

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Данијела Даниловић

**Синтеза хибридних наносистема  $\text{Ag-Vi-I}$  и  
 $\text{Ag-Ag}_2\text{S}$  и испитивање њихове  
електронске структуре фотоелектронском  
спектроскопијом аеросола**

докторска дисертација

Београд, 2023

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Danijela Danilović

**Synthesis of Ag-Bi-I and Ag-Ag<sub>2</sub>S hybrid  
nanosystems and investigation on their  
electronic structure using aerosol  
photoelectron spectroscopy**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2023

**Ментори:**

---

др Никола Цвјетићанин, редовни професор  
Универзитет у Београду - Факултет за физичку хемију

---

др Душан К. Божанић, научни саветник  
Институт за нуклеарне науке Винча, Институт од националног значаја за Републику  
Србију, Универзитет у Београду

**Чланови комисије:**

---

др Владимир Токовић, научни саветник  
Институт за нуклеарне науке Винча, Институт од националног значаја за Републику  
Србију, Универзитет у Београду

---

др Љиљана Дамјановић Василић, редовни професор  
Универзитет у Београду - Факултет за физичку хемију

---

др Бојана Недић Васиљевић, ванредни професор  
Универзитет у Београду - Факултет за физичку хемију

---

др Ивана Стојковић Симатовић, ванредни професор  
Универзитет у Београду - Факултет за физичку хемију

---

др Јелена Пајовић, научни сарадник  
Универзитет у Београду - Физички факултет

Датум одбране тезе:

## **Захвалница**

Најдубље се захваљујем свом ментору др Душану К. Божсанићу, научном саветнику Института за нуклеарне науке Винча, на избору теме, великој подршци, стрпљењу и разумевању током израде ове докторске дисертације, али и током свих година рада у Лабораторији за радијациону физику и хемију. Велику захвалност дугујем и др Владимиру Ђоковићу за смернице и савете. Они су учинили да од несигурног докторанта постанем особа која верује у себе и свој рад и од њих учим како да се изградим као научница.

Захваљујем професору др Николи Цвјетићанину, што је пристао да буде ментор ове докторске дисертације, као и члановима комисије професорки др Љиљани Дамјановић-Василић, професорки др Бојани Недић Васиљевић и професорки др Ивани Стојковић Симаатовић са Факултета за физичку хемију.

Хвала Ђоковић Лаб групи, др Јелени Пајовић, др Радовану Дојчиловићу, др Драгани Тошић и др Ђорђу Трпкову на помоћи у извођењу експеримената и обради резултата у оквиру ове докторске дисертације и свакодневном бодрењу у процесу писања. Такође хвала научницама из Лабораторије за радијациону физику и хемију Института за нуклеарне науке Винча др Уни Богдановић, др Јовани Периши, др Мини Медић и другима на сарадњи у експериментима.

Посебну захвалност дугујем др Александру Милосављевићу са PLEIADES линије синхротрона SOLEIL на поверењу и сарадњи. Захваљујем се и др Џону Бозеку (John Bozek) и др Кристофу Николасу (Christophe Nicolas) са PLEIADES линије синхротрона SOLEIL и др Лоран Нахону (Laurent Nahon) и др Густаву А. Гарсији (Gustavo A. Garcia) са DESIRS линије синхротрона SOLEIL, на помоћи приликом извођења експеримената фотоелектронске спектроскопије за ову докторску дисертацију. Такође се захваљујем на сарадњи др Питамбару Сапкоти (Pitambar Sarkota) и др Силвији Пташинској (Sylwia Ptasinska) са Notre Dame Универзитета и др Ненаду Вукимировићу и Милану Јоцићу са Института за физику у Београду, Универзитет у Београду. Посебно се захваљујем својој пријатељици др Тијани Марић, на дивној сарадњи на Техничком универзитету у Данској, из које су проистекли резултати укључени у ову дисертацију.

На крају, хвала мојим научницама др Јелени Белић и Невени Божиновић на подршци како у студијама тако и у животу од првих студентских дана. Такође хвала мојим другарићима, Срећку, Теодори, Едвину, Николи, Драгани, Владимиру, Марку, Николи, Зорици, Михаелу, Милицы и Александру што су увек ту за мене. Бескрајно захваљујем својој породици, родитељима Наташи и Стевану и браћи Дејану и Дарку што верују у мене и подржавају сваку моју одлуку.

## САЖЕТАК

У оквиру ове докторске дисертације синтетисани су хибридни наноматеријали сребро-бизмут-јодид ( $\text{Ag-Bi-I}$ ) и сребро-сребро сулфид ( $\text{Ag-Ag}_2\text{S}$ ) и анализирана њихова структурна, морфолошка и оптичка својства, као и њихова електронска структура.

$\text{Ag-Bi-I}$  рудорфити су по први пут фабриковани као наноматеријали, без присуства лигананда, у две форме, као тродимензионалне сферне наночестице аеросола, просечне величине 100 nm и као 2D нанолистићи просечне латералне димензије 160 nm и просечне дебљине око 4 nm. Дифракцијом X-зрачења утврђено је да добијене наночестице имају кристалну структуру која одговара  $\text{Ag}_3\text{BiI}_6$  ромбодарском рудорфитном кристалном систему. Електронска структура изолованих  $\text{Ag-Bi-I}$  наночестица испитана је фотоелектронском спектроскопијом аеросола синхротронским зрачењем у области меког X-зрачења. Измерена енергија јонизације  $\text{Ag}_3\text{BiI}_6$  и  $\text{Ag-Bi-I}$  нанолистића износи 6,1 eV у односу на вакуум. Помоћу резултата фотоелектронске спектроскопије и апсорпционе спектроскопије реконструисана је валентна електронска структура  $\text{Ag-Bi-I}$  наночестица рудорфита.  $\text{Ag-Ag}_2\text{S}$  Јанус хибридни наносистем који чине наночестице племенитог метала Ag и полупроводника  $\text{Ag}_2\text{S}$  фабрикован је методом сулфидизације претходно формираних наночестица сребра тиаоацетамидом у присуству стабилизатора. Трансмисионом електронском спектроскопијом је утврђено да добијене наночестице имају просечне димензије  $\sim 16$  nm и да имају Јанус морфологију. Фотоелектронском спектроскопијом аеросола синхротронским зрачењем у далекој ултраљубичастој области, техником мапирања брзина фотоелектрона, испитана је валентна електронска структура  $\text{Ag-Ag}_2\text{S}$  наночестица и установљено је да валентну зону претежно чине 4d и 5s нивои сребра, а да енергија јонизације износи 4,5 eV. Додатно, формиран је хибридни наносистем који чине  $\text{Ag-Ag}_2\text{S}$  Јанус наночестице и  $\text{TiO}_2$  наночестице, који је искоришћен као пробни систем за наномоторе који су покренути блиском инфрацрвеном светлошћу.

**Кључне речи:** хибридни наноматеријали, рудорфити, сребро-бизмут-јодид, сребро - сребро сулфид, Јанус наночестице, фотоелектронска спектроскопија

**Научна област:** физичка хемија

**Ужа научна област:** физичка хемија материјала и физичка хемија - спектрохемија

**УДК број:**

## ABSTRACT

This dissertation concerns the synthesis of silver bismuth iodide (Ag-Bi-I) and silver-silver sulfide (Ag-Ag<sub>2</sub>S) hybrid nanomaterials and analyzes of their structure, morphological and optical properties as well as electronic structure.

Ag-Bi-I rudorffites were successfully synthesized for the first time as ligand-free nanomaterials, in two forms: as three-dimensional spherical aerosol nanoparticles of average size of 100 nm and as 2D nanoplatelets with an average lateral dimension of 160 nm and thickness of 4 nm. X-ray diffraction analysis showed that obtained nanoparticles have Ag<sub>3</sub>BiI<sub>6</sub> rudorffite rhombohedral crystal structure. The electronic structure of isolated Ag-Bi-I nanoparticles was investigated using synchrotron radiation soft X-ray aerosol photoelectron spectroscopy (XAPS). The ionization energy of obtained nanoparticles was determined to be 6.1 eV with respect to the vacuum. The valence electronic structure of Ag-Bi-I rudorffite nanoparticles was reconstructed using photoelectron and absorption spectroscopy results. Ag-Ag<sub>2</sub>S Janus hybrid nanosystem that consists of nanoparticles of noble metal Ag and semiconductor Ag<sub>2</sub>S was fabricated by sulfidation of previously synthesized silver nanoparticles with thioacetamide in the presence of stabilizing agent. Transmission electron microscopy showed that the average size of the obtained nanoparticles was 16 nm and confirmed that they have Janus morphology. The valence electronic structure of Ag-Ag<sub>2</sub>S nanoparticles was studied by vacuum-ultraviolet synchrotron radiation angle-resolved photoelectron spectroscopy, using the velocity map imaging technique. The obtained results revealed that the valence band consists mainly of 4d and 5s levels of silver and the ionization energy of the nanoparticles was found to be 4.5 eV. Additionally, the hybrid nanosystem that consists of Ag-Ag<sub>2</sub>S nanoparticles and TiO<sub>2</sub> nanoparticles was fabricated and tested as light-driven nanomotors. By using optical microscopy, it was shown that these nanosystems can successfully actuate under near-infrared electromagnetic radiation.

**Keywords:** hybrid nanomaterials, rudorffites, silver bismuth iodide, silver-silver sulfide, Janus nanoparticles, photoelectron spectroscopy

**Scientific field:** physical chemistry

**Scientific subfield:** physical chemistry of materials and physical chemistry - spectrochemistry

**UDC number:**

# Садржај

<b>I</b>	<b>Увод</b>	<b>1</b>
<b>II</b>	<b>Фотоемисиона спектроскопија хибридних наносистема</b>	<b>3</b>
II.1	Хибридни наносистема	3
II.1.1	Општа својства и добијање наноматеријала	3
II.1.2	Наночестице племенитих метала	5
II.1.3	Наночестице полупроводника	7
II.1.4	Хибридни наноматеријали	12
II.2	Ag-Ag <sub>2</sub> S наносистема	13
II.2.1	Наночестице сребра	13
II.2.2	Наночестице сребро сулфида	14
II.2.3	Синтеза и карактеристике Ag-Ag <sub>2</sub> S наносистема	16
II.3	Ag-Bi-I наносистема	22
II.3.1	Перовскити	22
II.3.2	Фотонапонске ћелије са перовскитима	25
II.3.3	Сребро-бизмут-јодид рудорфити	27
II.4	Фотоемисиона спектроскопија аеросола синхротронским зрачењем	31
II.4.1	Принцип фотоемисионе спектроскопије синхротронским зрачењем	32
II.4.2	Фотоелектронска спектроскопија аеросола синхротронским X-зрачењем	34
II.4.3	Фотоелектронска спектроскопија синхротронским VUV зрачењем са мапирањем расподеле брзина	36
<b>III</b>	<b>Циљеви рада</b>	<b>39</b>
<b>IV</b>	<b>Синтеза хибридних наносистема Ag-Bi-I и Ag-Ag<sub>2</sub>S и експеримен- талне методе анализе</b>	<b>40</b>
IV.1	Процедуре хемијске синтезе хибридних наносистема	40
IV.1.1	Синтеза Ag <sub>3</sub> BiI <sub>6</sub> аеросола	40
IV.1.2	Синтеза колоидних Ag-Bi-I нанолистића	41
IV.1.3	Синтеза Ag-Ag <sub>2</sub> S Јанус наночестица	42
IV.1.4	Синтеза Ag-Ag <sub>2</sub> S/TiO <sub>2</sub> хибридних система	43



---

IV.2	Морфолошка и структурна карактеризација . . . . .	43
IV.2.1	Дифракција X-зрачења . . . . .	43
IV.2.2	Трансмисиона електронска микроскопија . . . . .	43
IV.2.3	Скенирајућа електронска микроскопија . . . . .	44
IV.2.4	Микроскопија атомских сила . . . . .	44
IV.2.5	Мерење дијаметра мобилности SMPS системом . . . . .	44
IV.3	Испитивање оптичких особина . . . . .	45
IV.3.1	Апсорпциона UV-Vis спектроскопија . . . . .	45
IV.3.2	Фотолуминисцентна спектроскопија . . . . .	45
IV.4	Испитивање електронске структуре . . . . .	46
IV.4.1	Конвенционална фотоелектронска спектроскопија . . . . .	46
IV.4.2	Фотоелектронска спектроскопија аеросола синхротронским зрачењем у области меког X-зрачења . . . . .	46
IV.4.3	Фотоелектронска спектроскопија аеросола у VUV области са мапирањем расподеле брзина . . . . .	48
IV.4.4	Теоријска анализа валентне електронске структуре Ag-Bi-I система . . . . .	49
IV.5	Испитивање кретања Ag-Ag <sub>2</sub> S/TiO <sub>2</sub> хибридних наночестица . . . . .	50
<b>V</b>	<b>Резултати и дискусија</b>	<b>51</b>
V.1	Испитивање електронске структуре Ag <sub>3</sub> BiI <sub>6</sub> наночестица припремљених у форми аеросола . . . . .	51
V.1.1	Структурна и морфолошка карактеризација Ag-Bi-I аеросола . . . . .	52
V.1.2	Електронска структура Ag-Bi-I аеросола . . . . .	54
V.2	Испитивање електронске структуре колоидних Ag-Bi-I рудорфита . . . . .	57
V.2.1	Структура и морфологија Ag-Bi-I нанолистића . . . . .	58
V.2.2	Електронска структура и оптичка својства колоидних Ag-Bi-I нанолистића . . . . .	61
V.3	Испитивање валентне електронске структуре Ag-Ag <sub>2</sub> S Јанус наночестица . . . . .	67
V.3.1	Електронска структура Ag-Ag <sub>2</sub> S Јанус наночестица . . . . .	67
V.3.2	Кретање Ag-Ag <sub>2</sub> S/TiO <sub>2</sub> хибридних наносистема под дејством континуалног зрачења у видљивој и инфрацрвеној области . . . . .	72
<b>VI</b>	<b>Закључци</b>	<b>79</b>
<b>VII</b>	<b>Биографија аутора</b>	<b>108</b>

# I

## Увод

Наноматеријали се по својим физичкохемијским својствима, као што су оптичка, електронска и магнетна, могу разликовати од материјала исте врсте макроскопских димензија. Наведеним својствима се, додатно, може манипулисати променом облика и димензија честица наноматеријала. Хибридни наносистеми, наноматеријали који се састоје од две или више наночестица различитог хемијског састава и физичких својстава, представљају нарочито интересантну област истраживања. Пажљивим избором конституената хибридног наноматеријала могуће је унапредити његова појединачна својства, а у посебним случајевима, могуће је добити потпуно нова, која нису присутна у појединачним конституентима [1–3].

Перовскити су класа хибридних полупроводника који су последњих година најчешће испитивани као апсорбери светлости у фотонапонским уређајима за конверзију светлосне енергије у електричну. Претходне деценије истраживање соларних ћелија на бази олово-халидних перовскита достигло је своју пуну експанзију. Употребом ових материјала постигнуте су ефикасности конверзије светлости блиске соларним ћелијама на бази силицијума, које су тренутно у комерцијалној употреби [4, 5]. Ипак, ширу примену ових материјала ограничава брза деградација у присуству кисеоника или влаге, као и токсичност олова. Сребро бизмут јодид (Ag-Bi-I) рудорфити су нова класа материјала који су се, као значајно хемијски стабилнији и мање токсични, показали као потенцијална замена за перовските у фотонапонским уређајима [6]. До сада, Ag-Bi-I рудорфити су фабриковани искључиво као макроскопски кристали, у форми танких филмова или прахова [7, 8]. У литератури готово да нема примера истраживања Ag-Bi-I наноматеријала, ни испитивања њихове електронске структуре, што је неопходно како би се утврдило да ли су ови системи погодни за примену у фотонапонским уређајима.

У хибридним наносистемима чији су конституенти племенити метали и полупроводници присуство површинског плазмона племенитих метала може утицати на оптичка својства полупроводника. На пример,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$  су полупроводници који имају изузетне фотокаталитичке особине, међутим апсорбују светлост у ултраљубичастој области електромагнет-

ног (ЕМ) зрачења, што им ограничава примену у присуству природне сунчеве светлости [9, 10]. Међутим, хибридни наносистеми као што су Au-TiO<sub>2</sub> и Ag-ZnO испољавају фотокаталитичке особине у видљивој области спектра [11, 12]. Ag-Ag<sub>2</sub>S је хибридни систем кога сачињавају наночестице племенитог метала Ag и Ag<sub>2</sub>S полупроводника ширине забрањене зоне 1 eV. Показано је да се ови системи, у различитим формама, могу користити за фотокаталитичку разградњу органских боја [13], фототермални имицинг [14] или фотокаталитичку продукцију водоника из водених раствора [15] са ексцитацијом у видљивој и инфрацрвеној области. Нарочит значај имају Јанус морфологије Ag-Ag<sub>2</sub>S јер је утврђено да се просторним раздвајањем фотоиндукованих процеса у Јанус честицама унапређује њихова ефикасност у односу на друге морфологије хибридних система [16, 17]. Фотокаталитичка и фототермална својства Ag-Ag<sub>2</sub>S Јанус хибридних наносистема потенцијално могу бити искоришћена за примену у фабрикацији микро/наномотора, чије би кретање било промовисано видљивом или блиском инфрацрвеном светлошћу.

Физичка, хемијска, оптичка, каталитичка и друга својства хибридних наносистема у великој мери зависе од валентне електронске структуре конституената, као и релативног положаја енергетских нивоа унутар самог система. Због тога, одређивање електронске структуре ових материјала кључно је за креирање функционалних хибридних наносистема и разумевање њихових особина. Фотоемисиона спектроскопија, техника којом се одређује расподела брзина или импулса електрона емитованих са узорка након ексцитације високоенергетским зрачењем је експериментална метода која се користи за испитивање електронске структуре материјала. У случају наноматеријала, а посебно хибридних наносистема, од кључног значаја је одређивање електронске структуре изолованих наносистема како би се искључио утицај супстрата или молекула из окружења [18].

У овој докторској дисертацији испитивана је електронска структура два типа хибридних наносистема помоћу фотоелектронске спектроскопије аеросола синхротронским зрачењем. Први испитивани систем су наночестице Ag-Bi-I рудорфита. Наночестице су добијене у форми аеросола и у форми нанолистића диспергованих у ацетонитрилу. Извршена је детаљна структурна и морфолошка карактеризација добијених система како би се утврдило да су заиста добијене наночестице Ag-Bi-I структуре. Комплетна електронска структура наночестица испитана је фотоелектронском спектроскопијом аеросола синхротронским зрачењем у области меких X-зрака. Други испитивани хибридни наносистем су Ag-Ag<sub>2</sub>S Јанус наночестице. Валентна електронска структура ових система анализирана је фотоелектронском спектроскопијом аеросола синхротронским зрачењем са мапирањем расподеле брзина фотоелектрона у далекој ултраљубичастој области. Додатно, формиране су Ag-Ag<sub>2</sub>S/ TiO<sub>2</sub> хибридне наночестице као пробни системи за фабрикацију микро/наномотора и њихово кретање је испитано под утицајем светлости у видљивој и блиској инфрацрвеној области електромагнетног спектра.

## II

# Фотоемисиона спектроскопија хибридних наносистема

У овом поглављу биће представљени хибридни наносистеми, њихови типови и оптичке карактеристике, као и специфични хибридни наносистеми сребро-сребро сулфид и сребро-бизмут-јодид. Такође, описане су методе фотоелектронске спектроскопије аеросола синхротронским зрачењем у области меких X-зрака и фотоелектронске спектроскопије аеросола синхротронским зрачењем са мапирањем расподеле брзина у VUV области, методе коришћене за одређивање електронске структуре изолованих хибридних наносистема сребро-бизмут-јодид, односно сребро-сребро сулфид.

### II.1 Хибридни наносистеми

#### II.1.1 Општа својства и добијање наноматеријала

Наноматеријали представљају материјале код којих је бар једна димензија мања од 100 нанометара. У зависности од димензија које су у нанометарском опсегу, могу се поделити на 0D – квантне тачке, 1D – нанотубе, наноштапићи, нановлакна, наножице, 2D – нанолистићи, нанотраке, нанодискови и 3D – наносфере, полиедарске наночестице, облика цвета, звезде итд. Наноматеријали могу бити органски или неоргански. Под органским подразумевају се угљеничне наноцеви (једнослојне и вишеслојне), графен, фулерени, полимерне наночестице [19]. Неоргански наноматеријали су углавном метали, полупроводници, метални оксиди и имају карактеристичне оптичке и електричне особине, због чега су нашли примену у катализи, као сензори, и као електроде унапређених перформанси у односу на конвенционалне електроде [20, 21]. За добијање наноматеријала могућа су два приступа, тзв. bottom-up и top-down [22].

Bottom-up приступ представља добијање наночестица из соли прекурсора, у виду колоидних суспензија. Овом приступу припадају технике хемијске депозиције из паре, сол-

гел синтеза, хемијска редукција, солвотермални и хидротермални метод, методе са матрицама, метода инверзних мицела. Синтеза наночестица у колоидном раствору састоји се из неколико процеса: редукција прекурсора, нуклеација, раст и сазревање нанокристала. Након редукције соли прекурсора започиње процес нуклеације у коме атоми граде мале кластере - нуклеусе, који се понашају као база за даљи раст кристала [23]. Да би процес нуклеације започео потребно је да се остваре одређени услови као што су, на пример, повишена температура, презасићеност раствора или присуство јаког редукционог средства. Раст нанокристала до одређених димензија може се одиграти механизмом коалесценције, односно спајања честица мање масе да би се добиле честице веће масе или Оствалдовога сазревања, који подразумева растварање мањих, нестабилнијих честица, на рачун раста већих, стабилнијих. Облик и величина наночестица контролишу се сурфактантима и средствима за стабилизацију. Сурфактанти су органски молекули са дугим алкилним ланцима који спречавају агломерацију нанокристала. Преферентна адсорпција ланца сурфактанта на одређене кристалне равни честица условљава анизотропни раст нанокристала, што узрокује формирање различитих морфологија [24]. Најчешћи сурфактанти у синтези наночестица су цетил триметил амонијум бромид (Cetyltrimethylammonium Bromide - СТАВ, цетил триметил амонијум тозилат (cetyltrimethylammonium tosylate - СТАТ), и натријум додецил сулфат (sodium dodecyl sulfate - SDS) [21, 25, 26]. Средства за стабилизацију се употребљавају да пасивизују површину кристала и спрече њихов неконтролисани раст. Неки од често коришћених средстава за стабилизацију су натријум цитрат, целулоза, поливинил алкохол (polyvinylalcohol - PVA), поливинилпиролидон (polyvinylpyrrolidone - PVP) и полиетилен гликол (polyethylene glycol - PEG) [27, 28]. Top-down приступ подразумева смањење димензија макроскопских материјала како би се добиле наночестице. Развијене методе овог приступа су механичко млевење, ласерска аблација, синтеза упаравањем и кондензацијом, електроспининг и спатеровање. Предност овог приступа је што не захтева употребу хемикалија и стабилизујућих средстава, док је недостатак овог приступа лоша контрола морфологије и величине наночестица, као и велика потрошња времена и енергије [25].

Карактеристична својства наноматеријала у односу на макроскопске материјале последица су чињенице да се са смањењем димензија материјала велики број атома налази на површини у односу на укупан број атома у честици [29]. Са друге стране, наночестице различитог облика ће имати различит удео површинских атома, што значи да је и облик наночестица фактор који утиче на дата својства [25]. Велики удео површинских атома значи повећану хемијску активност ових материјала. Како облик и величина честица утичу на њихове оптичке, електричне и магнетне карактеристике, основна предност употребе наноматеријала је што се тим својствима може манипулисати променом димензија и морфологије честица [30, 31]. У случају наночестица метала и полупроводника, утицај величине или облика честица на оптичка и електрична својства ових система последица су ограничене покретљивости носиоца наелектрисања [32]. Ови системи биће детаљније описани у одељцима II.1.2 и II.1.3.

## II.1.2 Наночестице племенитих метала

Специфична карактеристика наночестица сребра, злата, паладијума, платине и бакра је резонантна апсорпција светлости у видљивој области спектра електромагнетног зрачења [33]. Овај феномен је последица колективних осцилација делокализованих валентних електрона на површини наночестице (који се могу посматрати као слободни електронски гас) које се називају површински плазмон [34]. Наиме, када се енергија упадне светлости изједначи са енергијом која одговара фреквенцији осцилација површинског плазмона, долази до резонантне апсорпције светлости и тај ефекат је познат као резонанца површинског плазмона (енг. Surface Plasmon Resonance SPR). Таласна дужина (или енергија фотона) при којој долази до резонантне апсорпције светлости зависи од врсте метала, облика и димензија честица, као и хемијског окружења. У случају наночестица, односно када су све димензије метала много мање од таласне дужине упадне светлости валентни електрони у честици побуђени електричном компонентом светлости осцилују колективно у резонанци, што се назива и локализовани површински плазмон (енг. Localized Surface Plasmon Resonance LSPR) [35]. Када је бар једна димензија метала упоредива или већа од таласне дужине упадне светлости, плазмонске осцилације се шире дуж површине метала (док у унутрашњости метала опадају) и тада се говори о површинском плазмонском поларитону (енг. Surface Plasmon Polariton SPP) [35].

Зависност резонанце површинског плазмона сферних металних наночестица од радијуса честице и оптичких карактеристика средине се може објаснити применом Ми (Mie) теорије [36]. Ми је користио Друде-Лоренцов модел слободног електронског гаса, према коме се проводни електрони посматрају независно од 3D периодичне решетке. Решавањем Максвелове једначине апсорпције и расејања светлости у случају сферних честица, може се добити зависност попречног пресека екстинкције (апсорпција и расејање) од таласне дужине односно фреквенције упадне светлости, која у случају малих сферних честица износи [37]:

$$\sigma_{ext}(\omega) = \frac{12\pi^2 R^3 \varepsilon_m^{3/2} \omega}{c} \left[ \frac{\varepsilon_i(\omega)}{(\varepsilon_r(\omega) + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_i(\omega)^2} \right]. \quad (\text{II.1.1})$$

У наведеној једначини  $R$  је полупречник сфере,  $\varepsilon_m$  - диелектрична константа средине,  $\omega$  - фреквенција упадне светлости,  $c$  - брзина светлости у вакууму, а  $\varepsilon_r$  и  $\varepsilon_i$  реални и имагинарни део диелектричне функције метала, који се такође могу представити преко комплексног индекса преламања  $m$  [37]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_r + i\varepsilon_i = m^2; m = n + ik, \quad (\text{II.1.2})$$

где је  $n$  индекс преламања, а  $k$  коефицијент апсорпције. Диелектрична функција племенитих метала у видљивом делу спектра електромагнетног зрачења може се представити Друде релацијом [38]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\Gamma_0} \quad (\text{II.1.3})$$

у којој  $\varepsilon_\infty$  представља диелектричну константу метала у граничном случају високих фреквенција упадног зрачења, док је са  $\Gamma_0$  представљена учестаност судара електрона са другим електронима, фононима и дефектима решетке, а која је дата као однос Фермијеве брзине електрона и средњег слободног пута електрона. Величина  $\omega_p$  је плазмонска фреквенција дата изразом [38]:

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_e} \quad (\text{II.1.4})$$

где је  $N$  - концентрација слободних електрона,  $e$  - наелектрисање електрона ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  C),  $\varepsilon_0$  - диелектрична константа метала у граничном услову статичког електромагнетног (ЕМ) поља и  $m_e$  - ефективна маса електрона. Уколико се уврсти релација II.1.3 у II.1.1 добија се да до резонанце долази при услову када је:

$$\varepsilon_r + 2\varepsilon_m = 0 \quad (\text{II.1.5})$$

где је  $\varepsilon_m$  квадрат индекса преламања окружења, односно при резонантној фреквенцији:

$$\omega_c = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_m}} \quad (\text{II.1.6})$$

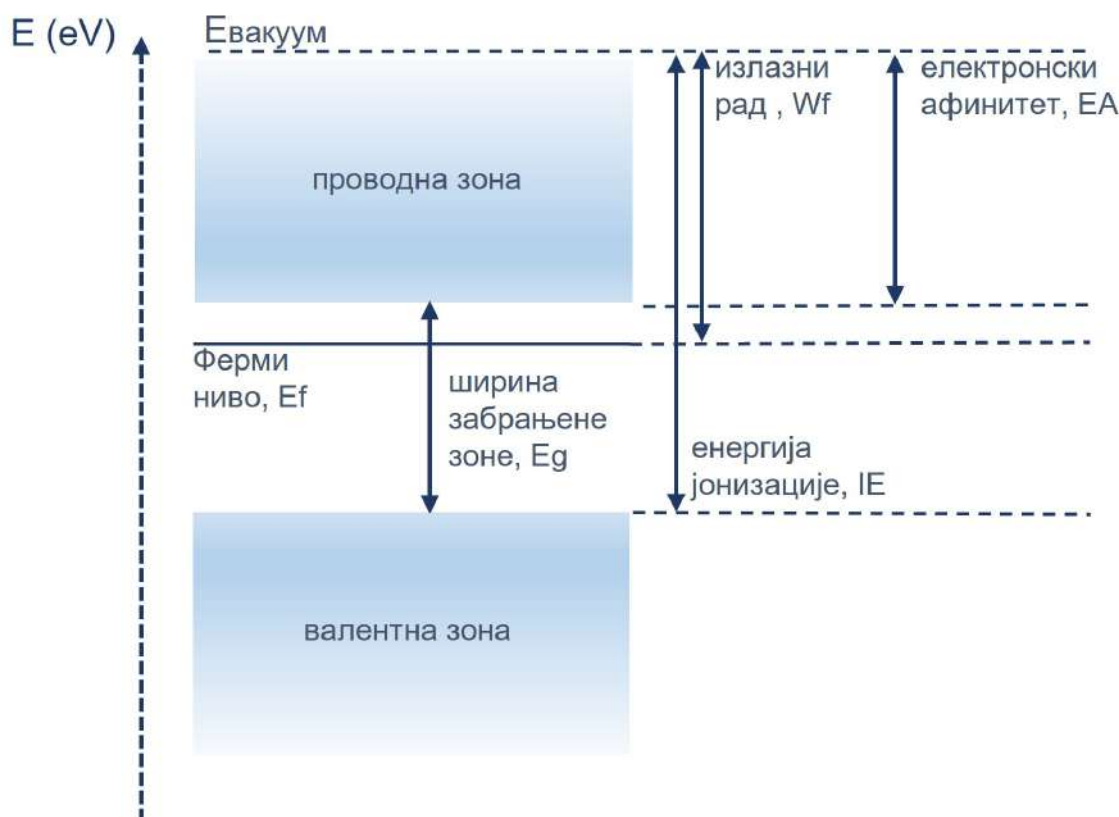
Из последње једначине се види да положај апсорпционог максимума зависи од карактеристика метала и диелектричне константе средине. Ми теорија даје задовољавајуће вредности коефицијената апсорпције и расејања светлости за сферне хомогене наночестице [39] и може се лако проширити за случај нехомогених честица које задржавају сферну симетрију (на пример core-shell честице) или у случају честица које се могу апроксимирати сфероидима (наноштапићи, нанодискови). Како би се израчунали апсорпциони спектри честица мање симетричних облика, потребно је користити неки од нумеричких метода као што су DDA (discrete dipole approximation) [40], FDTD (finite difference time domain) [41], FEM (finite element method) [42] методе.

Након ексцитације површинског плазмона, деексцитација се може одвијати радијативним или нерадијативним путем и примене плазмонских наночестица зависе од процеса деексцитације. У случају радијативне деексцитације у непосредном окружењу површине плазмонских наночестица долази до појаве појачаног електромагнетног поља, које може индуковати поларизацију молекула који су адсорбовани на површинама честица или се налазе у њиховој околини [35]. Услед овог ефекта долази до појачаног интензитета електронских прелаза у молекулима у окружењу, што се може манифестовати као појачање Раманског расејања или повећање интензитета флуоресценције тих молекула [43]. У случају нерадијативне деексцитације долази до генерисања носиоца наелектрисања, електрона и шупљина, који обезбеђују енергију за одвијање хемијских реакција, што се може искористити за фотокаталитичке и фотонапонске процесе [43]. У случају да је кинетичка енергија електрона и шупљина већа од енергије термалне ексцитације ( $k_b T$ ,  $k_b = 1,38 \cdot 10^{-23}$  JK<sup>-1</sup> - Болцманова константа,  $T$  - температура) на датој температури (у овом случају се носиоци наелектрисања називају hot carriers), процесима електрон-електрон и електрон-фонон

расејања долази до локалног загревања честица и њиховог непосредног окружења [33]. Овај процес може бити искоришћен у различитим термалним технологијама, као што је фототермална терапија рака, нанохирургија или фототермални имиџинг [44].

### II.1.3 Наночестице полупроводника

Полупроводницима се сматрају кристални материјали који се по проводним карактеристикама налазе између метала и изолатора. Према зонској теорији кристала, проводност материјала зависи од ширине забрањене зоне (енг. band gap,  $E_g$ ), односно области енергија у којој не постоје расположива електронска стања између валентне и проводне зоне. Код метала, валентна и проводна зона се преклапају, односно ширина забрањене зоне је реда величине 0,1 eV, због чега су метали јако добри проводници струје, док је код диелектрика та вредност око 4 eV. Последице, полупроводницима се сматрају материјали чија ширина забрањене зоне одговара ексцитацијама у опсегу од блиске инфрацрвене до ултраљубичасте светлости [45]. Енергетски дијаграм полупроводника са карактеристичним физичким величинама које описују валентну електронску структуру полупроводника приказан је на слици II.1.



Слика II.1: Схема енергетског дијаграма полупроводника.

Попуњеност енергетског нивоа електронима дата је Ферми-Дираковом дистрибуцијом



[46]:

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-E_f}{kT}\right) + 1} \quad (\text{II.1.7})$$

где је  $k$  - Болцманова константа,  $T$  - температура, а  $E_f$  - Фермијева енергија или Ферми ниво, који представља последњи попуњени ниво у валентној зони. Енергија јонизације представља минималну вредност енергије која је потребна да би се електрон из валентне зоне избио у вакуум [47].

Ширина забрањене зоне дефинише оптичка, електрична и термална својства полупроводника.  $E_g$  представља најнижу енергију при којој долази до апсорпције светлости [46]. Апсорпцијом светлости енергије која одговара  $E_g$ , електрони прелазе из валентне у проводну зону, а у валентној зони остају упражњена места односно шупљине, позитивне квази-честице, које заједно са електронима у проводној зони, чине слободне носиоце наелектрисања [46]. По правилу, број електрона и шупљина је једнак међутим, постоје полупроводници са већим бројем електрона (н-тип полупроводника) или већим бројем шупљина (п-тип полупроводника). Квази-честица која представља пар електрон-шупљина код полупроводника назива се ексцитон и применом Боровог (Bohr) модела за атом водоника, могу се дефинисати карактеристичне квантне величине за полупроводник, као што су везивна енергија ексцитона и Боров радијус ексцитона [46].

У случају наночестица полупроводника енергетски нивои су функција величине честице и та зависност се назива квантни ефекат ограничења (енг. quantum size confinement) који се може објаснити решавањем једночестичне Шредингерове (Schrödinger) једначине за ексцитон у ограниченом степ потенцијалу [48]. Према овом моделу, за сферну честицу радијуса  $R$  вредност ширине забрањене зоне износи [48]:

$$E_g = E_b + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (\text{II.1.8})$$

где је  $E_b$  ширина забрањене зоне макроскопског полупроводника,  $m_e^*$  и  $m_h^*$  ефективне масе електрона и шупљине. Из једначине се види да се са смањењем радијуса честице повећава  $E_g$ . Квантни ефекат ограничења је нарочито изражен код наночестица чије су димензије мање од Боровог радијуса ексцитона, који је дат као [49]:

$$\alpha_B = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \hbar^2}{\pi \mu e^2} \quad (\text{II.1.9})$$

где је  $\varepsilon_0$  диелектрична константа средине,  $\varepsilon$  диелектрична константа материјала, а  $\mu$  редукована маса, дефинисана као [46]:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}. \quad (\text{II.1.10})$$

Може се закључити да електронска структура наночестица полупроводника дефинише апсорпцију и емисију светлости, као и електронски транспорт кроз материјал. Са смањењем

димензија полупроводника, повећава се ширина забрањене зоне, а самим тим и положај прага апсорпције се помера ка плавом делу ЕМ спектра. Полупроводници код којих је јако изражен ефекат квантног ограничења називају се квантне тачке, и обично су димензија 1-10 nm. Транспорт ексцитона у квантним тачкама ограничен је у све три димензије. Магнетна, електрична и оптичка својства наночестица полупроводника се могу контролисати подешавањем димензија честица [20]. Стога су различити типови наночестица полупроводника испитивани у фотоиндукованим процесима, као што су фотонапонски процеси у соларним ћелијама или фотокаталитички процеси у деградацији органских полутаната или продукцији водоника [20, 50, 51]. Ова два типа фотоиндукованих процеса биће детаљније описана, као два најрелевантнија процеса за примену хибридних наноструктура испитиваних у оквиру ове докторске дисертације.

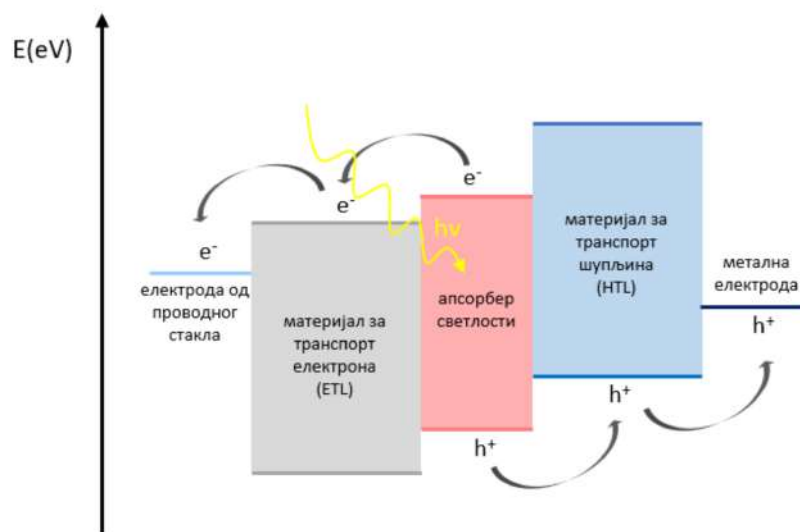
### Фотонапонска својства наночестица полупроводника

За разлику од макроскопских материјала, ширина забрањене зоне наночестица полупроводника зависи од облика и димензија честица што значи да наночестице полупроводника могу испољавати апсорпцију и/или емисију светлости која такође зависи од облика и величине честица. Због овог својства наночестице полупроводника се испитују као нови материјали за интеграцију у соларне ћелије, LED (light emitting diodes), ласере, фотодетекторе [52–55]. Соларне ћелије су системи за добијање електричне енергије из сунчеве светлости. У основној конфигурацији соларна ћелија се састоји од активног слоја, односно полупроводника који служи за апсорпцију светлости, два материјала за транспорт фотогенерисаних електрона или шупљина (енг. electron transport layer - ETL, hole transport layer - HTL) и две електроде за одвођење генерисаног наелектрисања, од чега једна мора бити провидна (типично електрода од проводног стакла). У стандардној соларној ћелији компоненте су послогане редом: електрода од проводног стакла - ETL - апсорбер - HTL - метална електрода, и таква конфигурација се назива p-i-n, а у инверзној, односно n-i-p, конфигурацији електрода од проводног стакла - HTL - апсорбер - ETL - метална електрода. Схема стандардне p-i-n соларне ћелије приказана је на слици II.2.

Принцип конверзије светлосне енергије у електричну састоји се из неколико процеса: први процес је апсорпција светлости од стране активног слоја и генерисање електрона у проводној зони, односно шупљина у валентној зони. Затим, побуђени електрони мигрирају ка проводној зони ETL слоја, а шупљине ка валентној зони HTL слоја. Носиоци наелектрисања се даље крећу ка електродама (кретање носиоца наелектрисања приказано је стрелицама на слици II.2) и њихово усмерено кретање ствара струју. Оптималан избор свих компоненти директно утиче на ефикасност конверзије светлосне енергије у електричну. Ово својство се обично квантификује помоћу ефикасности конверзије снаге зрачења (енг. power conversion efficiency - PCE), која се добија из релације [56]:

$$\nu = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{P_i} \quad (\text{II.1.11})$$

где је  $V_{oc}$  - напон отвореног кола (максимални напон који фотонапонска ћелија може да генерише),  $J_{sc}$  - густина струје кратког споја,  $FF$  - фактор испуњености и  $P_i$  - снага



Слика II.2: Конфигурација фотонапонске ћелије.

светлосног зрачења. Густина струје кратког споја зависи од оптичких особина активног слоја, према релацији [57]:

$$J_{sc} = qG(L_n + L_p) \quad (\text{II.1.12})$$

где је  $q$  - наелектрисање електрона,  $G$  - брзина формирања електрон-шупљина пара након апсорпције фотона,  $L_n$  - дифузиона дужина електрона и  $L_p$  - дифузиона дужина шупљина.

Из једначине II.1.11 се може видети да је ефикасност конверзије, поред ширине забрањене зоне активног слоја, одређена и другим параметрима као што су дифузионе дужине носиоца наелектрисања, њихова покретљивост, време живота и ефективна маса [58]. Оптимална вредност ширине забрањене зоне полупроводника да би могао послужити као активни слој је од 1 до 2,5 eV (највећа густина сунчеве енергије). Истраживања материјала који могу бити апсорпциони слој у соларним ћелијама су у великој експанзији, а велики значај придаје се полупроводничким наноматеријалима. Промена ширине забрањене зоне, а самим тим и таласне дужине апсорпције светлости, са променом облика и величине материјала, главна је предност у односу на макроскопске полупроводнике [59, 60]. Поред тога, показало се да се употребом наноматеријала као активног слоја могу постићи више вредности густине струје [61], повећана стабилност током дуготрајне употребе [62], као и смањење процеса рекомбинације носиоца наелектрисања [63]. Најзначајнији типови наноматеријала полупроводника који се изучавају за примену у соларним ћелијама су квантне тачке [53] и слојевите наноструктуре [64, 65]. Са друге стране, наночестице полупроводника са фотолуминисцентним својствима се могу применити као LED, сензори или за флуоресцентни имиџинг. У ове сврхе највише се истражују сулфиди и селениди прелазних метала, као и перовскитне квантне тачке [20, 66, 67].

### Фотокаталитичка својства наночестица полупроводника

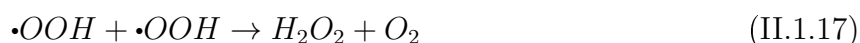
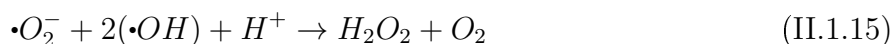
Принцип фотокаталитичке активности полупроводника на исти начин зависи од интеракције светлости са материјалом као у фотонапонским процесима, с тим да, у овом случају настали носиоци наелектрисања мигрирају ка површини материјала где иницирају реакције оксидације и редукције молекула у непосредном окружењу. У воденим дисперзијама наночестица, на пример, позитивне шупљине оксидују молекуле воде на површини материјала што доводи до формирања хидроксил радикала [68]:



Хидроксил радикали, даље, могу оксидовати органске врсте, као што су полутанти у води, и разградити их на минералне соли, угљен-диоксид и воду. Са друге стране, фотогенерисани електрони могу бити захваћени од стране молекула кисеоника адсорбованих на површинама наночестица, што узрокује формирање супероксид анион радикала [68]:



чиме се отвара могућност за реакције настанка других реактивних кисеоничних врста као што су [68]:



Да би наночестице полупроводника биле добри фотокатализатори пре свега морају имати погодну ширину забрањене зоне, да би дошло до интеракције са видљивом светлосношћу (1,6 - 3,2 eV). Поред тога, енергија јонизације наночестица (максимум валентне зоне) мора бити мања од енергије дисоцијације воде, док афинитет према електронима наночестица (минимум проводне зоне) мора бити већи од енергије формирања супероксид радикала [68]. Најефикаснији полупроводници у форми наноматеријала за примену у фотокатализи су  $TiO_2$  [9] и  $ZnO$  [10]. Међутим, због велике ширине забрањене зоне ови материјали апсорбују у ултраљубичастом делу спектра. Још један предуслов за ефикасну фотокаталитичку примену је да временски интервал потребан за рекомбинацију носиоца наелектрисања мора бити већи од времена потребног за одвијање редокс реакција, што у случају чистих полупроводника често није испуњено. Како би се надоместили ови недостаци, наночестице полупроводника се комбинују или са наночестицама других полупроводника или наночестицама плазмонских метала [11, 12]. На тај начин се формирају хибридне наноструктуре које се могу успешно применити за фотокаталитичку продукцију водоника [69], разградњу органских боја [70, 71] или редукцију угљен-диоксида [72].

### II.1.4 Хибридни наноматеријали

Појам хибридни наноматеријал представља стабилан хетерогени систем, сачињен од два или више различита материјала од којих је бар један материјал нанометарских димензија. Хибридни наносистем може имати својства појединачних конституената комбинованих у једном систему или може имати унапређена својства једног од конституената услед присуства другог. Неки од начина за добијање хибридних наноструктура су функционализација наночестица молекулима [73] или инкорпорација наноматеријала у полимерне или керамичке матрице - нанокмозити [74, 75]. У оквиру ове докторске дисертације биће разматрани хибридни наносистеми добијени сједињавањем две или више наночестица различитог хемијског састава или кристалне структуре.

Синтеза хибридних наноматеријала утемељена је на синтези једнокомпонентних наноматеријала. Контролом концентрације прекурсора или услова синтезе, као и погодним одабиром растварача или стабилизујућих агенаса, успешно се могу формирати хибридне наноструктуре контролисаних димензија и облика [76]. Хемијске методе синтезе углавном подразумевају раст једног материјала на површини претходно формираних наночестица (семе) другог материјала [77]. Са друге стране, могуће су и симултане синтезе два система који сачињавају хибридни наносистем [78]. Најчешће форме хибридних наносистема су језгро-љуска (енг. core-shell), и декорисане наноструктуре, хетеродимери (Јанус наночестице) [76]. У језгро-љуска системима, један материјал расте на површини другог (језгро) у виду униформног омотача од неколико нанометара (љуска) [76]. Декорисане наноструктуре су обично nanoштапићи или nanoжице, на чијој површини се налазе појединачне наночестице другог материјала, најчешће метала [79]. Хетеродимери се састоје од два наноматеријала приближних димензија, који су углавном претходно појединачно синтетисани, а затим додатним процесом спојени у хибридну структуру [80].

