and WS₂ compared to spectroscopic results of liquid phase exfoliated nanoflakes*, Photonica 2017, 28.8 - 1.9.2017., Belgrade, Serbia, (2017), p. 94
 9. A. Matković, M. Kratzer, B. Kaufmann, **J. Vujin**, R. Gajić, and C. Teichert, *Probing almost nonexistent charge transfer at the interface between graphene and molecular semiconductors*, DPG-Frühjahrstagung (Spring Meeting) - Dresden 18.-25.03.2017, Dresden, Germany (2017), p.
 10. A. Matković, M. Kratzer, J. Genser, B. Kaufmann, **J. Vujin**, R. Gajić, P. Puschnig, O. Siri, C. Becker, C. Teichert, *Charge transfer and charge trapping at the interfaces between 2D materials and molecular semiconductors*, Joint OePG and SPS meeting - Geneve 2017, 20.-26.08.2017., Geneve, Switzerland (2017), p.
 11. **J. Vujin**, W. Huang, S. Ptasinska, R. Panajotovic, *Effects of water on thin films consisting of biomolecules and 2D-materials*, Seventh International Conference on Radiation and Applications in Various Fields of Research, RAD7, 10–14.06.2019, Herceg Novi, Montenegro, (2019)p. 24
 12. **J. Vujin**, M. Gilić, R. Panajotović, „Application of 2D-materials in building biomolecular heterostructures”, Seventh International Conference on Radiation and Applications in Various Fields of Research, RAD7, 10–14.06.2019, Herceg Novi, Montenegro, (2019) p. 25
 13. **J. Vujin**, R. Panajotović, *Spectroscopic insight into the structure of biomolecule-2D-material thin films*, 12th Photonics Workshop: Kopaonik, March 10 – 14, 2019, Serbia, (2019) p.
 14. I. R. Milošević, B. Vasić, A. Matković, **J. Vujin**, S. Aškračić, C. Teichert and R. Gajić, *Chemical doping of Langmuir-Blodgett assembled few-layer graphene films with Au and Li salts aimed for optoelectronic applications*, Photonica 2019, 26-30.08.2019., Belgrade, Serbia, (2019) p. 101;
 15. I. R. Milošević, B. Vasić, A. Matković, **J. Vujin**, *Chemical doping of Langmuir-Blodgett assembled graphene films*, Webinar on Material Science, 31.03.2021., online, (2021) p. 29;
 16. J. Milasin, B. Toljic, J. Simonovic, M. M. Markovic, M. Lazarevic, **J. Vujin**, M. Peric, R. Panajotovic, *Neuroinductive effects of graphene film on dental stem cell*, Regional biophysics conference, RBC Pécs, August 22-26, 2022, Hungary, (2022), p.
 17. I.R. Milošević, **J. Vujin**, M.Z. Khan, T. Griesser, C. Teichert, T.T Ilić, *Fe-nanoparticle-modified Langmuir-Blodgett Graphene Films for Pb(II) Water Purification*, The 21th

Symposium on Condensed Matter Physics-SFKM 2023, 26-30.06.2023., Belgrade, Serbia,
(2023) p. 87

Saopštenje sa skupova nacionalnog značaja štampana u izvodu (M64)

1. I. R. Milošević, B. Vasić, A. Matković, **J.Vujin**, R. Gajić, *Liquid-phase Exfoliation of graphene and chemical doping of Langmuir-Blodgett assembled graphene films*, The 20th Symposium on Condensed Matter Physics-SFKM 2019, 7-11.10.2019., Belgrade, Serbia, (2019) p. 55;

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Јасна Вујин

Број индекса 2014/0308

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Физичкохемијска карактеризација хетероструктура дводимензионалних материјала (графен, волфрам-дисулфид) и биолошких молекула (цистеин, 1,2-дипалмитоил-*sn*-глицеро-3-фосфохолин)

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

У Београду, _____

Потпис аутора

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора **Јасна Вујин**
Број индекса **2014/0308**
Студијски програм **Докторске студије**
Наслов рада

**Физичкохемијска карактеризација хетероструктура дводимензионалних
материјала (графен, волфрам-дисулфид) и биолошких молекула (цистеин, 1,2-
дипалмитоил-*sn*-глицеро-3-фосфохолин)**

Ментор **др Игор Пашти и др Радмила Панајотовић**

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива 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.

У Београду, _____

Потпис аутора

Изјава о коришћењу

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

Физичкохемијска карактеризација хетероструктура дводимензионалних материјала (графен, волфрам-дисулфид) и биолошких молекула (цистеин, 1,2-дипалмитоил-sn-глицеро-3-фосфохолин)

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство (CCBY)
2. Ауторство – некомерцијално (CCBY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CCBY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CCBY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CCBY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CCBY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

У Београду, _____

Потпис аутора

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.