Неки од најзначајнијих типова хибридних наносистема који имају примену у конверзији светлосне енергије су племенити метал-племенити метал, племенити метал-полупроводник и полупроводник-полупроводник, у којима су установљена значајно унапређена оптичка својства у односу на оптичка својства индивидуалних конституената [81]. Ефикасност било ког од ових типова хибридних структура у великој мери зависи од валентне електронске структуре компоненти. На пример, у случају хибридног наноматеријала кога сачињавају два плазмонска метала као што су Au-Ag или Au-Pd, може доћи до побољшане фотокаталитичке активности, јер долази до трансфера електрона између материјала док се Ферми нивои не изједначе [82–84]. У случају хибридних наноструктура племенити метал-полупроводник, Ферми ниво метала и минимум проводне зоне полупроводника морају бити на блиским енергијама. Тада настаје Шотки спој (енг. Schottky junction, Schottky barrier) услед кога се Ферми нивои изједначавају и омогућен је трансфер носиоца наелектрисања између материјала [85]. Екситацијом површинског плазмона, фотоиндуковани електрони прећи ће на површину полупроводника, док ће шупљине мигрирати ка површини метала, тако спречавајући рекомбинацију носиоца наелектрисања. На овај начин могуће је раздвајање наелектрисања у полупроводнику на енергијама мањим од ширине забрањене зоне. Пример за то су Au-TiO<sub>2</sub> и Ag-ZnS хибридни наносистеми, у чи-

јем случају је због присуства плазмонског метала могуће одигравање фотокаталитичких процеса у видљивој области ЕМ спектра. У хибридном наносистему кога чине наночестице два полупроводника, њихове ширине забрањене зоне се могу разликовати, али положаји валентне или проводне зоне морају бити блиских енергија. Као примери могу се навести CdS-CdSe [86] и CdS-TiO<sub>2</sub> [87] у којима полупроводник ниже вредности ширине забрањене зоне омогућава апсорпцију светлости на нижим енергијама, а формирање хибридног система обезбеђује просторну раздвојеност носиоца наелектрисања, што умањује вероватноћу њихове рекомбинације.

У оквиру ове докторске дисертације испитивани су Ag-Ag<sub>2</sub>S и Ag-Bi-I хибридни наносистеми, и у одељцима II.2 и II.3 биће детаљно описани начини синтезе, карактеристике и научни значај наведених хибридних наносистема.

## II.2 Ag-Ag<sub>2</sub>S наносистеми

### II.2.1 Наночестице сребра

Ag наночестице су специфичне у односу на наночестице осталих плазмонских метала јер могу имати широк опсег апсорпције светлости који, у зависности од морфологије и димензија може бити од 300 до 1200 nm, поседују антимикробну активност, испољавају најмање диелектричне губитке [88]. До померања апсорпционог максимума наночестица сребра ка црвеном делу спектра са променом њихове величине долази услед смањења фреквенције површинског плазмона са повећањем радијуса наночестице [89]. У случају сферних наночестица сребра резонантна апсорпција може бити у опсегу 300-500 nm у зависности од њиховог радијуса, док се у случају наночестица сребра других облика, као што су штапићи, жице, дискови или троуглићи, апсорпциони максимуми могу јавити чак и у блиској инфрацрвеној области [90]. У претходних неколико деценија развијен је велики број физичких и хемијских метода синтезе Ag наночестица различитих морфологија и величина [91]. Најпознатије методе хемијске синтезе су Туркевич метод (Turkevich), са цитратном киселином и натријум цитратом [92, 93] и Бруст-Шифрин (M. Brust, D. J. Schiffrin) синтеза у двофазном систему (толуен-вода) уз средства за стабилизацију [23, 94, 95].

Наночестице сребра могу имати велики број примена захваљујући резонантној апсорпцији светлости у видљивом делу спектра. Наиме, апсорпцијом светлости на површини и у непосредној околини Ag наночестица јавља се појачано електромагнетно поље. Уколико су на наночестице адсорбовани молекули, вибрације функционалних група које су у интеракцији са наночестицом ће бити појачане у односу на вибрације функционалних група које су удаљене од површине наночестице, тако да ће и њихов Рамански сигнал бити појачан. На основу овог процеса заснива се површински појачана раманска спектроскопија (енг. Surface Enhanced Raman Spectroscopy - SERS) и успешно се користи за детекцију различитих биомолекула и бактерија [96]. Такође, поменуто појачање електромагнетног поља може довести до повећања ефикасности електронских прелаза у адсорбованим мо-

лекулима што, у случају да су молекули флуоресцентни, може довести до површински појачане флуоресценције (енг. Surface Enhanced Fluorescence - SEF) [97]. Коначно, као и код других племенитих метала, резонантна апсорпција светлости у видљивом делу спектра од стране наночестица сребра доводи до раздвајања носиоца наелектрисања (електрони и шупљине), који даље могу учествовати у различитим редокс процесима на адсорбованим молекулима.

Поред значајних оптичких особина, установљено је да Ag наночестице поседују анти-микробну активност, односно да спречавају раст одређених једноћелијских микроорганизама [98]. Сам механизам антиминокробне активности још увек је предмет научних дебата, међутим установљено је да се састоји од неколико процеса. Прво се наночестице адхезионо каче за ћелијске зидове што доводи до промена у липидном слоју чиме утичу на пермеабилност ћелијског зида. Затим, након пенетрације у ћелију, наночестице индукују формирање слободних радикала и реактивних кисеоничних врста, који негативно утичу на функционисање ћелијских органела (рибозоми, митохондрије) и/или разграђују биомолекуле (протеине, липиде, ДНК), што на крају изазива апоптозу [99]. Нанотоксичност сребра испитана је на Грам позитивним (*Staphylococcus*) и Грам негативним (*Echerichia coli*) бактеријама [100] и једноћелијским гљивама као што је *Candida albicans* [101]. Слична активност наночестица сребра установљена је и на вирусима и ћелијама рака [102, 103].

Наночестице сребра могу градити различите хибридне наносистеме са другим племенитим металима, наночестицама полупроводника, полимерима [83, 104]. Показало се да у овим системима присуство наночестица сребра омогућава апсорпцију у видљивом делу спектра [105], док друге компоненте могу утицати на стабилност и појачану антиминокробну активност сребра [16]. Такође, површине Ag наночестица могу да се коњугују различитим биомолекулима, као што су аминокиселине, антитела, молекули ДНК [106, 107]. Биокоњугација се може остварити кроз ковалентне везе или електростатичке интеракције. Ковалентним везама за наночестице се везују тиол, аминокиселине и карбоксилне групе [108]. Електростатичко биокоњуговање се одвија кроз van der Waals-ове привлачне силе између молекула и наночестица и формирање водоничних веза [108]. Функционализација наночестица сребра је значајна јер може допринети њиховој стабилизацији, спречити агломерацију, омогућава им нове примене као биомаркера и флуоресцентних нанопроба [107].

### II.2.2 Наночестице сребро сулфида

Сребро сулфид ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) припада I-VI групи полупроводника. У зависности од температуре на којој се одвија синтеза, може се формирати у три кристалне фазе. Моноклинични  $\alpha$  -  $\text{Ag}_2\text{S}$  се назива акантит и стабилан је до 450 K.  $\beta$  -  $\text{Ag}_2\text{S}$  или аргентит има запремински центрирану кубну кристалну структуру и јавља се на температурама од 452 до 859 K и поседује суперјонску проводност, док на температурама изнад 860 K па до тачке топљења стабилна је  $\gamma$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  фаза која има површински центрирану кубну кристалну структуру [109]. Ширина забрањене зоне  $\alpha$  -  $\text{Ag}_2\text{S}$  је око 1 eV, док је вредност апсорпционог коефицијента реда величине  $10^4 \text{ m}^{-1}$  [110], због чега представља нарочито интересантан

полупроводник у научним истраживањима.

Наночестице  $\text{Ag}_2\text{S}$  добијане су у различитим облицима, као квантне тачке, наноштапићи, нанолистићи и у форми танких филмова [109, 111–114].  $\text{Ag}_2\text{S}$  квантне тачке испитиване су као флуоресцентни обележивачи у биолошким системима у блиској инфрацрвеној области [115, 116]. Наночестице  $\text{Ag}_2\text{S}$  су стабилније и биокompatibilније у поређењу са квантним тачкама које апсорбују светлост у овом опсегу енергија, као што су  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbSe}$ ,  $\text{CdHgTe}$ , јер не садрже токсичне елементе и поседују ниску константу растворљивости, услед чега се мала концентрација сребрних јона ослобађа у биолошки систем у окружењу. У форми танких филмова,  $\text{Ag}_2\text{S}$  се показао као добар апсорбер инфрацрвеног зрачења за примене у фотопроводним ћелијама и фотонапонским детекторима [117]. Такође, с обзиром на то да је оптимална вредност ширине забрањене зоне активног слоја у соларним ћелијама 1.3 eV [118],  $\text{Ag}_2\text{S}$  материјали су потенцијално одлични кандидати за ове примене [119].

$\text{Ag}_2\text{S}$  наночестице су се показале веома успешне у фотокаталитичкој разградњи органских боја и продукцији водоника. Механизам фотокаталитичке активности  $\text{Ag}_2\text{S}$  условљен је ширином забрањене зоне полупроводника и оксидационим потенцијалом генерисаних шупљина. Односно, фотоиндуковане шупљине су одговарајуће енергије да могу директно да оксидују молекуле боја. Са друге стране, фотоиндуковани електрони реагују са молекулима кисеоника и стварају  $\text{O}_3^-$  радикал који даље реагује са молекулима боје и разграђује их. Јианг (Jiang) и сарадници су демонстрирали комплетну разградњу молекула метил-оранжа адсорбованих на наночестице сребро сулфида и то у року од 30 минута при озрачивању видљивом светлошћу, односно за 70 минута под дејством инфрацрвеног зрачења [120]. Са друге стране, Ал Шехри (Al-Shehri) и сарадници су показали да  $\text{Ag}_2\text{S}$  наночестице успешно разграђују метил-зелено органску боју под дејством ултраљубичасте (367 nm) и видљиве (425 nm) светлости [121].

Наночестице сребро сулфида могу градити хибридне системе са наночестицама плазмонских метала или наночестицама других полупроводника. Како би се формирао ефикасан хибридни наносистем, није довољно само познавати ширину забрањене зоне сребро сулфида већ и његову валентну електронску структуру, односно релативни положај максимума валентне зоне и минимума проводне зоне сребро сулфида у односу на валентне нивое другог конституента хибридне форме. На пример,  $\text{CdS-Ag}_2\text{S}$  композитни наносистем показао се као доста ефикаснији у продукцији водоника под дејством видљиве светлости у односу на сам  $\text{CdS}$  [122]. Ово је последица преласка фотогенерисаних електрона у проводној зони  $\text{CdS}$  на  $\text{Ag}_2\text{S}$ , који има блиску енергију проводне зоне, који затим редукују  $\text{H}^+$  јоне. Са друге стране, фотогенерисане шупљине остају у валентној зони  $\text{CdS}$ , па су на овај начин реакције оксидације и редукције просторно раздвојене, што резултује већом ефикасношћу фотокатализом.  $\text{ZnS-Ag}_2\text{S}$  хетеронаноструктуре у којима су на врховима цинк сулфид штапића сфере сребро сулфида емитују светлост и у ултраљубичастој и у блиској инфрацрвеној области спектра, што може имати широку примену у биоимицингу и у фотонапонским уређајима [123].

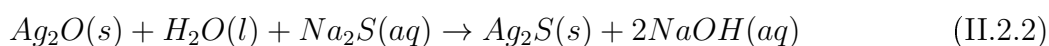


### II.2.3 Синтеза и карактеристике Ag-Ag<sub>2</sub>S наносистема

Са открићем изузетних својстава хибридних наносистема, изазов у науци је постао направити што једноставнији систем који при синтези троши што мање ресурса, а да при том перформансе система буду задовољавајуће. Тако је развијен Ag-Ag<sub>2</sub>S хибридни наносистем који представља специфичну структуру која се, за разлику од осталих полупроводник - племенити метал хибридних наносистема, састоји од само два различита елемента. Вредност излазног рада сребра износи  $\sim -4,3$  eV [124], а минимум проводне зоне сребро сулфида је  $\sim -4,5$  eV (у односу на вакуум) [125], што значи да, у зависности од енергије побуђивања, електрони из проводне зоне сребро сулфида могу лако прећи на валентни ниво наночестице сребра и обрнуто. Ово омогућава просторну раздвојеност електрона и шупљина и унапређене фотоиндуковане особине Ag-Ag<sub>2</sub>S хибридног система у односу на конституенте Ag и Ag<sub>2</sub>S. На пример, Јианг (Qian Jiang) и сарадници су показали да је конверзија светлосне енергије у топлотну значајно интензивнија у овим хибридни наносистемима након апсорпције видљиве и блиске инфрацрвене светлости, услед чега се ове честице могу применити за фототермалну терапију и фототермални имиџинг [14]. Такође, хибридне Ag-Ag<sub>2</sub>S наночестице су испољиле и појачану фотокаталитичку активност у разградњи органских боја метил оранж и метиленско плаво [13, 126, 127]. Показано је да су разградњу метиленско плавог иницирали  $\bullet\text{O}_2^-$  и  $\bullet\text{OH}$  радикали [128], који су настали редукцијом молекула кисеоника од стране фотогенерисаних електрона, односно оксидацијом молекула воде фотоекситованим шупљинама. Производња водоника из воде у данашње време је једна од најактуелнијих тема у науци, с обзиром на то да потребе за алтернативним врстама горива расту из дана у дан. Ag-Ag<sub>2</sub>S хибридни наносистеми су показали потенцијал за електро, односно фотокаталитичку производњу водоника [15, 129]. Са друге стране, антимикробна својства сребра су појачана у хибридном Ag-Ag<sub>2</sub>S облику. У присуству Ag-Ag<sub>2</sub>S хетеродимера, за свега 50 минута долази до потпуне инхибиције бактерије *E. Coli* под дејством ултраљубичасте светлости [16]. Ag-Ag<sub>2</sub>S хибридни наносистеми могу бити и ефикасни ДНК биосензори, с обзиром на то да се положај апсорпционог максимума мења услед хибридизације молекулима ДНК [130]. Такође, Ag-Ag<sub>2</sub>S хибридна форма је хемијски стабилна, односно плазмонске наночестице сребра су стабилизоване у хибридном систему и нису склоне оксидацији.

Развијено је неколико метода синтезе Ag-Ag<sub>2</sub>S наносистема различитих облика и димензија. Најчешћи начин за добијање сребро - сребро сулфид наносистема морфологије језгро-омотач је увођењем прекурсора сулфидних јона у претходно формиране наночестице сребра [14, 130–135]. У зависности од почетних компоненти и услова синтезе формирају се језгро-омотач хибридни наносистеми различитих величина и облика. Као прекурсор за синтезу наночестица сребра најчешће се користи сребро нитрат, и уз додатак различитих редукционих средстава и средстава за стабилизацију, као што су натријум борохидрид (NaBH<sub>4</sub>), натријум цитрат или поливинилпиролон (PVP), могу се формирати наносфере, нанокотке, нанопризме, хексагонални нанолистички сребра. Затим се врши сулфидизација наночестица сребра, углавном увођењем натријум сулфида или тиаоцетамида (ТАА) [126, 129, 131, 132, 134]. У случају наносфера сребра, слој сребро сулфида се формира уни-

формно око честице, док у случају нанопризми, нанокоцки и нанолистића сулфидизација почиње на теменима, а затим на ивицама и, у зависности од концентрације сулфидних јона, омотач сребро сулфида се формира око Ag језгра [132]. Ово се може објаснити чињеницом да су атоми сребра на теменима мање координисани суседним атомима и мање покривени молекулима стабилизујућих агенаса. Овај тип синтезе може се применити и у присуству биополимера како би се добили наноконструктивни филмови [136]. Лиу (Bing Liu) и сарадници су предложили механизам формирања сребро-сулфида на површини наночестица сребра [130]:



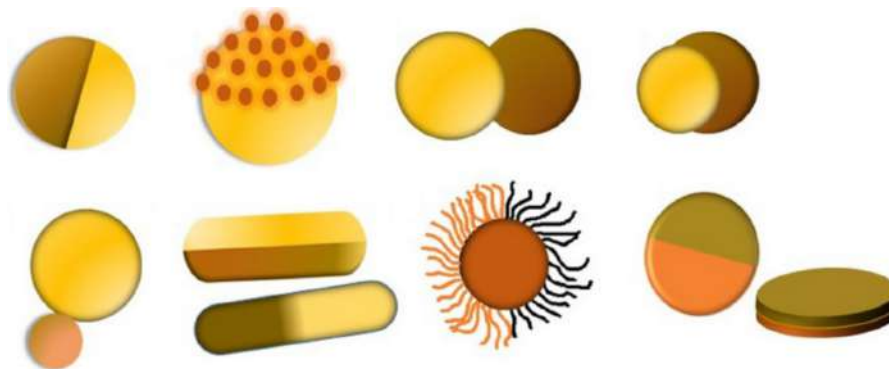
где је промена стандардне Гибсове енергије  $\Delta G^\circ = -491.8 \text{ kJ}$  што имплицира да се процес сулфидизације наночестица сребра одиграва готово тренутно након увођења сулфидног прекурсора. Ag-Ag<sub>2</sub>S језгро-омотач наночестице могу имати и обрнуту структуру, односно Ag<sub>2</sub>S може бити материјал језгро, а Ag омотач. Један од начина за добијање ових структура је фотоиндукована синтеза са матрицом. Како су приказали Басу (Minmoyee Basu) и сарадници, додатком AgNO<sub>3</sub> у првобитно припремљене CuS наночестице које служе као матрица, долази до измене Cu<sup>2+</sup> и Ag<sup>+</sup> јона, а како се цео процес одвија под дејством видљиве светлости, долази до депозиције Ag на површину Ag<sub>2</sub>S наночестица [129]. Ag-Ag<sub>2</sub>S хибридни наносистема се могу добити и у форми нанотуба сулфидизацијом нашоштапића Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> употребом тиаоцетамида и уз присуство микроталасног зрачења [126] или сулфидизацијом Ag нашоштапића употребом сумпора [13]. Такође, хетеродимери се могу формирати од Ag нанопризми и Ag<sub>2</sub>S сферних честица из CdS као матрице, AgNO<sub>3</sub> као прекурсора за Ag наночестице и PVP као средства за стабилизацију [137]. У новијим истраживањима све чешће се јављају примери синтезе Ag-Ag<sub>2</sub>S Јанус морфологије.

### Јанус наночестице

Јанус наночестице су тип хетеродимерних наносистема који се састоје од две половине састављене од два материјала различита по хемијском саставу и физичким својствима, тако да се на свакој половини може одигравати различита хемијска реакција. Сам термин „Јанус” у науци су првобитно увели Казагранде (C. Casagrande) и сарадници 1989. године описујући сферне честице стакла чија је једна хемисфера хидрофилна а друга хидрофобна [138], а назив су добиле по Јанусу, римском богу са два лица. Касније, 1992. године сер Пјер-Жил де Жен (Sir Pierre-Gilles de Gennes) је, у свом предавању на додели Нобелове награде за физику, указао на анизотропна физичка и хемијска својства Јанус честица.

Са открићем Јанус наносистема, велики труд у науци је уложен у истраживање метода синтезе Јанус облика различитог хемијског састава, како би се успешно искористила својства појединачних система који их чине или како би се добила потпуно нова својства. Сумирано у неколико типова, Јанус наноформе могу се добити модификацијом површине делом маскиране честице, раздвајањем фаза неорганских хибридних структура (у легурама или језгро-омотач наночестицама хемијском реакцијом може доћи до раздвајања

компоненти у Јанус облик), путем нуклеације контролисане површином (карактеристична за добијање несферних Јанус облика, где површина хомогене наночестице служи као основа за раст друге наночестице) или спонтаним самосостављањем (углавном при синтези Јанус наночестица са полимерном компонентом или путем самоорганизације лиганата на површини неорганских наночестица) [139]. Типови Јанус морфологија приказани су на слици II.3.



Слика II.3: Различити облици Јанус хибридних наносистема. Слика преузета из референце [68].

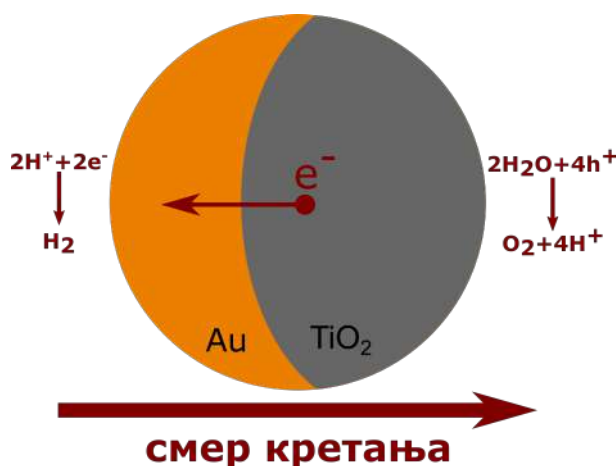
Јанус хибридни наносистеми су нарочито значајни због унапређених оптичких особина у поређењу са другим типовима хибридних система. Побољшана интеракција са светлошћу заједно са могућношћу контроле таласне дужине апсорпције или интензитета емисије светлости, омогућиле су овим материјалима примену у сензорима, фототермалним и фотодинамичким терапијама, катализи, биоимицингу.

Један од најиспитиванијих Јанус наносистема је  $\text{Au-TiO}_2$ . Титанијум диоксид је полупроводник велике ширине забрањене зоне од 3,2 eV који у анатас кристалној форми има добре фотокаталитичке и фотонапонске особине. Показано је да је ефекат поља у непосредној близини плазмонске наночестице (енг. near-field effect) различит у случају центросиметричних форми као што је језгро-омотач у односу на Јанус форму, а као последица те разлике јавља се и разлика у ефикасности фотокаталитичких процеса [17]. Користећи DDA (discrete dipole approximation) метод, Сех (Z. W. Seh) и сарадници су на основу експерименталних података симулирали расподелу и интензитет квадрата амплитуде електричног поља у блиском окружењу чистих наночестица злата, хибридних језгро-омотач и хибридних Јанус  $\text{Au-TiO}_2$  система. Очекивано, у случају хибридних система интензитет поља је био значајно појачан у односу на саме наночестице злата услед веће вредности индекса преламања  $\text{TiO}_2$  на  $\text{Au-TiO}_2$  међуповршини. Даље, у Јанус структури уочена је преферентна дистрибуција квадрата амплитуде поља на делу површине наночестица злата који је у контакту са титанијум диоксидом у односу на део површине који је у контакту са растварачем. Услед тога, апсорпција светлости, а последично и генерисање носиоца наелектрисања се одвија у делу Јанус система у ком су  $\text{Au}$  и  $\text{TiO}_2$  у

контакту, што омогућава одвијање редокс процеса пре него што дође до рекомбинације носиоца наелектрисања. Као последица овакве расподеле индукованог електричног блиског поља, ефикасност фотокаталитичких процеса Јанус Au-TiO<sub>2</sub> је знатно боља у односу на друге морфологије [17, 140, 141].

### Микро/наномотори

Последњих неколико година Јанус наночестице се интензивно изучавају за примене у фабрикацији микро/наномотора. Појам наномотори први је увео чувени физичар и нобеловац Ричард Фajнман (Richard Philips Feynman) у свом чувеном говору *There's a Plenty of Room at the Bottom* 1959. године на Калифорнијском технолошком институту (енг. California Institute of Technology, Caltech). Међутим, сам развој микро/наномотора почео је знатно касније. Микро/наномотори су, обично, Јанус хибридни системи који имају једну активну половину чија је улога да катализује хемијску реакцију која доводи до механичког кретања система у води у смеру супротном од активне половине [142], како је приказано на слици II.4.



Слика II.4: Приказ фотокаталитичких процеса који доводе до покретања Јанус микро/наномотора.

Кретање микро/наномотора може бити изазвано каталитичком реакцијом у води уз присуство горива као што је водоник пероксид или хидразин. Репрезентативни пример овог типа наномотора су Au-Pt наноштапићи [143]. Наиме, Au и Pt су катализатори редукције, односно оксидације воденог раствора водоник пероксида. Оксидацијом H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на Pt страни наноштапића настају протони који прелазе на Au страну, а самим тим долази и до електроосмотског кретања молекула воде такође са Pt на Au страну, што изазива кретање наномотора кроз флуид у супротном смеру [144]. Овај механизам кретања је познат као аутоелектрофореза (енг. self-electrophoresis). Сличан метод, аутодифузија (енг. self-diffusiophoresis) подразумева кретање изазвано концентрационим градијентом око микро/наномотора, где се за пример могу узети Pt - полистирен Јанус наносфере. Као и у

претходном случају, на половини сфере прекривене платином одиграва се оксидација водоник пероксида и ствара се локални градијент концентрације молекула кисеоника и воде који покреће наномотор [145]. Ова два механизма карактеристична су за микро/наномоторе мањих димензија и, у принципу, брзине оваквих мотора су мале ( $\sim 3 \mu\text{m/s}$ ). У случају Јанус мотора димензија реда величине неколико микрометара, мотори се покрећу млазним механизмом (енг. bubble-propulsion), односно на активној половини Јанус микромотора се формирају мехурићи гаса који покрећу честицу [146]. На овај начин могу се постићи брзине које су знатно веће од брзина мотора покренутих помоћу претходна два механизма. Поред поменутих, могућ механизам кретања је и термофореза, односно кретање изазвано стварањем термалног градијента на површини честица [147].

Фабрикација микро/наномотора који се могу контролисано кретати кроз средину и обављати одређене функције изузетан значај има у области животне средине и биомедицине. Јанус микро/наномотори могу имати примену у пречишћавању вода фотокаталитичком разградњом органских боја [148], антимикуробном активношћу, као и адсорпцијом тешких метала [149]. Са друге стране, могу се искористити као носиоци лекова на специфично место [150, 151], као сензори [152] или за имиџинг [153].

Тренутно, истраживања у области микро/наномотора су све више усмерена ка изучавању система покренутих светлошћу (енг. light-induced propulsion), односно посредством фотокаталитичких или фототермалних реакција. Предности светла као иницијатора кретања су, пре свега, што није потребна употреба токсичних хемијских средстава која се користе као гориво, а затим и могућност једноставне контроле кретања честице путем контроле интензитета и таласне дужине светлости. Највише испитивани системи чије се кретање изазива светлошћу су Јанус хибридне структуре на бази титанијум диоксида, управо због добрих фотокаталитичких својстава овог материјала. Иако су највеће брзине постигнуте за Pt-TiO<sub>2</sub> Јанус хибридне системе, много више научних истраживања је фокусирано на испитивање Au-TiO<sub>2</sub> микро/наномотора, због економичности и веће заступљености злата [154]. Au-TiO<sub>2</sub> Јанус микромотори се покрећу под дејством ултраљубичасте светлости и без присуства горива постижу задовољавајуће брзине [155]. Након озрачивања Au-TiO<sub>2</sub> Јанус честице фотонима из ултраљубичасте области, на TiO<sub>2</sub> половини се формирају електрон-шупљина парови. Електрони затим, због ниже вредности енергије Ферми нивоа Au у односу на минимум проводне зоне TiO<sub>2</sub>, прелазе на Au половину, на којој се одиграва реакција редукције H<sup>+</sup> јона у H<sub>2</sub>, док шупљине на TiO<sub>2</sub> половини иницирају реакцију оксидације воде, како је приказано на слици II.4. Како се процес редукције одиграва спорије од процеса оксидације, на TiO<sub>2</sub> долази до накупљања H<sup>+</sup> јона, који генеришу електрично поље на страни метала а тиме и кретање честица у супротном смеру.

До сада је развијено доста хибридних наноструктура које могу имати примену као микро/наномотори, а које се углавном покрећу у присуству горива или под утицајем ултраљубичасте светлости, као што су, на пример, Ag-ZnO наноштапићи [156]. Међутим, мали је број истраживања у којима је као стимуланс за покретање коришћена видљива или блиска инфрацрвена светлост. Фотоексцитација у овом опсегу енергија је круцијална за употребу микро/наномотора у биомедицинским истраживањима (као биосензори, носи-

оци лекова и слично), као и фотокаталитичку деградацију полутаната у природним водама под дејством сунчеве светлости. Примери микро/наномотора чије се кретање стимулише видљивом светлошћу су BiOI микросфере делимично прекривене златом или платином [157], Ag-AgCl<sub>2</sub> [158], као и Au-BTiO<sub>2</sub> (B-black), али уз присуство водоник пероксида [159]. SiO<sub>2</sub>-Au је до сада најиспитиванији Јанус систем чије је кретање посматрано под утицајем блиске инфрацрвене светлости [160, 161].

Синтеза и испитивање микро/наномотора који се покрећу под дејством светлости у видљивој и блиској инфрацрвеној области електромагнетног зрачења је веома изазован задатак са широким простором за истраживање. У оквиру ове докторске дисертације биће предложени Ag-Ag<sub>2</sub>S/TiO<sub>2</sub> хибридни наносистеми који се понашају као наномотори који се покрећу под утицајем светлости из наведених области.

### **Ag-Ag<sub>2</sub>S Јанус хибридни наносистеми и потенцијална примена у фабрикацији микро/наномотора**

Ag-Ag<sub>2</sub>S наночестице са Јанус морфологијом добијане су помоћу неколико различитих метода хемијске синтезе. Ма (Xiaohong Ma) и сарадници су методом синтезе без присуства светлости и контролисањем концентрације стабилизатора раста (СТАВ), добили сферне Јанус честице средње величине 13 nm [162]. Тестирањем антимикробне активности ових честица на бактерији *E. Coli* показали су да је инактивација бактерија три пута бржа са десет пута мањом концентрацијом Ag-Ag<sub>2</sub>S Јанус наночестица у односу на наночестице истог састава са језгро-омотач морфологијом [16]. Дута (Dipanka Dutta) и сарадници су методом нетоксичне хемијске синтезе добили Ag-Ag<sub>2</sub>S Јанус структуре стабилизоване целулозом и испитивали процес каталитичке хидрогенизације нитрофенола у циљу добијања нетоксичног аминифенола [163]. Ag-Ag<sub>2</sub>S Јанус наночестице су добијене и термалном декомпозицијом само једног прекурсора - сребро диетилдитиокарбамата уз додатак сурфактаната октадециламина и олеинске киселине [164]. Ове наночестице су испољиле широк опсег апсорпције светлости који обухвата ултраљубичасту преко видљиве па све до блиске инфрацрвене области, а такође показано је да емитују светлост са максимумом флуоресценције на 980 nm. Новије истраживање Занга (Xuan Zhang) и сарадника показало је да Јанус Ag-Ag<sub>2</sub>S наносистем може бити успешно примењен у *in vivo* флуоресцентном имиџингу у инфрацрвеној области као и за детекцију индукованог присуства H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [165].

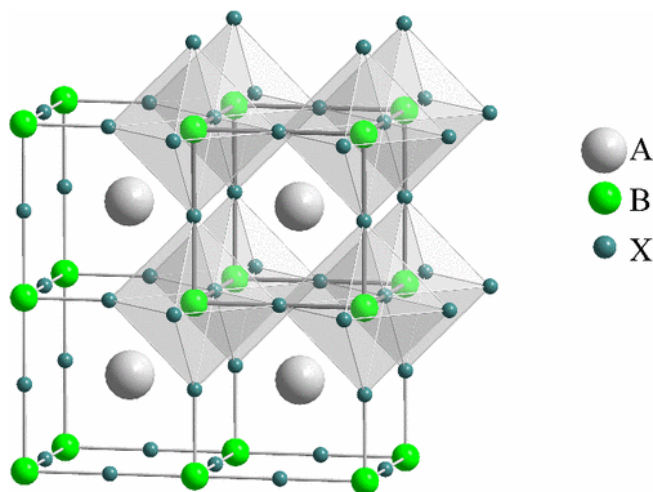
Досадашњи резултати показују да се фотокаталитичка својства Ag-Ag<sub>2</sub>S Јанус наносистема потенцијално могу искористи за конструкцију наномотора чије покретање би се индуковало помоћу светлости видљиве и блиске инфрацрвене области ЕМ спектра мада о томе још увек нема података у научној литератури. Међутим, могу се наћи резултати о Ag-Ag<sub>2</sub>S/TiO<sub>2</sub> хетеронаносистемима који поседују изузетна фотокаталитичка својства у ултраљубичастој, видљивој и инфрацрвеној области [166–170]. Ово значи да би се спајањем TiO<sub>2</sub>, полупроводника велике ширине забрањене зоне, који се већ користи за конструкцију микромотора, са Ag-Ag<sub>2</sub>S системом, могли добити Јанус хибридни наносистеми, који би потенцијално могли да се понашају као микро/наномотори, а чије би се кретање могло индуковати широким опсегом ЕМ зрачења од ултраљубичасте до инфрацрвене области.

Овакви микро/наномотори би имали примену у фотокаталитичком пречишћавању воде, продукцији водоника из водених раствора и биомедицинским истраживањима.

## II.3 Ag-Vi-I наносистеми

### II.3.1 Перовскити

Перовскити су класа хибридних полупроводника који имају кубну кристалну структуру калцијум титаната  $\text{CaTiO}_3$  који је добио име према руском минералогу Леву Перовском. Установљена је општа формула перовскита -  $\text{ABX}_3$ . Катјон А се налази у центру кристалне решетке и окружен је са 12 атома анјона X, који заједно са катјоном В формирају  $\text{BX}_6$  октаедре, како је приказано на слици II.5.



Слика II.5: Кубна кристална структура  $\text{ABX}_3$  перовскита. Слика преузета из референце [171].

Структуру стронцијум титаната и других  $\text{ABX}_3$  хемијских састава је установио минералог Голдшмит (Victor Goldschmidt) [172], који је увео појам фактор толеранције дефеката (енг. tolerance factor -  $t$ ). Овај фактор дефинише колико се може изменити јонска структура а да материјал задржи карактеристике перовскита и дат релацијом:

$$t = \frac{R_A + R_x}{\sqrt{2}(R_B - R_x)} \quad (\text{II.3.1})$$

где су  $R_A$  и  $R_B$  радијуси катјона, а  $R_x$  радијус анјона. За стронцијум титанат је  $t=1$  што значи да има идеалну кубну кристалну решетку. Када је јонски радијус катјона А мањи, односно јонски радијус атома В већи од идеалног, фактор толеранције је  $t < 1$ , и стабилна је орторомбична структура, док су у случају  $t > 1$  стабилне тетрагонална и хексагонална кристална решетка [173]. Ове структуре настају колективним смицањем  $\text{BX}_6$  октаедра.

Јонски радијуси А катјона између  $1,60 \text{ \AA}$  и  $2,50 \text{ \AA}$  су погодни за формирање перовскитне структуре. Уколико фактор толеранције има вредности између 0,75 и 1 значи да је перовскитна структура стабилна [174]. Велика одступања фактора толеранције од јединице значе да је нарушена кристална структура перовскита услед присуства дефеката у кристалној решетки, који зависе од избора катјона и ањона. Као и код других кристалних материјала, и у перовскитним материјалима се јављају Шотки (Schottky) дефекти (који подразумевају ваканције настале истовременим одсуством катјона и ањона), Френкелови дефекти (који представљају пар ваканција - интерстиција у кристалу), дислокације (катјони измештени из својих правих тетраедрално и октаедрално координисаних положаја) и дефекти на границама кристала [175]. На физичке особине перовскита у великој мери утичу присутни дефекти, тако да се оне могу подешавати изменом катјона и/или ањона али на тај начин да вредност фактора толеранције остане блиска јединици.

### Олово -халидни перовскити

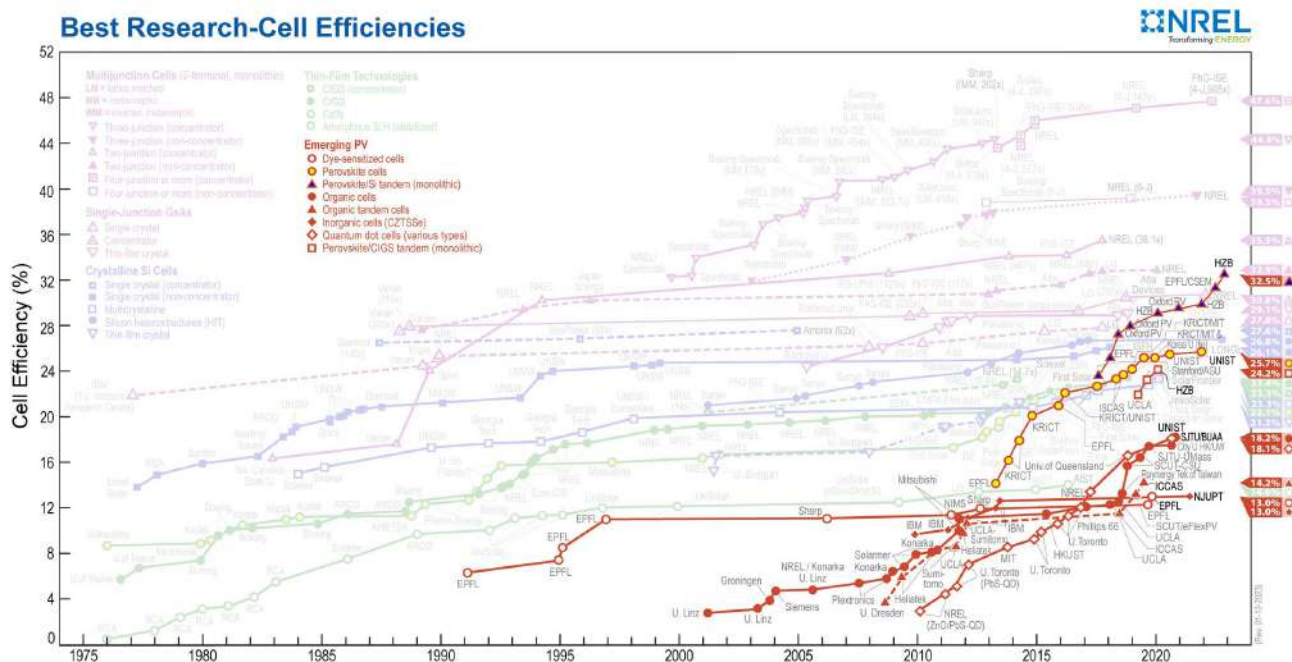
Метало-халидни перовскитни материјали су највише испитивани за фотокаталитичке процесе и инкорпорацију у фотонапонске уређаје (фотодетекторе, LED) и соларне ћелије, због погодне ширине забрањене зоне која им омогућава апсорпцију светлости у широкој области видљивог дела ЕМ спектра, високог апсорпционог коефицијента [176], малих вредности ефективних маса носиоца наелектрисања [177] као и одговарајућег положаја валентних енергетских нивоа, који су блиски валентним нивоима материјала који имају улогу транспорта носиоца наелектрисања. У структури овог типа перовскита, А представља моновалентни катјон (органички  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $\text{HC}(\text{NH}_2)_2$  или неорганички Cs), В дивалентни катјон тешког метала (Pb, Sn), а X ањон халогена (Cl, Br, I). Најиспитиванији перовскити у овој класи су органички или неорганички халиди олова, чијом употребом као активног слоја највиша постигнута вредност PCE у соларним ћелијама износи преко 25 % (слика II.6)[5, 178].

Развој олово-халидних перовскита као активног слоја за соларне ћелије започео је радом Кођиме (Akihiro Kojima) и сарадника [179]. Они су коришћењем видљиве светлости и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  апсорбера добили PCE од 3,81%. Изузетне перформансе ових материјала последица су високе толеранције на дефекте, које произилазе из карактеристичне електронске структуре. Наиме, показано је да је антивезивни карактер електронских стања блиских максимуму валентне зоне и везивни карактер стања блиских минимуму проводне зоне узрок толеранције на дефекте у полупроводницима [180, 181]. У овом случају услед било каквог дефекта, некоординисана стања (енг. dangling bonds) ће се појавити као резонанције унутар валентне зоне уместо у забрањеној зони. Антивезивни карактер стања блиских максимуму валентне зоне присутан је у бинарним системима са делимично оксидованим катјоном метала, као што су халиди метала треће групе (Ga, In, Tl) или халкогениди метала четврте групе (Ge, Sn, Pb) 1:1 стехиометрије. Ова електронска структура карактеристична је и за  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  због делимично оксидованог Pb [182]. Како се може видети на слици II.7, катјон олова  $\text{Pb}^{2+}$  је у  $6p^26p^0$  електронској конфигурацији.

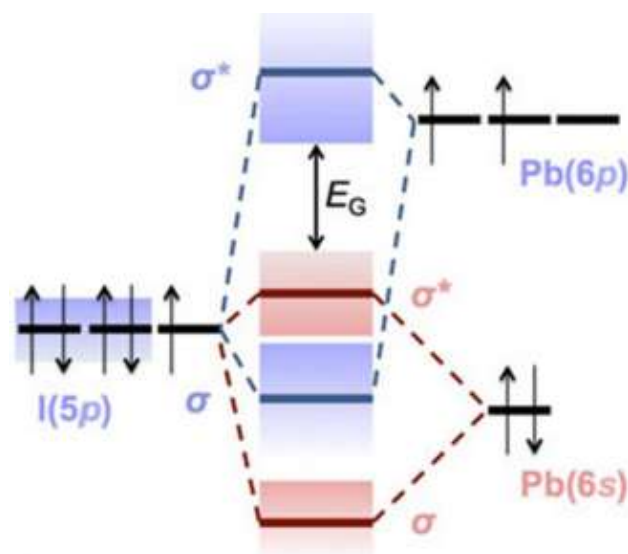
Интеракцијом Pb 6s и I 5p орбитала настају везивна орбитала унутар и антивезивна



## II. Фотоemisiona spektroskopija hibridnih nanosistema



Слика II.6: Позиција перовскита на скали ефикасности соларних ћелију у функцији избора материјала за апсорпцију светлости. Слика преузета са сајта National Renewable Energy Laboratory [5].



Слика II.7: Формирање молекулских орбитала из атомских орбитала Pb и I у валентном региону перовскита. Слика преузета из референце [183].

орбитала на максимуму валентне зоне, што омогућава толеранцију ваканција катјона и велику покретљивост шупљина. Такође, са слике се види и да минимум проводне зоне чини

Pb бр - I 5p антивезивна орбитала. У случају анјонских ваканција, некоординисана стања ће се појавити као резонанције унутар проводне зоне, само ако су ширина и дисперзија забрањене зоне такве да минимум проводне зоне падне испод енергије Pb бр орбитале, а то је могуће услед јаког спин-орбитног спрезања индукованог великом масом Pb [184]. Услед толеранције анјонских ваканција, већа је и покретљивост електрона. Значи, дефекти ваканција су на ивицама валентне и проводне зоне, а не унутар забрањене зоне, што смањује нерадијативну рекомбинацију носиоца наелектрисања а повећава њихову покретљивост и време живота, које достиже вредности од неколико наносекунди до неколико стотина наносекунди [185]. Такође, вредност дифузионе дужине електрона и шупљина у олово-халидним перовскитима може достићи и 1  $\mu\text{m}$  што је према једначини II.1.11 директно сразмерно ефикасности конверзије светлосне енергије [185].

### Наночестице перовскита

Поред 3D макроскопских перовскита, велику пажњу у науци имају и 2D слојевите наноструктуре, као што су нанолистићи, нанотањирећи и 0D квантне тачке. Ови наносистеми испољавају квантни ефекат ограничења, што значи да се њиховим оптичким особинама може манипулисати променама димензија наносистема. У 2D наноструктурама, метал-халидни октаедри раздвојени су органским молекулима са дугим алкилним ланцима, и могу се формирати вишеслојне структуре са контролисаним бројем слојева. Када дебљина слојевитог 2D наносистема постане упоредива са Боровим радијусом ексцитона, мења се ширина забрањене зоне, па и таласне дужине апсорбоване и емитоване светлости [186]. Вредност ширине забрањене зоне директно је зависна од броја слојева и може имати вредности од 1,52 eV ( $n \rightarrow \infty$  што одговара макроскопском кристалу) до 2,43 eV (што одговара монослоју,  $n=1$ ) [187]. Максимуми апсорпције и емисије светлости померени су ка већим енергијама у односу на аналогне макроскопске кристале, а квантна ефикасност фотолуминисценције може бити 50-60 % што се објашњава повећањем везивне енергије ексцитона и вероватноће за радијативну рекомбинацију [188]. Већа везивна енергија ексцитона (која се јавља као последица ограничења носиоца наелектрисања на нанодимензије) резултира мањом ефикасношћу конверзије светлости у соларним ћелијама међутим, 2D слојевити перовскити испољавају већу стабилност током дуготрајног осветљавања, а и у присуству влаге [187].

### II.3.2 Фотонапонске ћелије са перовскитима

Велики број истраживања усмерен је ка конструкцији ефикасних, стабилних и економичних соларних ћелија и других фотонапонских уређаја са перовскитима као апсорбујућим материјалима, како макроскопским кристалима, тако и наноматеријалима [52, 189]. За конструкцију ефикасне соларне ћелије, неопходан је избор материјала за транспорт носиоца наелектрисања компатибилних са активним слојем. У случају соларних ћелија са перовскитним материјалима као активним слојем као електроде од проводног стакла најчешће се употребљавају калај (IV) оксид допиран флуором, познатији као FTO стакло (FTO - fluorine doped tin oxide) и индијум калај оксид или ITO стакло (ITO - indium

tin oxide). Ове материјале одликује висока проводност, транспарентност у видљивој области спектра, као и висока термална и хемијска стабилност. Као материјал за транспорт електрона (ETL) користе се полупроводници велике ширине забрањене зоне као што су  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{SnO}_2$ , чиме је омогућено да више светлости буде апсорбовано од стране активног материјала [190]. Минимум проводне зоне ETL слоја треба да буде уједначен са минимумом проводне зоне активног слоја и електроде од проводног стакла како би дошло до усмереног транспорта електрона. Структура ETL материјала може бити мезопорозна и планарна (компактна), па се у складу с тим и фотонапонске ћелије у литератури дефинишу као мезопорозне или планарне [191]. Материјал за транспорт шупљина (HTL) мора имати такву електронску структуру да валентни ниво има блиску енергију са валентним нивоом активног слоја. Поред тога, потребно је да поседује високу покретљивост шупљина и добру проводност. Као HTL материјал могу послужити полимери поли [би-(4-фенил)(2,4,6-триметилфенил) амин] (poly[bis-(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine] - РТАА) и поли (3-хексилтиофен-2,5-диил) (poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) - РЗНТ), органски материјали као што је 2,2', 7,7'-тетракис [N, N-Ди (4-метоксифенил) амино] -9,9'-спиробифлуорен (2,2',7,7'-tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene - Spiro-OMeTAD) или неоргански материјали као што су  $\text{NiO}_x$  и  $\text{CuSCN}$ , који се најчешће користе у инверзној конфигурацији.

### Бизмут - халидни хибридни системи

Упркос извршним карактеристикама олово-халидних перовскита, велика препрека за њихову комерцијалну употребу је хемијска нестабилност. Ови материјали лако деградирају на повишеним температурама, у присуству кисеоника, влаге и поларних растварача, као и под дејством електрона ниских енергија [192, 193]. Такође, олово је токсично и његова употреба може имати негативан утицај на човека и животну средину [194]. Узимајући у обзир ове разлоге, започета су истраживања за налажење хемијски стабилних перовскитних структура које би имале сличне или исте перформансе, а у којима би олово било замењено неким мање токсичним елементом. Елементи р блока периодног система (електронске конфигурације  $ns^2np^{1-6}$ ) у делимично оксидованом стању са конфигурацијом  $ns^2np^0$  у комбинацији са халогеним елементима могу такође формирати структуру толерантну на дефекте. Установљено је да су двовалентни катјони из ове групе елемената Ga, Ge, Sn делимично хемијски нестабилни [194, 195]. Са друге стране, тровалентни катјони Sb и Bi су потенцијално успешна замена за олово због значајно веће хемијске стабилности при атмосферским условима [196, 197].

$\text{Bi}^{3+}$  је катјон тешког метала велике масе, па је очекивано спин-орбитно спрезање које води дисперзивности зона (што су зоне дисперзније, мање су ефективне масе носиоца наелектрисања, а самим тим су им веће покретљивости). Бизмут може градити халидне перовските структуре генералне формуле  $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_9$  где А катјон може бити  $\text{Cs}^+$  или  $\text{MA}^+$  [198, 199]. Међутим, ови материјали имају велику ширину забрањене зоне и ниску ефикасност конверзије светлосне енергије. Такође, инкорпорацијом једновалентног катјона у октаедарску структуру бизмут-халида могу се формирати двоструки перовскити као што

су  $A_2AgBiX_6$  (A - Cs, Rb, MA, FA, X - I, Cl, Br). Најиспитиванији у овој групи материјала је  $Cs_2AgBiX_6$  који има кубну  $Fm\bar{3}m$  кристалну структуру [200]. У класи бизмут-халидних материјала, потенцијални кандидати за соларне ћелије су и Ag-Bi-I рудорфити.

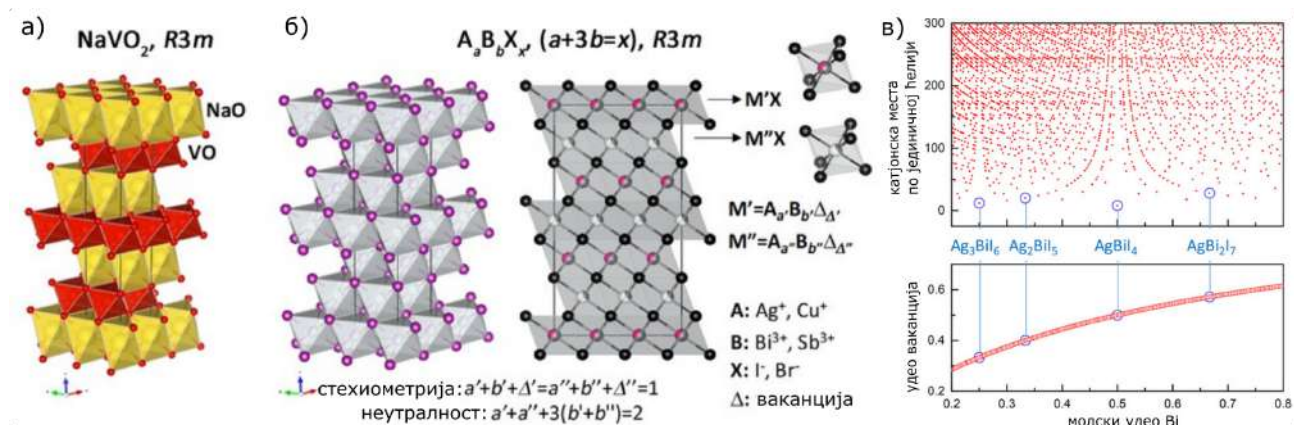
### II.3.3 Сребро-бизмут-јодид рудорфити

Испитивања Ag-Bi-I хибридних система започела су радом Форкроја (P. H. Fourcroy) и сарадника који су проучавали псеудо-бинарни AgI - BiI<sub>3</sub> систем. Установили су да испитивани систем кристализује у две тернарне фазе, хексагоналну  $Ag_2BiI_5$  и кубну  $AgBi_2I_7$  [201]. Касније, Машадијева (Leyla F. Mashadieva) и сарадници су испитивањем бинарних смеша AgI и BiI<sub>3</sub> различитих моларних односа, закључили да при одређеним условима и датим молским односима прекурсора могу бити стабилне две фазе  $Ag_2BiI_5$  и  $AgBi_2I_7$ , док су у одређеним условима присутне мешавине тернарних и бинарних фаза [202]. Са друге стране, од стране две одвојене истраживачке групе предложене су хексагонална  $Ag_3BiI_6$  и  $AgBi_4$  кубна структура у којима Ag и Bi заузимају октаедарске интерстицијалне центре у којима су координисани са по шест I јона [203, 204].

Нова класа тернарних Ag-Bi-I система опште формуле  $A_aB_bX_{a+3b}$  (A - Ag, Cu, В - Bi, Sb, X - I, Br) названа је рудорфити, према прототипној кристалној структури  $NaVO_2$  откривеној од стране Валтера Рудорфа (Walter Rüdorff). Кристалну структуру  $NaVO_2$  чине наизменични слојеви  $[NaO_6]$  и  $[VO_6]$  октаедара са заједничким ивицама (слика II.8.а). Кристалну структуру Ag-Bi-I рудорфита чине  $[AX_6]$ ,  $[BX_6]$  и  $[\Delta X_6]$  октаедри, где су  $\Delta$  неутралне ваканције чији број је одређен из услова неутралности услед различитих оксидационих стања Ag и Bi [6]. Наиме, структура халидних рудорфита се може представити као  $M'M''X_2$ , где су  $M'$  и  $M''$  катјонске подрешетке, а X ањонска подрешетка. Како је X једновалентни ањон, позиције у катјонској подрешетки су дате као  $M' = A_{a'}B_{b'}\Delta_{\Delta'}$  и  $M'' = A_{a''}B_{b''}\Delta_{\Delta''}$  где  $a'$ ,  $b'$ ,  $\Delta'$ ,  $a''$ ,  $b''$ ,  $\Delta''$  представљају попуњености A, B и  $\Delta$  у сваком слоју, и могу имати вредности било ког реалног броја у интервалу од 0 до 1, тако да задовољавају правила стехиометрије, односно  $a' + b' + \Delta' = 1$ ,  $a'' + b'' + \Delta'' = 1$  и неутралности наелектрисања  $a' + a'' + 3(b' + b'') = 2$  (слика II.8.б) [6].

На слици II.8.в представљене су могуће комбинације попуњених катјонских стања у зависности од састава, претпостављајући  $R\bar{3}m$  елементарну ћелију. Са слике се види да најмању елементарну ћелију имају хемијски састави  $Ag_3BiI_6$ ,  $Ag_2BiI_5$ ,  $AgBiI_4$  и  $AgBi_2I_7$ . Додатно, може се уочити да се са порастом молског удела бизмута повећава број ваканција у структури.

Утврђено је да  $A_aB_bX_{a+3b}$  хибридни рудорфити могу кристализовати у две фазе, ромбодарској  $R\bar{3}m$  симетрије и кубној  $Fd\bar{3}m$  симетрије. Која кристална структура ће се формирати зависи од моларног односа Ag и Bi, тако да ромбодарску кристалну структуру имају хемијски састави са већим уделом сребра, а кубну хемијски састави са већим уделом бизмута.



Слика II.8: а) Кристална структура рудорфита натријум ванадата, б) кристална структура сребро-бизмут-јодид рудорфита, в) попуњеност катјонских стања и удео вакантних места у октаедарској рудорфитној структури, у зависности од молског удела бизмута. Слика преузета из референце [6].

### Синтеза Ag-Bi-I хибридних система

За добијање Ag-Bi-I хибридних рудорфита развијено је неколико приступа, у којима су прекурсори AgI и  $\text{BiI}_3$ . Најчешће форме у којима су до сада фабриковани ови материјали су танки филмови и прахови. За добијање танких филмова користи се синтеза из раствора са депозицијом. Типови депозиције су депоновање на ротирајућу подлогу деловањем центрифугалне силе (енг. spin-coating) и метода накапавања (енг. drop casting). Spin-coating метода подразумева растварање прекурсора у органском растварачу као што је диметилформамид (dimethylformamide - DMF), диметилсулфоксид (dimethylsulfoxide - DMSO), њиховој мешавини у одређеном односу или н-бутиламин, затим депоновање на ротирајућу подлогу како би се одстранио растварач и, на крају, жарење на температурама 100-200 °C како би испарили преостали молекули растварача [205–207]. Како би се добио што униформнији филм и без шупљина које углавном настају у последњој фази синтезе, развијено је неколико стратегија. С обзиром на то да је растворљивост AgI у DMSO и DMF ниска, а филмови добијени из н-бутиламина имају неконтролисан раст кристала и дају слабију покривеност супстрата [208], могуће је побољшати растворљивост AgI на два начина. Први начин је загревање раствора прекурсора на температуре 70-130 °C пре депозиције [208–210]. Други начин је увођење адитива као што је јодоводонична киселина (HI) [211, 212] или литијум бис(трифлуорометилсулфонил)имид (lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide - LiTFSI) [213]. Показало се да се, осим повећане растворљивости прекурсора, овим модификацијама синтезе могу добити и боље морфологије филмова и већа покривеност супстрата. Са друге стране, научници су показали и да се на квалитет филмова, а тиме и оптоелектронске карактеристике, може утицати увођењем антирастварача у раствор прекурсора [6, 208, 211, 214], или струје инертног гаса или микроталаса на супстрат током депозиције [215–217]. Метода депозиције накапавањем се од spin-coating методе разликује у томе што се претходно загрејан раствор прекурсора накапава на загрејану ротирајућу

подлогу. На овај начин се могу добити равномернији филмови и већа кристална зрна, што може утицати на смањено присуство дефеката у филму [8, 218]. Једно новије истраживање показало је да се танки филмови могу формирати и у воденом раствору  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KI}$  у који је уроњен супстрат на коме се након неколико сати формира филм [219].

Прахови  $\text{Ag-Bi-I}$  рудорфита могу се добити синтезом у чврстом стању кристализацијом из растопа или жарењем. Кристализација из растопа је једна од првих метода за формирање  $\text{Ag-Bi-I}$  кристала и испитивање њихових фазних дијаграма. Синтеза се одвија у пећи у којој је успостављен температурни градијент, односно формиране две зоне, топла на температури око 20 K изнад тачке топљења компоненти и хладне на око 400 K. На овај начин прво су од елементарних компоненти високе чистоће добијени бинарни системи  $\text{AgI}$ ,  $\text{BiI}$  и  $\text{BiI}_3$ , а затим од бинарних компоненти су добијени тернарни  $\text{Ag-Bi-I}$  системи [202, 203]. Брицменовом методом кристализације из растопа могуће је добити  $\text{Ag-Bi-I}$  монокристал [220]. Метода жарењем подразумева мешање прахова  $\text{AgI}$  и  $\text{BiI}_3$  датог стехиометријског односа у авану, а затим се добијена мешавина заптива у вакуумиране ампуле од кварца, силицијума или од пирекс стакла. Жарење се врши на температурама преко 500 °C а хлађење узорака се може вршити нагло или постепено. Јунг (Ki Woo Jung) и сарадници су жарењем на 500 °C и спорим хлађењем узорка, независно од различитих почетних моларних односа прекурсора, добили само  $\text{Ag}_2\text{BiI}_5$  фазу, са одређеним уделом  $\text{BiI}_3$  у неким узорцима [7], док Коедтруад (Anucha Koedtruad) и сарадници тврде да се жарењем на 610 °C један дан, затим неколико дана на 350°C и наглим хлађењем само  $\text{AgBi}_2\text{I}_7$  може формирати као јединствена фаза [221]. Са друге стране Туркевич (Ivan Turkevych) и сарадници су жарењем на 610 °C и хлађењем до собне темперауре брзином 1 °C/min, успели да добију више фаза  $\text{Ag-Bi-I}$  без присутних фаза прекурсора [6].

У литератури постоји свега пар примера истраживања усмерених ка добијању наночестица и 2D слојевитих наносистема  $\text{Ag-Bi-I}$  рудорфита. Квантне тачке  $\text{Ag}_2\text{BiI}_5$ ,  $\text{AgBiI}_4$  и  $\text{AgBi}_2\text{I}_7$  просечног дијаметра 5 nm су формиране методом лигандом потпомогнутог таложења, где су као лиганди употребљени олеиламин и олеинска киселина. Добијене квантне тачке показале су дуже време живота у побуђеном стању од одговарајућих танких филмова [222]. Ли (Seul-Yi Lee) и сарадници су смањењем концентрације прекурсора и spin-coating методом депозиције добили расејане  $\text{Ag}_2\text{Bi}_3\text{I}_{11}$  наночестице просечног дијаметра 3,4 nm на мезопорозном  $\text{TiO}_2$  слоју [223]. Неколико студија 2D система приказује формирање  $\text{AgBiI}_3$  слојева раздвојених различитим молекулима [224–226]. Ли (Xiaotong Li) и сарадници су показали да оптичке карактеристике ових система зависе од органског катјона, односно размака између слојева [225]. Ширине забрањене зоне за ове системе су износиле 1,9 - 2,05 eV, што су нешто више вредности у односу на танке филмове и прахове, што је и очекивано с обзиром на смањене димензије кристала.

### Оптоелектронска својства $\text{Ag-Bi-I}$ рудорфита

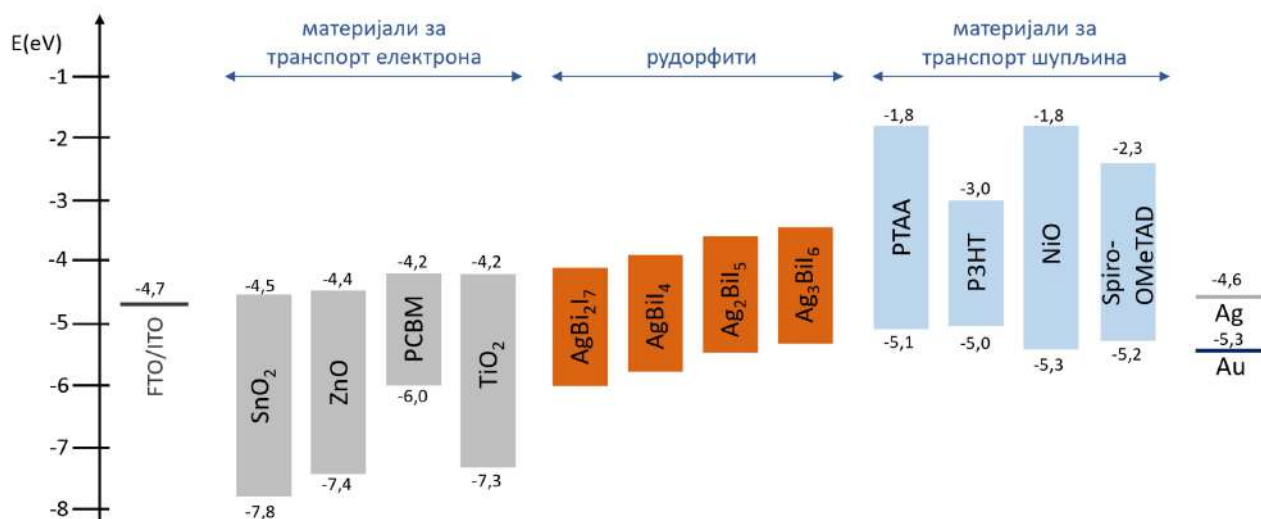
Испитивање фотонапонских својстава  $\text{Ag-Bi-I}$  за примену у соларним ћелијама и фотонапонским уређајима започело је релативно скоро. Како би се утврдило да је материјал

добар апсорбер потребно је измерити апсорпциони коефицијент, време живота носиоца наелектрисања и њихове ефективне масе, као и електронску структуру материјала, односно положај валентне и проводне зоне и ширину забрањене зоне.

Сансом (Harry C. Sansom) и сарадници су мерили апсорпционе коефицијенте различитих Ag-Bi-I материјала и добили вредности у интервалу  $10^5$ - $10^6$   $\text{cm}^{-1}$  у видљивој области ЕМ спектра, што су вредности блиске олово-халидним перовскитима, [176] и установили да ове вредности не зависе значајно од хемијског састава и кристалне структуре самог рудорфита [218]. Они су такође израчунали вредности ефективних маса носиоца наелектрисања за кубну и ромбоедарску  $\text{AgBiI}_4$  структуру. У ромбоедарској структури вредности ефективних маса електрона су  $0,6 m_e$  и  $0,8 m_e$ , а вредности ефективних маса шупљина  $1,0 m_e$  и  $0,9 m_e$  дуж  $\Gamma$ -Z, односно  $\Gamma$ -L правца. У кубној структури израчунате ефективне масе електрона и шупљина дуж  $\Gamma$ -L правца су  $0,4 m_e$ , а дуж  $\Gamma$ -Z правца ефективна маса електрона је  $1,8 m_e$  а шупљина  $1,3 m_e$ . Ове вредности су више у односу на вредности ефективних маса у олово-халидним перовскитима [177], па је и очекивано да ефикасност конверзије светлости има ниже вредности.

Ширина забрањене зоне ( $E_g$ ) Ag-Bi-I рудорфита одређивана је из Тауцове анализе апсорпционог спектра и њене вредности су у опсегу 1,50 - 1,94 eV [8, 221, 227]. Вредност ширине забрањене зоне је одређена хемијским саставом, величином честица и присуством дефеката који су последица начина синтезе. Максимум валентне зоне (енг. valence band maximum - VBM) мерен је ултраљубичастом фотоелектронском спектроскопијом (ultra-violet photoelectron spectroscopy - UPS) и налази се у опсегу -5,26 до -6,41 eV (у односу на вакуум), док минимум проводне зоне (енг. conduction band minimum - CBM), добијен као разлика вредности VBM и  $E_g$  има вредности између -3,64 и -4,33 eV. Установљено је да фазе богатије сребром поседују више вредности ширине забрањене зоне, као и нешто више енергије максимума валентне зоне и минимума проводне зоне од фаза богатијих бизмутом [228]. Положај VBM и CBM Ag-Bi-I рудорфита одговарају положајима валентних енергетских нивоа материјала који се користе за транспорт електрона (ETL) и шупљина (HTL), што је илустровано на слици II.9.

Прве резултате мерења ефикасности конверзије енергије у случају соларне ћелије са Ag-Bi-I хибридном системом као материјалом за апсорпцију светлости приказали су Ким (Younghoon Kim) и сарадници. Измерили су вредност ефикасности конверзије (PCE) 1,22 % употребом танког филма  $\text{AgBi}_2\text{I}_7$  кубне фазе [205]. Затим је друга група научника измерила PCE вредност 2.1 % у случају хексагоналне  $\text{Ag}_2\text{BiI}_5$  фазе, док су за случај кубног система добили веома ниску вредност [206]. Показало се да Ag-Bi-I рудорфити са већим уделом Ag дају веће вредности PCE [8]. До данас, највиша вредност PCE постигнута чистом фазом  $\text{Ag}_3\text{BiI}_6$  структуре износи 4,3 % са структуром соларне ћелије FTO-cTiO<sub>2</sub>-mTiO<sub>2</sub>-Ag<sub>3</sub>BiI<sub>6</sub>-PTAA-Au [6]. Са истом структуром рудорфита делимично модификованом сулфидним јонима постигнута је PCE од 5,5 % [215]. Значајно повећање ефикасности услед модификације објашњено је смањеном вредношћу ширине забрањене зоне подизањем максимума валентне зоне, који постаје боље уједначен са HTL материјалом.



Слика II.9: Однос валентних енергетских нивоа рудорфита и материјала за транспорт електрона, односно шупљина.

## II.4 Фотоемисиона спектроскопија аеросола синхротронским зрачењем

Познавање електронске структуре хибридних наносистема, као и међусобног односа енергетских нивоа између компоненти хибридног наносистема и система са којима ови системи интерагују, једна је од кључних информација за разумевање физичкохемијских особина хибридних наносистема, као и њихове улоге у фотоиндукованим процесима. Како би се одредила електронска структура датог система користе се *ab initio* теоријске методе, као што је теорија функционала густине са периодичним граничним условима (енг. Density Functional Theory - DFT) или експерименталне методе фотоелектронске спектроскопије, као што су фотоелектронска спектроскопија X-зрачењем (енг. X-ray photoelectron spectroscopy - XPS) и ултраљубичаста фотоелектронска спектроскопија (енг. ultraviolet photoelectron spectroscopy - UPS). Принцип фотоелектронске спектроскопије заснива се на фотоелектричном ефекту, према коме кинетичка енергија електрона избачених из атомске орбитале под дејством ЕМ зрачења зависи од енергије упадног зрачења ( $h\nu$ ) и енергије везе у датој орбитали ( $E_b$ ) [229]:

$$E_k = h\nu - E_b - \phi \quad (\text{II.4.1})$$

где је  $\phi$  - излазни рад електрона. Вредности кинетичке енергије фотоелектрона дају информацију о електронској орбитали са које је електрон избијен, а број избијених електрона дате енергије  $E_k$  даје информацију о густини, односно расподели, електронских стања [229].

Ултраљубичасти зраци у области енергија 5-100 eV могу избацити електроне са ва-



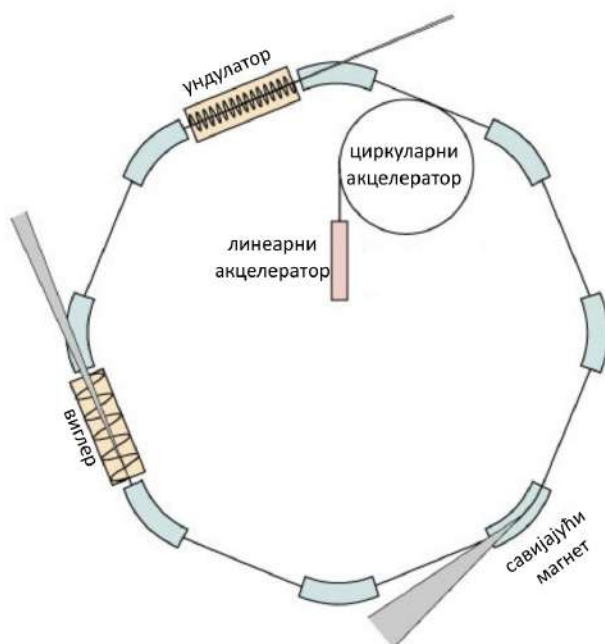
лентних нивоа, тако да се UPS спектроскопија користи за испитивање валентне електронске структуре кристала. Са друге стране X-зраци (меки X-зраци у области 100-1000 eV и тврди X-зраци енергија  $> 1000$  eV ) могу избацити електроне са валентних и унутрашњих нивоа, тако да се XPS техника користи за испитивање комплетне електронске структуре материјала [230]. С обзиром на то да средњи слободни пут електрона кроз неки материјал, који нису претрпели сударе, зависи од његове кинетичке енергије (која, према једначини II.4.1 зависи од енергије фотона који иницира јонизацију), фотоелектронска спектроскопија може да се користи за анализу материјала по дубини. У области меких X-зрака испитује се површина јер је средњи слободни пут електрона неколико нанометара [230].

Фотоелектронски или фотоемисиони спектар представља расподелу броја фотоелектрона према кинетичким енергијама, односно (из једначине II.4.1 ) везивним енергијама. Везивна енергија електрона је карактеристична за сваки елемент, тако да сваки максимум у фотоелектронском спектру припада тачно одређеном елементу, а интезитет максимума говори о заступљености датог елемента у узорку. Ово значи да се XPS техника може користити и за квалитативну и за квантитативну анализу. На положај максимума у XPS спектру утиче и хемијски састав, односно оксидационо стање датог елемента, услед промене енергије орбитала у различитом хемијском окружењу. Тако се на основу хемијског помака може установити у ком оксидационом стању се налази испитивани елемент и које су фазе присутне у материјалу. Фотоемисиони спектри виших стања p, d, f имају фину структуру услед спин-орбитног спрезања [229].

### II.4.1 Принцип фотоемисионе спектроскопије синхротронским зрачењем

Синхротронско зрачење емитују електрони који, крећући се брзинама приближним брзини светлости у вакууму, мењају правац кретања деловањем магнетног поља (Лоренцова сила). Продукција синхротронског зрачења у специјално дизајнираним акцелераторима електрона - синхротронима, састоји се од неколико процеса. Прво, извор електрона или електронски топ емитује електроне из метала који затим бивају убрзани електричним пољем у линеарном акцелератору (енг. linear accelerator - linac) до енергија око 100 MeV, из кога су даље усмерени ка циркуларном акцелератору (енг. booster) у коме се убрзавају до енергија реда величине GeV (слика II.10). Даље, убрзани електрони улазе у складишни прстен (енг. storage ring) у коме се трајекторија електрона контролише помоћу диполних магнета и уметнутих магнетних уређаја - виглера (енг. wiggler) или андулатора (енг. undulator). Променом правца кретања, деловањем магнетног поља магнетних уређаја, електрони губе енергију у виду електромагнетног синхротронског зрачења. Сноп синхротронског зрачења има тангенцијални правац у односу на кружну путању складишног прстена. На тим тангентама постављене су експерименталне станице - „линије” (енг. beamlines) на којима се врше експерименти. Експерименталне станице су дизајниране за карактеристичну врсту истраживања и користе само одређени домен енергија синхротронског зрачења.

Најзначајније одлике синхротронског зрачења су широк опсег енергија (од микротала-



Слика II.10: Структура синхротронског постројења. Слика преузета из референце [231].

са до тврдиХ X-зрака), висок интензитет и сјајност, висока спектрална резолуција и поларизабилност (линеарно, циркуларно). Такође, у читавом опсегу енергија могу се одабрати тачно одређене енергије са прецизношћу од око 0,1 % жељене енергије померањем дифракционих решетки у монохроматору. На тај начин се могу изоловано посматрати процеси иницирани блиским енергијама фотона. Сјај синхротронског зрачења описује осветљеност (број фотона у секунди по  $\text{mm}^2$ ) по квадратном милиметру и 0,1% ширине снопа. Магнетни уређаји су дизајнирајни тако да појачавају флуks, а тиме и сјајност зрачења [232]. Ради поређења, зрачење у синхротрону је за око десет редова величине сјајније у односу на лабораторијске изворе X-зрачења [230]. Висок сјај синхротронског зрачења има нарочит значај у анализи разређених система, као што су молекули и наночестице ниских концентрација у гасној фази, јер обезбеђује добијање спектра високе резолуције и високог односа сигнал/шум.

Фотоелектронска спектроскопија синхротронским зрачењем има низ предности у односу на конвенционалну XPS спектроскопију. Наиме, прецизан одабир енергије упадног фотона омогућава детаљну анализу електронских нивоа високе резолуције и без ограничења на резолуцију дефинисану распоном кинетичких енергија електрона, као што је случај у конвенционалним XPS уређајима у којима је енергија упадног зрачења константна, а резолуција по кинетичким енергијама дата са  $\Delta E_k/E_k \sim \text{const}$ . Такође, сигнал који потиче од Ожеових електрона се лако може разликовати од сигнала који потиче од фотоелектрона, јер ће се са променом енергије фотона, мењати и кинетичка енергија фотоелектрона, док ће енергија Ожеових електрона остати непромењена.

Могућност одабира синхротронског зрачења у врло уском опсегу енергија омогућава и елементарну анализу са одређене дубине узорка, јер средњи слободни пут фотоелектрона зависи од његове кинетичке енергије која зависи од енергије упадног зрачења према формули II.4.1. Употребом тврдиХ-зрака анализирана дубина може бити и преко 20 nm [230].

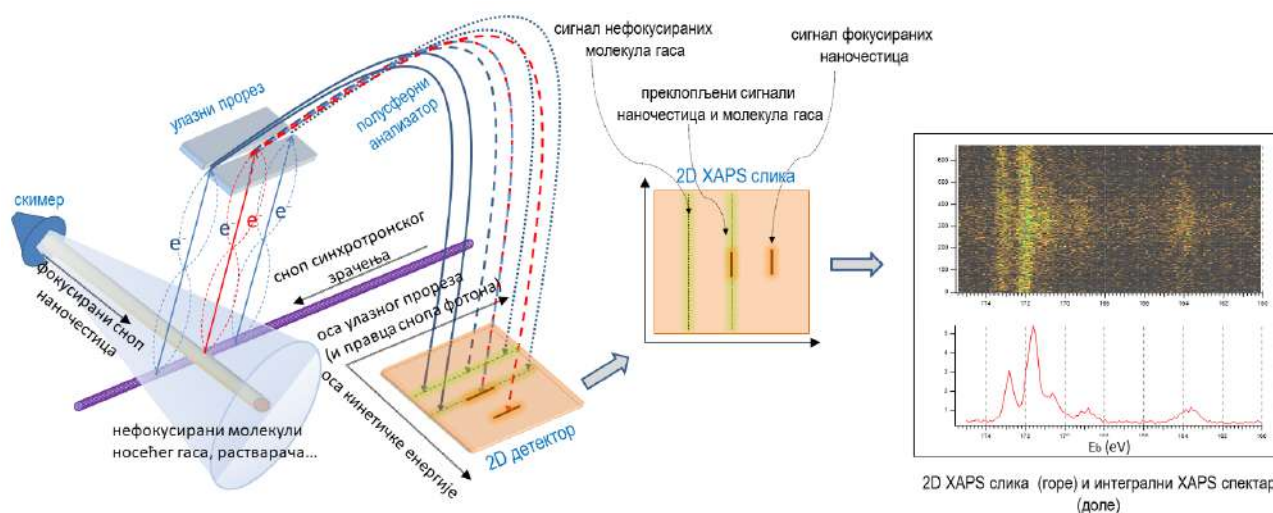
Са друге стране, као последица високог сјаја синхротронског зрачења, развијене су технике за добијање спектра разређених система, као што је фотоемисиона спектроскопија аеросола. Ова техника омогућава испитивање електронске структуре појединачних честица, изолованих у гасној фази у форми аеросола, чиме се избегавају утицаји интеракције честица и зрачења са супстратом или ефекти накупљања наелектрисања на честицама. У оквиру ове докторске дисертације коришћена је фотоемисиона спектроскопија аеросола за испитивање електронске структуре изолованих хибридниХ наносистема. За испитивање унутрашњих нивоа, хемијских помераја и дубинских профила наносистема обично се користи фотоелектронска спектроскопија меким Х-зрацима, а уколико је потребно испитати валентне нивое, њихов релативни однос у хибридниХ наносистемама, као и површинске електронске процесе, употребљава се фотоелектронска спектроскопија са мапирањем расподела брзина и ексцитацијом у вакуумској ултраљубичастој области. Ове две технике описане су у наредним поглављима.

### II.4.2 Фотоелектронска спектроскопија аеросола синхротронским Х-зрачењем

Фотоемисиона спектроскопија аеросола меким Х-зрачењем (X-ray aerosol photoelectron spectroscopy - XAPS) омогућава анализу детаљне електронске структуре изолованиХ субмикрометарских система, као што су молекули, молекуларни кластери или наночестице. Овом техником добијају се високорезолуциони фотоелектронски спектри датих система који се одговарајућим уређајима за производњу аеросола могу произвести директно из раствора или колоидних дисперзија. Висока моћ разлагања детекционих уређаја подразумева разликовање емисионих максимума блиских енергија, обезбеђујући одређивање различитих оксидационих стања датог елемента, чиме се може утврдити тачан хемијски састав испитиваног материјала.

Принцип добијања XAPS спектра на PLEIADES линији синхротрона SOLEIL састоји се од неколико корака. Прво, фокусирани сноп наночестица у јонизационој комори под правим углом интерагује са снопом Х-зрачења емитујући фотоелектроне, како је приказано на слици II.11.

Емитовани електрони се, пролазећи кроз улазни прорез (чији се отвор поклапа са правцем простирања фотона), прикупљају полусферним анализатором постављеним нормално на правце простирања снопа честица и зрачења и усмеравају ка 2D позиционо сензитивном детектору, тако да се електрони исте кинетичке енергије фокусирају на исту хоризонталну позицију детектора. Електрони емитовани дуж осе простирања снопа фотона биће фокусирани на исту вертикалну позицију детектора (независно од угла емисије). С



Слика II.11: Шематски приказ детекције фотоелектрона XAPS техником и добијања интегралног фотоелектронског спектра. Слика преузета из референце [233].

обзиром на то да је сноп наночестица много мањи од дужине улазног прореза, сигнал који потиче од фотоелектрона емитованих са наночестица појавиће се само у централном делу 2D XAPS слике, за разлику од сигнала који потичу од заосталих нефокусираних молекула који се појављују дуж целог вертикалног правца. На тај начин, врло је једноставно утврдити да сигнал заиста потиче од нанофазе [233]. Интеграцијом 2D слике по оси енергија електрона добија се XAPS спектар.

До сада XAPS техником су испитивани различити хетерогени наносистема. У случају Si/SiO<sub>2</sub> језгро-омотач хибридних наночестица, на основу хемијског помераја, утврђено је присуство неколико оксида Si у спољашњој љусци и њихова заступљеност. Такође, мерењем дужине атенуације фотоелектрона, израчуната је дебљина љуске чија вредност је у сагласности са резултатима трансмисионе електронске микроскопије [234]. Финим подешавањем енергије фотона може се, из XAPS спектра, прецизно утврдити присуство различитих фаза у комплексним хибридним наносистемама, које су одговорне за оптичке и електричне особине датих система [235–238]. Поред утврђивања хемијског састава на одређеној дубини хибридни наносистема [239], може се разјаснити и утицај молекула лиганда на електронску структуру [18, 240, 241]. Поред тога, употребом ове технике, установљено је да електрони ниских енергија могу имати деградациони ефекат на наночестице олово-халидних перовскита [193].

У овој докторској дисертацији XAPS техником испитивани су валентни и унутрашњи нивои Ag-Bi-I хибридних рудорфита у форми аеросола који су добијени или из раствора прекурсора и формирану у гасној фази или из колоидних дисперзија наночестица.

### II.4.3 Фотоелектронска спектроскопија синхротронским VUV зрачењем са мапирањем расподеле брзина

Техника фотоемисионе спектроскопије са мапирањем расподеле брзина или VMI-PES (velocity map imaging photoemission spectroscopy) омогућава истовремено мерење кинетичких енергија фотоелектрона и њихову просторну расподелу (ефикасност колекције  $4\pi$  srad) у областима ниских енергија фотоемисије (вакуумска ултраљубичаста област 5-40 eV) [242]. Ова техника подразумева сличне принципе као и XAPS са кључном разликом да већина емитованих фотоелектрона бива детектована и то према импулсима фотоелектрона, услед чега је сачувана информација о правцу простирања електрона након избијања са узорка. Анализом мапе расподеле брзина фотоелектрона, добија се фотоелектронски спектар, али и параметри асиметрије и анизотропије, који омогућавају испитивање динамике фотојонизационих процеса у наносистемама.

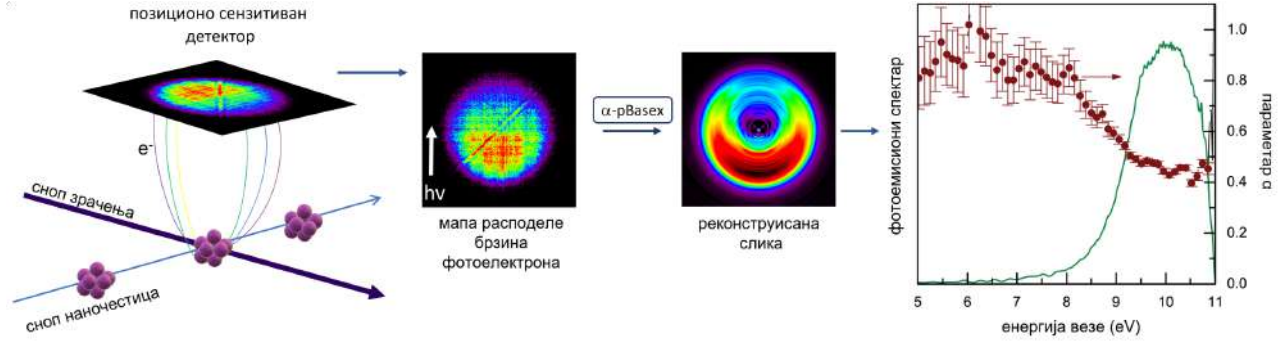
Вилсон (Kevin R. Wilson) и сарадници су, испитивањем мапе расподеле брзина фотоелектрона емитованих са NaCl наночестица, установили да је вероватноћа фотоексцитације дате тачке у наночестици сразмерна квадрату амплитуде фотоиндукованог електричног поља у тој тачки  $|E(x, y, z)|^2$ , које је, за дату енергију упадног фотона, функција радијуса честице [243]. Када је карактеристична дужина атенуације светлости (дужина на којој интензитет опадне за  $1/e$ ) мања од димензија честица, расподела електричног поља у честици ће бити асиметрична, због чега се јавља асиметрија расподеле фотоемитованих електрона са честице дуж правца простирања фотона и тај ефекат се назива ефекат сенке (енг. shadowing). Са повећањем радијуса наночестица или енергије зрачења већа је и асиметрија у мапи расподеле брзина фотоелектрона, која је дефинисана параметром асиметрије  $\alpha$ . Параметар асиметрије представља однос интензитета на предњој и задњој хемисфери мапе расподеле кинетичких енергија електрона (слика II.12), у односу на смер простирања зрачења. Када је  $\alpha = 1$ , фотоемисија са наночестице је изотропна. Из анализе параметра асиметрије могуће је добити информације о величини честице, оптичким константама система или оптичкој густини система.

Како би се из VMI слике добио фотоемисиони спектар и параметар асиметрије, потребно је реконструисати 3D слику, која садржи информације о кинетичким енергијама фотоелектрона и њиховој угаоној расподели, на основу 2D слике добијене помоћу детектора. Са тим циљем развијен је аналитички метод заснован на инверзној Абеловој трансформацији,  $\alpha$ -pBasex (polar basis set of functions) [244–246]. Употреба овог модела захтева постојање цилиндричне симетрије дуж осе паралелне равни детектора, што се може остварити циркуларно поларизованим синхротронским зрачењем.

Угаона расподела фотоемитованог електрона, дате кинетичке енергије,  $E_k$  може се представити као [246]:

$$I(E_k, \theta) = b_0(E_k)(1 + b_2(E_k)P_2(\theta))(1 + b_\alpha(E_k)(1 + \cos\theta)) \quad (\text{II.4.2})$$

где параметар  $b_0$  представља радијалну компоненту расподеле кинетичких енергија, и зависи од попречног пресека јонизације ( $\sigma/4\pi$ ). Вредност  $b_0$  у зависности од кинетичке



Слика II.12: Шематски приказ добијања фотоемисионог спектра анализом мапе расподеле брзина помоћу  $\alpha$ -pBaseX алгоритма [125].

енергије даје фотоелектронски спектар.  $P_2$  је Лежандров полином другог реда,  $\theta$  је угао између таласног вектора зрачења и импулса емитованог електрона, а  $b_2$  параметар анизотропије, који даје информације о оријентацији орбитала, које су релевантне за молекуле, док за наночестице обично има мале и константне вредности. Параметар  $b_\alpha$  за дату  $E_k$  је дат као:

$$b_\alpha = \frac{\pi(1 - \alpha)}{\alpha(\pi - 2) - (2 + \pi)} \quad (\text{II.4.3})$$

где је  $\alpha$  параметар асиметрије за дату кинетичку енергију. У зависности од вредности параметра асиметрије,  $b_\alpha$  може имати вредности мање или једнаке нули. Помоћу  $\alpha$ -pBaseX модела добија се фотоемисиони спектар и параметар асиметрије у зависности од кинетичке енергије фотоелектрона, како је приказано на слици II.12. Средња вредност параметра асиметрије и његова стандардна девијација се добијају из израза:

$$\langle \alpha \rangle = \frac{\sum_{E_k} b_0(E_k) \alpha(E_k)}{\sum_{E_k} b_0(E_k)} \quad (\text{II.4.4})$$

$$\sigma_\alpha = \sqrt{\frac{\sum_{E_k} b_0(E_k) (\alpha(E_k) - \langle \alpha \rangle)^2}{\sum_{E_k} b_0(E_k)}}. \quad (\text{II.4.5})$$

Параметар асиметрије, осим од димензија, зависи и од хемијског састава и оптичких особина материјала [247, 248]. Наиме, на примеру језгро-омотач хибридних наночестица, показано је да степен асиметрије зависи и од избора материјала језгра и дебљине слоја љуске. Костко (O. Kostko) и сарадници су израчунали вредности еластичног и нееластичног средњег слободног пута електрона у зависности од кинетичке енергије из VMI-PES резултата, из којих су израчунали попречни пресек расејања [249].

VMI-PES је изузетно значајна техника за испитивање електронске структуре, оптичких особина, али и процеса транспорта електрона у изолованим наносистемама. Овом

методом су испитивани различити наносистеми, NaCl, KCl, SiO<sub>2</sub> [250], наночестице плазмонских метала [246, 251], релативни однос валентних нивоа и транспорт наелектрисања у хибридним наноструктурама [252], као и електронска структура олово-халидних перовскита без утицаја лиганата [18].

У оквиру ове докторске дисертације VMI-PES спектроскопија синхротронским зрачењем у вакуумској ултраљубичастој области коришћена је за одређивање валентне електронске структуре Ag-Ag<sub>2</sub>S Јанус хибридних наносистема, као и конституената овог система, Ag и Ag<sub>2</sub>S наночестица.

# III

## Циљеви рада

Основна тема ове докторске дисертације је разумевање фотоиндукованих процеса у хибридним наносистемима Ag-Bi-I и Ag-Ag<sub>2</sub>S, односно испитивање особина датих система након интеракције са електромагнетним зрачењем у видљивој области спектра, на основу познавања њихове електронске структуре. Последично, дефинисани су следећи циљеви истраживања:

1. Синтеза хибридних наносистема Ag-Bi-I у форми аеросола и колоида, и њихова детаљна структурна и морфолошка карактеризација, као и испитивање оптичких особина.
2. Синтеза Ag-Ag<sub>2</sub>S Јанус наночестица у форми колоида и анализа њихове морфологије и оптичких особина.
3. Испитивање електронске структуре (валентни и унутрашњи нивои блиски валентним) Ag-Bi-I наносистема фотоemisсионом спектроскопијом аеросола синхротронским зрачењем у области меког X-зрачења.
4. Анализа валентне електронске структуре Ag-Ag<sub>2</sub>S Јанус наночестица фотоemisсионом спектроскопијом са мапирањем расподеле брзина фотоелектрона синхротронским зрачењем у области далеког ултраљубичастог зрачења.
5. Синтеза и карактеризација Ag-Ag<sub>2</sub>S/TiO<sub>2</sub> наночестица као пробних система за наномоторе који се могу покренути под утицајем светлости у видљивој и инфрацрвеној области електромагнетног зрачења.



## IV

# Синтеза хибридних наносистема Ag-Bi-I и Ag-Ag<sub>2</sub>S и експерименталне методе анализе

У овом поглављу докторске дисертације биће описане методе синтезе Ag-Bi-I и Ag-Ag<sub>2</sub>S хибридних наносистема, као и експерименталне методе које су коришћене за испитивање њиховог облика, величине, структуре, оптичких и електронских карактеристика са експерименталним условима коришћеним при наведеним анализама.

### IV.1 Процедуре хемијске синтезе хибридних наносистема

#### IV.1.1 Синтеза Ag<sub>3</sub>BiI<sub>6</sub> аеросола

За синтезу наночестица Ag-Bi-I у форми аеросола као прекурсори су употребљене соли сребро јодида, AgI (чистоће  $\geq 99.999\%$ , произвођача Sigma Aldrich) и бизмут јодида, BiI<sub>3</sub> (чистоће  $\geq 99.998\%$ , произвођача Sigma Aldrich), а као растварач употребљен је DMSO (чистоће  $\geq 99,9\%$ , произвођача VWR Chemicals BDH).

Прво је 234 mg AgI и 295 mg BiI<sub>3</sub> хомогенизовано у авану. Ове масе прекурсора су изабране да би моларни однос AgI:BiI<sub>3</sub> био 2:1, како би се формирала рудорфитна структура богатија сребром, с обзиром на то да, према подацима из литературе, тај хемијски састав има боље оптоелектронске карактеристике у односу на хемијске саставе богатије бизмутом [6, 8, 206]. Хомогенизовани прах је затим растворен у 50 ml DMSO уз мешање на магнетној мешалици. Добијен је потпуно бистар раствор жуте боје без талога, упркос чињеници да је растворљивост AgI у DMSO изузетно ниска [205, 206], што је највероватније последица хомогенизације прахова пре растварања, односно инкорпорације Ag<sup>+</sup> јона у BiI<sub>3</sub> решетку [233]. Са друге стране, побољшана растворљивост може бити и последи-

ца формирања BiI<sub>3</sub>-DMSO адукта у раствору [92, 208]. Даље, директним распршивањем раствора прекурсора помоћу атомизера (TSI 3076, који је део експерименталне поставке описане у одељку IV.4.2), формиране су капљице димензија реда величине 100 μm. Коначно, ради формирања Ag-Bi-I фазе, капљице су ношене струјом аргона кроз металну цев дужине 60 cm загрејану на 120 °C. Ради упоредне анализе електронске структуре, BiI<sub>3</sub> аеросоли су формиран на исти начин и анализирани упоредо са Ag-Bi-I аеросолима.

### IV.1.2 Синтеза колоидних Ag-Bi-I нанолистића

За синтезу Ag-Bi-I наночестица у форми колоида, употребљене хемикалије су сребро јодид (чистоће ≥ 99.999 %, произвођача Sigma Aldrich), бизмут јодид (чистоће ≥ 99.998 %, произвођача Sigma Aldrich), DMSO (чистоће ≥ 99,9 %, произвођача VWR Chemicals BDH), натријум цитрат, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O (чистоће ≥ 99 %, произвођача Sigma Aldrich) и ацетонитрил (HPLC квалитета, произвођача J. T. Baker).

Као и при синтези наночестица аеросола, први корак је хомогенизација 234 mg AgI и 295 mg BiI<sub>3</sub> у авану и растварање хомогенизованог праха у 50 ml DMSO (како би концентрација раствора била 0,01 M). Затим је у раствор прекурсора додато 10 ml 0,3 M раствора натријум цитрата у DMSO као средства за стабилизацију. Тако добијени раствор је, након петнаест минута мешања на магнетној мешалици, изливен у Петри шољу и осушен на 120 °C док растварач није потпуно испарио. Добијени прах је затим редиспергован у ацетонитрилу концентрације 0,6 mg/ml. Фотографије добијених Ag-Bi-I прахова и Ag-Bi-I прахова диспергованих у ацетонитрилу приказане су на слици IV.1. Ради поређења оптичких и електронских особина, на исти начин су припремљени узорци BiI<sub>3</sub> у форми праха и дисперзије праха у ацетонитрилу.



Слика IV.1: Фотографије Ag-Bi-I нанопраха и колоидних наночестица у ацетонитрилу [253].

### IV.1.3 Синтеза Ag-Ag<sub>2</sub>S Јанус наночестица

Хемикалије коришћене за синтезу Ag-Ag<sub>2</sub>S наночестица су сребро нитрат AgNO<sub>3</sub> (чистоће  $\geq 99.9999$  %, произвођача Sigma Aldrich), цетил триметил амонијум бромид (чистоће  $\geq 98$  %, произвођача Sigma Aldrich), тиоацетамид (чистоће  $\geq 99$  %, произвођача Sigma Aldrich), амонијум хидроксид NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (чистоће  $\geq 99,99$  %, произвођача Sigma Aldrich), натријум цитрат (чистоће  $\geq 99$  %, произвођача Sigma Aldrich), натријумборохидрид (чистоће  $\geq 98$  %, произвођача Sigma Aldrich) и аскорбинска киселина C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub> (чистоће  $\geq 99,0$  %, произвођача Sigma Aldrich). За припрему основних раствора, као и за синтезу наночестица коришћена је дејонизована MiliQ вода која одговара четири пута дестилованој води.

Ag-Ag<sub>2</sub>S Јанус хибридне наночестице синтетисане су методом сулфидизације Ag наночестица тиоацетамидом као извором сулфидних јона [162]. Прво су припремљени основни водени раствори цетилтриметил амонијум бромида (СТАВ, 10 mM), сребро нитрата (4 mM), амонијум хидроксида (4 mM) и тиоацетамида (4 mM). Затим, 1 ml раствора СТАВ додато је у 10 ml дестиловане воде уз мешање на магнетној мешалици. Потом, додато је 0,541 ml раствора сребро нитрата и 1,082 ml раствора амонијум хидроксида и мешано пет минута, након чега је додато и 0,6 ml тиоацетамида и мешано двадесет четири сата. Светло браон боја раствора указала је на формирање Ag-Ag<sub>2</sub>S наночестица. На сличан начин синтетисане су Ag<sub>2</sub>S наночестице, са једином разликом у концентрацији и запремини сурфактанта СТАВ чија је почетна концентрација била 100 mM, а у процесу синтезе додато је 3,57 ml.

С обзиром на то да присуство дугих алкилних ланаца (као што је случај за СТАВ сурфактант) може да утиче на валентну електронску структуру наночестица [18], за испитивање Ag-Ag<sub>2</sub>S Јанус хибридних наночестица методом фотоемисионе спектроскопије аеросола, честице су синтетисане и без присуства СТАВ. У овом приступу, прво су припремљени основни раствори сребро нитрата (50 mM), натријум цитрата (38,8 mM) и тиоацетамида (0,1 M) у дестилованој води. Затим, 122  $\mu$ l сребро нитрата је додато у 5 ml воде уз мешање на магнетној мешалици. Одмах након додавања 45 ml раствора који садржи 2,32 ml натријум цитрата и 0,9 mg натријумборохидрида раствор је постао жут што указује на формирање Ag наночестица [254]. Након загревања раствора до 90 °C инјектовано је 30,5  $\mu$ l тиоацетамида и мешано још 10 минута. На исти начин добијене су Ag<sub>2</sub>S наночестице с тим што је у колоидни раствор сребра додато 30,5  $\mu$ l тиоацетамида како би моларни однос Ag:S био 1:2 [125].

Такође, синтетисани су и колоидни раствори наночестица сребра. Пре синтезе припремљени су основни раствори у дестилованој води, сребро нитрата (10 mM), натријум цитрата (1,25 mM), натријумборохидрида (10 mM), аскорбинске киселине (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>, 100 mM), СТАВ (100 mM). Процедура се састојала из неколико корака. Прво су синтетисане Ag наночестице стабилизоване натријум цитратом, додавањем 2,5 ml раствора AgNO<sub>3</sub> у 100 ml раствора C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Добијени раствор је мешан на магнетној мешалици пет минута, након чега је додато 3 ml NaBH<sub>4</sub> и настављено мешање наредна два сата. Након

тога, 5 ml овако добијених Ag наночестица, 1,027 ml AgNO<sub>3</sub> и 0,257 ml C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub> додато је редом у 30 ml СТАВ и раствор је мешан на магнетној мешалици четири сата како би се формирале Ag наночестице стабилизоване СТАВ сурфактантом.

#### IV.1.4 Синтеза Ag-Ag<sub>2</sub>S/TiO<sub>2</sub> хибридних система

За припрему Ag-Ag<sub>2</sub>S/TiO<sub>2</sub> наночестица употребљен је апсолутни етанол (произвођача Алкалоид Скопље), титанијум бутоксид Ti(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (чистоће ≥ 97 %, произвођача Sigma Aldrich) и претходно припремљене колоидне наночестице Ag-Ag<sub>2</sub>S.

Синтеза TiO<sub>2</sub> наносфера је извршена према процедури сличној као у референци [155]. Наиме, у 40 ml раствора који чине 36,8 ml апсолутног етанола (≥ 99,5 %) и 3,2 ml 4D дестиловане воде, додато је 1 ml титанијум бутоксида. Добијени раствор је остављен да стоји три сата на собној температури. Након тога, узорак је преципитиран центрифугирањем брзином 7000 обртаја по минути у трајању од пет минута. Преципитат је испран три пута етанолом и три пута дестилованом водом и осушен у амбијенталним условима. Како би се формирали Ag-Ag<sub>2</sub>S/TiO<sub>2</sub> хибридни наносистеми, синтеза је модификована тако да је прво помешано 36,8 ml апсолутног етанола и 3,2 ml колоида Ag-Ag<sub>2</sub>S, а затим у тај раствор је додат титанијум бутоксид и узорак остављен да стоји три сата. Затим су процеси центрифугирања и испирања поновљени на идентичан начин као у синтези TiO<sub>2</sub>.

## IV.2 Морфолошка и структурна карактеризација

### IV.2.1 Дифракција X-зрачења

Одређивање кристалне структуре, групе симетрије и параметара елементарне ћелије нанокристала извршено је помоћу дифракције X-зрачења (енг. X-ray diffraction - XRD). Дифрактограми испитиваних Ag-Bi-I система су снимани на Rigaku SmartLab дифрактометру са Cu K<sub>α</sub> (1,5406 Å, 30 mA, 40 kV) извором X-зрачења, у опсегу углава 2θ = 10-70° са кораком од 0,02° и временом 20 секунди по кораку. Узорци су пре снимања депоновани на силицијумски носач. За одређивање кристалних фаза присутних у узорку, добијени дифрактограми су поређени са референтним дифрактограмима из JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) базе.

### IV.2.2 Трансмисиона електронска микроскопија

Трансмисиона електронска микроскопија (ТЕМ) је коришћена за испитивање величине и морфологије синтетисаних наночестица, као и за анализу њихове структуре. Резолуција ТЕМ-а зависи претежно од енергије електрона и може бити до 0,5 nm. ТЕМ-ом високе резолуције (high resolution TEM - HRTEM) могу се измерити растојања између кристалних равни наночестица и тако одредити расподела кристалних фаза по узорку. Присуство различитих фаза у хибридним наносистемима одражава се као разлика у контрасту на

микрографијама, с обзиром на то да је расејање (приближно) пропорционално квадрату атомског броја.

Микрографије колоидних Ag-Bi-I и Ag-Ag<sub>2</sub>S хибридних наносистема снимљене су на JEOL JEM-1400 трансмисионом електронском микроскопу енергије електрона 120 kV, односно 200 kV коришћењем метода високе резолуције. Колоидни узорци за анализу су депоновани на бакарне мрежице превучене танким слојем угљеника и осушени у вакуум сушници. Расподела величина наночестица добијена је мерењем димензија великог броја појединачних честица на микрографијама.

### IV.2.3 Скенирајућа електронска микроскопија

Скенирајућа електронска микроскопија (енг. scanning electron microscopy - SEM) је техника електронске микроскопије код које се микрографије формирају на основу расејаних електрона са површине узорка. Резолуција је мања него код TEM микроскопије, али је једноставнија припрема узорка и захтева само превлачење непроводних узорака танким слојем злата или угљеника. Интеракција упадних електрона и електрона у узорку праћена је емисијом карактеристичних X-зрака, тако да се енергетски дисперзивном спектроскопијом X-зрака (енг. energy dispersive X-ray spectroscopy - EDS) може извршити елементарна анализа узорка и мапирање расподеле датог елемента у узорку.

SEM-EDS техником испитана је морфологија хибридних наносистема и анализирана је расподела појединачних елемената у наночестици. Микрографије су добијене помоћу JEOL JSM-6390 LV микроскопа, користећи радни напон од 30 kV. Узорци су пре снимања депоновани на проводне супstrate, осушени и превучени слојем злата.

### IV.2.4 Микроскопија атомских сила

Микроскопијом атомских сила (енг. atomic force microscopy - AFM) добија се реалан 3D приказ површине узорка нанометарских димензија. Снимање се врши тако што се сонда коју чине носач и иглица превлачи преко узорка и, променом положаја носача услед интеракције наночестица и површине иглице, настају микрографије.

AFM микроскопијом анализирана је топографија Ag-Bi-I 2D нанолистова. Микрографије су снимане на Quesant микроскопу у режиму наизменичног контакта стандардне силиконске иглице (Q-WM300, константе силе 40 N/m) са узорком. За анализу узорци су депоновани на супстрат од лискуна spin-coating техником (један минут, брзином 3500 обртаја по минути).

### IV.2.5 Мерење дијаметра мобилности SMPS системом

Дијаметар мобилности Ag<sub>3</sub>BiI<sub>6</sub> аеросола мерен је анализатором расподеле величина честица (scanning mobility particle analyzer - SMPS), који се састоји од анализатора диференцијалне мобилности честица (DMA, TSI 3081) са Kr<sup>85</sup> неутрализатором и кондензаци-

оног бројача честица (condensation particle counter - CPC, TSI 3772) [255]. Проток узорка овим системом износио је 0,3 L/min, а проток носећег гаса 3,0 L/min. Помоћу кондензационог бројача честица одређена је концентрација честица датог дијаметра мобилности [246].

Дијаметар мобилности честица суспендованих у гасној фази одређује се на основу времена проласка аеросола кроз анализаторску колону (DMA) и представља димензије сферних честица воде којима је потребно исто време да под истим условима прођу кроз колону. У случају када су честице испитиваног аеросола сферне, дијаметар мобилности тачно одговара физичким димензијама честица. Са друге стране, уколико су честице аеросола мање симетрије, физичке величине честица за одређене класе морфологија могу се одредити из дијаметра мобилности честица помоћу теоријских релација које захтевају познавање густине честица, морфологије или фракталне димензије [256].

## IV.3 Испитивање оптичких особина

### IV.3.1 Апсорпциона UV-Vis спектроскопија

Оптичка својства хибридних наносистема испитиване су апсорпционом спектроскопијом у ултраљубичастој, односно видљивој области спектра ЕМ зрачења (енг. ultraviolet-visible - UV-Vis). У случају наночестица племенитих метала апсорпционом спектроскопијом је одређена енергија резонанце површинског плазмона, а у случају наночестица полупроводника ширина забрањене зоне.

UV-Vis апсорпциони спектри колоидних узорака и спектри рефлексије прашкастих узорака и филмова (из којих се апсорпциони спектри добијају трансформацијом помоћу Кубелка-Мунк релације [257]) мерени су на Shimadzu UV-2600 спектрофотометру, у опсегу 220-800 nm за Ag-Bi-I наносистеме и 250-1300 nm за Ag-Ag<sub>2</sub>S наночестице и Ag-Ag<sub>2</sub>S/TiO<sub>2</sub> хибридне наночестице.

### IV.3.2 Фотолуминисцентна спектроскопија

Фотолуминисцентна спектроскопија (енг. photoluminescence spectroscopy - PL) је метода комплементарна апсорпционој спектроскопији, којом је мерена емисија светлости од стране наночестица у видљивој области. Емисија се јавља приликом радијативне деексцитације електрона са побуђених нивоа на основно стање.

Емисиони спектри Ag-Bi-I колоидних наночестица снимљени су на PerkinElmer LS45 флуоресцентном спектрофотометру, на различитим енергијама ексцитације у опсегу 260-400 nm.

## IV.4 Испитивање електронске структуре

Електронска структура испитиваних хибридних наносистема анализирана је лабораторијском фотоелектронском спектроскопијом X-зрацима (XPS) и помоћу две различите технике фотоелектронске спектроскопије аеросола хибридних наносистема синхротронским зрачењем, фотоелектронском спектроскопијом области меког X-зрачења (X-ray aerosol photoelectron spectroscopy - XAPS) и фотоелектронском спектроскопијом аеросола у VUV области са мапирањем расподеле брзина фотоелектрона (Vacuum-Ultraviolet Velocity Map Imaging photoelectron spectroscopy – VUV VMI-PES)

### IV.4.1 Конвенционална фотоелектронска спектроскопија

Конвенционалном фотоелектронском спектроскопијом X-зрачења испитивана је електронска структура Ag-Bi-I колоидних наночестица. Експерименти су извођени на SPEC Surface Nano Analysis GmbH спектрометру са монохроматским Al K<sub>α</sub> извором X-зрачења (1486,6 eV). Вредности везивних енергија калибрисане су у односу на C 1s линију на 284,8 eV. Узорци су депоновани на стаклене супstrate према процедури из референце [218].

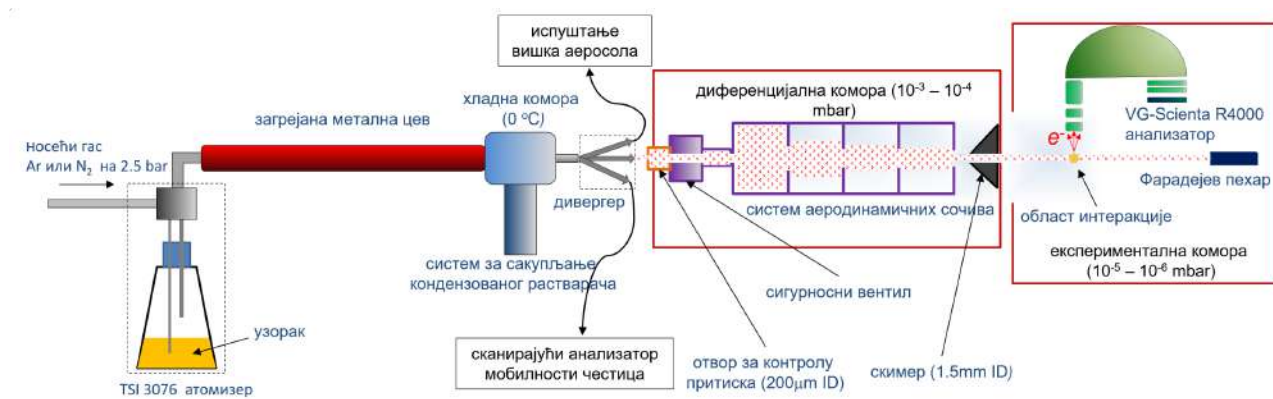
### IV.4.2 Фотоелектронска спектроскопија аеросола синхротронским зрачењем у области меког X-зрачења

Експерименти фотоелектронске спектроскопије аеросола синхротронским зрачењем у области меког X-зрачења извођени су на експерименталној линији PLEIADES (Polarized Light source for Electron and Ion Analysis from Diluted Excited Species) синхротронске инсталације SOLEIL. Расположив опсег енергија фотона на овој линији је у области 10-1000 eV (меки X-зраци), тако да је омогућена анализа валентне области и унутрашњих нивоа блиских валентним у Ag-Bi-I наносистемама. Схема експерименталне поставке за фотоелектронску спектроскопију на PLEIADES синхротронској линији приказана је на слици IV.2.

Два различита експеримента су извршена на линији PLEIADES. У првом експерименту, аеросол честица Ag-Bi-I добијен је распршивањем DMSO раствора AgI и BiI<sub>3</sub> прекурсора помоћу TSI 3076 атомизера и накнадним испаравањем растварача како је описано у одељку IV.1.1. Други експеримент подразумевао је распршивање Ag-Bi-I колоида (чија је синтеза описана у одељку IV.1.2), са ацетонитрилом као дисперзивном средином, истим системом. Из тако добијених аеросола, ацетонитрил је одстрањен дифузијом помоћу металне загрејане цеви на 80°C.

У оба експеримента, ношене струјом инертног гаса (аргон или азот, у зависности од опсега кинетичких енергија који се посматра), честице аеросола прво пролазе кроз хладну комору (која је на температури 0°C) опремљену системом за сакупљање кондензованог растварача, а затим се уводе у систем за раздвајање снопа честица (дивергер). Овај систем

#### IV. Синтеза хибридних наносистема Ag-Bi-I и Ag-Ag<sub>2</sub>S и експерименталне методе анализе



Слика IV.2: Схема експерименталне поставке за фотоелектронску спектроскопију аеросола на експерименталној линији PLEIADES [233].

дели проток аеросола на три дела (слика IV.2). Један део се усмерава ка анализатору расподеле величина честица аеросола (scanning mobility particle analyzer - SMPS), који може бити замењен електростатичким преципитатором (Nanometer Aerosol Sampler, TSI 3089) како би се честице депоновале за структурну карактеризацију. Други део протока усмерава честице ка издувној линији чиме се на безбедан начин ослобађа вишак аеросола гаса, што такође доводи до стабилизације протока аеросола кроз дивергер. Коначно, трећи део протока аеросола води честице у диференцијалну комору кроз отвор дијаметра 250 μm за даљу анализу електронске структуре изолованих честица фотоелектронском спектроскопијом [255].

Диференцијална комора (Multi-Purpose Source Chamber - MPSC) садржи системе који су посебно дизајнирани за формирање снопа слободних биомолекула, кластера и наночестица и њихово увођење у експерименталну комору [255]. У случају наночестица, овај систем се састоји се од лимитирајућег отвора и аеродинамичког сочива чија је улога да формира узак сноп честица у условима високог вакуума. Аеродинамичко сочиво чини низ отвора дијаметра од 5 до 4 mm који омогућава да велике наночестице остају на оси и фокусиране пролазе кроз лимитирајући отвор, док се мали молекули носећег гаса или воде распршују и бивају испумпани. На овај начин обезбеђена је и висока концентрација наночестица у области интеракције са синхротронским зрачењем, што резултира високим односом сигнал/шум. Такође, фокусирани сноп честица омогућава да се њихов XAPS сигнал раздвоји од сигнала носећег гаса, заосталих молекула растварача или других молекула [233]. Фокусиран сноп наночестица даље кроз скимер улази у експерименталну комору (радног притиска 10<sup>-6</sup> - 10<sup>-5</sup> mbar) где под правим углом долази до интеракције са снопом линеарно поларизованог синхротронског зрачења. Фотоемитовани електрони се помоћу система кондензаторских сочива усмеравају на полусферни анализатор (VG-Scienta R4000) и према кинетичким енергијама распоређују на 2D позиционо сензитиван детектор.

Монохроматско синхротронско зрачење на експерименталној линији PLEIADES обез-

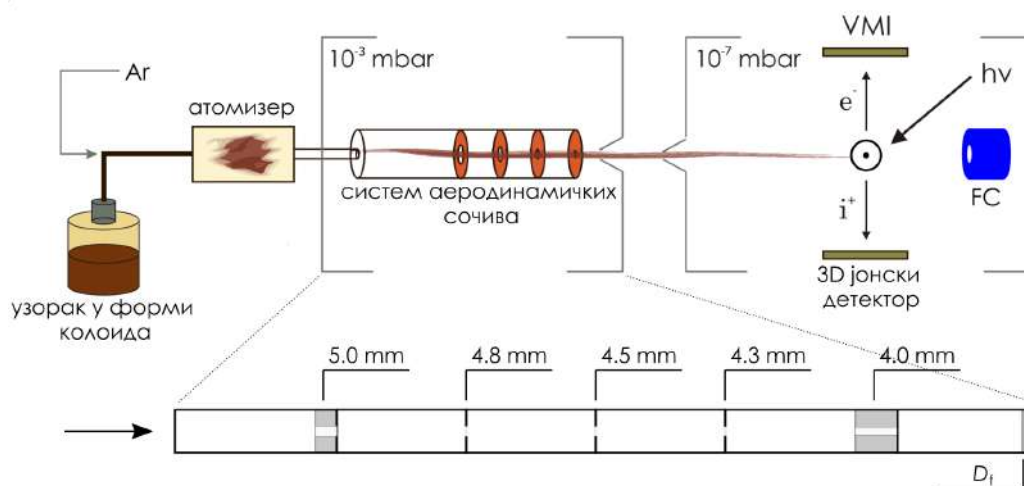


беђено је коришћењем APPLE II андулатора у комбинацији са Petersen монохроматором. Скала везивних енергија у односу на вакуум калибрисана је у односу на вредности јонизационих потенцијала носећих гасова. Енергије унутрашњих нивоа калибрисане су у односу на N 1s линију на 409,9 eV, а енергије валентних нивоа и I 4d нивоа су калибрисане у односу на везивну енергију Ag 3p<sub>3/2</sub> на 15,76 eV.

### IV.4.3 Фотоелектронска спектроскопија аеросола у VUV области са мапирањем расподеле брзина

Експерименти фотоемисионе спектроскопије аеросола Ag-Ag<sub>2</sub>S Јанус хибридних наносистема у VUV области са мапирањем расподеле брзина фотоелектрона (VUV VMI-PES) извођени су на експерименталној линији DESIRS (Dichroism and Spectroscopy through Interaction with Synchrotron Radiation) синхротронске инсталације SOLEIL.

Расположиви опсег енергије фотона на експерименталној линији DESIRS је 5-40 eV [258] што омогућава испитивање валентне електронске структуре изолованих молекула, кластера и наночестица са врло високом резолуцијом. Схема поставке експеримента на DESIRS линији приказана је на слици IV.3.



Слика IV.3: Схема експерименталне поставке за фотоелектронску спектроскопију аеросола на синхротронској линији DESIRS [246].

Принцип увођења узорка атомизером из колоида у експерименталну комору је у многоме сличан као на линији PLEIADES. Аеросол Ag-Ag<sub>2</sub>S наночестица добијен је распршивањем Ag-Ag<sub>2</sub>S хидроколоида TSI 3076 атомизером. Ношен струјом аргона на притиску 2,5 bar, аеросол је дифузионо осушен пропуштањем кроз две повезане колоне испуњене силикагелом укупне дужине два метра (TSI 3062). Из колоне за сушење наночестице су кроз отвор за ограничење притиска дијаметра 200  $\mu$ m уведене у диференцијалну комору са аеродинамичким сочивом, а затим у експерименталну комору кроз двоструки лимити-

рајући отвор димензија 2 m m. Као и у претходном случају, проток аеросола је подељен на три дела.

У експерименталној комори линије DESIRS инсталиран је DELICIOUS III спектрометар са анализаторима за коинцидентну детекцију фотоемитованих електрона и јона  $i^2$ PEPICO. Анализатори су постављени нормално у односу на правце пропагације снопа фотона и снопа наночестица, тако да су фотоемитовани електрони усмеравани електричним пољем вертикално на горе ка 2D позиционом детектору за мапирање брзина (velocity map imaging - VMI), а фотоемитовани јони вертикално на доле ка масеном детектору јона (Wiley-McLaren time-of-flight) [259, 260]. Електрони и јони се детектују у коинциденцији, односно овим спектрометром је могуће одредити електроне који потичу са тачно одређеног јона детектованог масеним спектрометром, што је од великог значаја за испитивање динамике јонизације молекула. У експериментима са наносистемима, коинцидентна мерења служе за одузимање доприноса слободних молекула и добијање фотоемисионог спектра чисте нанофазе. Конструкција VMI детектора је таква да се фотоелектрони истих кинетичких енергија детектују на подједнаком растојању од центра детектора, док угао детекције директно зависи од иницијалног смера из емитованог електрона. Прецизније, VMI детектором се одређује вектор брзине фотоелектрона. На основу мапа расподеле електрона добијених VMI детектором, фотоелектронски спектри, асиметрија и анизотропија угаоне расподеле фотоелектрона добијени су помоћу  $\alpha$ -pBasex модела [246].

Монохроматско синхротронско зрачење на експерименталној линији DESIRS обезбеђено је помоћу OPHELIE 2 ундулатора, који омогућава променљиву поларизацију зрачења (линеарно и циркуларно поларизовано) и монохроматора [258]. Спектрална чистоћа зрачења обезбеђена је системом гасних филтера који поништавају допринос виших хармоника. Везивне енергије мерене су у односу на вакуум и калибрисане у односу на везивну енергију Ag Зр<sub>3/2</sub> нивоа на 15,76 eV.

#### IV.4.4 Теоријска анализа валентне електронске структуре Ag-Bi-I система

Електронска структура Ag-Bi-I нанолистића одређена је помоћу теорије функционала густине (DFT) користећи PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) функционале [261], као и хибридно верзију ових функционала PBE0 која узима у обзир и нелокалну Фокову (Fock) интеракцију [262]. Електронска структура нанолистића од више слојева израчуната је помоћу  $k \cdot p$  Хамилтонијана за случај квантне јаме, чији се параметри одређују уз помоћ DFT прорачуна за макроскопски материјал користећи PBE и PBE0 функционале. За DFT прорачуне коришћен је Quantum Espresso код који користи базис равних таласа [263], док је  $k \cdot p$  Хамилтонијан за квантне јаме решаван коришћењем анвелопних функција [264, 265] (помоћу Burt-Foreman теорије [266, 267]).

## IV.5 Испитивање кретања Ag-Ag<sub>2</sub>S/TiO<sub>2</sub> хибридних наночестица

Кретање Ag-Ag<sub>2</sub>S/TiO<sub>2</sub> честица као пробних система за наномоторе испитивано је на LEICA TCS SP8 CARS (Coherent anti-Stokes Raman scattering - CARS) микроскопу. Принцип CARS микроскопије базиран на интеракцији светлости и вибрационих мода молекула, односно расејању светлости (Раманово расејање) на молекулима. Првенствено служи као недеструктивна метода за имиџинг биолошких система без употребе флуоресцентних обележивача [268, 269]. Међутим, успешно се користи за посматрање кретања светлошћу покренутих микро/наномотора, у широком опсегу таласних дужина [161, 270].

CARS систем се састоји од два пулсна ласера (трајање пулса 2 ps), пумпајући ласер чије таласне дужине могу бити у опсегу 700-990 nm и Стокс ласер чија је таласна дужина непроменљива и износи 1031,4 nm [154]. Два ласера симултано побуђују узорак фреквенцијом која одговара  $2\omega_p - \omega_s$  ( $\omega_p$  - фреквенција пумпајућег ласера,  $\omega_s$  - фреквенција Стокс ласера). Поред два CARS ласера, микроскоп поседује ласер који емитује у видљивој области, са опсегом ексцитације 420-780 nm и LED са емисијом на 405 nm.

Узорци су за снимање дисперговани у дестилованој води, деагломерисани један минут у ултразвучној кади, а затим микропипетом пренети у носач са осам стаклених кивета запремине 300  $\mu$ l ( $\mu$ -Slide 8 Well Glass Bottom - ibdi). Анализа добијених снимака вршена је у ImageJ програму користећи TrackMate.

# V

## Резултати и дискусија

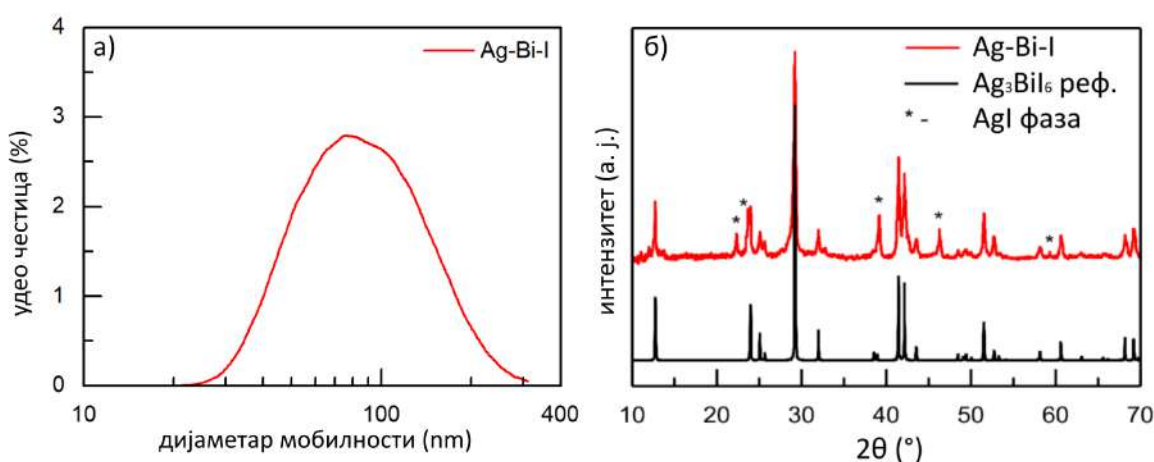
Ово поглавље садржи резултате истраживања везаних за Ag-Vi-I наночестице рудорфита и Ag-Ag<sub>2</sub>S Јанус хибридне наночестице. Поглавље је подељено у три целине. У првој целини представљени су резултати карактеризације Ag<sub>3</sub>BiI<sub>6</sub> наночестица припремљених у форми аеросола, као и анализа њихове електронске структуре фотоелектронском спектроскопијом аеросола синхротронским зрачењем у области меких X-зрака. Друга целина садржи резултате анализе морфологије и оптичких својстава Ag-Vi-I нанолистића и испитивања утицаја димензија честица на њихову валентну електронску структуру. У трећој целини описана је морфолошка карактеризација Ag-Ag<sub>2</sub>S Јанус наночестица и студија њихове валентне електронске структуре фотоемисионом спектроскопијом аеросола са мапирањем расподела брзина фотоелектрона синхротронским зрачењем у VUV области. Додатно, у овој целини су приказани резултати испитивања Ag-Ag<sub>2</sub>S/TiO<sub>2</sub> хибридних честица као пробног система за фабрикацију микро/наномотора покренутих светлошћу у видљивој, односно инфрацрвеној области електромагнетног спектра.

### V.1 Испитивање електронске структуре Ag<sub>3</sub>BiI<sub>6</sub> наночестица припремљених у форми аеросола

У првој фази истраживања у оквиру ове докторске дисертације добијене су наночестице Ag-Vi-I рудорфита у форми аеросола. Овакав приступ омогућава nanoшење овог материјала, који је од великог значаја за фотонапонске уређаје (видети поглавље II.3.3), на површине произвољних димензија, хрпавости и механичких својстава на ниским температурама. Честице аеросола добијене су атомизацијом раствора прекурсора, поступком описаним у одељку IV.1.1, и директно након формирања испитана је њихова структура и морфологија, као и електронске особине.

### V.1.1 Структурна и морфолошка карактеризација Ag-Bi-I аеросола

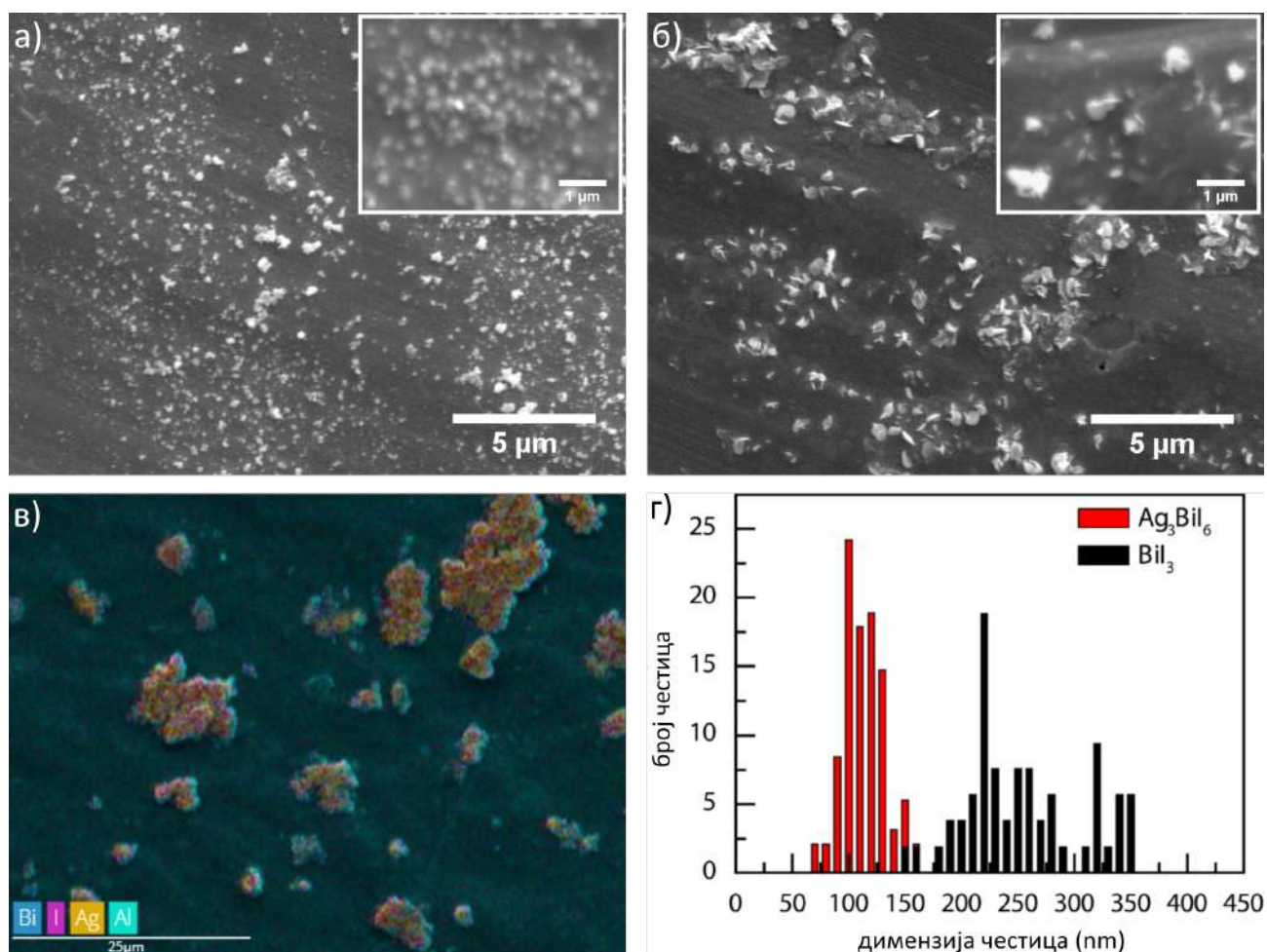
Коришћењем SMPS система одређена је расподела дијаметара мобилности Ag-Bi-I аеросола, која је приказана на слици V.1.a. Са слике се види да је дистрибуција дијаметара мобилности честица Ag-Bi-I логнормална, а параметрими дистрибуције износили су  $D_{LN} = 85$  nm (средња вредност) и  $\sigma_{LN} = 1,6$  (стандардна девијација за логнормалну дистрибуцију). Помоћу SMPS система измерена је и укупна концентрација честица формираних Ag-Bi-I аеросола од  $(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^6$  честица/cm<sup>-3</sup>.



Слика V.1: а) Расподела дијаметара мобилности Ag-Bi-I аеросола. б) Дифрактограм депонованих Ag-Bi-I аеросола (црвена линија) и референтни дифрактограм  $Ag_3BiI_6$  материјала (црна линија [204]) [233].

Резултати анализе кристалне структуре Ag-Bi-I аеросола приказани су на слици V.1.б. За ову анализу аеросоли су депоновани директно након формирања на носаче од оријентисаног силицијума помоћу електростатичког преципитатора (како је објашњено у поглављу IV.4.2). Поредићи са референтним дифрактограмом (JCPDS 01-075-5443) [204], утврђено је да честице аеросола имају кристалну структуру која одговара  $Ag_3BiI_6$  фази која припада  $R\bar{3}m$  ромбоедарском кристалном систему. Као што је описано у одељку II.3.3, ромбоедарска фаза је енергетски стабилнија од кубне фазе у Ag-Bi-I системима богатијим сребром и поседује најмањи удео ваканција од могућих Ag-Bi-I кристалних структура. Као последица веће стабилности ромбоедарска  $R\bar{3}m$   $Ag_3BiI_6$  кристална фаза добијена је и од стране неколико научних група: методом фабрикации танког филма (spin-coating методом) из раствора прекурсора у DMSO, а затим жарењем на 130 °C од стране Туркевича и сарадника [6], солвотермалном реакцијом прекурсора у 20% раствору HI на температури 160 °C [204] и истовременим депоновањем прекурсора метала, а затим напаравањем добијене смеше  $I_2$  на температури 150 °C од стране Кровета (Andrea Crovetto) и сарадника [271]. На дифрактограму се такође уочавају пикови на  $2\theta$  угловима 22,3°, 23,7°, 39,2° и 46,3°, који

припадају  $\alpha$ -AgI кристалној фази. Присуство ове фазе је у сагласности са резултатима из референце [92], који показују да Ag-Bi-I системи богатији сребром могу постојати као једна фаза само на температурама преко 400 K, што у експерименту у оквиру ове дисертације није био случај.



Слика V.2: SEM микрографије а) Ag-Bi-I и б) BiI<sub>3</sub> аеросола депонованих на Al супстрат. в) SEM-EDS квалитативна анализа. г) Расподела величина Ag-Bi-I и BiI<sub>3</sub> честица на основу SEM анализе [233].

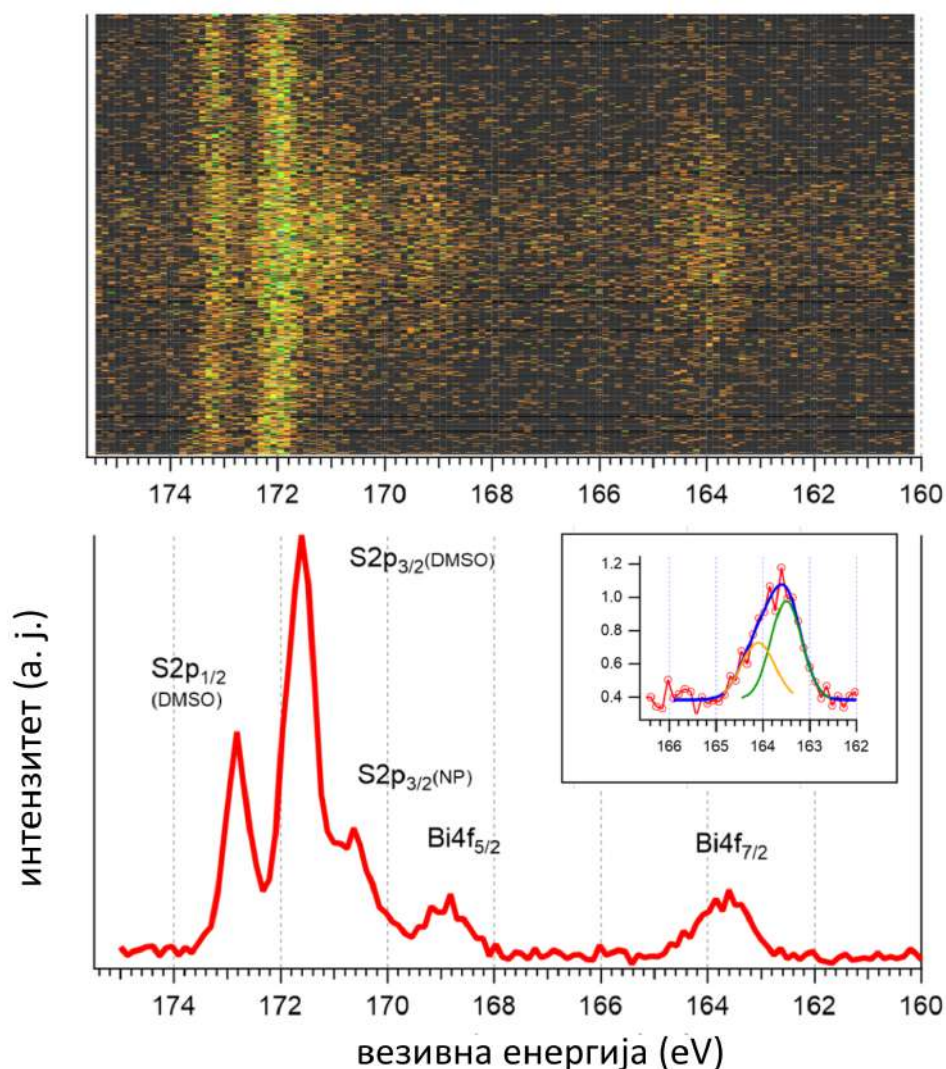
Резултати морфолошке карактеризације Ag-Bi-I аеросола добијени скенирајућом електронском микроскопијом приказани су на слици V.2. За ове анализе аеросоли су депоновани на проводне алуминијумске супстрате помоћу електростатичког преципитатора (одељак IV.4.2) и превучени танким слојем злата. Ради поређења, приказани су и резултати за аеросоле BiI<sub>3</sub> који су добијени истом процедуром и под истим условима из DMSO раствора BiI<sub>3</sub>. Са микрографије (слика V.2.а) се уочава да су честице Ag-Bi-I аеросола сферног облика. Са друге стране, честице BiI<sub>3</sub> (слика V.2.б) имају морфологију нанолистича, која је карактеристична за материјале овог типа [64]. Значајна разлика у морфо-

логији између аеросола Ag-Bi-I и BiI<sub>3</sub> може се објаснити помоћу анализе Ким (Younghoon Kim) и сарадника [205], који су установили да се инкорпорацијом Ag<sup>+</sup> јона у 2D структуру BiI<sub>3</sub> формира 3D Ag-Bi-I тернарни систем. На слици V.2.в приказана је мапа расподеле елемената Ag, Bi, I и Al (из супстрата) на микрографији узорка добијеној помоћу SEM-EDS технике. Са слике се види да су сва три елемента Ag-Bi-I система заступљена у депонованом материјалу. Дистрибуција величина честица Ag-Bi-I и BiI<sub>3</sub> аеросола добијена на основу SEM микрографија приказана је на слици V.2.г. Мерењем димензија великог броја честица, установљено је да су величине Ag-Bi-I честица у опсегу од 80 до 150 nm, те је средња величина честица 110 nm. Са друге стране, средња величина BiI<sub>3</sub> честица је 220 nm.

### V.1.2 Електронска структура Ag-Bi-I аеросола

Вредности везивних енергија унутрашњих нивоа и валентне зоне изолованих честица Ag<sub>3</sub>BiI<sub>6</sub> добијене су фотоелектронском спектроскопијом аеросола синхротронским зрачењем у области меких X-зрака (XAPS). На слици V.3. приказан је 2D фотоелектронски спектар и интегрални спектар изолованих Ag<sub>3</sub>BiI<sub>6</sub> наночестица, добијен при енергији фотона  $h\nu = 380$  eV. 2D фотоелектронски спектар представља мапу одброја фотоелектрона у зависности од везивне (или кинетичке) енергије фотоелектрона (хоризонтална оса) и просторних димензија прореза на детектору (вертикална оса). Овај резултат омогућава лако идентификовање доприноса фотоелектрона који потичу од аеросола у односу на допринос који потиче од нефокусираних молекула из гасне фазе. Наиме, с обзиром на то да је снап честица Ag<sub>3</sub>BiI<sub>6</sub> фокусиран аеродинамичким сочивом, фотоелектрони који потичу од наночестица локализовани су у уском интервалу дуж централне осе детектора док су, при датом интервалу везивних енергија, фотоелектрони који потичу од молекулских нивоа уочљиви дуж целе осе детектора. На слици V.3.а може се јасно видети да сигнали на везивним енергијама од приближно 168 eV, 164 eV и 170 eV потичу од фокусираних наночестица, док сигнали на око 173 eV и 172 eV одговарају молекулским стањима.

Фотоелектронски спектар приказан на слици V.3.б добијен је интеграцијом 2D фотоелектронског спектра дуж вертикалне осе односно дуж осе детектора. У приказаној области везивних енергија могу се уочити пикови који одговарају унутрашњим нивоима бизмута и сумпора. Максимуми на везивним енергијама 168,8 eV и 163,5 eV потичу од фокусираних наночестица и одговарају Bi 4f<sub>5/2</sub>, односно Bi 4f<sub>7/2</sub> унутрашњим нивоима тровалентног бизмута у Ag<sub>3</sub>BiI<sub>6</sub>. Пикови 4f нивоа бизмута су асиметрични ка већим вредностима везивних енергија. У случају Bi 4f<sub>7/2</sub> нивоа, деконволуцијом спектралне линије (додатак на слици V.3.б) одређено је још једно електронско стање, вредности везивне енергије 164,1 eV које одговара Bi<sup>2+</sup> оксидационом стању. Поред сигнала који потиче од фокусираних наночестица, у спектру се уочавају и максимуми на 172,8 eV и 171,6 eV који одговарају S 2p<sub>1/2</sub> и S 2p<sub>3/2</sub> нивоима. С обзиром на то да је сигнал који одговара овим максимумима распрострањен дуж целог правца детектора, може се закључити да потиче од нефокусираних молекула растварача (DMSO). Поред тога, сигнал на 170,6 eV који потиче од фокусираних наночестица одговара S 2p<sub>3/2</sub> нивоу. Овај сигнал највероватније потиче од



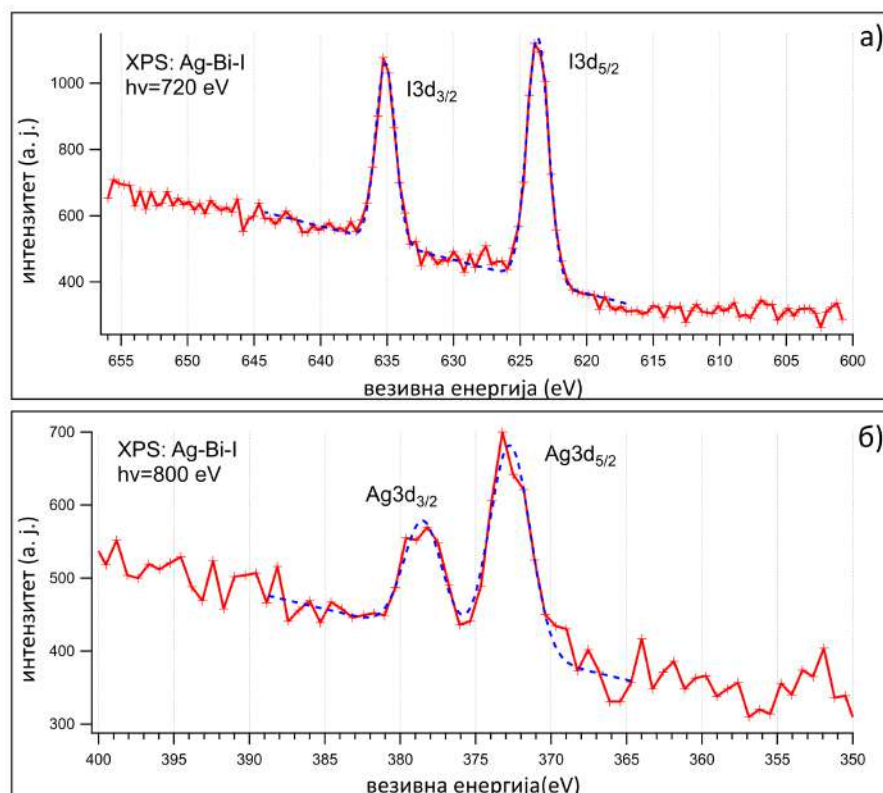
Слика V.3: 2D XAPS спектар и интегрални фотоемисиони спектар  $\text{Ag}_3\text{BiI}_6$  наночестица мерен при екситацији  $h\nu = 380$  eV [233].

интермедијалних аеросола  $\text{Bi}_2\text{I}_9\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}_8)_8$  који настају у реакцији  $\text{BiI}_3$  са DMSO [272].

На слици V.4. приказани су фотоелектронски спектри изолованих честица  $\text{Ag}_3\text{BiI}_6$  у интервалу везивних енергија које одговарају вредностима унутрашњих нивоа I 3d (V.4.a) и Ag 3d (V.4.b) добијених при екситацији од  $h\nu = 720$  eV, односно  $h\nu = 800$  eV. Као и у претходном случају, уочени сигнали на одговарајућим 2D фотоелектронским спектрима потичу од честице фазе. Везивне енергије I 3d<sub>3/2</sub> и I 3d<sub>5/2</sub> нивоа износе 635,1 eV, односно 623,7 eV, а Ag 3d<sub>3/2</sub> и Ag 3d<sub>5/2</sub> нивоа 378,5 eV, односно 372,7 eV. Добијене вредности везивних енергија унутрашњих нивоа  $\text{Ag}_3\text{BiI}_6$  наночестица, према NIST бази везивних енергија [273] врло су блиске вредностима везивних енергија Ag 3d нивоа у AgI и I 3d



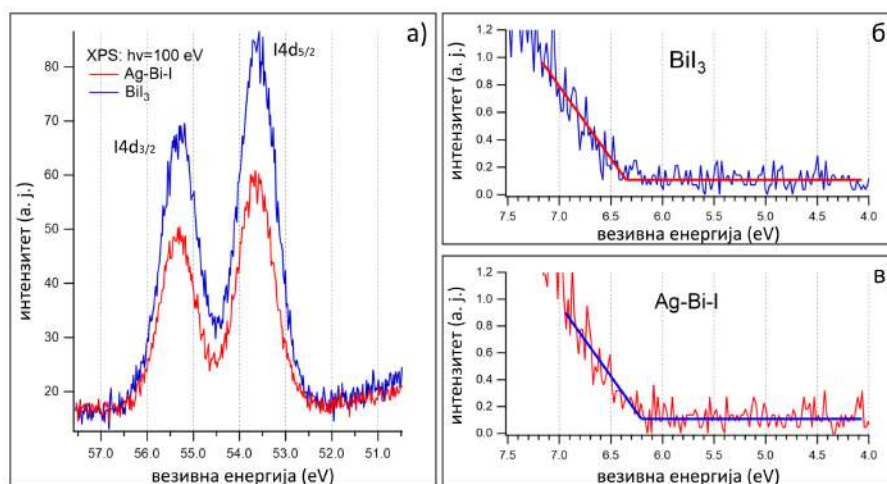
нивоа у  $\text{AgI}$  и  $\text{BiI}_3$ . Овакав резултат је очекиван, с обзиром на то да су у  $\text{AgI}$  и  $\text{BiI}_3$  катјони метала у октаедарској координацији са ањонима јода, као што је случај и у ромбоедарској структури  $\text{Ag}_3\text{BiI}_6$  рудорфита.



Слика V.4: Фотоелектронски спектар а) I 3d нивоа при енергији екситације 720 eV и б) Ag 3d нивоа при енергији екситације 800 eV изолованих  $\text{Ag}_3\text{BiI}_6$  наночестица [233].

На основу добијених вредности везивних енергија Ag 3d<sub>5/2</sub>, Bi 4f<sub>7/2</sub> и I 3d<sub>5/2</sub> нивоа у односу на вакуумски ниво и одговарајућих везивних енергија Ag-Bi-I филмова калибрираних у односу на Ферми ниво из референце [227], процењена је вредност излазног рада  $\text{Ag}_3\text{BiI}_6$  наночестица. Вредности везивних енергија Ag 3d<sub>5/2</sub>, Bi 4f<sub>7/2</sub> и I 3d<sub>5/2</sub> стања у односу на Ферми ниво износе 368,2 eV 158,9 eV и 619,3 eV. Када се ове вредности одузму од одговарајућих вредности за  $\text{Ag}_3\text{BiI}_6$  наночестице, добија се да је вредност излазног рада приближно 4,5 eV.

Валентни регион  $\text{Ag}_3\text{BiI}_6$  и  $\text{BiI}_3$  честица испитиван је при енергији фотона 100 eV. При овој енергији фотона доступни су и нивои 4d стања јода (слика V.5). Како се може уочити на слици V.5.a, као и у случају I 3d нивоа, вредности везивних енергија I 4d нивоа за  $\text{Ag}_3\text{BiI}_6$  и  $\text{BiI}_3$  су врло блиске услед потпуне координације катјона. Измерена енергија јонизације, која одговара максимуму валентне зоне, у случају  $\text{Ag}_3\text{BiI}_6$  честица износи  $6,1 \pm 0,2$  eV и има нижу вредност од енергије јонизације  $\text{BiI}_3$  која износи  $6,4 \pm 0,2$  eV. Обе вредности су дефинисане у односу на вакуумски ниво. Ове вредности су



Слика V.5: Фотоелектронски спектар а) I 4d нивоа и б) валентних нивоа BiI<sub>3</sub> и в) Ag<sub>3</sub>BiI<sub>6</sub> при енергији екситације 100 eV [233].

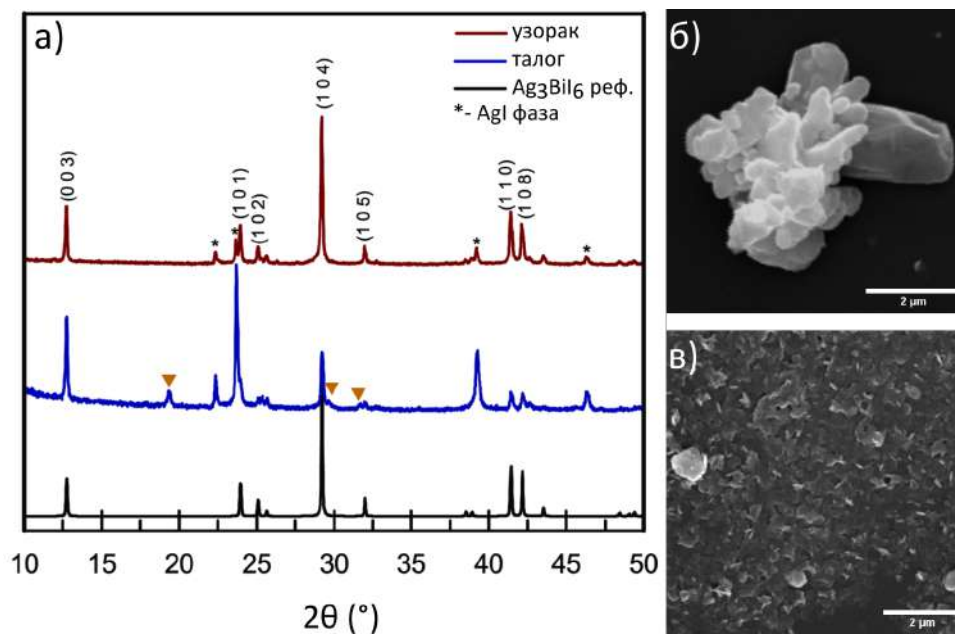
потврђене моделовањем електронске структуре применом теорије функционала густине користећи PBE0 GGA функционал [233, 261]. Калкулације су примењене на макроскопске системе BiI<sub>3</sub> и AgBiI<sub>4</sub>, као модела за Ag-Bi-I структуру са најмањом елементарном ћелијом. Теоријске вредности максимума валентне зоне за AgBiI<sub>4</sub> и BiI<sub>3</sub> износе -6,3 eV, односно -6,6 eV што је у сагласности са измереним вредностима јонизационе енергије. Узимајући у обзир резултате из референце [227], према којима вредности максимума валентне зоне расту за 0,1 eV у AgBiI<sub>4</sub>, Ag<sub>2</sub>BiI<sub>7</sub>, AgBiI<sub>4</sub> и Ag<sub>2</sub>BiI<sub>5</sub> редом, очекује се да Ag<sub>3</sub>BiI<sub>6</sub> има за 0,2 eV већу вредност VBM од AgBiI<sub>4</sub>, што тачно одговара експериментално добијеној вредности.

## V.2 Испитивање електронске структуре колоидних Ag-Bi-I рудорфита

Један од постављених циљева истраживања у оквиру ове докторске дисертације је добијање Ag-Bi-I наночестица у форми колоида, како би био испитан утицај квантног ефекта ограничења кретања носиоца наелектрисања на електронску структуру и оптичке особине Ag-Bi-I рудорфита. Смањење димензија материјала који се користи као апсорбер светлости у соларним ћелијама на нанометарске димензије потенцијално би могло да доведе до смањења ефикасности процеса рекомбинације носиоца наелектрисања и процеса расејања електрона на фононима, што директно води повећању ефикасности конверзије светлосне енергије.

### V.2.1 Структура и морфологија Ag-Bi-I нанолистића

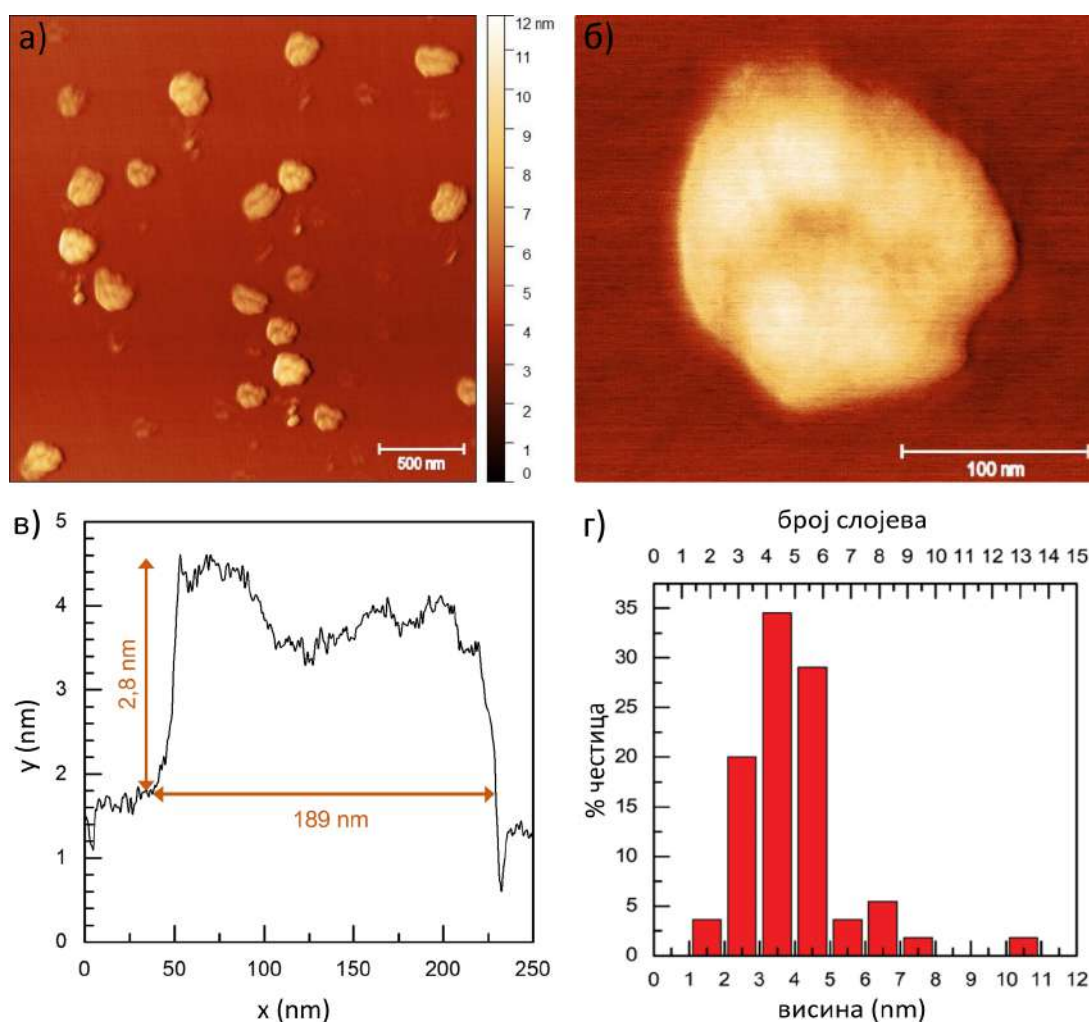
Резултати структурне анализе Ag-Bi-I материјала припремљених синтезом описаном у одељку V.1.2 добијени методом дифракције X-зрачења, приказани су на слици V.6.a. Испитивани су прахови Ag-Bi-I формирани након испаравања DMSO као и преципитати добијени сушењем колоидне дисперзије у ацетонитрилу у амбијенталним условима и одсуству светлости. У дифрактограму Ag-Bi-I праха уочени су максимуми на  $2\theta$  угловима  $12,7^\circ$ ,  $23,9^\circ$ ,  $25,1^\circ$ ,  $25,6^\circ$ ,  $29,2^\circ$ ,  $32,0^\circ$ ,  $41,4^\circ$  и  $43,5^\circ$  за које је, поређењем са референтним дифрактограмом (JCPDS 01-075-5443) [204], установљено да одговарају  $\text{Ag}_3\text{BiI}_6$  ромбоедарској кристалној структури рудорфита. Такође, као у случају наночестица аеросола, уочава се присуство и  $\gamma\text{-AgI}$  фазе (максимуми на  $2\theta$  угловима  $22,3^\circ$ ,  $23,7^\circ$ ,  $39,2^\circ$  и  $46,3^\circ$ ). На дифрактограму преципитата су присутни исти максимуми као у случају Ag-Bi-I праха, али и максимуми на  $2\theta$  угловима  $19,3^\circ$ ,  $29,7^\circ$  и  $31,7^\circ$  (обележени жутиим троуглићима на слици V.6.a) који одговарају  $\text{BiOI}$  фази. Присуство  $\text{BiOI}$  у преципитату указује на оксидацију површине наночестица сушењем узорка на ваздуху. Даљим поређењем дифрактограма Ag-Bi-I праха и преципитата, уочава се разлика између релативних интензитета дифракционих максимума. Може се приметити да је у случају преципитата интензитет  $(0\ 0\ 3)$  и  $(1\ 0\ 1)$  максимума већи у односу на  $(1\ 0\ 4)$ ,  $(1\ 1\ 0)$  и  $(1\ 0\ 8)$  максимуме, него код Ag-Bi-I прахова. Ова појава је последица ексфолијације Ag-Bi-I материјала дисперговањем у ацетонитрилу, што је потврђено скенирајућом електронском микроскопијом.



Слика V.6: а) Дифрактограм Ag-Bi-I праха (црвена линија) и преципитата (плава линија) добијеног сушењем колоидне дисперзије Ag-Bi-I праха у ацетонитрилу, као и референтни  $\text{Ag}_3\text{BiI}_6$  дифрактограм [204]. SEM микрографије б) Ag-Bi-I праха и в) преципитата [253].

На сликама V.6.б и в приказане су SEM микрографије праха и преципитата. На сли-

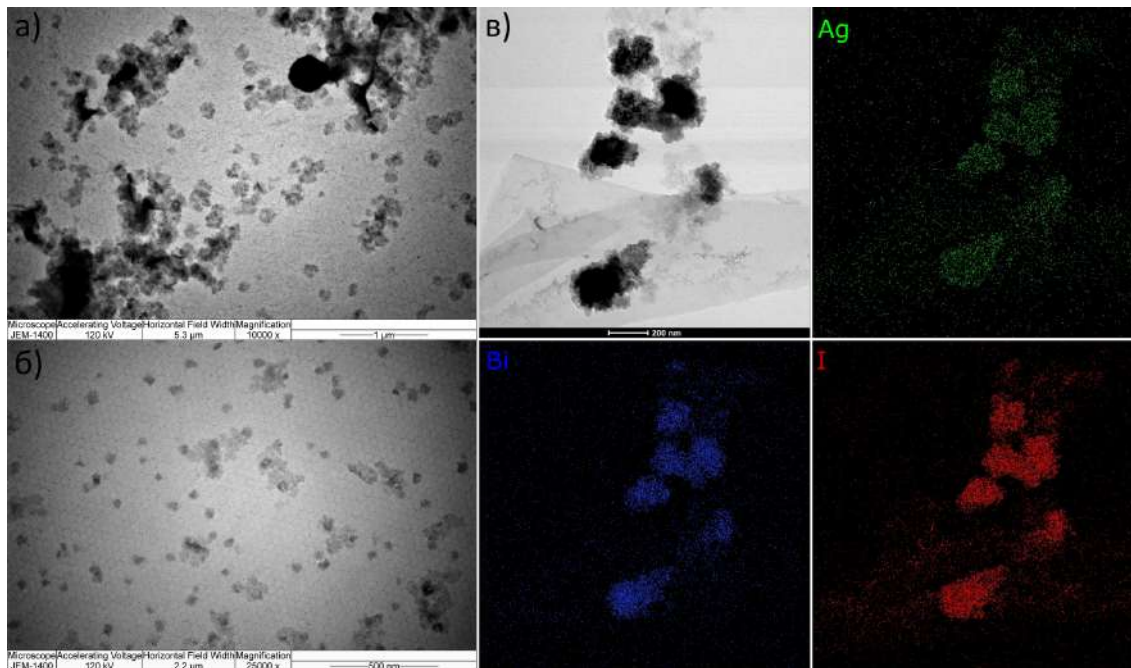
кама се види да је узорак у преципитату морфологије нанолистића, за разлику од микронских кристалних честица уочених у случају Ag-Bi-I праха. Детаљна анализа морфологије Ag-Bi-I нанолистића извршена је помоћу микроскопије атомских сила (AFM), и резултати ове анализе приказани су на слици V.7. Са слика V.7 а и б се јасно види да су честице Ag-Bi-I добијене након ексфолијације прахова у ацетонитрилу 2D морфологије. Латералне димензије честица су између 120 nm и 200 nm. Измерени су и вертикални профили појединачних честица дуж произвољног правца одабиром максималне висине као мере дебљине честица (како је приказано на слици V.7.в). Мерењем вертикалних профила великог броја честица (слика V.7.г) установљено је да су њихове дебљине у опсегу 1-10 nm, и средње дебљине  $3,9 \pm 0,3$  nm. Узимајући у обзир да је дебљина монослоја  $\sim 0,66$  nm (одређена из дужине I-Ag-I и I-Bi-I веза у октаедрима), могуће је проценити да се Ag-Bi-I нанолистићи састоје у просеку од 4 до 6 слојева.



Слика V.7: а) AFM микрографија Ag-Bi-I нанолистића и б) увећани приказ једне наночестице. в) AFM профил висине честице и г) расподела висина Ag-Bi-I нанолистића [253].

На сликама V.8.a и б приказане су TEM микрографије Ag-Bi-I и  $\text{BiI}_3$  колоидних наночестица. Измерене димензије Ag-Bi-I нанолистића су у сагласности са резултатима добијеним AFM анализом и износе приближно 160 nm, док су  $\text{BiI}_3$  наночестице мањих величина, од 40 nm до 60 nm и, такође имају 2D морфологију нанолистића. Резултати елементарне анализе Ag-Bi-I нанолистића помоћу трансмисионе електронске микроскопије високе резолуције приказани су на слици V.9.в. Као што је и претпостављено синтезом, EDS мапирањем је установљено да су Ag, Bi и I елементи униформно распоређени у Ag-Bi-I нанолистићима.

Морфологија нанолистића Ag-Bi-I честица, установљена помоћу три комплементарне микроскопске методе, карактеристична је за наночестице бинарних металних халида, као што је  $\text{BiI}_3$  [274]. Нанолистићи се формирају као последица велике разлике у растојању између катјона у октаедрима са заједничким ивицама и катјона у суседним слојевима. У рудорфитима  $\text{Ag}_a\text{Bi}_b\text{I}_{a+3b}$  који су тернарни халиди, катјони као и у случају бинарног  $\text{BiI}_3$  заузимају октаедарска интерстицијална места  $[\text{Ag}/\text{Bi}]\text{I}_6$  и такође постоји значајна разлика у растојањима између катјона дуж латералног и вертикалног правца (видети слику II.8.б). Структура елементарне ћелије рудорфита, као и чињеница да ваканције, односно катјони сребра и бизмута насумично попуњавају октаедрална интерстицијална места, доводе до лаке ексфолијације материјала у нанолистиће што је и демонстрирано овим истраживањем.

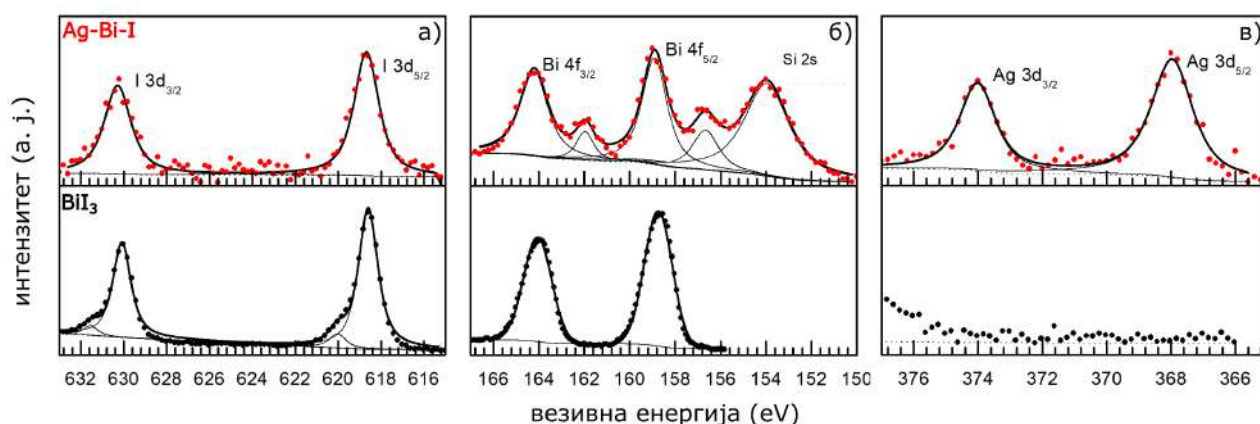


Слика V.8: TEM микрографије а) Ag-Bi-I и б)  $\text{BiI}_3$  колоидних наночестица. в) HR-TEM/EDS мапа расподеле елемената у Ag-Bi-I нанолистићима [253].

## V.2.2 Електронска структура и оптичка својства колоидних Ag-Bi-I нанолистића

За испитивање електронске структуре синтетисаних Ag-Bi-I нанолистића употребљене су две комплементарне технике фотоелектронске спектроскопије: конвенционална фотоелектронска спектроскопија са X-зрачењем (XPS), у којој су колоиди депоновани на силицијумске супstrate и испитивани под утицајем Al  $K_{\alpha}$  зрачења енергије 1486,6 eV и фотоелектронска спектроскопија аеросола X-зрачењем (XAPS) у којој су колоиди распршени у форми аеросола, а Ag-Bi-I честице изоловане у вакууму и испитиване синхротронским зрачењем енергије 100 eV.

XPS спектри Ag 3d, Bi 4f и I 3d нивоа, добијени конвенционалном XPS техником калибрисани у односу на C 1s ниво, приказани су на слици V.9. Конвенционалном XPS техником мере се везивне енергије унутрашњих и валентних нивоа у односу на Ферми ниво материјала. Везивне енергије Ag 3d<sub>3/2</sub> и Ag 3d<sub>5/2</sub> нивоа износе 374,0 eV, односно 368,0 eV и одговарају вредностима Ag 3d нивоа у AgI [275].



Слика V.9: XPS спектри а) Ag 3d, б) Bi 4f и в) I 3d нивоа Ag-Bi-I (горњи спектри) и BiI<sub>3</sub> (доњи спектри) колоидних нанолистића [253].

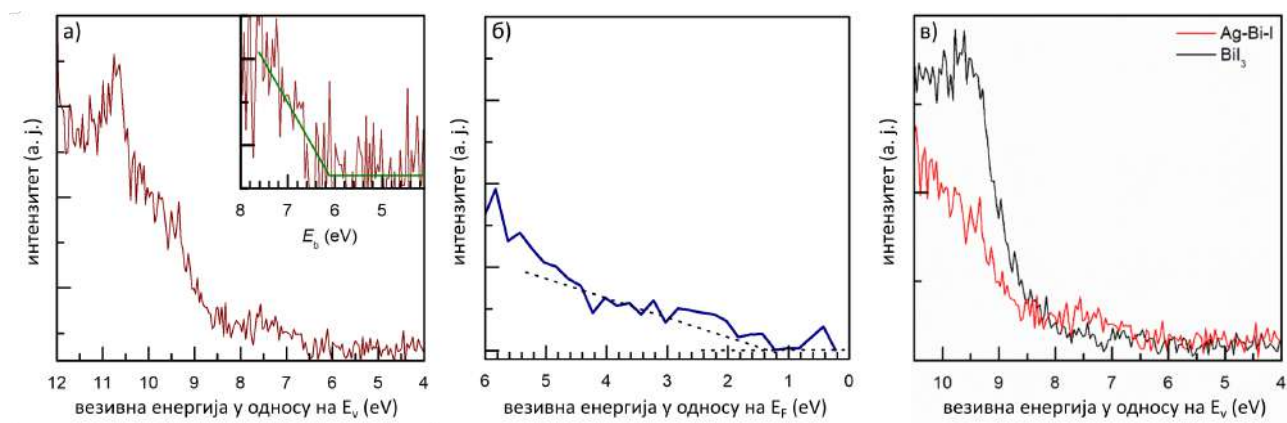
У области везивних енергија карактеристичних за Bi 4f нивое (слика V.9. б), поред максимума на 164,2 eV и 158,9 eV који одговарају везивним енергијама Bi 4f<sub>5/2</sub>, односно Bi 4f<sub>7/2</sub> нивоа, у спектру Ag-Bi-I нанолистића се појављују и максимума на везивним енергијама 156,6 eV и 162,0 eV, који нису присутни у спектру BiI<sub>3</sub>. Ове вредности одговарају Bi 4f<sub>5/2</sub> и Bi 4f<sub>7/2</sub> нивоима металног Bi. Присуство бизмута у стању Bi<sup>0</sup> је највероватније последица редокс реакција у чврстом стању између Ag и BiI<sub>3</sub> што доводи до формирања Ag-Bi-I, AgI и Bi. Присуство катјона бизмута мање координације може да доведе до формирања BiOI, који је детектован помоћу XRD анализе. Овај тип редокс реакције претходно је уочен између Ag и Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [276]. Вредности везивних енергија I 3d нивоа, I 3d<sub>3/2</sub> и I 3d<sub>5/2</sub> су идентичне за Ag-Bi-I и BiI<sub>3</sub> и износе 630,3 eV, односно 618,7 eV (слика V.9. в). Ширина пикова у случају Ag-Bi-I наночестица је нешто већа, што указује на промене хемијског



окужења I анјона и у складу је са формирањем Ag-Bi-I, али и присуством AgI и BiOI фаза које је уочено на дифрактограму преципитата.

Валентни опсег електронске структуре Ag-Bi-I нанолиштића анализиран је конвенционалном фотоелектронском спектроскопијом (XPS) у којој су везивне енергије мерене у односу на Ферми ниво Ag-Bi-I, и фотоелектронском спектроскопијом аеросола (XAPS) са енергијом ексцитације 100 eV у којој су везивне енергије мерене у односу на вакуумски ниво. Под вакуумским нивоом подразумева се стање на бесконачној удаљености од матичног јона у којем се електрон налази након фотојонизације  $Zr_{3/2}$  нивоа аргона везивне енергије 15,76 eV. Валентни фотоемисиони спектри Ag-Bi-I нанолиштића мерени са ове две технике приказани су на слици V.10. а и б.

Енергија јонизације Ag-Bi-I нанолиштића, што одговара енергији максимума валентне зоне, измерена XAPS техником износи  $6,1 \pm 0,2$  eV у односу на вакуумски ниво (слика V.10.а). Добијена вредност је у сагласности са енергијом јонизације Ag-Bi-I наночестица аеросола и резултатима који се могу наћи у литератури за ромбодарске Ag-Bi-I системе [221, 271]. Са слике V.10.в се види да је енергија јонизације Ag-Bi-I нанолиштића нижа у односу на енергију јонизације BiI<sub>3</sub> нанолиштића, што је, такође, у сагласности са претходним резултатима. Енергија јонизације измерена XPS техником износи  $1,4 \pm 0,2$  eV у односу на Ферми ниво. Из разлике енергија јонизације измерених у односу на вакуум и у односу на Ферми ниво, израчунат је излазни рад Ag-Bi-I нанолиштића и добијена вредност је  $W_f = 4,7$  eV.

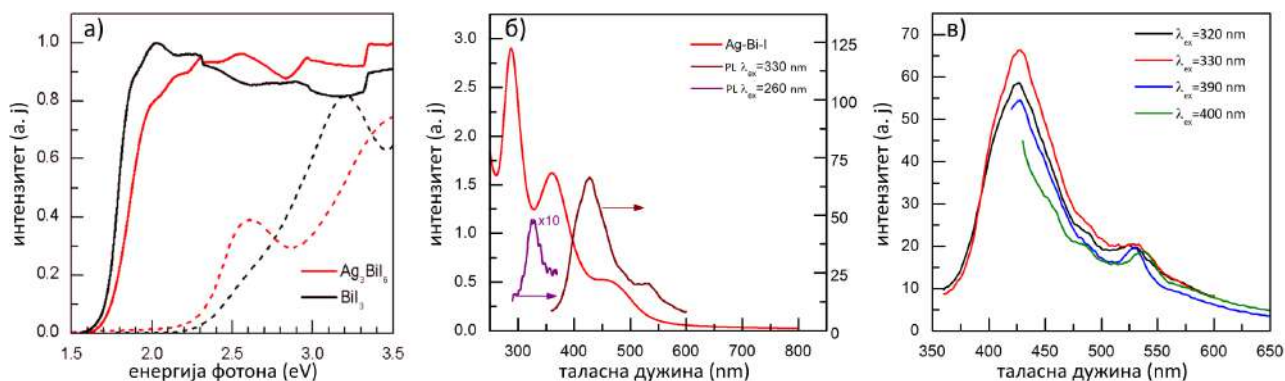


Слика V.10: Фотоелектронски спектри валентног региона Ag-Bi-I колоидних нанолиштића одређени а) XAPS и б) XPS техником. в) Поређење валентног региона Ag-Bi-I и BiI<sub>3</sub> изолованих наночестица добијених XAPS техником [253].

Оптичка својства наночестица полупроводника испољавају квантни ефекат ограничења. Овај ефекат може бити нарочито изражен код нанолиштића бинарних метал-јодида код којих енергије електронских прелаза зависе од вертикалних димензија честице, односно броја слојева [64, 65, 274]. Како би се утврдило да ли Ag-Bi-I нанолиштићи испољавају квантни ефекат ограничења, испитан је утицај ексфолијације на оптичка својства система

и добијени резултати су тумачени помоћу *ab initio* теоријског приступа.

UV-Vis апсорпциони спектри Ag-Bi-I и BiI<sub>3</sub> прахова, добијени из рефлексионих спектра помоћу Кубелка Мунк релације, и колоидних дисперзија Ag-Bi-I и BiI<sub>3</sub> нанопрахова у ацетонитрилу приказани су на слици V.11. Из спектра Ag-Bi-I и BiI<sub>3</sub> прахова (пуне линије на слици V.11.a) се види да су вредности ширине забрањене зоне ова два материјала блиске и износе приближно 1,7 eV. Са друге стране апсорпциони спектри Ag-Bi-I и BiI<sub>3</sub> колоида (испрекидане линије на слици V.11. a), показују праг апсорпције који је померен ка вишим енергијама и износи око 2,1 eV у случају колоидне дисперзије Ag-Bi-I нанолистића, односно око 2,2 eV за BiI<sub>3</sub> нанолистиће. Детаљни приказ апсорпционог спектра Ag-Bi-I колоида приказан је на слици V.11.б. Спектар садржи максимуме на 288 nm (4,30 eV), 360 nm (3,44 eV) и 457 nm (2,71 eV). Апсорпциони спектар BiI<sub>3</sub> колоида такође показује исте максимуме, али на нешто вишим енергијама у односу на Ag-Bi-I колоид [65]. Наведени максимуми потичу од прелаза са основног стања, будући да сваки максимум у апсорпционом спектру има одговарајући максимум у емисионом спектру. Емисиони спектри Ag-Bi-I колоида приказани су на слици V.11. б и в. Екситацијом светлошћу таласних дужина 260 nm и 330 nm емисиони максимуми се јављају на 326 nm, 430 nm и 530 nm. Такође, са променом таласне дужине екситације, није дошло до промене положаја емисионих максимума, као што је приказано на слици V.11.в.



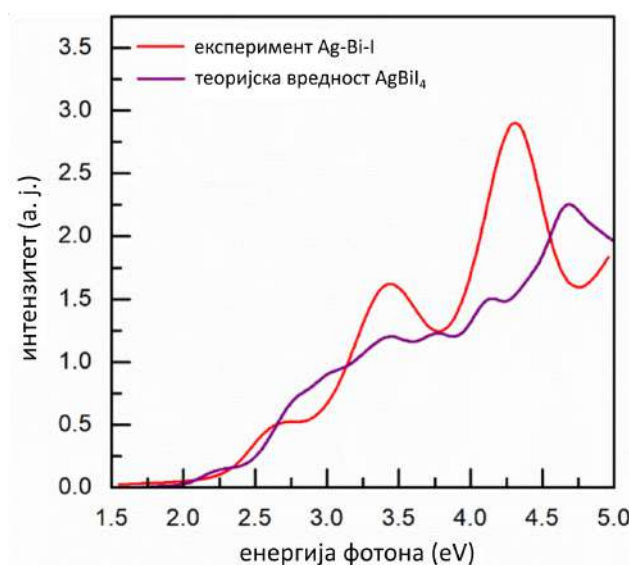
Слика V.11: а) UV-Vis апсорпциони спектри Ag-Bi-I и BiI<sub>3</sub> прахова (пуне линије) и колоида (испрекидане линије). б) Апсорпциони (црвена линија) и емисиони спектар Ag-Bi-I колоида добијен при таласним дужинама екситације 280 nm (љубичаста линија) и 330 nm (тамно црвена линија). в) Емисиони спектар Ag-Bi-I колоида при различитим енергијама екситације [253].

На први поглед, значајан померај у прагу апсорпције Ag-Bi-I нанолистића након ексфолијације Ag-Bi-I прахова указује на квантни ефекат ограничења и, ово тумачење оптичких спектра Ag-Bi-I и BiI<sub>3</sub> већ је дискутовано у литератури [222, 274]. Међутим, као последица великих ефективних маса носиоца наелектрисања у вертикалној равни Ag-Bi-I [218], ефекти услед нанометарских димензија честица би требало да буду врло мали, реда величине неколико десетина meV. Како би се утврдило да наведене промене у апсорпционом спектру нису последица квантног ограничења употребљен је теоријски модел заснован



на PBE и PBE0 функционалу густине. На овај начин израчуната је густина електронских стања (енг. density of states - DOS) и теоријски апсорпциони спектар за макроскопске кристале, док је зависност ширине забрањене зоне, као и енергије максимума валентне зоне и минимума проводне зоне од дебљина Ag-Bi-I нанолистића рачуната помоћу параметризације  $k \cdot r$  Хамилтонијана резултатима добијеним из DFT калкулација. Као теоријски модел изабрана је елементарна ћелија за макроскопски кристал  $\text{AgBiI}_4$  са ромбодарском кристалном структуром [253].

Упоредни приказ експериментално измереног апсорпционог спектра Ag-Bi-I колоида и теоријског апсорпционог спектра за макроскопски  $\text{AgBiI}_4$  дат је на слици V.12.

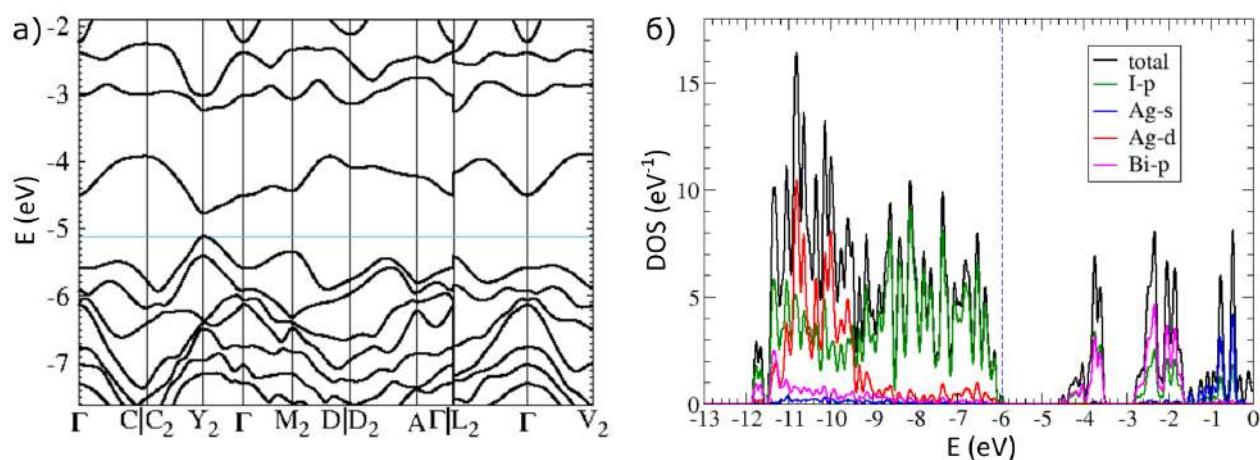


Слика V.12: Апсорпциони спектар колоидних Ag-Bi-I нанолистића (црвена линија) и апсорпциони спектар макроскопског  $\text{AgBiI}_4$  израчунат помоћу  $k \cdot r$  метода (љубичаста линија) [253].

Са слике V.12. се јасно уочава да, иако апсорпциони максимуми нису на истим позицијама, макроскопски систем такође испољава резонантне апсорпције на неколико таласних дужина. Може се, дакле, закључити да апсорпциони максимуми нису последица мале дебљине наночестица и не зависе од броја слојева у 2D Ag-Bi-I структурама, што значи да се не јављају као последица квантног ефекта ограничења. На слици V.13. приказане су зонска структура и густина стања за  $\text{AgBiI}_4$  израчунате помоћу PBE функционала. Уочава се да максимум валентне зоне (VBM) у највећој мери чине I p орбитале, а минимум проводне зоне (CBM) p орбитале Bi и I, што је у сагласности са резултатима из литературе [218, 225]. Ово наводи на закључак да максимуми добијени у апсорпционом спектру одговарају I 5p - Bi 6p и I 5p - I 5p прелазима у  $[\text{BiI}_6]$  октаедрима. Наведени прелазни, а самим тим и положаји апсорпционих максимума, биће померени у случају Ag-Bi-I у односу на  $\text{BiI}_3$  услед присуства Ag, као што је примећено у резултатима овог истраживања. Овакав закључак је у сагласности са скорашњом студијом Бланкон и сарадника (Jean-Christophe

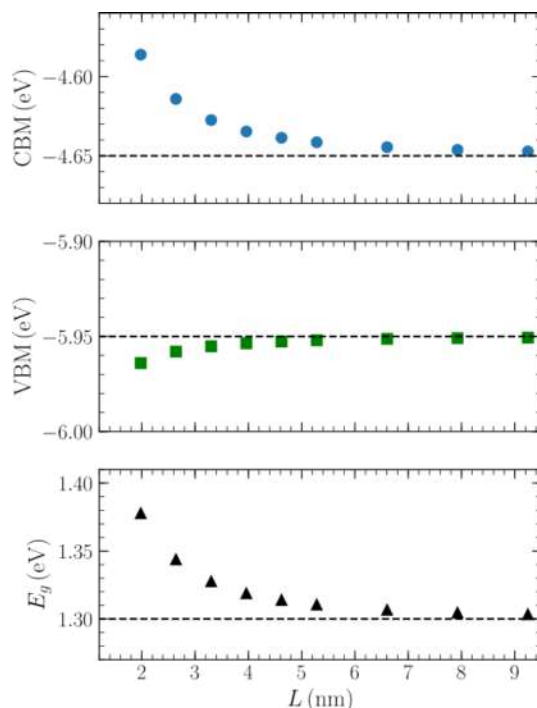
Blason) у којој је потврђено да оптичке особине слојевитих 2D Ag-Bi-I материјала зависе од растојања између слојева и координације  $[AgI_6]$  и  $[BiI_6]$  октаедара [277].

Применом PBE функционала израчуната је вредност ширине забрањене зоне за макроскопски кристал од 0,33 eV, која одговара директним прелазима (слика V.13. а). Са друге стране, вредност ширине забрањене зоне израчуната употребом PBE0 функционала је знатно ближа експериментално измереној вредности и износи 1,3 eV. На слици V.14 приказане су зависности максимума валентне зоне (VBM), минимума проводне зоне (CBM) и ширине забрањене зоне ( $E_g$ ) од дебљине, односно броја слојева у Ag-Bi-I нанолистима, израчунате помоћу  $k \cdot r$  Хамилтонијана, који је параметризован на основу резултата добијених применом PBE0 функционала. Узимајући у обзир да су латералне димензије синтетисаних наночестица знатно веће од вертикалне димензије, честица је моделована као квантни бунар који је бесконачан у ху равни и ширине  $L$  у  $z$  правцу. У опсегу ширина  $L$  од 1 до 10 nm, што су експериментално измерене вредности за дебљину Ag-Bi-I нанолистима, нема значајних промена у вредностима, како ширине забрањене зоне, тако и VBM и CBM, као што се види са слике V.14. Може се закључити да 2D Ag-Bi-I слојевите наночестице, у контексту валентне електронске структуре, не испољавају квантни ефекат ограничења, те да им је електронска структура блиска макроскопским Ag-Bi-I системима.

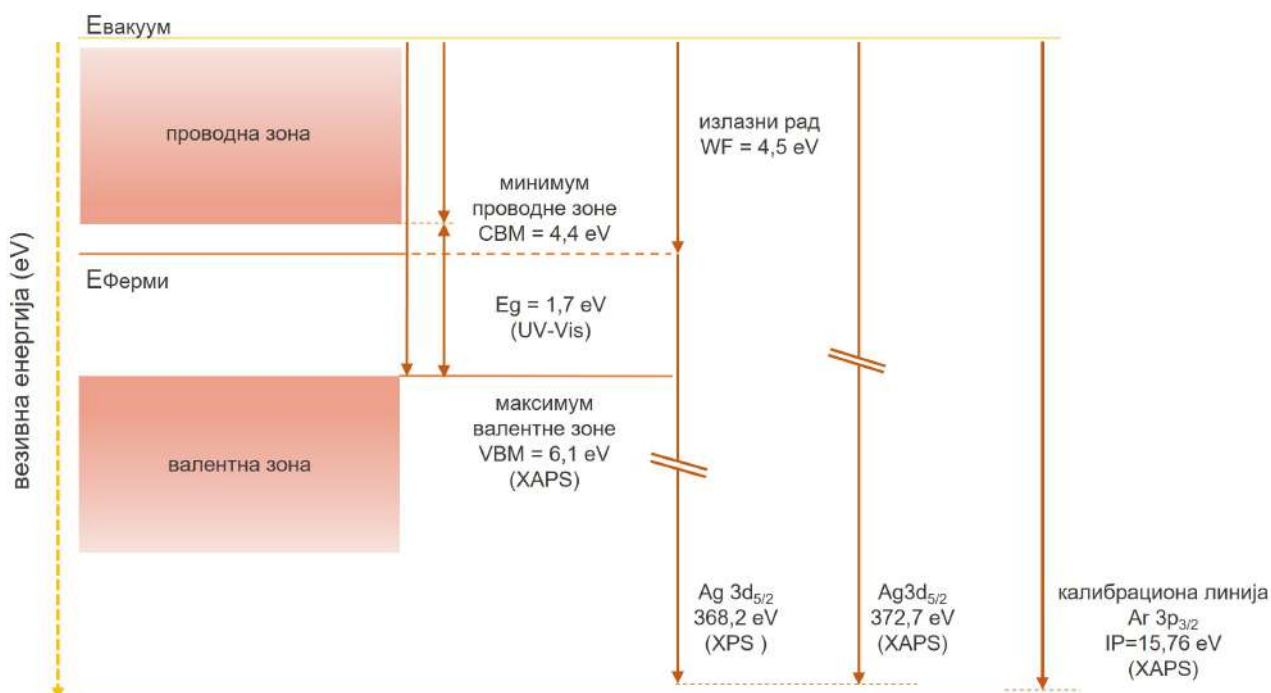


Слика V.13: а) Електронска зонска структура Ag-Bi-I рудорфита израчуната помоћу PBE функционала (плава хоризонтална линија представља максимум валентне зоне). б) Густина електронских стања израчуната помоћу PBE0 функционала (максимум валентне зоне обележен је вертикалном плавом линијом) [253].

Користећи експерименталне резултате фотоелектронске спектроскопије и апсорпционе спектроскопије, реконструисана је валентна електронска структура Ag-Bi-I хибридних наносистема, без утицаја супстрата, која је приказана на слици V.15.



Слика V.14: Зависност ширине забрањене зоне (црни троуглови), максимума валентне зоне (зелени квадрати) и минимума проводне зоне (плави кругови) од дебљине наночестице ( $L$ ) израчуната  $k \cdot p$  методом [253].



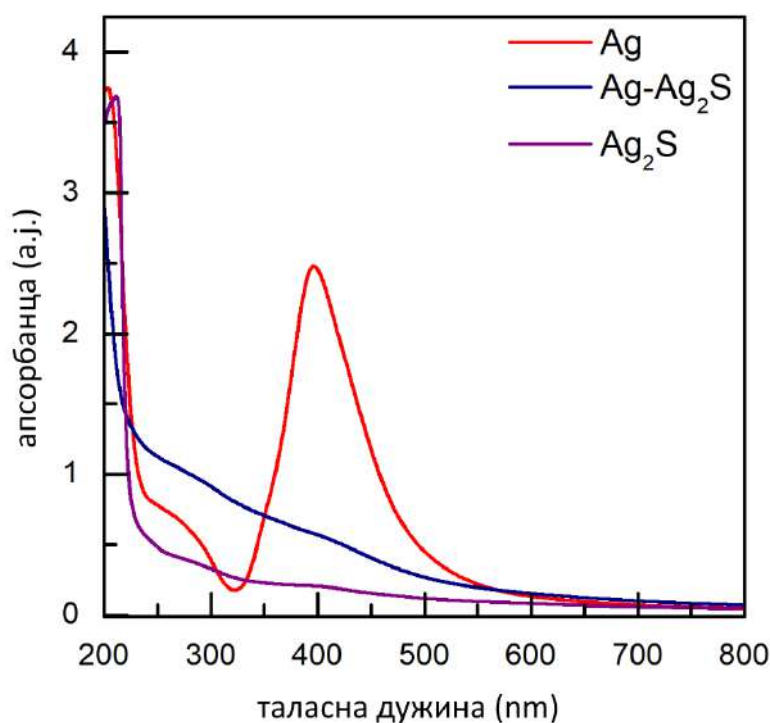
Слика V.15: Шематски приказ електронске структуре Ag-Bi-I наночестица добијене из резултата фотоелектронске и UV-Vis апсорпционе спектроскопије.

### V.3 Испитивање валентне електронске структуре Ag-Ag<sub>2</sub>S Јанус наночестица

Хибридни Ag-Ag<sub>2</sub>S наносистеми су, услед карактеристичне апсорпције светлости у видљивој и блиској инфрацрвеној области зрачења, погодни за примену у различитим фотоекситационим процесима у воденим растворима (одељак II.2.3) што је један од мотива за испитивање њихове валентне електронске структуре у оквиру ове докторске дисертације. Поред тога, ова испитивања искоришћена су за разумевање процеса актуације Ag-Ag<sub>2</sub>S/TiO<sub>2</sub> честица у воденим дисперзијама под утицајем видљивог и блиског инфрацрвеног зрачења.

#### V.3.1 Електронска структура Ag-Ag<sub>2</sub>S Јанус наночестица

Ag, Ag<sub>2</sub>S и Ag-Ag<sub>2</sub>S наночестице синтетисане су према процедури описаној у одељку IV.1.3. На слици V.16. су приказани резултати UV-Vis апсорпционе спектроскопије за водене дисперзије Ag, Ag<sub>2</sub>S и Ag-Ag<sub>2</sub>S наночестица.

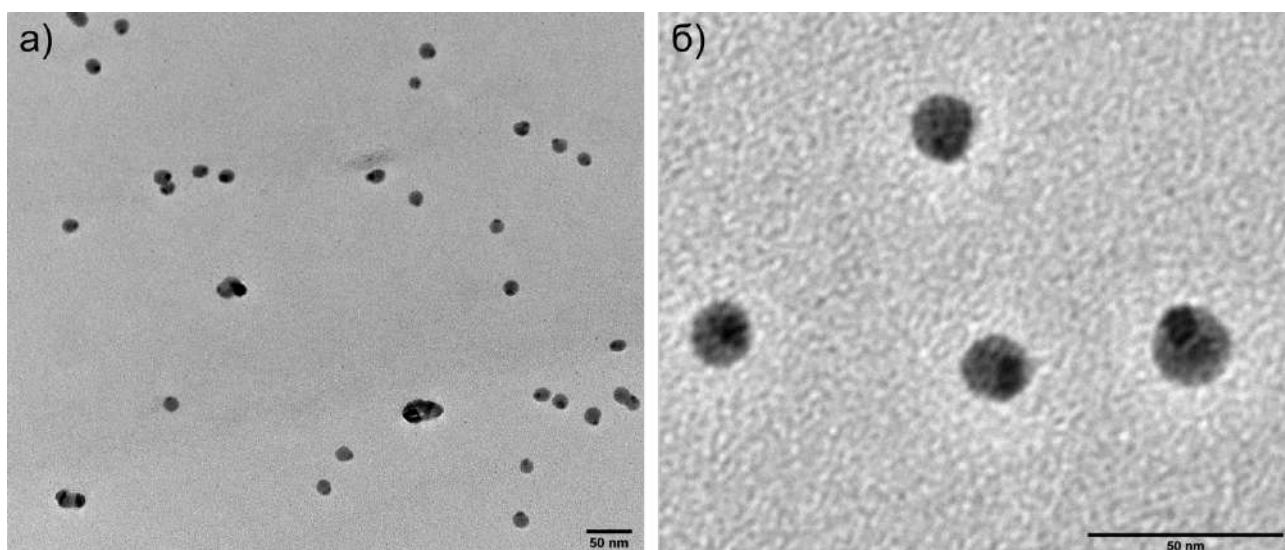


Слика V.16: UV-Vis апсорпциони спектри Ag, Ag<sub>2</sub>S и Ag-Ag<sub>2</sub>S колоидних наночестица.

На спектру Ag хидроколоида се види максимум на 396 nm који одговара резонанци површинског плазмона наночестица сребра. Са увођењем сулфидних јона долази до смањења интензитета максимума резонанце површинског плазмона услед смањене концентрације делокализованих електрона због реакције са сумпором, као и ширења резонанце

услед смањења средњег слободног пута електрона. При концентрацијама тиаоцетамида коришћеним за синтезу Ag-Ag<sub>2</sub>S хибридних наночестица, резонанца површинског плазмона сребра је слабије изражена али и даље присутна на око 410 nm. Са даљим повећањем концентрације сулфидних јона, уочава се потпуно одсуство резонанце површинског плазмона сребра, услед формирања Ag<sub>2</sub>S наночестица код којих валентни електрони нису делокализовани.

Облик и димензије Ag-Ag<sub>2</sub>S наночестица, као и просторна расподела Ag и Ag<sub>2</sub>S фаза испитиване су трансмисионом електронском микроскопијом. На слици V.17. приказане су ТЕМ микрографије Ag-Ag<sub>2</sub>S хибридних наночестица. На слици се уочава да су честице претежно сферног облика и димензија у опсегу од 12 до 20 nm. Средња вредност дијаметра Ag-Ag<sub>2</sub>S наночестица, добијена мерењем димензија великог броја честица износи  $16 \pm 2$  nm. На слици V.17.б се види да је расподела трансмитованих електрона по површинама честица асиметрична што, узимајући у обзир да је контраст на електронским микрографијама пропорционалан густини електрона у материјалу, указује на асиметричну расподелу структурних или кристалних фаза у узорку и формирање типичне Јанус морфологије наночестица. Очигледно, у реакцији са сулфидним јонима већи део запремине наночестице сребра постаје сребро сулфид док метална фаза остаје локализована на једној страни наночестица.

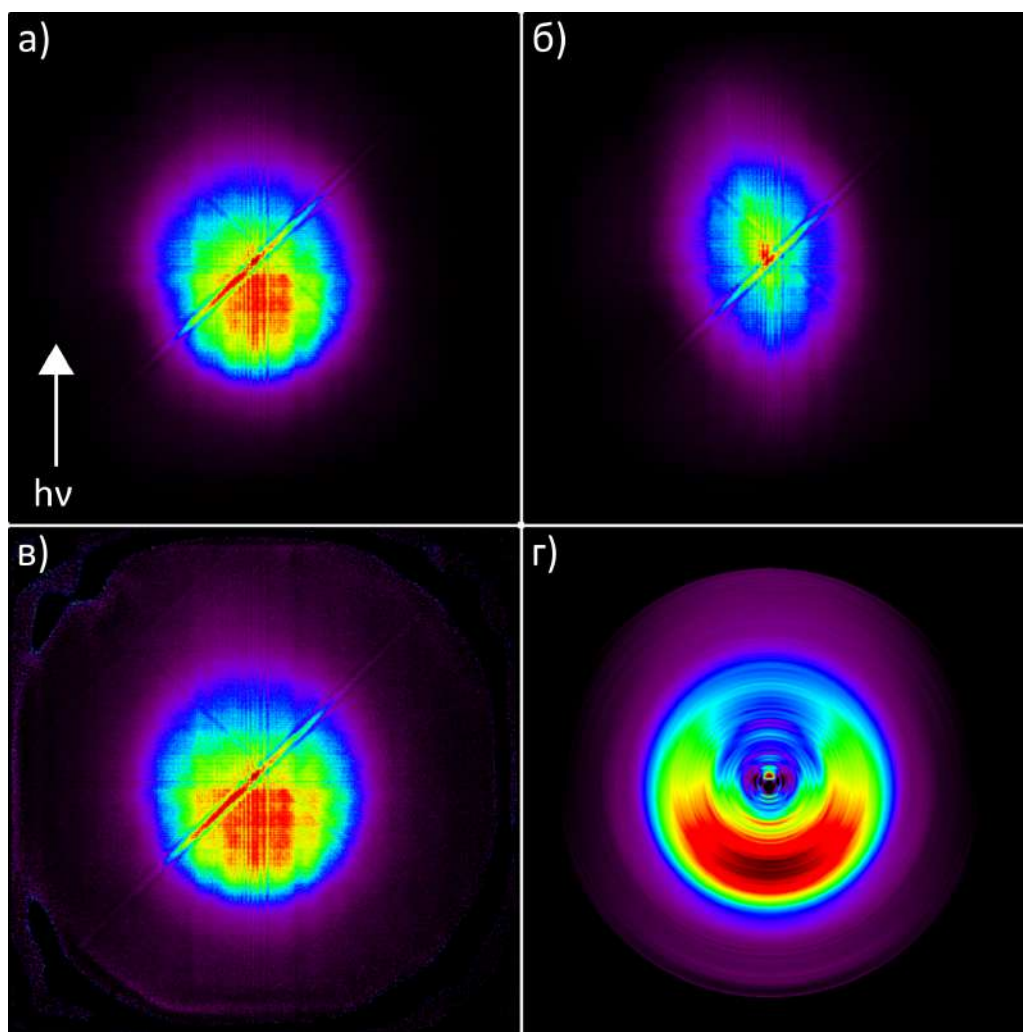


Слика V.17: ТЕМ микрографије Ag-Ag<sub>2</sub>S Јанус наночестица.

Валентна електронска структура изолованих Ag-Ag<sub>2</sub>S Јанус наночестица испитивана је фотоелектронском спектроскопијом аеросола са мапирањем расподела брзина фотоелектрона синхротронским зрачењем енергија фотона  $h\nu = 9,5$  eV и  $h\nu = 11$  eV. Везивне енергије су мерене у односу на вакуумски ниво, а за калибрацију је употребљена везивна енергија <sup>2</sup>P<sub>3/2</sub> нивоа Ag од 15,76 eV. Ради поређења, снимљени су и фотоелектронски спектри Ag наночестица на датим енергијама.

На слици V.18. приказане су мапе расподеле брзина фотоелектрона емитованих са Ag-Ag<sub>2</sub>S Јанус наночестица при екситацији од 11 eV. Мапа расподеле брзина представља расподелу броја фотоелектрона детектованих 2D позиционим детектором у векторском простору импулса односно брзина електрона. Последично, вертикални правац на мапама приказаним на слици представља вредност брзине фотоелектрона дуж правца простирања синхротронског зрачења, док хоризонтални правац одговара правцу простирања честица аеросола. Мерни систем је подешен тако да се фотоелектрони емитовани брзинама блиским нули детектују у центру мапе, односно интензитет брзине фотоелектрона, а самим тим и њихова кинетичка енергија, расте од центра ка ободу мапе дуж радијалног правца.

Са слике се уочава да је расподела броја фотоелектрона емитованих са Ag-Ag<sub>2</sub>S наночестица асиметрична у односу на правац простирања фотона (који је приказан стрелицом на слици V.18.a). До ове појаве долази због ограниченог простирања VUV зрачења кроз наночестице, услед чега већи број електрона бива емитован са стране наночестице која је директно изложена снопу фотона. Како би се добили фотоелектронски спектри, прво је мапа расподела брзина коригована у односу на позадински сигнал (слика V.18.b), а затим је коригована мапа (слика V.18.v) реконструисана помоћу Абелове трансформације применом модификованог pBasex метода. Реконструкција омогућава добијање праве тродимензионалне расподеле броја фотоелектрона по брзинама из дводимензионалних мапа расподеле брзина. pBasex метод претпоставља постојање цилиндричне симетрије расподеле брзина дуж оса квантификације и простирања зрачења, а које леже у равни детектора. У овом експерименту тај услов је испуњен употребом циркуларно поларизоване светлости. Интеграцијом реконструисаних расподела брзина фотоелектрона (слика V.18.g) добијени су фотоелектронски спектри и зависности параметра асиметрије  $\alpha$  од везивне енергије.

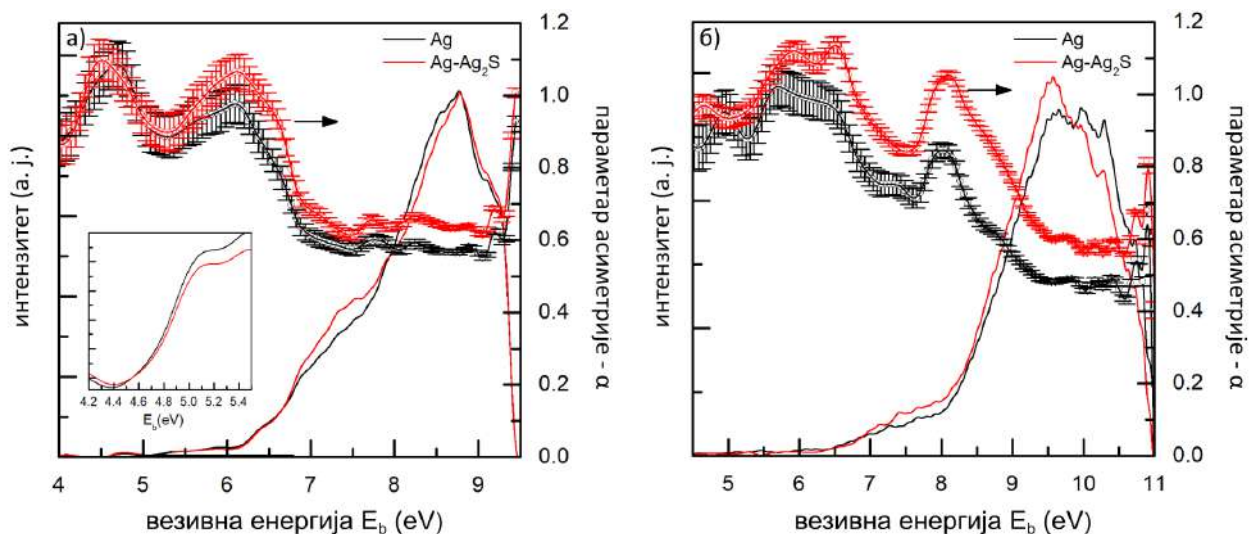


Слика V.18: а) Мапа расподела брзина фотоелектрона емитованих са изолованих Ag-Ag<sub>2</sub>S Јанус наночестица при енергији фотона  $h\nu = 11$  eV, б) мапа позадинског сигнала, в) мапа расподеле брзина након одузимања позадинског сигнала, г) расподела брзина фотоелектрона након примене инверзне Абелове трансформације pBasex методом.

На слици V.19. приказани су фотоелектронски спектри изолованих Ag и Ag-Ag<sub>2</sub>S наночестица добијени при енергијама синхротронског зрачења од 9,5 eV и 11 eV. Поредићи са фотоелектронским спектрима Ag наночестица, из фотоелектронских спектра Ag-Ag<sub>2</sub>S наночестица види се да у овом опсегу везивних енергија доминантан допринос валентним нивоима потиче од 4d и 5s нивоа сребра. Као што се види у додатку на слици V.19.а јонизациона енергија Ag-Ag<sub>2</sub>S наночестица има вредност 4,5 eV што је веома блиско вредности излазног рада Ag која износи 4,4 eV и у сагласности је са резултатима из литературе [278]. У фотоелектронским спектрима се, поред валентних електронских стања сребра, уочава присуство додатног валентног максимума на  $\sim 7$  eV који потиче од диполних стања на

површинама наночестица услед присуства средства за стабилизацију натријум цитрата [246].

Зависности параметра асиметрије  $\alpha$  од везивне енергије изолованих Ag и Ag-Ag<sub>2</sub>S наночестица за  $h\nu = 9,5$  eV и  $h\nu = 11$  eV такође су приказане на слици V.20.a, односно V.20.b. Божанић и сарадници [246] су показали да је за ову зависност карактеристично да при вишим везивним енергијама (нижим кинетичким енергијама) параметар  $\alpha$  има приближно константну вредност, те да нагло расте испод одређене вредности везивне енергије. Уочава се да при ексцитацији од 9,5 eV параметар асиметрије Ag и Ag-Ag<sub>2</sub>S наночестица испољава ову зависност. Константна вредност параметра  $\alpha$  у области виших енергија последица је апсорпције фотона од стране честица, док је повећање вредности параметра  $\alpha$  на нижим енергијама последица губитка сигнала фотоелектрона услед нееластичног расејања [246]. У оба испитивана система, параметар  $\alpha$  има константну вредност до око 6,8 eV (2,7 eV кинетичке енергије), што сугерише да је интеракција са површинским плазмоном доминантан процес расејања. Слична зависност јавља се и при енергији фотона од 11 eV, с тим да вредности параметра  $\alpha$  показују већи скок на прелазу између валентних 4d и 5s стања (око 8 eV). У случају плазмонских наночестица, неравнотежне шупљине се формирају у овој области енергија, те се може претпоставити да пораст у симетрији долази као последица губитка сигнала услед рекомбинације ексцитованих електрона и шупљина.



Слика V.19: Фотоелектронски спектри и зависност параметра  $\alpha$  од везивне енергије Ag и Ag-Ag<sub>2</sub>S наночестица при енергији фотона а)  $h\nu = 9,5$  eV и б)  $h\nu = 11$  eV.

Средње вредности параметра асиметрије за честице Ag и Ag-Ag<sub>2</sub>S израчунате из релације П.4.4 за енергију фотона  $h\nu = 9,5$  eV износе  $0,63 \pm 0,12$ , односно  $0,69 \pm 0,12$ . Са друге стране, за енергију фотона  $h\nu = 11$  eV средња вредност параметра  $\alpha$  за Ag наночестице износи  $0,63 \pm 0,18$ , а за Ag-Ag<sub>2</sub>S хибридне наночестице  $0,80 \pm 0,18$ . С обзиром на то да су величине честица формираних атомизацијом у оба случаја исте ( $\sim 100$  nm),

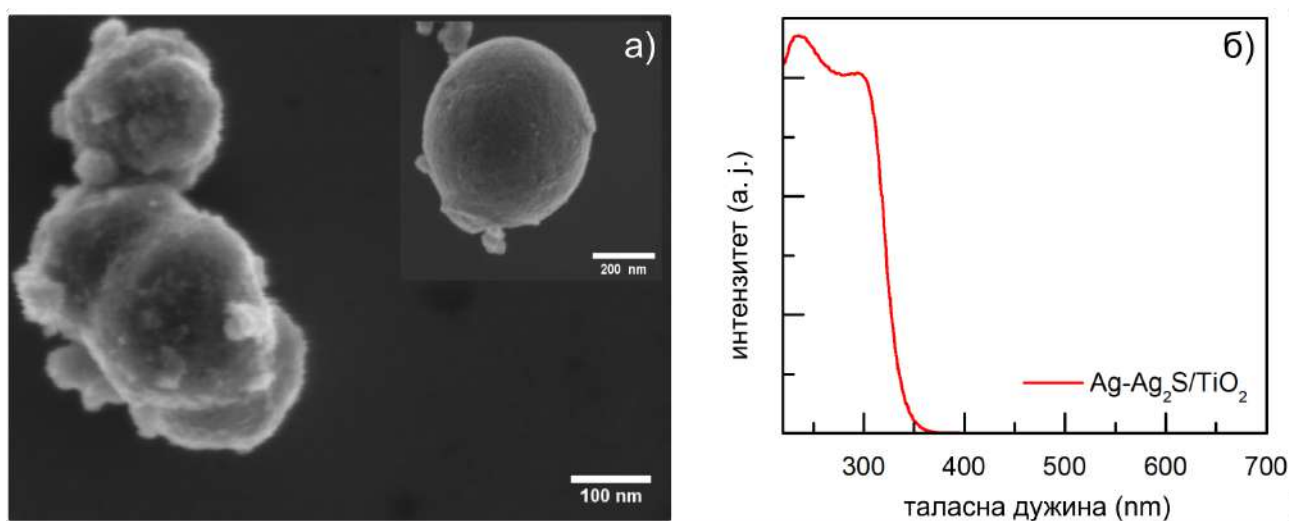


различите вредности параметра  $\alpha$  су последица разлике у индексима преламања Ag и Ag-Ag<sub>2</sub>S наночестица у VUV области. То значи да су хибридне наночестице оптички ређе од наночестица сребра, односно имагинарни део индекса преламања Ag-Ag<sub>2</sub>S честица на 9,5 eV и 11 eV је мањи од одговарајућих вредности за Ag.

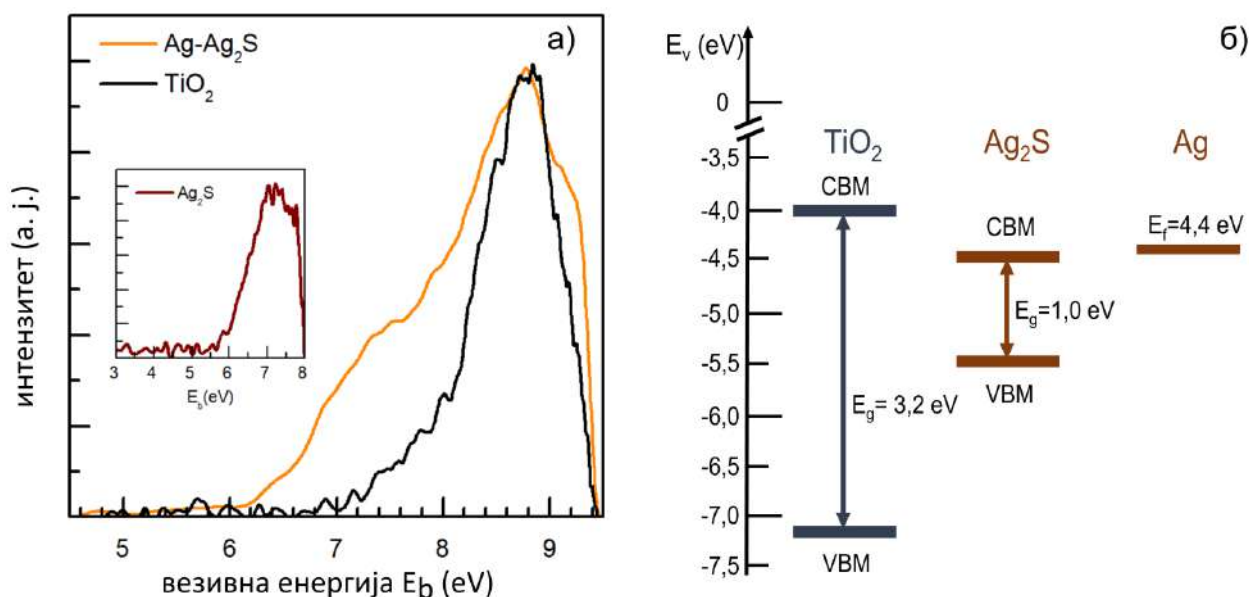
### V.3.2 Кретање Ag-Ag<sub>2</sub>S/TiO<sub>2</sub> хибридних наносистема под дејством континуалног зрачења у видљивој и инфрацрвеној области

Резултати скенирајуће електронске микроскопије Ag-Ag<sub>2</sub>S/TiO<sub>2</sub> хибридних наносистема приказани су на слици V.20.a. Са слике се види да су честице TiO<sub>2</sub> сферног облика и просечног дијаметра око 200 nm. Такође се види да су честице TiO<sub>2</sub> декорисане Ag-Ag<sub>2</sub>S Јанус наночестицама мањих димензија. Из спектра дифузионе рефлектансе Ag-Ag<sub>2</sub>S/TiO<sub>2</sub> праха, Кубелка Мунк трансформацијом добијен је апсорпциони спектар, приказан на слици V.20.b. Праг апсорпције хибридног наносистема је 3,2 eV, што одговара ширини забрањене зоне TiO<sub>2</sub>.

Фотоелектронски спектри изолованих честица Ag-Ag<sub>2</sub>S и TiO<sub>2</sub> мерени фотоелектронском спектроскопијом аеросола са мапирањем расподеле брзина фотоелектрона при енергији фотона 9,5 eV приказани су на слици V.21.a. Такође, приказан је и одговарајући спектар Ag<sub>2</sub>S мерен на енергији фотона  $h\nu = 8$  eV.



Слика V.20: а) SEM микрографија Ag-Ag<sub>2</sub>S/TiO<sub>2</sub> хибридних наносистема. б) спектар рефлексије Ag-Ag<sub>2</sub>S/TiO<sub>2</sub> наносистема.

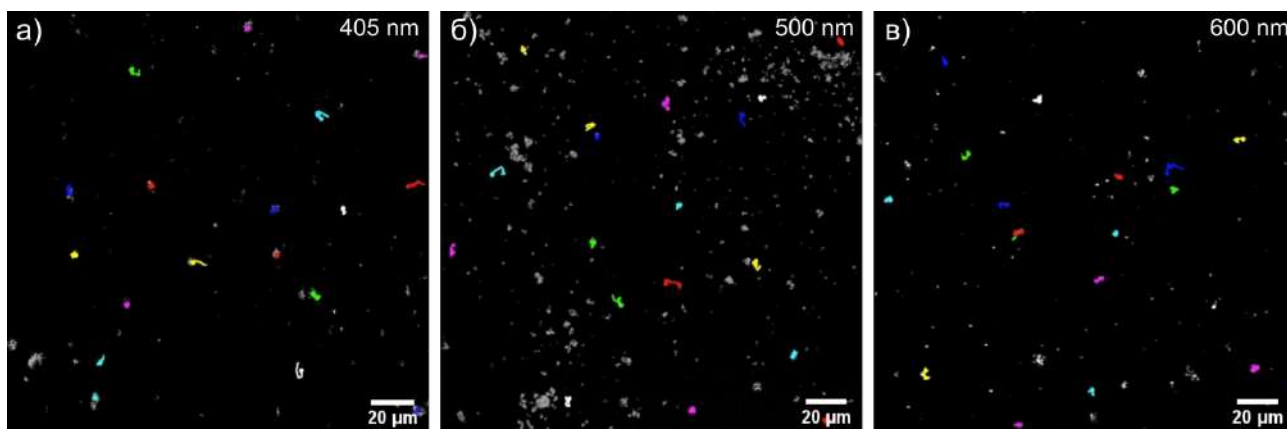


Слика V.21: а) Фотоелектронски спектри изолованих  $\text{Ag-Ag}_2\text{S}$  и  $\text{TiO}_2$  наночестица измерени на енергији фотона  $h\nu=9,5$  eV. Додатак: фотоелектронски спектар изолованих наночестица  $\text{Ag}_2\text{S}$  при ексцитацији  $h\nu=8$  eV [125]. б) Међусобни однос валентних нивоа у  $\text{Ag-Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$  хибридном наносистему.

Максимум валентне зоне  $\text{TiO}_2$  наночестица у односу на вакуум износи 7,2 eV. Измерена вредност енергије јонизације  $\text{Ag-Ag}_2\text{S}$  наночестица је 4,5 eV, док је измерена енергија јонизације, односно максимум валентне зоне  $\text{Ag}_2\text{S}$  наночестица 5,5 eV. Узимајући у обзир вредности ширина забрањене зоне  $\text{TiO}_2$  од 3,2 eV и  $\text{Ag}_2\text{S}$  од 1 eV, реконструисан је међусобни однос валентних нивоа у  $\text{Ag-Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$  хибрирдним наносистемима, који је приказан на слици V.21.б, како би се разумели фотоиндуковани процеси у датом систему и могући смер трансфера носиоца наелектрисања. Ови резултати се даље могу искористити за потенцијалне примене  $\text{Ag-Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$  хибрирдних наночестица.

Честице у колоидном раствору испољавају непрекидно хаотично кретање под утицајем судара са молекулима у окружењу, што се назива Брауново кретање. Брзина кретања честица у овим условима директно зависи од температуре колоидне дисперзије и расте са њеним повећањем [279]. У истраживањима спроведеним у оквиру ове докторске дисертације, изведени су експерименти изазивања кретања  $\text{Ag-Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$  наночестица диспергованих у води, под утицајем видљивог и инфрацрвеног зрачења, чији би карактеристични динамички параметри (средња брзина, максимална брзина и померај) превазилазили вредности које одговарају Брауновом кретању. Ради поређења, испитано је кретање и самих  $\text{TiO}_2$  честица без присуства  $\text{Ag-Ag}_2\text{S}$ . На слици V.22 различитим бојама обележене су трајекторије одабраних  $\text{Ag-Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$  честица чије кретање је праћено при озрачивању диодом на 405 nm и ласерским зрачењем таласних дужина 500 nm и 600 nm. У сва три случаја време посматрања кретања честица на овим таласним дужинама било је 13 секун-

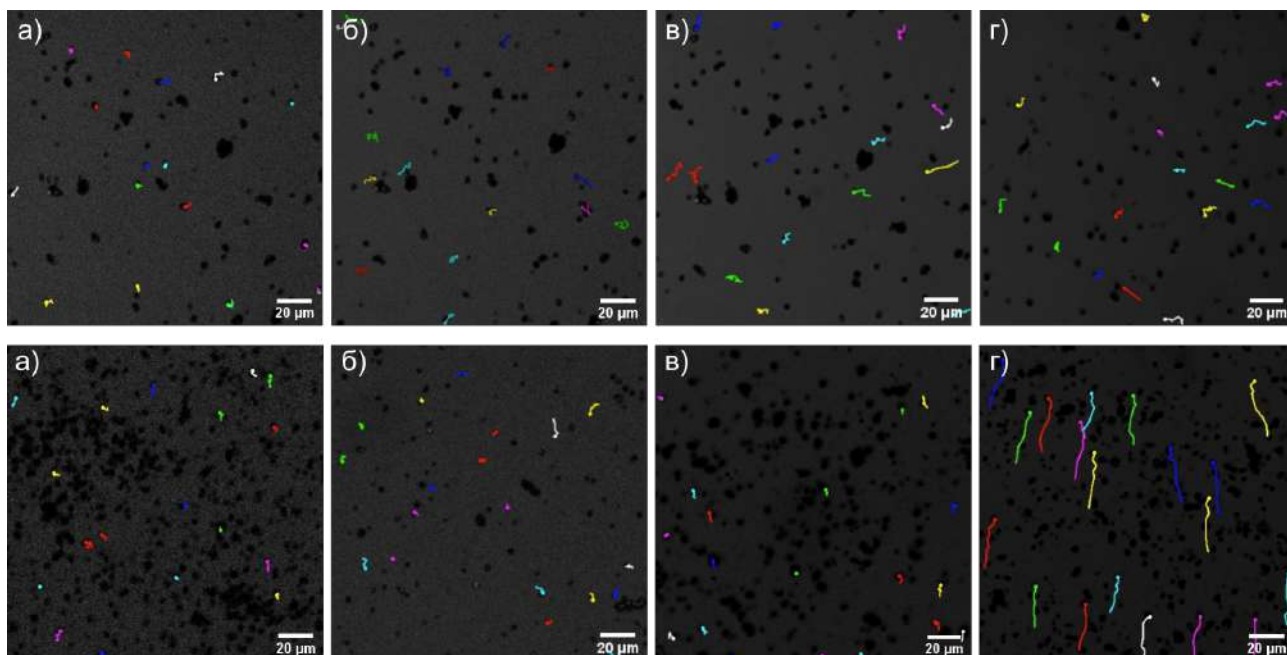
ди. Удео снаге ласера на овим таласним дужинама износила је 100%. Са слике се може видети да при овим екситацијама честице не прелазе растојања већа од њихових димензија, те се може закључити да се светлошћу ових таласних дужина  $\text{Ag-Ag}_2\text{S/TiO}_2$  честице не могу покренути. Карактеристичне брзине честица под овим условима су до  $3 \mu\text{m/s}$  што одговара вредностима за Брауново кретање.



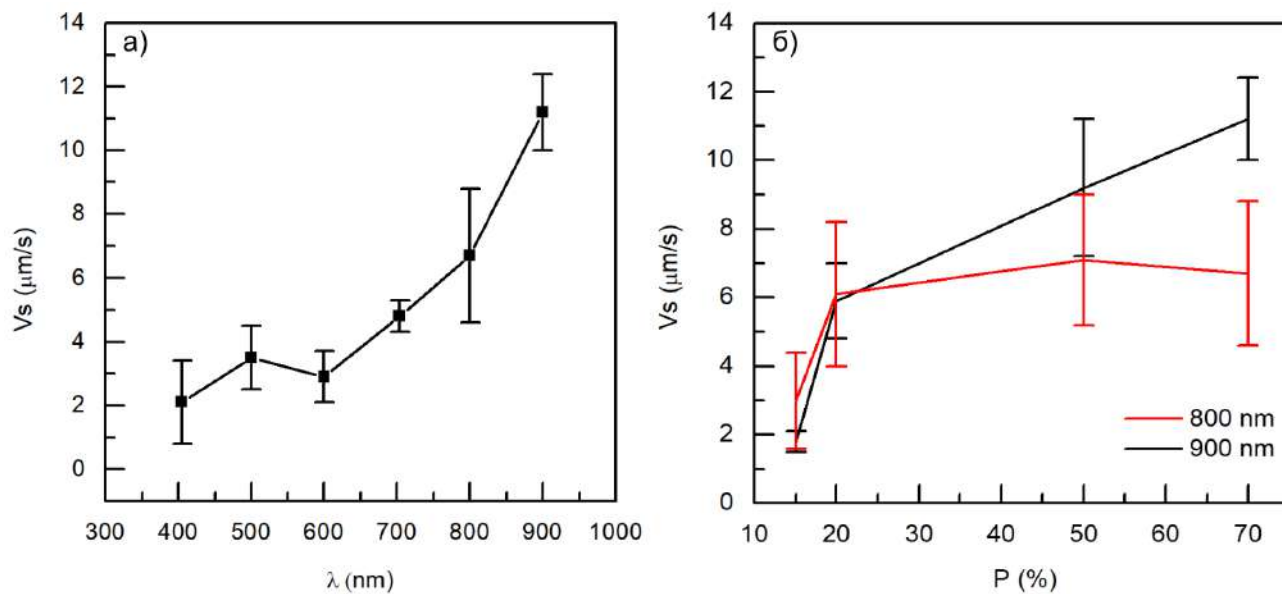
Слика V.22: Трајекторије  $\text{Ag-Ag}_2\text{S/TiO}_2$  честица у временском интервалу од 13 секунди, при екситацији на а) 405 nm, б) 500 nm и в) 600 nm, са уделом снаге ласера од 100%.

Кретање честица је даље посматрано на већим таласним дужинама, 700 nm, 800 nm и 900 nm. При посматрању кретања на 800 nm и 900 nm удели снаге ласера су мењани у опсегу од 15% до 70%. Праћење кретања честица при свакој промени снаге ласера трајала је 9 секунди. Резултати кретања  $\text{Ag-Ag}_2\text{S/TiO}_2$  честица при уделима снаге ласера од 15%, 20%, 50% и 70% на таласним дужинама 800 nm и 900 nm приказани су на слици V.23. Трајекторије издвојених честица чије је кретање анализирано обележене су различитим бојама. На основу приказаних трајекторија уочених честица види се да са повећањем снаге ласера долази до померања честица на растојања већа од њихових димензија. Овај ефекат је нарочито изражен при таласној дужини 900 nm, односно, при мањој енергији екситације (1,38 eV), што услед одсуства електронских прелаза ове енергије у  $\text{Ag-Ag}_2\text{S/TiO}_2$  систему (слика V.21.б), указује на термалне ефекте зрачења на кретање, односно да је тип кретања ових система термофореза. Ово се јасно види на слици V.24.а, на којој је приказана зависност средње брзине честица од таласне дужине ласера. При таласним дужинама већим од 700 nm средња брзина честица расте и превазилази вредности карактеристичне за Брауново кретање. Такође, види се да у случају екситације од 900 nm средња брзина честица линеарно расте са снагом ласера (слика V.24.б), што показује да је кретање  $\text{Ag-Ag}_2\text{S/TiO}_2$  честица директно проузроковано електромагнетним зрачењем у блиској инфрацрвеној области.

Детаљна анализа кретања  $\text{Ag-Ag}_2\text{S/TiO}_2$  честица урађена је при таласној дужини екситације од 700 nm. При анализи кретања честица за визуелизацију честица употребљен је ласер на 600 nm чији је удео снаге у току експеримента био константан и износио 30 %.



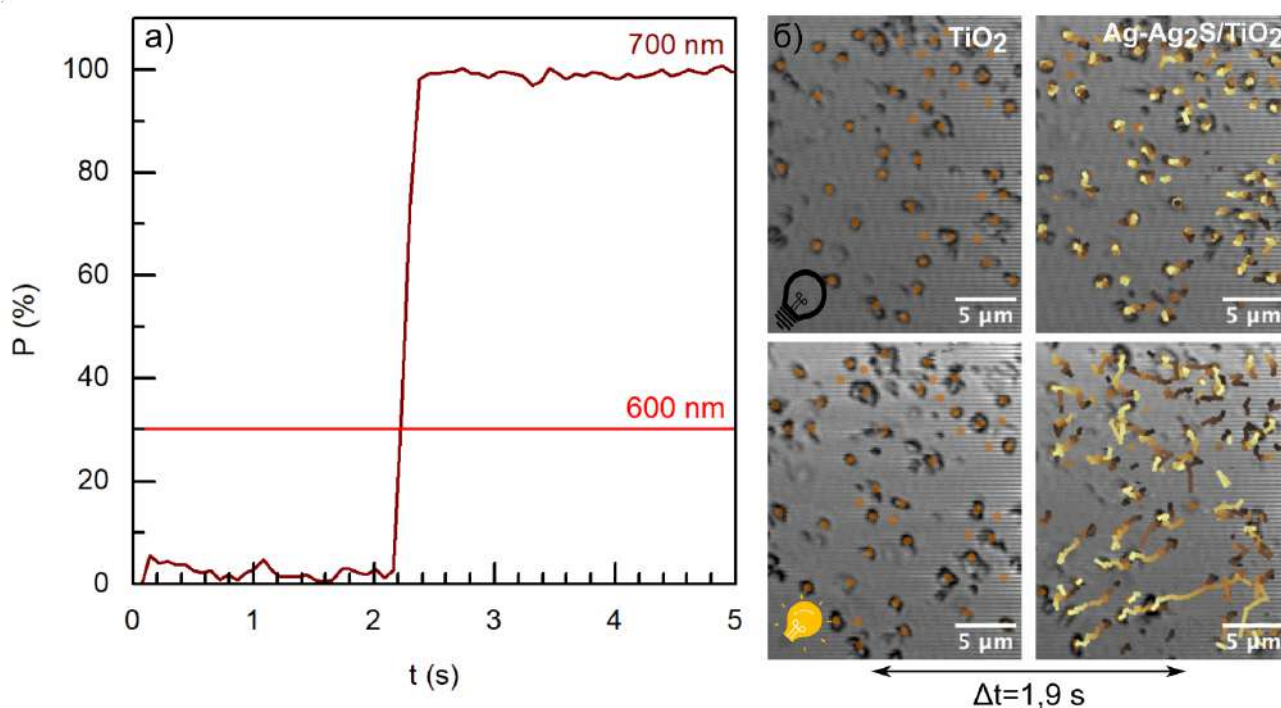
Слика V.23: Трајекторије  $\text{Ag-Ag}_2\text{S/TiO}_2$  честица у временском интервалу од 9 секунди при побуди ласером таласне дужине 800 nm (горе) и 900 nm (доле), са уделом снаге ласера а) 15%, б) 20%, в) 50% и г) 70%.



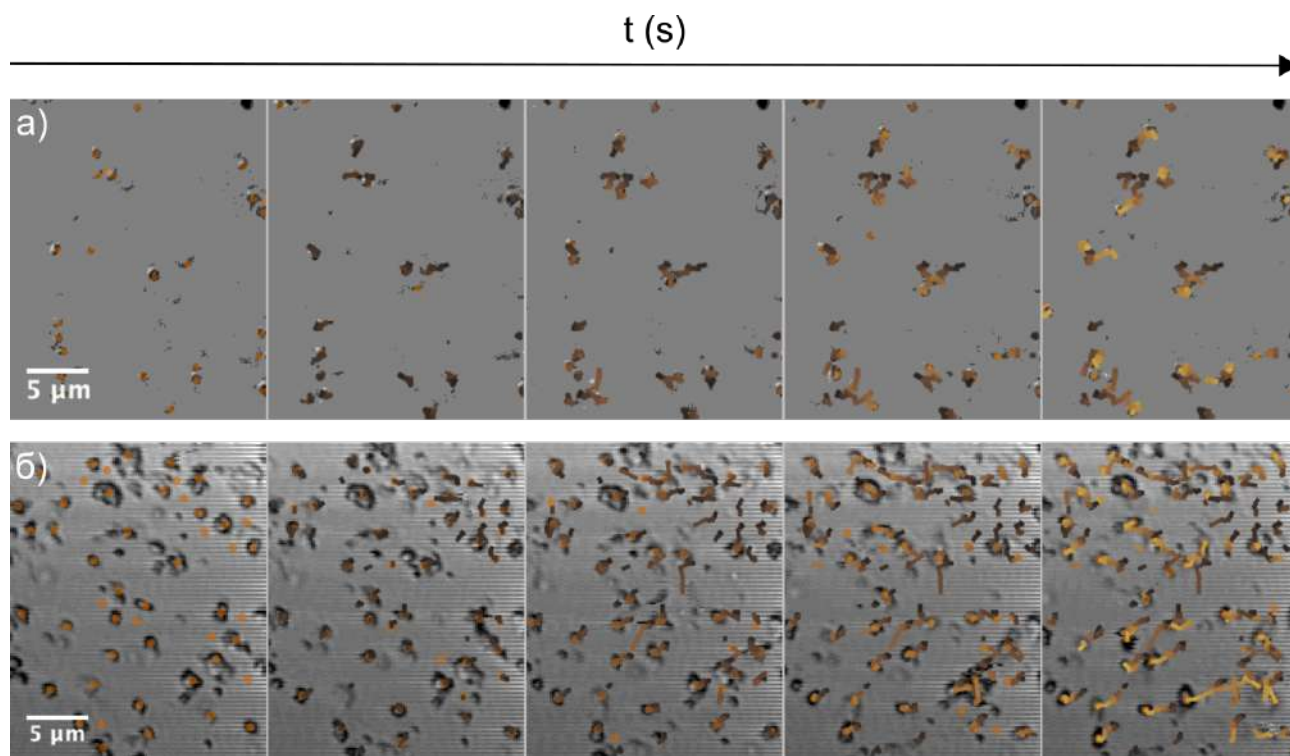
Слика V.24: а) Зависност средње брзине  $\text{Ag-Ag}_2\text{S/TiO}_2$  честица од таласне дужине побуде. б) Зависност средње брзине  $\text{Ag-Ag}_2\text{S/TiO}_2$  честица од удела снаге ласера на таласним дужинама побуде 800 nm и 900 nm.

Са друге стране ласер на 700 nm је првобитно био искључен (слика V.25.a) како би се локализовале све честице пре праћења њиховог кретања. Под истим условима испитано је кретање  $\text{TiO}_2$  наночестица. У том тренутку се уочава само Брауново кретање честица и у случају  $\text{TiO}_2$  и у случају  $\text{Ag-Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ , као што је приказано у горњем делу слике V.25.б, на ком се види да трајекторије честица у испитиваном временском интервалу (обележене жутом бојом) нису веће од њихових димензија. Након локализације честица, ласер од 700 nm је укључен на 100 % снаге и даље је праћено њихово кретање, као што се може видети на доњем делу слике V.25.б.

На слици V.26 приказане су трајекторије  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Ag-Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$  честица након озрачивања ласером таласне дужине 700 nm, са временом посматрања 8 секунди. Може се видети према дужини трајекторија, да за исто време посматрања кретања, честице  $\text{TiO}_2$  прелазе знатно мања растојања него  $\text{Ag-Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$  иако су упоредивих димензија. То значи да присуство  $\text{Ag-Ag}_2\text{S}$  наночестица утиче на процес термофорезе у  $\text{Ag-Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$  систему.



Слика V.25: а) Графички приказ удела снаге ласера од 600 nm и 700 nm током времена. б) Трајекторије  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Ag-Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$  честица пре (горња слика) и након (доња слика) укључивања ласера таласне дужине 700 nm.

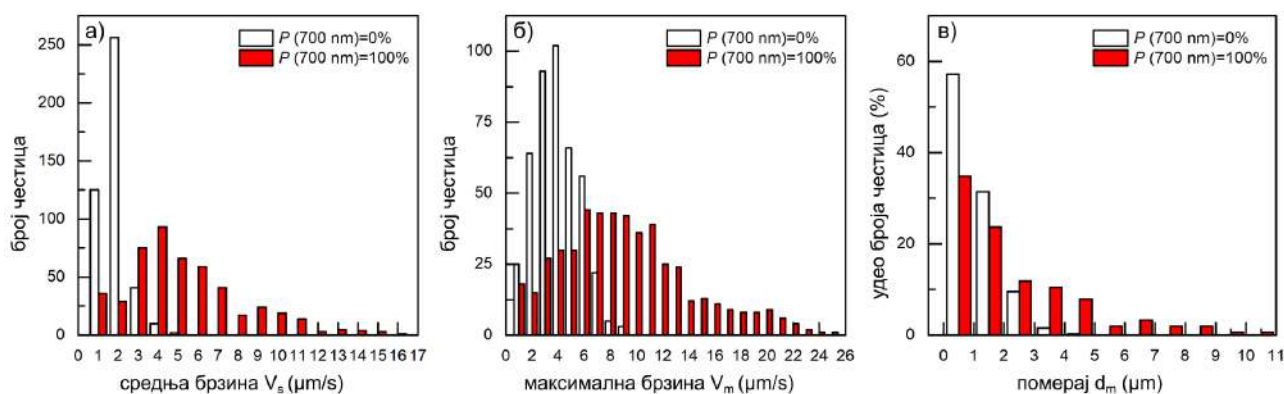


Слика V.26: Микрографије кретања а)  $\text{TiO}_2$  и б)  $\text{Ag-Ag}_2\text{S/TiO}_2$  честица при екситацији таласне дужине 700 nm са уделом снаге ласера од 100%.

Анализом трајекторија  $\text{Ag-Ag}_2\text{S/TiO}_2$  честица, утврђене су средње брзине, максималне брзине и помераји уочених честица пре и након укључивања ласера таласне дужине 700 nm као што је приказано на слици V.27. Пре укључивања ласера таласне дужине 700 nm средње брзине честица су у интервалу од  $1 \mu\text{m/s}$  до  $3 \mu\text{m/s}$  што одговара вредностима Брауновог кретања. Са друге стране, под дејством ласерског зрачења честице почињу да се крећу средњим брзинама у интервалу од  $1 \mu\text{m/s}$  до  $16 \mu\text{m/s}$ . Треба напоменути да дистрибуције пре и након укључивања ласера одговарају истим честицама локализованим у узорку, те да се могу поредити на апсолутној скали. Мањи број честица (око 10 %) не бива покренут под дејством зрачења од 700 nm. Највероватнији разлог за ову појаву је да одређене честице у узорку могу бити другачијег састава. Међутим, већи број бива покренут брзинама које превазилазе Брауново кретање што указује на директан утицај зрачења од 700 nm. Највећи број честица има средње брзине у интервалу од  $3,5 \mu\text{m/s}$  до  $4,5 \mu\text{m/s}$ . Максималне брзине ( $V_m$ )  $\text{Ag-Ag}_2\text{S/TiO}_2$  честица су у опсегу од  $1 \mu\text{m/s}$  до  $25 \mu\text{m/s}$ , док се највећи број честица (око 60 %) креће брзинама у интервалу од  $6 \mu\text{m/s}$  до  $12 \mu\text{m/s}$ . Узевши у обзир да су средње величине  $\text{Ag-Ag}_2\text{S/TiO}_2$  хибридних наночестица око 200 nm, на основу ових вредности може се закључити да је кретање честица окарактерисано брзинама у интервалу од 30 до 60 дијаметара честица у секунди, што су упоредиве или значајно веће брзине микро/наномотора од оних које постоје у литератури. На слици V.27.в приказана је расподела максималних помераја уочених честица пре и након укључивања ласера на



700 nm. За разлику од raspodela брзина, raspodela помераја је приказана на релативној скали услед чињенице да одређени број Ag-Ag<sub>2</sub>S/TiO<sub>2</sub> честица током кретања излази из видног поља микроскопа чиме се њихов укупан број смањује са временом посматрања. У одсуству зрачења на 700 nm, највећи број честица остаје на својим првобитним положајима. Са друге стране под дејством зрачења на 700 nm померај испитиваних честица ( $d_m$ ) је у интервалу од 1  $\mu\text{m}$  до 11  $\mu\text{m}$ .



Слика V.27: Raspodela броја Ag-Ag<sub>2</sub>S/TiO<sub>2</sub> честица по а) средњим брзинама, б) максималним брзинама и в) померају при уделу снаге ласера од 700 nm од 0% и 100 %.

Узимајући у обзир вредности енергија ласера при којима је изазвано кретање Ag-Ag<sub>2</sub>S/TiO<sub>2</sub> наночестица и енергетских нивоа компоненти датог система приказаних на слици V.21.б, може се закључити да се честице крећу под утицајем фототермалног ефекта. Резултати анализе валентне електронске структуре Ag-Ag<sub>2</sub>S/TiO<sub>2</sub> хибридних наночестица заједно са резултатима анализе њиховог кретања могу послужити за истраживања потенцијалних примена овог наносистема.

# VI

## Закључци

У овој докторској дисертацији изложени су резултати истраживања електронске структуре две класе хибридних наносистема, Ag-Bi-I рудорфита, који су синтетисани у форми аеросола и у форми нанолистића диспергованих у ацетонитрилу и Ag-Ag<sub>2</sub>S Јанус наночестица фотоелектронском спектроскопијом аеросола синхротронским зрачењем.

Ag-Bi-I наночестице у форми аеросола припремљене су из раствора прекурсора AgI и BiI<sub>3</sub> (чији је моларни однос био 2:1) у DMSO директним распршивањем помоћу атомизера (TSI 3076). Анализом кристалне структуре дифракцијом X-зрачења установљено је да честице аеросола имају Ag<sub>3</sub>BiI<sub>6</sub> структуру која припада ромбодарској R-3m рудорфитној структури. Такође, уочено је присуство α-AgI фазе, што је очекивано у синтези Ag-Bi-I система богатијих сребром у амбијенталним условима. Скенирајућом електронском микроскопијом је утврђено да су добијене Ag<sub>3</sub>BiI<sub>6</sub> честице сферног облика и да је средња величина честица 110 nm. SEM-EDS анализа показала је да су сва три елемента Ag, Bi и I подједнако распоређена у честицама. Комплетна електронска структура Ag<sub>3</sub>BiI<sub>6</sub> наночестица испитана је фотоемисионом спектроскопијом аеросола синхротронским зрачењем у области меких X-зрака. Испитани су унутрашњи нивои Ag 3d, Bi 4f, I 3d и I 4d. Установљено је да су везивне енергије ових нивоа врло блиске везивним енергијама датих нивоа у AgI односно BiI<sub>3</sub> што је и очекивано с обзиром да је октаедарска координација катјона са ањонима јода у Ag<sub>3</sub>BiI<sub>6</sub> иста као у AgI и BiI<sub>3</sub>. Енергија јонизације, која одговара максимуму валентне зоне, износи 6,1 eV, док је излазни рад 4,5 eV.

Поступак синтезе Ag-Bi-I нанолистића сличан је поступку припреме Ag<sub>3</sub>BiI<sub>6</sub> аеросола, с тим да је у раствор прекурсора додат раствор натријум цитрата у DMSO као стабилизујућег средства. Након сушења узорка честице су редисперговане у ацетонитрилу, када је дошло до њихове ексфолијације у нанолистиће. Ово је потврђено анализом дифракције X-зрачења из разлике интензитета дифракционих максимума праха и колоидне дисперзије. Анализом морфологије Ag-Bi-I нанолистића AFM микроскопијом утврђено је да су латералне димензије нанолистића око 160 nm, и средње дебљине 3,9 nm што значи да се честице састоје у просеку од 4 до 6 слојева. Испитивањем валентног региона Ag-Bi-I нанолистића



фотоелектронском спектроскопијом аеросола синхротронским зрачењем у области меких X-зрака измерена је вредност енергије јонизације која износи 6,1 eV, што је идентично вредности енергије јонизације  $\text{Ag}_3\text{BiI}_6$  аеросола. Енергија јонизације мерена конвенционалном фотоелектронском спектроскопијом износи 1,4 eV у односу на Ферми ниво, те се из разлике ове две вредности добија вредност излазног рада која износи 4,7 eV. Како би се утврдило да ли Ag-Bi-I нанолистићи испољавају квантни ефекат ограничења, односно да ли су оптичка својства зависна од дебљине честица, утицај ексфолијације на оптичка својства, испитиван апсорпционом спектроскопијом, тумачен је помоћу *ab initio* теоријског приступа. Закључено је да су максимуми у апсорпционом спектру нанолистића присутни и у макроскопском материјалу и потичу од I 5p - Bi 6p и I 5p - I 5p прелаза у  $[\text{BiI}_6]$  октаедрима, те да нису последица квантног ефекта ограничења. Такође, установљено је и да се вредности ширине забрањене зоне, максимума валентне зоне и минимума проводне зоне не мењају значајно са променом дебљине нанолистића.

Ag-Ag<sub>2</sub>S Јанус наночестице формиране су сулфидизацијом Ag наночестица тиацетамидом. Резултатима ТЕМ микроскопије је утврђено да су добијене честице сферног облика и просечног дијаметра 16 nm. Такође, на основу асиметричне расподеле контраста трансмитованих електрона по површини честица, установљено је да је формирана Јанус морфологија наночестица. Фотоелектронском спектроскопијом аеросола синхротронским зрачењем са мапирањем расподеле брзина фотоелектрона у VUV области испитана је валентна електронска структура. Фотоелектронски спектри и параметри асиметрије  $\alpha$  Ag-Ag<sub>2</sub>S наночестица добијени су реконструкцијом мапа расподеле брзине фотоелектрона помоћу Абелове трансформације применом модификованог pBasex метода. Добијена јонизациона енергија Ag-Ag<sub>2</sub>S износи 4,5 eV и установљено је да највећи допринос валентним нивоима потиче од 4d и 5s стања сребра. Параметар симетрије  $\alpha$  Ag-Ag<sub>2</sub>S Јанус наночестица има константне вредности на вишим вредностима везивних енергија што указује на апсорпцију фотона од стране наночестица, док повећање параметра  $\alpha$  на нижим везивним енергијама указује на губитак сигнала фотоелектрона услед нееластичног расејања. Средње вредности параметра  $\alpha$  Ag-Ag<sub>2</sub>S наночестица износе 0,69 и 0,80 при енергијама фотона  $h\nu = 9,5$  eV, односно  $h\nu = 11$  eV и више су у односу на вредности за Ag наночестице, што значи да имају нижу вредност индекса преламања у овој области енергија ЕМ спектра.

Ag-Ag<sub>2</sub>S/TiO<sub>2</sub> хибридни наносистеми формиран су помоћу модификоване методе хемијске синтезе TiO<sub>2</sub> наночестица. Испитано је кретање добијених хибридних наночестица под утицајем светлости у видљивој и блиској инфрацрвеној области електромагнетног спектра. Показано је да при таласним дужинама ласерског зрачења од 405 nm, 500 nm и 600 nm честице испољавају само Брауново кретање. Са друге стране, показано је да се при таласним дужинама ласерског зрачења од 700 nm, 800 nm и 900 nm честице могу кретати, као и да брзина кретања зависи од удела снаге ласера. Детаљном анализом кретања великог броја честица на таласној дужини ласерског зрачења од 700 nm утврђено је да средње брзине Ag-Ag<sub>2</sub>S/TiO<sub>2</sub> могу достићи вредности и до 16  $\mu\text{m/s}$  и да померај честица може бити до 11  $\mu\text{m}$ . Ове вредности су упоредиве са вредностима микро/наномотора добијеним

у литератури.

Даљи план истраживања у вези са представљеним хибридним наносистемима усмерен је на оптимизацију материјала за примену у процесима конверзије светлосне енергије. Ag-Bi-I биће инкорпорирани у полимерне матрице како би се искористили за конструкцију соларних ћелија и испитала ефикасност конверзије светлосне енергије. Са друге стране, синтеза Ag-Ag<sub>2</sub>S/TiO<sub>2</sub> биће оптимизована како би се добили униформнији хибридни системи различитих величина и детаљно анализирано њихово кретање под дејством светлости у видљивој и блиској инфрацрвеној области.

# Референце

- [1] Ruibin Jiang, Benxia Li, Caihong Fang, and Jianfang Wang. Metal/semiconductor hybrid nanostructures for plasmon-enhanced applications. *Advanced Materials*, 26(31):5274, 2014.
- [2] Peng Li, Zhe Wei, Tong Wu, Qing Peng, and Yadong Li. Au- ZnO hybrid nanopyrramids and their photocatalytic properties. *Journal of the American Chemical Society*, 133(15):5660, 2011.
- [3] Huanjun Chen, Lei Shao, Yat Cho Man, Chunmei Zhao, Jianfang Wang, and Baocheng Yang. Fano resonance in (gold core)-(dielectric shell) nanostructures without symmetry breaking. *Small*, 8(10):1503, 2012.
- [4] Gwisu Kim, Hanul Min, Kyoung Su Lee, Do Yoon Lee, So Me Yoon, and Sang Il Seok. Impact of strain relaxation on performance of  $\alpha$ -formamidinium lead iodide perovskite solar cells. *Science*, 370(6512):108, 2020.
- [5] *Best Research-Cell Efficiency Chart*. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> Preuzeto: 20.05.2023.
- [6] Ivan Turkevych, Said Kazaoui, Eisuke Ito, Toshiyuki Urano, Koji Yamada, Hiroshi Tomiyasu, Hideo Yamagishi, Michio Kondo, and Shinji Aramaki. Photovoltaic rudorffites: lead-free silver bismuth halides alternative to hybrid lead halide perovskites. *ChemSusChem*, 10(19):3754, 2017.
- [7] Ki Woo Jung, Mi Rae Sohn, Hye Min Lee, In Seok Yang, Sang Do Sung, Jeongho Kim, Eric Wei-Guang Diau, and Wan In Lee. Silver bismuth iodides in various compositions as potential Pb-free light absorbers for hybrid solar cells. *Sustainable Energy & Fuels*, 2(1):294, 2018.
- [8] Biplab Ghosh, Bo Wu, Xintong Guo, Padinhare Cholakkal Harikesh, Rohit Abraham John, Tom Baikie, Andrew T. S. Wee, Claude Guet, Tze Chien Sum, Subodh Mhaisalkar, et al. Superior Performance of Silver Bismuth Iodide Photovoltaics Fabricated via Dynamic Hot-Casting Method under Ambient Conditions. *Advanced Energy Materials*, 8(33):1802051, 2018.

- [9] Qing Guo, Chuanyao Zhou, Zhibo Ma, and Xueming Yang. Fundamentals of TiO<sub>2</sub> photocatalysis: concepts, mechanisms, and challenges. *Advanced Materials*, 31(50):1901997, 2019.
- [10] Alessandro Di Mauro, Maria Elena Fragala, Vittorio Privitera, and Giuliana Impellizzeri. ZnO for application in photocatalysis: From thin films to nanostructures. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 69:44, 2017.
- [11] Vedran Jovic, Wan-Ting Chen, Dongxiao Sun-Waterhouse, Mark G. Blackford, Hicham Idriss, and Geoffrey I. N. Waterhouse. Effect of gold loading and TiO<sub>2</sub> support composition on the activity of Au/TiO<sub>2</sub> photocatalysts for H<sub>2</sub> production from ethanol–water mixtures. *Journal of Catalysis*, 305:307, 2013.
- [12] Ioannis Arabatzis, Thomas Stergiopoulos, Donka Andreeva, Snejana Kitova, Stylianos G. Neophytides, and Polycarpos Falaras. Characterization and photocatalytic activity of Au/TiO<sub>2</sub> thin films for azo-dye degradation. *Journal of Catalysis*, 220(1):127, 2003.
- [13] Jinyan Xiong, Chao Han, Weijie Li, Qiao Sun, Jun Chen, Shulei Chou, Zhen Li, and Shixue Dou. Ambient synthesis of a multifunctional 1D/2D hierarchical Ag-Ag<sub>2</sub>S nanowire/nanosheet heterostructure with diverse applications. *CrystEngComm*, 18(6):930, 2016.
- [14] Qian Jiang, Wenxia Zeng, Canying Zhang, Zhaoguo Meng, Jiawei Wu, Qunzhi Zhu, Daxiong Wu, and Haitao Zhu. Broadband absorption and enhanced photothermal conversion property of octopod-like Ag@Ag<sub>2</sub>S core@ shell structures with gradually varying shell thickness. *Scientific Reports*, 7(1):17782, 2017.
- [15] Stanislav I. Sadovnikov, Ekaterina A. Kozlova, Evgeny Yu Gerasimov, and Andrey A. Rempel. Photocatalytic hydrogen evolution from aqueous solutions on nanostructured Ag<sub>2</sub>S and Ag<sub>2</sub>S/Ag. *Catalysis Communications*, 100:178, 2017.
- [16] Maolin Pang, Jiangyong Hu, and Hua Chun Zeng. Synthesis, morphological control, and antibacterial properties of hollow/solid Ag<sub>2</sub>S/Ag heterodimers. *Journal of the American Chemical Society*, 132(31):10771, 2010.
- [17] Zhi Wei Seh, Shuhua Liu, Michelle Low, Shuang-Yuan Zhang, Zhaolin Liu, Adnen Mlayah, and Ming-Yong Han. Janus Au-TiO<sub>2</sub> photocatalysts with strong localization of plasmonic near-fields for efficient visible-light hydrogen generation. *Advanced Materials*, 24(17):2310, 2012.
- [18] Aleksandar R. Milosavljević, Dušan K. Božanić, Subha Sadhu, Nenad Vukmirović, Radovan Dojčilović, Pitambar Sapkota, Weixin Huang, John Bozek, Christophe Nicolas, Laurent Nahon, et al. Electronic properties of free-standing surfactant-capped lead halide perovskite nanocrystals isolated in vacuo. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(13):3604, 2018.

- [19] S. Anu Mary Ealia and Manickam Puratchiveeran Saravanakumar. A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, volume 263, page 032019. IOP Publishing, 2017.
- [20] Anne C. Berends, Mark J. J. Mangnus, Chenghui Xia, Freddy T. Rabouw, and Celso de Mello Donega. Optoelectronic properties of ternary i-iii-vi<sub>2</sub> semiconductor nanocrystals: Bright prospects with elusive origins. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 10(7):1600, 2019.
- [21] Augustine D. Terna, Elias E Elemike, Justina I. Mbonu, Omosede E. Osafire, and Rachael O. Ezeani. The future of semiconductors nanoparticles: Synthesis, properties and applications. *Materials Science and Engineering: B*, 272:115363, 2021.
- [22] Namra Abid, Aqib Muhammad Khan, Sara Shujait, Kainat Chaudhary, Muhammad Ikram, Muhammad Imran, Junaid Haider, Maaz Khan, Qasim Khan, and Muhammad Maqbool. Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 300:102597, 2022.
- [23] Heerak Chugh, Damini Sood, Ishita Chandra, Vartika Tomar, Gagan Dhawan, and Ramesh Chandra. Role of gold and silver nanoparticles in cancer nano-medicine. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 46(sup1):1210, 2018.
- [24] Mandeep Singh Bakshi. How surfactants control crystal growth of nanomaterials. *Crystal Growth & Design*, 16(2):1104, 2016.
- [25] Nadeem Baig, Irshad Kammakakam, and Wail Falath. Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials Advances*, 2(6):1821, 2021.
- [26] Samy M. Shaban, Joohoon Kang, and Dong-Hwan Kim. Surfactants: Recent advances and their applications. *Composites Communications*, 22:100537, 2020.
- [27] Sebastiano Campisi, Marco Schiavoni, Carine Edith Chan-Thaw, and Alberto Villa. Untangling the role of the capping agent in nanocatalysis: recent advances and perspectives. *Catalysts*, 6(12):185, 2016.
- [28] Cindy Vanessa Restrepo and Cristian C. Villa. Synthesis of silver nanoparticles, influence of capping agents, and dependence on size and shape: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 15:100428, 2021.
- [29] Emil Roduner. Size matters: why nanomaterials are different. *Chemical Society Reviews*, 35(7):583, 2006.

- [30] Madan Singh, Monika Goyal, and Kamal Devlal. Size and shape effects on the band gap of semiconductor compound nanomaterials. *Journal of Taibah University for Science*, 12(4):470, 2018.
- [31] Arati G. Kolhatkar, Andrew C. Jamison, Dmitri Litvinov, Richard C. Willson, and T. Randall Lee. Tuning the magnetic properties of nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences*, 14(8):15977, 2013.
- [32] Vasudevanpillai Biju, Tamitake Itoh, Abdulaziz Anas, Athiyathil Sujith, and Mitsuru Ishikawa. Semiconductor quantum dots and metal nanoparticles: syntheses, optical properties, and biological applications. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 391:2469, 2008.
- [33] Jana Olson, Sergio Dominguez-Medina, Anneli Hoggard, Lin-Yung Wang, Wei-Shun Chang, and Stephan Link. Optical characterization of single plasmonic nanoparticles. *Chemical Society Reviews*, 44(1):40, 2015.
- [34] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Solid state physics*. Philadelphia, PA: Saunders, 1976.
- [35] Ajay P. Manuel and Karthik Shankar. Hot electrons in TiO<sub>2</sub>-noble metal nano-heterojunctions: Fundamental science and applications in photocatalysis. *Nanomaterials*, 11(5):1249, 2021.
- [36] Gustav Mie. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Annalen der physik*, 330(3):377, 1908.
- [37] Paul Mulvaney. Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles. *Langmuir*, 12(3):788, 1996.
- [38] Craig F. Bohren and Donald R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons, 2008.
- [39] Vesna V. Vodnik, Dušan K. Božanić, Nataša Bibić, Zoran V. Šaponjić, and Jovan M. Nedeljković. Optical properties of shaped silver nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(7):3511, 2008.
- [40] Ernst Stefan Kooij and Bene Poelsema. Shape and size effects in the optical properties of metallic nanorods. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(28):3349, 2006.
- [41] Feng Hao and Peter Nordlander. Efficient dielectric function for FDTD simulation of the optical properties of silver and gold nanoparticles. *Chemical Physics Letters*, 446(1-3):115, 2007.
- [42] Mark W. Knight and Naomi J. Halas. Nanoshells to nanoeggs to nanocups: optical properties of reduced symmetry core-shell nanoparticles beyond the quasistatic limit. *New Journal of Physics*, 10(10):105006, 2008.

- [43] Cancan Zhang, Yuying Zhang, and Wei Xie. Plasmonic metal/semiconductor hybrid nanomaterials for solar to chemical energy conversion. *Journal of Energy Chemistry*, 63:40–53, 2021.
- [44] Xi-Feng Zhang, Zhi-Guo Liu, Wei Shen, and Sangiliyandi Gurunathan. Silver nanoparticles: synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches. *International Journal of Molecular Sciences*, 17(9):1534, 2016.
- [45] Jin Zhong Zhang. *Optical properties and spectroscopy of nanomaterials*. World Scientific, 2009.
- [46] Charles Kittel. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, inc, 2005.
- [47] Antoine Kahn. Fermi level, work function and vacuum level. *Materials Horizons*, 3(1):7, 2016.
- [48] Louis E. Brus. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *The Journal of Chemical Physics*, 80(9):4403, 1984.
- [49] Nawal Korti-Baghdadli, Abdelkrim Elhasnaïne MERAD, and Tayeb Benouaz. Adjusted adashi’s model of exciton bohr parameter and new proposed models for optical properties of iii-v semiconductors. *American Journal of Materials Science and Technology*, 3:65, 2013.
- [50] Donia Beydoun, Rose Amal, Gary Low, and S. McEvoy. Role of nanoparticles in photocatalysis. *Journal of Nanoparticle Research*, 1:439, 1999.
- [51] Sushil Kumar Saraswat, Dylan D. Rodene, and Ram B. Gupta. Recent advancements in semiconductor materials for photoelectrochemical water splitting for hydrogen production using visible light. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 89:228, 2018.
- [52] Son-Tung Ha, Rui Su, Jun Xing, Qing Zhang, and Qihua Xiong. Metal halide perovskite nanomaterials: synthesis and applications. *Chemical Science*, 8(4):2522, 2017.
- [53] Jeffrey M. Pietryga, Young-Shin Park, Jaehoon Lim, Andrew F. Fidler, Wan Ki Bae, Sergio Brovelli, and Victor I. Klimov. Spectroscopic and device aspects of nanocrystal quantum dots. *Chemical Reviews*, 116(18):10513, 2016.
- [54] Moon Kee Choi, Jiwoong Yang, Taeghwan Hyeon, and Dae-Hyeong Kim. Flexible quantum dot light-emitting diodes for next-generation displays. *Npj Flexible Electronics*, 2(1):10, 2018.
- [55] F. Pelayo García de Arquer, Ardalan Armin, Paul Meredith, and Edward H. Sargent. Solution-processed semiconductors for next-generation photodetectors. *Nature Reviews Materials*, 2(3):1, 2017.

- [56] Zhichun Yang, Balaram Hari Babu, Shaohang Wu, Tianlun Liu, Shaoying Fang, Zhenzhong Xiong, Liyuan Han, and Wei Chen. Review on practical interface engineering of perovskite solar cells: From efficiency to stability. *Solar Rrl*, 4(2):1900257, 2020.
- [57] Shalini Dubey, Arpit Swarup Mathur, Bharat P. Singh, et al. Effect of defect density in different layers and ambient temperature of nip a-Si single junction solar cells performance. *International Journal of Scientific Research in Physics and Applied Sciences*, 7(2):93, 2019.
- [58] Thomas Kirchartz and Uwe Rau. What makes a good solar cell? *Advanced Energy Materials*, 8(28):1703385, 2018.
- [59] Graham H. Carey, Larissa Levina, Riccardo Comin, Oleksandr Voznyy, and Edward H. Sargent. Record charge carrier diffusion length in colloidal quantum dot solids via mutual dot-to-dot surface passivation. *Advanced Materials*, 27(21):3325, 2015.
- [60] Wei Wang, Wenliang Feng, Jun Du, Weinan Xue, Linlin Zhang, Leilei Zhao, Yan Li, and Xinhua Zhong. Cosensitized quantum dot solar cells with conversion efficiency over 12%. *Advanced Materials*, 30(11):1705746, 2018.
- [61] Dong Liang, Yangsen Kang, Yijie Huo, Yusi Chen, Yi Cui, and James S. Harris. High-efficiency nanostructured window GaAs solar cells. *Nano Letters*, 13(10):4850, 2013.
- [62] Linlin Zhang, Cuiting Kang, Guizhi Zhang, Zhenxiao Pan, Zhaoshuai Huang, Shuaihang Xu, Huashang Rao, Hongbin Liu, Shengfan Wu, Xin Wu, et al. All-Inorganic CsPbI<sub>3</sub> Quantum Dot Solar Cells with Efficiency over 16% by Defect Control. *Advanced Functional Materials*, 31(4):2005930, 2021.
- [63] S. S. Kanmani and Kathirvel Ramachandran. Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub>/ZnO core/shell nanomaterials for solar cell applications. *Renewable Energy*, 43:149, 2012.
- [64] Olga I. Micic, Milica T. Nenadovic, Mark W. Peterson, and Arthur J. Nozik. Size quantization in layered semiconductor colloids with tetrahedral bonding: mercury diiodide. *Journal of Physical Chemistry*, 91(6):1295, 1987.
- [65] Archita Sengupta, Krishna C. Mandal, and Jin Zhong Zhang. Ultrafast electronic relaxation dynamics in layered iodide semiconductors: a comparative study of colloidal BiI<sub>3</sub> and PbI<sub>2</sub> nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(40):9396, 2000.
- [66] José M. Costa-Fernández, Rosario Pereiro, and Alfredo Sanz-Medel. The use of luminescent quantum dots for optical sensing. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 25(3):207, 2006.
- [67] Hung-Chia Wang, Zhen Bao, Hsin-Yu Tsai, An-Cih Tang, and Ru-Shi Liu. Perovskite quantum dots and their application in light-emitting diodes. *Small*, 14(1):1702433, 2018.



- [68] Aditya Chauhan, Monisha Rastogi, Paul Scheier, Chris Bowen, Ramachandran Vasant Kumar, and Rahul Vaish. Janus nanostructures for heterogeneous photocatalysis. *Applied Physics Reviews*, 5(4):041111, 2018.
- [69] Jiefang Zhu and Michael Zäch. Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 4(14):260, 2009.
- [70] Yuanhui Zheng, Lirong Zheng, Yingying Zhan, Xingyi Lin, Qi Zheng, and Kemei Wei. Ag/ZnO heterostructure nanocrystals: synthesis, characterization, and photocatalysis. *Inorganic Chemistry*, 46(17):6980, 2007.
- [71] Peng Zhang, Changlu Shao, Xinghua Li, Mingyi Zhang, Xin Zhang, Yangyang Sun, and Yichun Liu. In situ assembly of well-dispersed Au nanoparticles on TiO<sub>2</sub>/ZnO nanofibers: a three-way synergistic heterostructure with enhanced photocatalytic activity. *Journal of Hardous Materials*, 237:331, 2012.
- [72] Jingrun Ran, Mietek Jaroniec, and Shi-Zhang Qiao. Cocatalysts in semiconductor-based photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction: achievements, challenges, and opportunities. *Advanced Materials*, 30(7):1704649, 2018.
- [73] Jelena D Pajović, Radovan Dojčilović, Dušan K. Božanić, Slavka Kaščáková, Matthieu Refregiers, Suzana Dimitrijević-Branković, Vesna V. Vodnik, Aleksandar R. Milosavljević, Emanuela Piscopiello, Adriaan S. Luyt, et al. Tryptophan-functionalized gold nanoparticles for deep uv imaging of microbial cells. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 135:742, 2015.
- [74] Victor A. Gerasin, Evgenii M. Antipov, Valeriy V. Karbushev, Valerii G. Kulichikhin, Galina P. Karpacheva, Raisa V. Talroze, and Yaroslav Viktorovich Kudryavtsev. New approaches to the development of hybrid nanocomposites: from structural materials to high-tech applications. *Russian Chemical Reviews*, 82(4):303, 2013.
- [75] Shivani Pandya, S. Jani, A. Chavan, A. K. Singh, S. Bhatt, D. Patel, B. Bhatt, A. Patel, A. Girma, and K. Naik. Nanocomposites and it's application-review. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 4(1):19, 2013.
- [76] Pantaleo Davide Cozzoli, Teresa Pellegrino, and Liberato Manna. Synthesis, properties and perspectives of hybrid nanocrystal structures. *Chemical Society Reviews*, 35(11):1195, 2006.
- [77] Luigi Carbone and P. Davide Cozzoli. Colloidal heterostructured nanocrystals: Synthesis and growth mechanisms. *Nano Today*, 5(5):449, 2010.
- [78] XianHong Wang, XiaoYan Zhang, WenZheng Cheng, HongQin Shao, Xiao Liu, XueMei Li, HongLing Liu, and JunHua Wu. Facile synthesis and optical properties of polymer-laced ZnO-Au hybrid nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*, 9:1, 2014.

- [79] Taleb Mokari, Eli Rothenberg, Inna Popov, Ronny Costi, and Uri Banin. Selective growth of metal tips onto semiconductor quantum rods and tetrapods. *Science*, 304(5678):1787, 2004.
- [80] Su-Un Lee, Jong Wook Hong, Sang-Il Choi, and Sang Woo Han. Universal sulfide-assisted synthesis of M–Ag heterodimers (M= Pd, Au, Pt) as efficient platforms for fabricating metal–semiconductor heteronanostructures. *Journal of the American Chemical Society*, 136(14):5221, 2014.
- [81] Michael Volokh and Taleb Mokari. Metal/semiconductor interfaces in nanoscale objects: synthesis, emerging properties and applications of hybrid nanostructures. *Nanoscale Advances*, 2(3):930, 2020.
- [82] Nico Holmberg, Kari Laasonen, and Pekka Peljo. Charge distribution and Fermi level in bimetallic nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(4):2924, 2016.
- [83] Yugang Sun, Benjamin Wiley, Zhi-Yuan Li, and Younan Xia. Synthesis and optical properties of nanorattles and multiple-walled nanoshells/nanotubes made of metal alloys. *Journal of the American Chemical Society*, 126(30):9399, 2004.
- [84] Lei Zhang, Zhaoxiong Xie, and Jinlong Gong. Shape-controlled synthesis of Au–Pd bimetallic nanocrystals for catalytic applications. *Chemical Society Reviews*, 45(14):3916, 2016.
- [85] Jianming Zhang, Xin Jin, Pablo I. Morales-Guzman, Xin Yu, Hong Liu, Hua Zhang, Luca Razzari, and Jerome P. Claverie. Engineering the absorption and field enhancement properties of Au–TiO<sub>2</sub> nanohybrids via whispering gallery mode resonances for photocatalytic water splitting. *ACS Nano*, 10(4):4496, 2016.
- [86] Yuh-Lang Lee, Ching-Fa Chi, and Shih-Yi Liao. CdS/CdSe co-sensitized TiO<sub>2</sub> photoelectrode for efficient hydrogen generation in a photoelectrochemical cell. *Chemistry of Materials*, 22(3):922, 2010.
- [87] Bishweshwar Pant, Nasser AM Barakat, Hem Raj Pant, Mira Park, Prem Singh Saud, Jong-Wan Kim, and Hak-Yong Kim. Synthesis and photocatalytic activities of CdS/TiO<sub>2</sub> nanoparticles supported on carbon nanofibers for high efficient adsorption and simultaneous decomposition of organic dyes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 434:159, 2014.
- [88] Matthew Rycenga, Claire M. Copley, Jie Zeng, Weiyang Li, Christine H. Moran, Qiang Zhang, Dong Qin, and Younan Xia. Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications. *Chemical Reviews*, 111(6):3669, 2011.
- [89] Suljo Linic, Phillip Christopher, and David B. Ingram. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. *Nature Materials*, 10(12):911, 2011.

- [90] Ce Liang, Zi-Ang Lu, Jie Wu, Meng-Xin Chen, Yuanyuan Zhang, Bin Zhang, Guo-Lin Gao, Siwei Li, and Ping Xu. Recent advances in plasmon-promoted organic transformations using silver-based catalysts. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(49):54266, 2020.
- [91] Bahareh Khodashenas and Hamid Reza Ghorbani. Synthesis of silver nanoparticles with different shapes. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8):1823, 2019.
- [92] John Turkevich, Peter Cooper Stevenson, and James Hillier. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society*, 11:55, 1951.
- [93] Judith Kimling, Maryrita Maier, Berta Okenve, Vassilios Kotaidis, H. Ballot, and Anton Plech. Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(32):15700, 2006.
- [94] Mathias Brust, Merryl Walker, Donald Bethell, David J. Schiffrin, and Robin Whyman. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid–liquid system. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (7):801, 1994.
- [95] Siva Rama Krishna Perala and Sanjeev Kumar. On the mechanism of metal nanoparticle synthesis in the Brust–Schiffrin method. *Langmuir*, 29(31):9863–9873, 2013.
- [96] Haibo Zhou, Danting Yang, Natalia P. Ivleva, Nicoleta E. Mircescu, Reinhard Niessner, and Christoph Haisch. SERS detection of bacteria in water by in situ coating with Ag nanoparticles. *Analytical Chemistry*, 86(3):1525, 2014.
- [97] Radovan Dojčilović, Jelena D. Pajović, Dušan K. Božanić, Vesna V. Vodnik, Suzana Dimitrijević-Branković, Aleksandar R. Milosavljević, S. Kaščakovà, Matthieu Refregiers, and V Djoković. A fluorescent nanoprobe for single bacterium tracking: functionalization of silver nanoparticles with tryptophan to probe the nanoparticle accumulation with single cell resolution. *Analyst*, 141(6):1988, 2016.
- [98] Shaoheng Tang and Jie Zheng. Antibacterial activity of silver nanoparticles: structural effects. *Advanced Healthcare Materials*, 7(13):1701503, 2018.
- [99] Sang Hun Lee and Bong-Hyun Jun. Silver nanoparticles: synthesis and application for nanomedicine. *International Journal of Molecular Sciences*, 20(4):865, 2019.
- [100] Soo-Hwan Kim, Hyeong-Seon Lee, Deok-Seon Ryu, Soo-Jae Choi, and Dong-Seok Lee. Antibacterial activity of silver-nanoparticles against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. *Microbiology and Biotechnology Letters*, 39(1):77, 2011.
- [101] Keuk-Jun Kim, Woo Sang Sung, Bo Kyoung Suh, Seok-Ki Moon, Jong-Soo Choi, Jong Guk Kim, and Dong Gun Lee. Antifungal activity and mode of action of silver nano-particles on *Candida albicans*. *Biomaterials*, 22:235, 2009.

- [102] Rasmus Foldbjerg, Duy Anh Dang, and Herman Autrup. Cytotoxicity and genotoxicity of silver nanoparticles in the human lung cancer cell line, A549. *Archives of Toxicology*, 85:743, 2011.
- [103] Sangiliyandi Gurunathan, Jae Woong Han, Vasuki Eppakayala, Muniyandi Jeyaraj, and Jin-Hoi Kim. Cytotoxicity of biologically synthesized silver nanoparticles in MDA-MB-231 human breast cancer cells. *BioMed Research International*, 2013, 2013.
- [104] Dušan K. Božanić, Adriaan S. Trandafilović, Lidija V. and Luyt, and Vladimir Djoković. ‘green’ synthesis and optical properties of silver–chitosan complexes and nanocomposites. *Reactive and Functional Polymers*, 70(11):869, 2010.
- [105] D. Hariharan, P. Thangamuniyandi, A. Jegatha Christy, R. Vasantharaja, P. Selvakumar, Suresh Sagadevan, Arivalagan Pugazhendhi, and L. C. Nehru. Enhanced photocatalysis and anticancer activity of green hydrothermal synthesized Ag@TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 202:111636, 2020.
- [106] Radovan Dojčilović, Jelena D Pajović, Dušan K. Božanić, Una Bogdanović, Vesna V Vodnik, Suzana Dimitrijević-Branković, Miona G. Miljković, Slavka Kaščaková, Matthieu Réfrégiers, and Vladimir Djoković. Interaction of amino acid-functionalized silver nanoparticles and candida albicans polymorphs: A deep-UV fluorescence imaging study. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 155:341, 2017.
- [107] Aswathy Ravindran, Preethy Chandran, and S. Sudheer Khan. Biofunctionalized silver nanoparticles: advances and prospects. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 105:342, 2013.
- [108] Carsten Sönnichsen, Björn M Reinhard, Jan Liphardt, and A. Paul Alivisatos. A molecular ruler based on plasmon coupling of single gold and silver nanoparticles. *Nature Biotechnology*, 23(6):741, 2005.
- [109] Stanislav I. Sadovnikov and Aleksandr I. Gusev. Universal approach to the synthesis of silver sulfide in the forms of nanopowders, quantum dots, core-shell nanoparticles, and heteronanostructures. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016(31):4944, 2016.
- [110] Chunyan Cui, Xiaoru Li, Jixian Liu, Yongchao Hou, Yuqing Zhao, and Guocheng Zhong. Synthesis and functions of Ag<sub>2</sub>S nanostructures. *Nanoscale Research Letters*, 10:1, 2015.
- [111] Yongbin Zhao, Dawei Zhang, Wenfang Shi, and Feng Wang. A gamma-ray irradiation reduction route to prepare rod-like Ag<sub>2</sub>S nanocrystallines at room temperature. *Materials Letters*, 61(14-15):3232, 2007.
- [112] Minghai Chen and Lian Gao. Synthesis of leaf-like Ag<sub>2</sub>S nanosheets by hydrothermal method in water–alcohol homogenous medium. *Materials Letters*, 60(8):1059, 2006.

- [113] Junhua Xiang, Huaqiang Cao, Qingzhi Wu, Sichun Zhang, Xinrong Zhang, and Andrew A. R. Watt. L-cysteine-assisted synthesis and optical properties of Ag<sub>2</sub>S nanospheres. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(10):3580, 2008.
- [114] Da-Peng Li, Zhi Zheng, Yan Lei, Feng-Ling Yang, Su-Xiang Ge, Yi-Dong Zhang, Bao-Jun Huang, Yuan-Hao Gao, Ka-Wai Wong, and Woon-Ming Lau. From nanoplates to microtubes and microrods: A surfactant-free rolling mechanism for facile fabrication and morphology evolution of Ag<sub>2</sub>S films. *Chemistry—A European Journal*, 17(27):7694, 2011.
- [115] Yan Zhang, Guosong Hong, Yejun Zhang, Guangcun Chen, Feng Li, Hongjie Dai, and Qiangbin Wang. Ag<sub>2</sub>S quantum dot: a bright and biocompatible fluorescent nanoprobe in the second near-infrared window. *ACS Nano*, 6(5):3695, 2012.
- [116] Chunyan Li, Yejun Zhang, Mao Wang, Yan Zhang, Guangcun Chen, Lun Li, Dongmin Wu, and Qiangbin Wang. In vivo real-time visualization of tissue blood flow and angiogenesis using Ag<sub>2</sub>S quantum dots in the NIR-II window. *Biomaterials*, 35(1):393, 2014.
- [117] Mahmoud M. El-Nahass, Alaa A. M. Farag, E. M. Ibrahim, and S Abd-El-Rahman. Structural, optical and electrical properties of thermally evaporated Ag<sub>2</sub>S thin films. *Vacuum*, 72(4):453, 2004.
- [118] Antonio Marti and Gerardo L. Araújo. Limiting efficiencies for photovoltaic energy conversion in multigap systems. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 43(2):203, 1996.
- [119] Auttasit Tubtimtae, Kun-Lun Wu, Hao-Yu Tung, Ming-Way Lee, and Gou Jen Wang. Ag<sub>2</sub>S quantum dot-sensitized solar cells. *Electrochemistry Communications*, 12(9):1158, 2010.
- [120] Wei Jiang, Zhaomei Wu, Xiaoning Yue, Shaojun Yuan, Houfang Lu, and Bin Liang. Photocatalytic performance of Ag<sub>2</sub>S under irradiation with visible and near-infrared light and its mechanism of degradation. *RSC Advances*, 5(31):24064, 2015.
- [121] Badria M. Al-Shehri, Mohd Shkir, Tahani M. Bawazeer, S. AlFaify, and Mohamed S. Hamdy. A rapid microwave synthesis of Ag<sub>2</sub>S nanoparticles and their photocatalytic performance under uv and visible light illumination for water treatment applications. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 121:114060, 2020.
- [122] Tingmin Di, Bei Cheng, Wingkei Ho, Jiaguo Yu, and Hua Tang. Hierarchically CdS–Ag<sub>2</sub>S nanocomposites for efficient photocatalytic H<sub>2</sub> production. *Applied Surface Science*, 470:196, 2019.
- [123] Shuling Shen, Yejun Zhang, Long Peng, Yaping Du, and Qiangbin Wang. Matchstick-Shaped Ag<sub>2</sub>S–ZnS Heteronanostructures Preserving both UV/Blue and Near-Infrared Photoluminescence. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(31):7115, 2011.

- [124] Akichika Kumatani, Yun Li, Peter Darmawan, Takeo Minari, and Kazuhito Tsukagoshi. On practical charge injection at the metal/organic semiconductor interface. *Scientific Reports*, 3(1):1026, 2013.
- [125] Danijela Danilović, Dušan K. Božanić, Gustavo A. Garcia, Laurent Nahon, Una Stamenović, Vesna V. Vodnik, and Vladimir Djoković. Velocity map imaging VUV angle-resolved photoelectron spectroscopy of isolated silver sulfide nanoparticles. *Optical and Quantum Electronics*, 54(9):604, 2022.
- [126] Wenlong Yang, Lei Zhang, Yong Hu, Yijun Zhong, Hao Bin Wu, and Xiong Wen Lou. Microwave-assisted synthesis of porous Ag<sub>2</sub>S-Ag hybrid nanotubes with high visible-light photocatalytic activity. *Angewandte Chemie*, 124(46):11669, 2012.
- [127] Hua Zhang, Ming Chen, Dameng Wang, Linlin Xu, and Xiangdong Liu. Laser induced fabrication of mono-dispersed Ag<sub>2</sub>@Ag nano-particles and their superior adsorption performance for dye removal. *Optical Materials Express*, 6(8):2573, 2016.
- [128] Astrini Pradyasti, Dae Hwan Kim, Merreta Noorenza Biutty, Seong Il Yoo, and Mun Ho Kim. Ag-Ag<sub>2</sub>S hybrid nanoplates with unique heterostructures: Facile synthesis and photocatalytic application. *Journal of Alloys and Compounds*, 826:154191, 2020.
- [129] Mrinmoyee Basu, Roshan Nazir, Chavi Mahala, Pragati Fageria, Sumita Chaudhary, Subhashis Gangopadhyay, and Surojit Pande. Ag<sub>2</sub>S/Ag heterostructure: a promising electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. *Langmuir*, 33(13):3178, 2017.
- [130] Bing Liu and Zhanfang Ma. Synthesis of Ag<sub>2</sub>S-Ag nanoprisms and their use as DNA hybridization probes. *Small*, 7(11):1587, 2011.
- [131] Caihong Fang, Yih Hong Lee, Lei Shao, Ruibin Jiang, Jianfang Wang, and Qing-Hua Xu. Correlating the plasmonic and structural evolutions during the sulfidation of silver nanocubes. *Acs Nano*, 7(10):9354, 2013.
- [132] Jie Zeng, Jing Tao, Dong Su, Yimei Zhu, Dong Qin, and Younan Xia. Selective sulfuration at the corner sites of a silver nanocrystal and its use in stabilization of the shape. *Nano Letters*, 11(7):3010, 2011.
- [133] Clement Levard, Ernest M. Hotze, Benjamin P. Colman, Amy L. Dale, Lisa Truong, XY Yang, Audrey J. Bone, Gordon E. Brown Jr, Robert L. Tanguay, Richard T. Di Giulio, et al. Sulfidation of silver nanoparticles: natural antidote to their toxicity. *Environmental Science & Technology*, 47(23):13440, 2013.
- [134] Jamilur R. Ansari, Neelam Singh, Satyabrata Mohapatra, Razi Ahmad, Nayan Ranjan Saha, Dipankar Chattopadhyay, Manabendra Mukherjee, and Anindya Datta. Enhanced near infrared luminescence in Ag@Ag<sub>2</sub>S core-shell nanoparticles. *Applied Surface Science*, 463:573, 2019.

- [135] Tatiana A. Estrada-Mendoza, Daniel Willett, and George Chumanov. Light Absorption and Scattering by Silver/Silver Sulfide Hybrid Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(49):27024, 2020.
- [136] Vladimir Djoković, Radenka Krsmanović, Dušan K. Božanić, Michael McPherson, Gustaaf Van Tendeloo, P. Sreekumari Nair, Michael K. Georges, and Thottackad Radhakrishnan. Adsorption of sulfur onto a surface of silver nanoparticles stabilized with sago starch biopolymer. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 73(1):30, 2009.
- [137] Shenglin Xiong, Baojuan Xi, Kang Zhang, Yifei Chen, Jianwen Jiang, Jiangyong Hu, and Hua Chun Zeng. Ag nanoprisms with Ag<sub>2</sub>S attachment. *Scientific Reports*, 3(1):2177, 2013.
- [138] Christiane Casagrande, Pascale Fabre, Elie Raphael, and M Veyssié. “Janus beads”: realization and behaviour at water/oil interfaces. *Europhysics Letters*, 9(3):251, 1989.
- [139] Javier Reguera, Hyewon Kim, and Francesco Stellacci. Advances in Janus nanoparticles. *Chimia*, 67(11):811, 2013.
- [140] Xiaoning Fu, Jun Liu, Hui Yang, Jiuchuan Sun, Xue Li, Xiaokai Zhang, and Yuxi Jia. Arrays of Au-TiO<sub>2</sub> Janus-like nanoparticles fabricated by block copolymer templates and their photocatalytic activity in the degradation of methylene blue. *Materials Chemistry and Physics*, 130(1-2):334, 2011.
- [141] Sulolit Pradhan, Debraj Ghosh, and Shaowei Chen. Janus nanostructures based on Au-TiO<sub>2</sub> heterodimers and their photocatalytic activity in the oxidation of methanol. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 1(9):2060, 2009.
- [142] Amir Masoud Pourrahimi and Martin Pumera. Multifunctional and self-propelled spherical Janus nano/micromotors: Recent advances. *Nanoscale*, 10(35):16398, 2018.
- [143] Walter F. Paxton, Kevin C. Kistler, Christine C. Olmeda, Ayusman Sen, Sarah K. St. Angelo, Yanyan Cao, Thomas E. Mallouk, Paul E. Lammert, and Vincent H. Crespi. Catalytic nanomotors: autonomous movement of striped nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, 126(41):13424, 2004.
- [144] Yang Wang, Rose M. Hernandez, David J. Bartlett, Julia M. Bingham, Timothy R. Kline, Ayusman Sen, and Thomas E. Mallouk. Bipolar electrochemical mechanism for the propulsion of catalytic nanomotors in hydrogen peroxide solutions. *Langmuir*, 22(25):10451–10456, 2006.
- [145] Jonathan R. Howse, Richard A. L. Jones, Anthony J. Ryan, Tim Gough, Reza Vafabakhsh, and Ramin Golestanian. Self-motile colloidal particles: from directed propulsion to random walk. *Physical Review Letters*, 99(4):048102, 2007.

- [146] Ruiqin Wang, Weilin Guo, Xianghui Li, Zhonghua Liu, Hua Liu, and Shiyang Ding. Highly efficient MOF-based self-propelled micromotors for water purification. *RSC Advances*, 7(67):42462, 2017.
- [147] Hong-Ren Jiang, Natsuhiko Yoshinaga, and Masaki Sano. Active motion of a Janus particle by self-thermophoresis in a defocused laser beam. *Physical Review Letters*, 105(26):268302, 2010.
- [148] Yefei Wu, Renfeng Dong, Qilu Zhang, and Biye Ren. Dye-enhanced self-electrophoretic propulsion of light-driven  $\text{TiO}_2$ -Au janus micromotors. *Nano-Micro Letters*, 9:1, 2017.
- [149] Beatriz Jurado-Sánchez and Joseph Wang. Micromotors for environmental applications: a review. *Environmental Science: Nano*, 5(7):1530, 2018.
- [150] Alexander A. Solovev, Wang Xi, David H Gracias, Stefan M. Harazim, Christoph Deneke, Samuel Sanchez, and Oliver G. Schmidt. Self-propelled nanotools. *ACS Nano*, 6(2):1751, 2012.
- [151] Shakuntala Sundararajan, Samudra Sengupta, Michael E. Ibele, and Ayusman Sen. Drop-off of colloidal cargo transported by catalytic Pt-Au nanomotors via photochemical stimuli. *Small*, 6(14):1479, 2010.
- [152] Heng Ye, Yong Wang, Dandan Xu, Xiaojia Liu, Shaomin Liu, and Xing Ma. Design and fabrication of micro/nano-motors for environmental and sensing applications. *Applied Materials Today*, 23:101007, 2021.
- [153] Changyong Gao, Yong Wang, Zihan Ye, Zhihua Lin, Xing Ma, and Qiang He. Biomedical micro-/nanomotors: from overcoming biological barriers to in vivo imaging. *Advanced Materials*, 33(6):2000512, 2021.
- [154] Tijana Maric, Muhammad Zafir Mohamad Nasir, Richard D. Webster, and Martin Pumera. Tailoring Metal/ $\text{TiO}_2$  Interface to Influence Motion of Light-Activated Janus Micromotors. *Advanced Functional Materials*, 30(9):1908614, 2020.
- [155] Renfeng Dong, Qilu Zhang, Wei Gao, Allen Pei, and Biye Ren. Highly efficient light-driven  $\text{TiO}_2$ -Au Janus micromotors. *ACS Nano*, 10(1):839, 2016.
- [156] Martina Ussia, Mario Urso, Kristyna Dolezelikova, Hana Michalkova, Vojtech Adam, and Martin Pumera. Active Light-Powered Antibiofilm ZnO Micromotors with Chemically Programmable Properties. *Advanced Functional Materials*, 31(27):2101178, 2021.
- [157] Renfeng Dong, Yan Hu, Yefei Wu, Wei Gao, Biye Ren, Qinglong Wang, and Yuepeng Cai. Visible-light-driven BiOI-based Janus micromotor in pure water. *Journal of the American Chemical Society*, 139(5):1722, 2017.



- [158] Xu Wang, Larysa Baraban, Anh Nguyen, Jin Ge, Vyacheslav R. Misko, Jacques Tempere, Franco Nori, Petr Formanek, Tao Huang, Gianauelio Cuniberti, et al. High-motility visible light-driven Ag/AgCl janus micromotors. *Small*, 14(48):1803613, 2018.
- [159] Bumjin Jang, Ayoung Hong, Ha Eun Kang, Carlos Alcantara, Samuel Charreyron, Fajer Mushtaq, Eva Pellicer, Robert Buchel, Jordi Sort, Sung Sik Lee, et al. Multiwavelength light-responsive Au/B-TiO<sub>2</sub> janus micromotors. *ACS Nano*, 11(6):6146, 2017.
- [160] Xiaoyun Li, Rui Wu, Huan Chen, Ting Li, Huiming Jiang, Xingquan Xu, Xueting Tang, Mimi Wan, Chun Mao, and Dongquan Shi. Near-infrared light-driven multifunctional tubular micromotors for treatment of atherosclerosis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(26):30930, 2021.
- [161] Tijana Maric, Amalie Løvind, Zhongyang Zhang, Jiayue Geng, and Anja Boisen. Near-Infrared Light-Driven Mesoporous SiO<sub>2</sub>/Au Nanomotors for Eradication of *Pseudomonas aeruginosa* Biofilm. *Advanced Healthcare Materials*, page 2203018, 2023.
- [162] Xiaohong Ma, Yuyun Zhao, Xingyu Jiang, Wei Liu, Shaoqin Liu, and Zhiyong Tang. Facile preparation of Ag<sub>2</sub>S/Ag semiconductor/metal heteronanostructures with remarkable antibacterial properties. *a European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*, 13(10):2531, 2012.
- [163] Dipanka Dutta, Rupjyoti Hazarika, Pallavi Dowarah Dutta, Tridip Goswami, Pinaki Sengupta, and Dipak Kumar Dutta. Synthesis of Ag-Ag<sub>2</sub>S Janus nanoparticles supported on an environmentally benign cellulose template and their catalytic applications. *RSC Advances*, 6(88):85173, 2016.
- [164] Wei Liu, Jue Zhang, Zhihong Peng, Xiaohai Yang, Li Li, Qiaoshu Chen, Jianbo Liu, and Kemin Wang. Controlled formation of Ag<sub>2</sub>S/Ag Janus nanoparticles using alkylamine as reductant surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 544:111, 2018.
- [165] Xuan Zhang, Wenli Wang, Lichao Su, Xiaoguang Ge, Jiamin Ye, Caiyan Zhao, Yu He, Huanhao Yang, Jibin Song, and Hongwei Duan. Plasmonic-fluorescent janus Ag/Ag<sub>2</sub>S nanoparticles for in situ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-activated NIR-II fluorescence imaging. *Nano Letters*, 21(6):2625, 2021.
- [166] Yanrui Li, Leilei Li, Yunqi Gong, Song Bai, Huanxin Ju, Chengming Wang, Qian Xu, Junfa Zhu, Jun Jiang, and Yujie Xiong. Towards full-spectrum photocatalysis: Achieving a Z-scheme between Ag<sub>2</sub>S and TiO<sub>2</sub> by engineering energy band alignment with interfacial Ag. *Nano Research*, 8:3621, 2015.
- [167] Feiran Jiang, Qiwei Tian, Minghua Tang, Zhigang Chen, Jianmao Yang, and Junqing Hu. One-pot synthesis of large-scaled Janus Ag-Ag<sub>2</sub>S nanoparticles and their photocatalytic properties. *CrystEngComm*, 13(24):7189, 2011.

- [168] Dandan Zhang, Gangqiang Xu, and Feng Chen. Hollow spheric Ag–Ag<sub>2</sub>S/TiO<sub>2</sub> composite and its application for photocatalytic reduction of Cr (VI). *Applied Surface Science*, 351:962, 2015.
- [169] Huogen Yu, Wenjing Liu, Xuefei Wang, and Fazhou Wang. Promoting the interfacial H<sub>2</sub>-evolution reaction of metallic Ag by Ag<sub>2</sub>S cocatalyst: A case study of TiO<sub>2</sub>/Ag–Ag<sub>2</sub>S photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 225:415, 2018.
- [170] Yong Zuo, Jinjun Chen, Haocheng Yang, Miao Zhang, Yanfen Wang, Gang He, and Zhaoqi Sun. Ag–Ag<sub>2</sub>S quantum-dots modified TiO<sub>2</sub> nanorod arrays with enhanced photoelectrochemical and photocatalytic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 780:347, 2019.
- [171] Ivo Borriello, Giovanni Cantele, and Domenico Ninno. Ab initio investigation of hybrid organic-inorganic perovskites based on tin halides. *Physical Review B*, 77(23):235214, 2008.
- [172] Amar S. Bhalla, Ruyan Guo, and Rustum Roy. The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology. *Materials Research Innovations*, 4(1):3, 2000.
- [173] Mats Johansson and Peter Lemmens. Crystallography and chemistry of perovskites. *arXiv preprint cond-mat/0506606*, 2005.
- [174] Miguel A. Peña and José Luis Garcia Fierro. Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chemical Reviews*, 101(7):1981, 2001.
- [175] Mary Vijila C. V., Aldrin Antony, and M. K. Jayaraj. Perovskite Solar Cells: Concepts and Prospects. In *Energy Harvesting and Storage: Fundamentals and Materials*, page 97. Springer, 2022.
- [176] Li Na Quan, Barry P. Rand, Richard H Friend, Subodh Gautam Mhaisalkar, Tae-Woo Lee, and Edward H. Sargent. Perovskites for next-generation optical sources. *Chemical Reviews*, 119(12):7444, 2019.
- [177] Giacomo Giorgi, Jun-Ichi Fujisawa, Hiroshi Segawa, and Koichi Yamashita. Small photocarrier effective masses featuring ambipolar transport in methylammonium lead iodide perovskite: a density functional analysis. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(24):4213, 2013.
- [178] Jason J. Yoo, Gabkyung Seo, Matthew R. Chua, Tae Gwan Park, Yongli Lu, Fabian Rotermond, Young-Ki Kim, Chan Su Moon, Nam Joong Jeon, Juan-Pablo Correa-Baena, et al. Efficient perovskite solar cells via improved carrier management. *Nature*, 590(7847):587, 2021.
- [179] Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai, and Tsutomu Miyasaka. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(17):6050, 2009.

- [180] Shengbai Zhang, Su-Huai Wei, Alex Zunger, and Hiroshi Katayama-Yoshida. Defect physics of the CuInSe<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductor. *Physical Review B*, 57(16):9642, 1998.
- [181] Andriy Zakutayev, Christopher M. Caskey, Angela N. Fioretti, David S. Ginley, Julien Vidal, Vladan Stevanovic, Eric Tea, and Stephan Lany. Defect tolerant semiconductors for solar energy conversion. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(7):1117, 2014.
- [182] Jung-Hoon Lee, Nicholas C. Bristowe, June Ho Lee, Sung-Hoon Lee, Paul D. Bristowe, Anthony K. Cheetham, and Hyun Myung Jang. Resolving the physical origin of octahedral tilting in halide perovskites. *Chemistry of Materials*, 28(12):4259, 2016.
- [183] Riley E. Brandt, Vladan Stevanović, David S. Ginley, and Tonio Buonassisi. Identifying defect-tolerant semiconductors with high minority-carrier lifetimes: beyond hybrid lead halide perovskites. *MRS Communications*, 5(2):265, 2015.
- [184] Paolo Umari, Edoardo Mosconi, and Filippo De Angelis. Relativistic GW calculations on CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnI<sub>3</sub> perovskites for solar cell applications. *Scientific Reports*, 4(1):4467, 2014.
- [185] Samuel D. Stranks, Giles E. Eperon, Giulia Grancini, Christopher Menelaou, Marcelo J. P. Alcocer, Tomas Leijtens, Laura M. Herz, Annamaria Petrozza, and Henry J. Snaith. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science*, 342(6156):341, 2013.
- [186] Can Huang, Yisheng Gao, Shuai Wang, Chen Zhang, Ningbo Yi, Shumin Xiao, and Qinghai Song. Giant blueshifts of excitonic resonances in two-dimensional lead halide perovskite. *Nano Energy*, 41:320, 2017.
- [187] Hsinhan Tsai, Wanyi Nie, Jean-Christophe Blancon, Constantinos C. Stoumpos, Reza Asadpour, Boris Harutyunyan, Amanda J. Neukirch, Rafael Verduzco, Jared J. Crochet, Sergei Tretiak, et al. High-efficiency two-dimensional Ruddlesden–Popper perovskite solar cells. *Nature*, 536(7616):312, 2016.
- [188] Enzheng Shi, Yao Gao, Blake P. Finkenauer, Aidan H. Coffey, Letian Dou, et al. Two-dimensional halide perovskite nanomaterials and heterostructures. *Chemical Society Reviews*, 47(16):6046, 2018.
- [189] Jin Young Kim, Jin-Wook Lee, Hyun Suk Jung, Hyunjung Shin, and Nam-Gyu Park. High-efficiency perovskite solar cells. *Chemical Reviews*, 120(15):7867, 2020.
- [190] Naeimeh Sadat Peighambaroust, Ebrahim Sadeghi, and Umut Aydemir. Lead Halide Perovskite Quantum Dots for Photovoltaics and Photocatalysis: A Review. *ACS Applied Nano Materials*, 5(10):14092, 2022.
- [191] Mohammed Istafaul Haque Ansari, Ahsanulhaq Qurashi, and Mohammad Khaja Nazee-ruddin. Frontiers, opportunities, and challenges in perovskite solar cells: A critical review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 35:1, 2018.

- [192] Bert Conings, Jeroen Drikkoningen, Nicolas Gauquelin, Aslihan Babayigit, Jan D’Haen, Lien D’Olieslaeger, Anitha Ethirajan, Jo Verbeeck, Jean Manca, Edoardo Mosconi, et al. Intrinsic thermal instability of methylammonium lead trihalide perovskite. *Advanced Energy Materials*, 5(15):1500477, 2015.
- [193] Aleksandar R. Milosavljević, Weixin Huang, Subha Sadhu, and Sylwia Ptasinska. Low-energy electron-induced transformations in organolead halide perovskite. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(34):10083, 2016.
- [194] Aslihan Babayigit, Anitha Ethirajan, Marc Muller, and Bert Conings. Toxicity of organometal halide perovskite solar cells. *Nature Materials*, 15(3):247, 2016.
- [195] Constantinos C. Stoumpos, Laszlo Frazer, Daniel J. Clark, Yong Soo Kim, Sonny H. Rhim, Arthur J. Freeman, John B. Ketterson, Joon I. Jang, and Mercouri G. Kanatzidis. Hybrid germanium iodide perovskite semiconductors: active lone pairs, structural distortions, direct and indirect energy gaps, and strong nonlinear optical properties. *Journal of the American Chemical Society*, 137(21):6804, 2015.
- [196] Khursheed Ahmad and Shaikh M. Mobin. Recent progress and challenges in  $A_3Sb_2X_9$ -based perovskite solar cells. *ACS Omega*, 5(44):28404, 2020.
- [197] Trilok Singh, Ashish Kulkarni, Masashi Ikegami, and Tsutomu Miyasaka. Effect of electron transporting layer on bismuth-based lead-free perovskite  $(CH_3NH_3)_3Bi_2I_9$  for photovoltaic applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(23):14542, 2016.
- [198] Byung-Wook Park, Bertrand Philippe, Xiaoliang Zhang, Håkan Rensmo, Gerrit Boschloo, and Erik M. J. Johansson. Bismuth based hybrid perovskites  $A_3Bi_2I_9$  (A: methylammonium or cesium) for solar cell application. *Advanced Materials*, 27(43):6806, 2015.
- [199] Miaoqiang Lyu, Jung-Ho Yun, Molang Cai, Yalong Jiao, Paul V Bernhardt, Meng Zhang, Qiong Wang, Aijun Du, Hongxia Wang, Gang Liu, et al. Organic–inorganic bismuth (III)-based material: A lead-free, air-stable and solution-processable light-absorber beyond organolead perovskites. *Nano Research*, 9:692, 2016.
- [200] Eric T. McClure, Molly R. Ball, Wolfgang Windl, and Patrick M. Woodward.  $Cs_2AgBiX_6$  (X= Br, Cl): new visible light absorbing, lead-free halide perovskite semiconductors. *Chemistry of Materials*, 28(5):1348, 2016.
- [201] Paul Henri Fourcroy, Marcel Palazzi, Jean Rivet, J Flahaut, and R Céolin. Etude du systeme  $AgIBi_3$ . *Materials Research Bulletin*, 14(3):325, 1979.
- [202] Leyla F. Mashadieva, Ziya S. Aliev, Andrei V. Shevelkov, and Mahammad B. Babanly. Experimental investigation of the Ag–Bi–I ternary system and thermodynamic properties of the ternary phases. *Journal of Alloys and Compounds*, 551:512, 2013.
- [203] Kosheran Bibievna Dzeranova, Nikolai Iosifovich Kaloev, and G. A. Bulakhova. System  $BiI_3$ -AgI. *Zhurnal Neorganicheskoy Khimii*, 30(11):2983, 1985.

- [204] Thorsten Oldag, Thomas Aussieker, Hans-Lothar Keller, Christian Preitschaft, and Arno Pfizner. Solvothermale synthese und bestimmung der kristallstrukturen von  $\text{AgBiI}_4$  und  $\text{Ag}_3\text{BiI}_6$ . *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 631(4):677, 2005.
- [205] Younghoon Kim, Zhenyu Yang, Ankit Jain, Oleksandr Voznyy, Gi-Hwan Kim, Min Liu, Li Na Quan, F. Pelayo García de Arquer, Riccardo Comin, James Z. Fan, et al. Pure Cubic-Phase Hybrid Iodobismuthates  $\text{AgBi}_2\text{I}_7$  for Thin-Film Photovoltaics. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(33):9586, 2016.
- [206] Huimin Zhu, Mingao Pan, Malin B. Johansson, and Erik M. J. Johansson. High photon-to-current conversion in solar cells based on light-absorbing silver bismuth iodide. *ChemSusChem*, 10(12):2592, 2017.
- [207] Yejin Seo, Su Ryong Ha, Saemon Yoon, Sang Mun Jeong, Hyosung Choi, and Dong-Won Kang. Dynamic casting in combination with ramped annealing process for implementation of inverted planar  $\text{Ag}_3\text{BiI}_6$  rudorffite solar cells. *Journal of Power Sources*, 453:227903, 2020.
- [208] Ashish Kulkarni, Ajay K. Jena, Masashi Ikegami, and Tsutomu Miyasaka. Performance enhancement of  $\text{AgBi}_2\text{I}_7$  solar cells by modulating a solvent-mediated adduct and tuning remnant  $\text{BiI}_3$  in one-step crystallization. *Chemical Communications*, 55(28):4031, 2019.
- [209] Zhipeng Shao, Thierry Le Mercier, Marie Béatrice Madec, and Thierry Pauporté.  $\text{AgBi}_2\text{I}_7$  layers with controlled surface morphology for solar cells with improved charge collection. *Materials Letters*, 221:135, 2018.
- [210] Zhipeng Shao, Thierry Le Mercier, Marie-Beatrice Madec, and Thierry Pauporté. Exploring  $\text{AgBi}_x\text{I}_{3x+1}$  semiconductor thin films for lead-free perovskite solar cells. *Materials & Design*, 141:81, 2018.
- [211] Fumiya Iyoda, Ryosuke Nishikubo, Atsushi Wakamiya, and Akinori Saeki. Ag-(Bi, Sb, In, Ga)-I Solar Cells: Impacts of Elemental Composition and Additives on the Charge Carrier Dynamics and Crystal Structures. *ACS Applied Energy Materials*, 3(9):8224, 2020.
- [212] Vincenzo Pecunia, Yue Yuan, Jing Zhao, Kai Xia, Yan Wang, Steffen Duhm, Luis Portilla, and Fengzhu Li. Perovskite-inspired lead-free  $\text{Ag}_2\text{BiI}_5$  for self-powered nir-blind visible light photodetection. *Nano-micro Letters*, 12:1, 2020.
- [213] Qiaohui Zhang, Cuncun Wu, Xin Qi, Fang Lv, Zehao Zhang, Yang Liu, Shufeng Wang, Bo Qu, Zhijian Chen, and Lixin Xiao. Photovoltage approaching 0.9 V for planar heterojunction silver bismuth iodide solar cells with Li-TFSI additive. *ACS Applied Energy Materials*, 2(5):3651, 2019.
- [214] Chaojie Lu, Jing Zhang, Hongrui Sun, Dagang Hou, Xinlei Gan, Ming-hui Shang, Yuanyuan Li, Ziyang Hu, Yuejin Zhu, and Liyuan Han. Inorganic and lead-free  $\text{AgBiI}_4$  rudorffite for stable solar cell applications. *ACS Applied Energy Materials*, 1(9):4485, 2018.

- [215] Narendra Pai, Jianfeng Lu, Thomas R. Gengenbach, Aaron Seeber, Anthony S. R. Chesman, Liangcong Jiang, Dimuthu C. Senevirathna, Philip C. Andrews, Udo Bach, Yi-Bing Cheng, et al. Silver bismuth sulfoiodide solar cells: tuning optoelectronic properties by sulfide modification for enhanced photovoltaic performance. *Advanced Energy Materials*, 9(5):1803396, 2019.
- [216] Fengqin He, Qian Wang, Weidong Zhu, Dazheng Chen, Jincheng Zhang, Chunfu Zhang, and Yue Hao. Carbon-based, all-inorganic, lead-free  $\text{Ag}_2\text{BiI}_5$  rudorffite solar cells with high photovoltages. *Solid-State Electronics*, 176:107950, 2021.
- [217] Sakineh S. Hosseini, Mehdi Adelifard, and Mohammad Ataei. An investigation on physical properties of  $\text{Ag}_2\text{BiI}_5$  absorber layers synthesized by microwave assisted spin coating technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30:5021, 2019.
- [218] Harry C. Sansom, George F. S. Whitehead, Matthew S. Dyer, Marco Zanella, Troy D. Manning, Michael J Pitcher, Thomas J. Whittles, Vinod R. Dhanak, Jonathan Alaria, John B. Claridge, et al.  $\text{AgBiI}_4$  as a lead-free solar absorber with potential application in photovoltaics. *Chemistry of Materials*, 29(4):1538, 2017.
- [219] Muvva D. Prasad, M. Ghanashyam Krishna, and Sudip K. Batabyal. Silver Bismuth Iodide Nanomaterials as Lead-Free Perovskite for Visible Light Photodetection. *ACS Applied Nano Materials*, 4(2):1252, 2021.
- [220] Shujie Tie, Wei Zhao, Wei Huang, Deyu Xin, Min Zhang, Zhou Yang, Jidong Long, Qi Chen, Xiaojia Zheng, Jianguo Zhu, et al. Efficient X-ray attenuation lead-free  $\text{AgBi}_2\text{I}_7$  halide rudorffite alternative for sensitive and stable X-ray detection. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(19):7939, 2020.
- [221] Anucha Koedtrud, Masato Goto, Midori Amano Patino, Zhenhong Tan, Haichuan Guo, Tomoya Nakamura, Taketo Handa, Wei-Tin Chen, Yu-Chun Chuang, Hwo-Shuenn Sheu, et al. Structure–property relations in Ag–Bi–I compounds: potential Pb-free absorbers in solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(10):5583, 2019.
- [222] Sellan Premkumar, Dan Liu, Yiming Zhang, Devaraj Nataraj, Subramaniam Ramya, Zhouzheng Jin, Bhekie B Mamba, Alex T Kuvarega, and Jianzhou Gui. Stable lead-free silver bismuth iodide perovskite quantum dots for UV photodetection. *ACS Applied Nano Materials*, 3(9):9141, 2020.
- [223] Seul-Yi Lee, So-Min Yoo, and Hyo Joong Lee. Nanoscale Silver Iodobismuthate Photosensitizer and Its Hybridization with Molecular Dye for Mesoporous  $\text{TiO}_2$  Film-based Solid-state Sensitized Solar Cells. *Chemistry Letters*, 50(5):953, 2021.
- [224] Manoj K Jana, Svenja M Janke, David J Dirkes, Seyitliyev Dovletgeldi, Chi Liu, Xixi Qin, Kenan Gundogdu, Wei You, Volker Blum, and David B. Mitzi. Direct-bandgap 2D Silver–Bismuth Iodide Double Perovskite: The Structure-Directing Influence of an

- Oligothiophene Spacer Cation. *Journal of the American Chemical Society*, 141(19):7955, 2019.
- [225] Xiaotong Li, Boubacar Traore, Mikael Kepenekian, Linda Li, Constantinos C. Stoumpos, Peijun Guo, Jacky Even, Claudine Katan, and Mercouri G. Kanatzidis. Bismuth/silver-based two-dimensional iodide double and one-dimensional Bi perovskites: interplay between structural and electronic dimensions. *Chemistry of Materials*, 33(15):6206, 2021.
- [226] Le-Yu Bi, Yue-Qiao Hu, Mu-Qing Li, Tian-Li Hu, Hao-Lan Zhang, Xing-Tian Yin, Wen-Xiu Que, Mohamed Saber Lassoued, and Yan-Zhen Zheng. Two-dimensional lead-free iodide-based hybrid double perovskites: crystal growth, thin-film preparation and photocurrent responses. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(34):19662, 2019.
- [227] Maryam Khazaei, Kasra Sardashti, Ching-Chang Chung, Jon-Paul Sun, Hanhan Zhou, Eric Bergmann, Wiley A. Dunlap-Shohl, Qiwei Han, Ian G. Hill, Jacob L. Jones, et al. Dual-source evaporation of silver bismuth iodide films for planar junction solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(5):2095, 2019.
- [228] Abhisek Chakraborty, Narendra Pai, Jing Zhao, Blair R. Tuttle, Alexandr N. Simonov, and Vincenzo Pecunia. Rudorffites and Beyond: Perovskite-Inspired Silver/Copper Pnictohalides for Next-Generation Environmentally Friendly Photovoltaics and Optoelectronics. *Advanced Functional Materials*, 32(36):2203300, 2022.
- [229] Славко Ментус и Љиљана Дамјановић. *Физичкохемијска анализа*. Универзитет у Београду - Факултет за физичку хемију, 2015.
- [230] Won Hui Doh, Vasiliki Papaefthimiou, and Spiros Zafeiratos. Applications of synchrotron-based X-ray photoelectron spectroscopy in the characterization of nanomaterials. *Surface Science Tools for Nanomaterials Characterization*, page 317, 2015.
- [231] Edward Mitchell, Peter Kuhn, and Elspeth Garman. Demystifying the synchrotron trip: a first time user's guide. *Structure*, 7(5):R111, 1999.
- [232] Gopal Shenoy. Basic characteristics of synchrotron radiation. *Structural Chemistry*, 14:3, 2003.
- [233] Danijela Danilović, Dušan K. Božanić, Radovan Dojčilović, Vukmirović Nenad, Pitambar Sapkota, Ivana Vukašinović, Vladimir Djoković, John Bozek, Christophe Nicolas, Sylwia Ptasinska, et al. Aerosol Synthesis and Gas-Phase Photoelectron Spectroscopy of Ag-Bi-I Nanosystems. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(43):23930, 2020.
- [234] Olivier Sublemontier, Christophe Nicolas, Damien Aureau, Minna Patanen, Harold Kintz, Xiaojing Liu, Marc-André Gaveau, Jean-Luc Le Garrec, Emmanuel Robert, Flory-Anne Barreda, et al. X-ray photoelectron spectroscopy of isolated nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(19):3399, 2014.

- [235] Dipankar Das Sarma, Angshuman Nag, Pralay K. Santra, Akshay Kumar, Sameer Sapra, and Priya Mahadevan. Origin of the enhanced photoluminescence from semiconductor CdSeS nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(14):2149, 2010.
- [236] Kai Huang, Renaud Demadrille, Mathieu G. Silly, Fausto Sirotti, Peter Reiss, and Olivier Renault. Internal structure of InP/ZnS nanocrystals unraveled by high-resolution soft X-ray photoelectron spectroscopy. *ACS Nano*, 4(8):4799, 2010.
- [237] Dipankar Das Sarma, Pralay K. Santra, Sumanta Mukherjee, and Angshuman Nag. X-ray photoelectron spectroscopy: a unique tool to determine the internal heterostructure of nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 25(8):1222, 2013.
- [238] Till T. Meiling, Robin Schürmann, Stefanie Vogel, Kenny Ebel, Christophe Nicolas, Aleksandar R. Milosavljević, and Ilko Bald. Photophysics and chemistry of nitrogen-doped carbon nanodots with high photoluminescence quantum yield. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(18):10217, 2018.
- [239] Irene Papagiannouli, Minna Patanen, Valérie Blanchet, John D. Bozek, Manuel de Anda Villa, Marko Huttula, Esko Kokkonen, Emily Lamour, Eric Mevel, Eetu Pelimanni, et al. Depth profiling of the chemical composition of free-standing carbon dots using X-ray photoelectron spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(26):14889, 2018.
- [240] Robin Schürmann, Evgenii Titov, Kenny Ebel, Sergio Kogikoski, Amr Mostafa, Peter Saalfrank, Aleksandar R. Milosavljević, and Ilko Bald. The electronic structure of the metal-organic interface of isolated ligand coated gold nanoparticles. *Nanoscale Advances*, 4(6):1599, 2022.
- [241] Robin Schürmann, Kenny Ebel, Christophe Nicolas, Aleksandar R. Milosavljević, and Ilko Bald. Role of valence band states and plasmonic enhancement in electron-transfer-induced transformation of nitrothiophenol. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 10(11):3153, 2019.
- [242] Gustavo A. Garcia, Laurent Nahon, Chris J. Harding, Elisabeth A. Mikajlo, and Ivan Powis. A refocusing modified velocity map imaging electron/ion spectrometer adapted to synchrotron radiation studies. *Review of Scientific Instruments*, 76(5):053302, 2005.
- [243] Kevin R. Wilson, Shengli Zou, Jinian Shu, Eckart Rühl, Stephen R. Leone, George C. Schatz, and Musahid Ahmed. Size-dependent angular distributions of low-energy photoelectrons emitted from NaCl nanoparticles. *Nano Letters*, 7(7):2014, 2007.
- [244] Vladimir Dribinski, Alexei Ossadtchi, Vladimir A Mandelshtam, and Hanna Reisler. Reconstruction of Abel-transformable images: The Gaussian basis-set expansion Abel transform method. *Review of Scientific Instruments*, 73(7):2634, 2002.



- [245] Gustavo A. Garcia, Laurent Nahon, and Ivan Powis. Two-dimensional charged particle image inversion using a polar basis function expansion. *Review of Scientific Instruments*, 75(11):4989, 2004.
- [246] Dušan K. Božanić, Gustavo A. Garcia, Olivier Sublemontier, Jelena Pajović, Vladimir Djoković, and Laurent Nahon. Velocity Map imaging VUV angle-resolved photoemission on isolated nanosystems: case of gold nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(44):24500, 2020.
- [247] Michael I. Jacobs, Oleg Kostko, Musahid Ahmed, and Kevin R. Wilson. Low energy electron attenuation lengths in core-shell nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(20):13372, 2017.
- [248] Maximilian Goldmann, Javier Miguel-Sánchez, Adam HC West, Bruce L. Yoder, and Ruth Signorell. Electron mean free path from angle-dependent photoelectron spectroscopy of aerosol particles. *The Journal of Chemical Physics*, 142(22):224304, 2015.
- [249] Oleg Kostko, Michael I. Jacobs, Bo Xu, Kevin R. Wilson, and Musahid Ahmed. Velocity map imaging of inelastic and elastic low energy electron scattering in organic nanoparticles. *The Journal of Chemical Physics*, 151(18):184702, 2019.
- [250] Frederik Süßmann, L. Seiffert, Sergey Zhrebtsov, V. Mondes, J. Stierle, M. Arbeiter, J. Plenge, P. Rupp, C. Peltz, A. Kessel, et al. Field propagation-induced directionality of carrier-envelope phase-controlled photoemission from nanospheres. *Nature Communications*, 6(1):7944, 2015.
- [251] Jacob Pettine, Andrej Grubisic, and David J. Nesbitt. Angle-and momentum-resolved photoelectron velocity map imaging studies of thin Au film and single supported Au nanoshells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(7):3970, 2018.
- [252] Dušan K. Božanić, Gustavo A. Garcia, Laurent Nahon, Dušan Sredojević, Vesna Lazić, Ivana Vukoje, S. Phillip Ahrenkiel, Vladimir Djoković, Željko Šljivančanin, and Jovan M. Nedeljković. Interfacial charge transfer transitions in colloidal TiO<sub>2</sub> nanoparticles functionalized with salicylic acid and 5-aminosalicylic acid: a comparative photoelectron spectroscopy and DFT study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(47):29057, 2019.
- [253] Danijela Danilović, Aleksandar R. Milosavljević, Pitambar Sapkota, Radovan Dojčilović, Dragana Tosić, Nenad Vukmirović, Milan Jocić, Vladimir Djoković, Sylwia Ptasinska, and Dusan K. Bozanić. Electronic Properties of Silver-Bismuth Iodide Rudorffite Nanoplatelets. *The Journal of Physical Chemistry C*, 126(32):13739, 2022.
- [254] Anna Zielińska, Ewa Skwarek, Adriana Zaleska, Maria Gazda, and Jan Hupka. Preparation of silver nanoparticles with controlled particle size. *Procedia Chemistry*, 1(2):1560, 2009.

- [255] Andreas Lindblad, Johan Söderström, Christophe Nicolas, Emmanuel Robert, and Catalin Miron. A multi purpose source chamber at the PLEIADES beamline at SOLEIL for spectroscopic studies of isolated species: Cold molecules, clusters, and nanoparticles. *Review of Scientific Instruments*, 84(11):113105, 2013.
- [256] Peter F. DeCarlo, Jay G. Slowik, Douglas R. Worsnop, Paul Davidovits, and Jose L. Jimenez. Particle morphology and density characterization by combined mobility and aerodynamic diameter measurements. Part 1: Theory. *Aerosol Science and Technology*, 38(12):1185, 2004.
- [257] Salmon Landi Jr, Iran Rocha Segundo, Elisabete Freitas, Mikhail Vasilevskiy, Joaquim Carneiro, and Carlos José Tavares. Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. *Solid State Communications*, 341:114573, 2022.
- [258] Laurent Nahon, Nelson de Oliveira, Gustavo A. Garcia, J-F Gil, Bertrand Pilette, Olivier Marcouillé, Bruno Lagarde, and François Polack. DESIRS: a state-of-the-art VUV beamline featuring high resolution and variable polarization for spectroscopy and dichroism at SOLEIL. *Journal of Synchrotron Radiation*, 19(4):508, 2012.
- [259] Garcia A. Garcia, Barbara K. Cunha de Miranda, M. Tia, Steven Daly, and Laurent Nahon. DELICIOUS III: a multipurpose double imaging particle coincidence spectrometer for gas phase vacuum ultraviolet photodynamics studies. *Review of Scientific Instruments*, 84(5):053112, 2013.
- [260] Xiaofeng Tang, Gustavo A. Garcia, Jean-François Gil, and Laurent Nahon. Vacuum upgrade and enhanced performances of the double imaging electron/ion coincidence end-station at the vacuum ultraviolet beamline DESIRS. *Review of Scientific Instruments*, 86(12):123108, 2015.
- [261] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865, 1996.
- [262] John P. Perdew, Matthias Ernzerhof, and Kieron Burke. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *The Journal of Chemical Physics*, 105(22):9982, 1996.
- [263] Paolo Giannozzi, Oliviero Andreussi, Thomas Brumme, Oana Bunau, M. Buongiorno Nardelli, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Matteo Cococcioni, et al. Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(46):465901, 2017.
- [264] Evan O. Kane. Energy band structure in p-type germanium and silicon. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1(1-2):82, 1956.

- [265] Joaquin M Luttinger and Walter Kohn. Motion of electrons and holes in perturbed periodic fields. *Physical Review*, 97(4):869, 1955.
- [266] Michael G. Burt. The justification for applying the effective-mass approximation to microstructures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 4(32):6651, 1992.
- [267] Bradley A. Foreman. Elimination of spurious solutions from eight-band  $k \cdot p$  theory. *Physical Review B*, 56(20):R12748, 1997.
- [268] Shaowei Li, Yanping Li, Rongxing Yi, Liwei Liu, and Junle Qu. Coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy and its applications. *Frontiers in Physics*, 8:598420, 2020.
- [269] Tim E. Moors, Christina A. Maat, Daniel Niedieker, Daniel Mona, Dennis Petersen, Evelien Timmermans-Huisman, Jeroen Kole, Samir F. El-Mashtoly, Liz Spycher, Wagner Zago, et al. The subcellular arrangement of alpha-synuclein proteoforms in the parkinson's disease brain as revealed by multicolor STED microscopy. *Acta Neuropathologica*, 142:423, 2021.
- [270] Tijana Maric, Sýlvía Atladóttir, Lasse Højlund Eklund Thamdrup, Oleksii Ilchenko, Mahdi Ghavami, and Anja Boisen. Self-propelled janus micromotors for pH-responsive release of small molecule drug. *Applied Materials Today*, 27:101418, 2022.
- [271] Andrea Crovetto, Alireza Hajjifarassar, Ole Hansen, Brian Seger, Ib Chorkendorff, and Peter C. K. Vesborg. Parallel evaluation of the  $\text{BiI}_3$ ,  $\text{BiOI}$ , and  $\text{Ag}_3\text{BiI}_6$  layered photoabsorbers. *Chemistry of Materials*, 32(8):3385, 2020.
- [272] Peter Nørby, Mads Ry Vogel Jørgensen, Simon Johnsen, and Bo Brummerstedt Iversen. Bismuth Iodide Hybrid Organic-Inorganic Crystal Structures and Utilization in Formation of Textured  $\text{BiI}_3$  Film. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016(9):1389, 2016.
- [273] *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database*. <https://srdata.nist.gov/xps/> Preuzeto: 15.05.2023.
- [274] Olga I. Micic, Zongguan Li, G Mills, James C. Sullivan, and Dan Meisel. Formation of small particles of lead iodide, mercuric iodide, and bismuth iodide layered semiconductors. *Journal of Physical Chemistry*, 91(24):6221, 1987.
- [275] Stephen W. Gaarenstroom and Nicholas Winograd. Initial and final state effects in the ESCA spectra of cadmium and silver oxides. *The Journal of Chemical Physics*, 67(8):3500, 1977.
- [276] Katja Ferfolja, Matjaz Valant, Iuliia Mikulska, Sandra Gardonio, and Mattia Fanetti. Chemical instability of an interface between silver and  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  topological insulator at room temperature. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(18):9980, 2018.

- [277] Jean-Christophe Blancon, Jacky Even, Costas C. Stoumpos, Mercouri G. Kanatzidis, and Aditya D. Mohite. Semiconductor physics of organic–inorganic 2D halide perovskites. *Nature Nanotechnology*, 15(12):969, 2020.
- [278] Pangpang Wang, Daisuke Tanaka, Sou Ryuzaki, Shohei Araki, Koichi Okamoto, and Kaoru Tamada. Silver nanoparticles with tunable work functions. *Applied Physics Letters*, 107(15):151601, 2015.
- [279] George E. Uhlenbeck and Leonard S. Ornstein. On the theory of the brownian motion. *Physical Review*, 36(5):823, 1930.

## VII

### Биографија аутора

Данијела Даниловић рођена је 07. септембра 1992. године у Ужицу. Завршила је основну школу Мито Игумановић у Косјерићу и Гимназију „Свети Сава” у Пожеги. Факултет за физичку хемију Универзитета у Београду уписала је 2011. године, а дипломирала 2016. године са просечном оценом 8,61 одбраном дипломског рада на тему „Примена магнетно резонантне спектроскопије у утврђивању метилационог статуса глиобластома мултиформе“. Мастер студије завршила је 2017. године на Факултету за физичку хемију са просечном оценом 9,75 одбраном мастер рада под називом „Оптимизација услова за одређивање трицијума методом течне сцинтилационе спектрометрије“. Током мастер студија похађала је стручну праксу на Ал Фараби универзитету, Алма-Ати, Казахстан, на Департману за општу и неорганску хемију. У октобру 2017. године уписала је докторске студије на Факултету за физичку хемију. Као стипендиста Министарства просвете, науке и технолошког развоја 2018. године је ангажована у Лабораторији за радијациону физику и хемију Института за нуклеарне науке „Винча“ Универзитета у Београду, Института од националног значаја за републику Србију у групи др Владимира Ђоковића, у којој се затим запослила 2019. године. У току израде докторске дисертације учествовала је у пројектима на синхротронским линијама DESIRS и PLEIADES синхротрона SOLEIL у Француској, где је изводила експерименте фотоелектронске спектроскопије на изолованим наносистемима.

#### Научни радови и саопштења проистекли из дисертације:

1. **Danilović, D.**, Milosavljević, A. R., Sapkota, P., Dojčilović, R., Tošić, D., Vukmirović, N., ... & Božanić, D. K. (2022). Electronic Properties of Silver–Bismuth Iodide Rudorffite Nanoplatelets. *The Journal of Physical Chemistry C*.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c03208>
2. **Danilović, D.**, Božanić, D., Garcia, G. A., Nahon, L., Stamenović, U., Vodnik, V., & Djoković, V. (2022). Velocity Map Imaging VUV Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy of Isolated Silver Sulfide Nanoparticles. *Optical and Quantum Electronics*.  
<https://doi.org/10.1007/s11082-022-03972-6>

3. **Danilović, D.**, Božanić, D. K., Dojčilović, R., Vukmirović, N., Sapkota, P., Vukašinović, I., ... & Milosavljević, A. R. (2020). Aerosol Synthesis and Gas-Phase Photoelectron Spectroscopy of Ag-Bi- I Nanosystems. *The Journal of Physical Chemistry C*.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c06819>
4. **D. Danilović**, A. Milosavljević, P. Sapkota, R. Dojčilović, D. Tošić, N.Vukmirović, M. Jocić, V. Djoković, S. Ptasinska, D.K. Božanić, Silver-Bismuth Iodide nanoplatelets: Synthesis, characterization and electronic structure, *The 1st Serbian Conference on Materials Application and Technology SCOM*, October 2022, Belgrade, Serbia, *The book of abstract*, p. O-14, ISBN-978-86-904450-1-1.
5. D.K. Božanić, **D. Danilović**, A. Milosavljević, Š- Sapkota, R. Dojčilović, D. Tošić, N. Vukmirović, S. Ptasinska, and V. Djoković, Silver-Bismuth Iodide Rudorffites as Light Absorbers in Photovoltaic Devices, *The 1st Serbian Conference on Materials Application and Technology SCOM*, October 2022, Belgrade, Serbia, *The book of abstract*, p. I-2, ISBN-978-86-904450-1-1.
6. D. K. Božanić, **D. Danilović**, A. R. Milosavljević, P. Sapkota, R. Dojčilović, D. Tošić, N. Vukmirović, S. Ptasinska, V. Djoković, Electronic structure of silver-bismuth iodide rudorffite nanomaterials studied by synchrotron radiation soft X-ray photoemission spectroscopy, *Serbian Ceramic Society Conference -Advanced Ceramics and Application X*, September 2022, Belgrade, Serbia, *The book of abstract*, p.59, ISBN 978-86-915627-9-3.
7. **D. Danilović**, R. Dojčilović, D. K. Božanić, A. R. Milosavljević, D. Dudić, P. Sapkota, S. Ptasinska, and V. Djoković, Silver bismuth iodide rudorffites as potential lead-free hybrid photovoltaic materials, *The 6th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices ICOM2022*, August 2022, Belgrade, Serbia, *The book of abstract*, p.50, ISBN-978-86-904450-0-4.
8. **Danijela Danilović**, Dušan K. Božanić, Aleksandar R. Milosavljević, Radovan Dojčilović, Dragana Tošić, Vladimir Djoković, Pitambar Sapkota, Sylwia Ptasinska, Nenad Vukmirović, 2D silver-bismuth-iodide rudorffite nanomaterials for photovoltaic devices: a novel route for chemical synthesis of Ag<sub>3</sub>BiI<sub>6</sub> nanosheet, *VIII International School and Conference on Photonics*, August 2021, Belgrade, Serbia, *The book of abstract*, p. 76, ISBN 978-86-82441-53-3.
9. **D. Danilović**, D.K. Božanić, N. Vukmirović, P. Sapkota, R. Dojčilović, J. Pajović, J. Bozek, C. Nicolas, S. Ptasinska and A. Milosavljević, X-ray photoelectron spectroscopy of nanocrystals for solar cells absorbers isolated in vacuo, *Molecular Dynamics in the Gas phase MD-GAS*, February 2020, Caen, France, *The book of abstract*.

# Изјава о ауторству

Потписана Данијела Даниловић

број индекса 0319/2017

## Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза хибридних наносистема Ag-Bi-I и Ag-Ag<sub>2</sub>S и испитивање њихове електронске структуре фотоелектронском спектроскопијом аеросола

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

**Потпис аутора**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме Данијела Даниловић

Број индекса 0319/2017

Студијски програм Докторске академске студије физичке хемије

Наслов рада Синтеза хибридних наносистема Ag-Bi-I и Ag-Ag<sub>2</sub>S и испитивање  
њихове електронске структуре фотоелектронском спектроскопијом аеросола

Ментор др Никола Цвјетићанин, редовни професор

др Душан К. Божанић, научни саветник

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

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

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

**Потпис аутора**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



## Изјава о коришћењу

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

Синтеза хибридниx наносистема Ag-Bi-I и Ag-Ag<sub>2</sub>S и испитивање њихове електронске структуре фотоелектронском спектроскопијом аеросола

---

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предала сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

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

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

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

**Потпис аутора**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

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.

## Изјава о ауторству

Потписана Данијела Даниловић \_\_\_\_\_

број индекса 0319/2017 \_\_\_\_\_

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза хибридних наносистема Ag-Bi-I и Ag-Ag<sub>2</sub>S и испитивање њихове електронске структуре фотоелектронском спектроскопијом аеросола

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

Потпис аутора

У Београду, 7.11.2023.

Даниловић

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме Данијела Даниловић

Број индекса 0319/2017

Студијски програм Докторске академске студије физичке хемије

Наслов рада Синтеза хибридних наносистема Ag-Bi-I и Ag-Ag<sub>2</sub>S и испитивање  
њихове електронске структуре фотоелектронском спектроскопијом аеросола

Ментор др Никола Цвјетићанин, редовни професор

др Душан К. Божанић, научни саветник

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

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

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

Потпис аутора

У Београду, 7. 11. 2023.

Даниловић

## Изјава о коришћењу

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

Синтеза хибридниx наносистема Ag-Bi-I и Ag-Ag<sub>2</sub>S и испитивање њихове електронске структуре фотоелектронском спектроскопијом аеросола

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предала сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

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


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

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, 7. 11. 2023.





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.