

НАСТАВНО–НАУЧНОМ ВЕЋУ ФИЗИЧКОГ ФАКУЛТЕТА УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ

Предмет: Извештај Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Дејана Пјевића, дипломираног физичара

Одлуком Наставно–научног већа Физичког факултета Универзитета у Београду, са VII редовне седнице одржане 25.04.2018. године именовани смо за чланове Комисије за припрему извештаја о докторској дисертацији кандидата Дејана Пјевића, дипломираног физичара и студента докторских студија Физичког факултета под насловом: **“Проучавање и модификација танких слојева TiO_2 добијених физичким методама депоновања за фотокаталитичку примену”** из научне области физика кондензоване материје. Кандидат Дејан Пјевић је урађену докторску дисертацију предао Физичком факултету 23.04.2018. године.

На основу прегледа и анализе докторске дисертације кандидата подносимо Наставно–научном већу следећи:

ИЗВЕШТАЈ

1. ОСНОВНИ ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ

1.1. Биографски подаци

Дејан Пјевић је рођен 1.09.1980 године у Неготину, Србија где је стекао основно и средњошколско образовање. На Физичком факултету Универзитета у Београду дипломирао је 2010. године, на смеру примењена физика и информатика, са темом: "Танки слојеви оксида Ti добијени методом реактивног распршивања". Докторске студије уписује у децембру 2010. године на Физичком факултету Универзитета у Београду, на студијском програму физика кондензоване материје и статистичка физика.

У јуну 2010. године Дејан Пјевић је започео своју истраживачку активност у Лабораторији за атомску физику (040), Института за нуклеарне науке "Винча". Од почетка 2011. године ради на пројекту "Физички процеси у синтези нових наноструктурних материјала", пројекат бр. 171023 под руководством др Момира Милосављевића. Октобра 2011. године изабран је у звање истраживач сарадник. Био је активни учесник на више билатералних пројеката са Републиком Немачком, Словенијом и Белорусијом.

1.2. Научна активност

Научна активност Дејана Пјевића одвија се у ужој научној области физика танких слојева која је у оквиру области физике кондензоване материје. Посебно

тежиште у својим истраживањима усмерио је на испитивање оптичких својстава танких слојева TiO_2 као и модификације танких слојева допирањем, јонским зрачењем и ласерском интеракцијом. Највећи део истраживачког рада одвијао се у Лабораторији за Атомску физику ИНН „Винча“ и на „Institute of Materials Engineering and Institute of Micro- and Nanotechnologies MacroNano“ Техничког Универзитета Илменау, Република Немачка. Аутор је и коаутор седам радова у међународним часописима (M21a - M23) и седам саопштења са скупа међународног значаја штампаних у изводу (M34). Радови Дејана Пјевића објављени у међународним часописима до сада имају 40 цитата без аутоцитата.

2. ОПИС ПРЕДАТОГ РАДА

2.1. Основни подаци

Докторска дисертација Дејана Пјевића рађена је под менторством др Сузана Петровић, научног саветника ИНН „Винча“. Ментор испуњава услове Физичког факултета за руковођење израдом докторске дисертације јер је у научном звању и аутор је великог броја радова управо из области физике танких слојева који су објављени у водећим међународним часописима. За руководиоца ове докторске дисертације именована је од стране ННВ Физичког факултета на седници одржаној 30.03.2016. године, када је и одобрена израда докторске дисертације под наведеним насловом. Сагласност на предлог докторске дисертације Дејана Пјевића добијена је на седници Већа научних области природно-математичких наука Универзитета у Београду која је одржана 23.05.2016. године.

Дисертација је написана на 116 страна и у складу је са *Упутством за обликовање докторске дисертације Универзитета у Београду*. Састоји се из седам главних делова: Увод (4 стране), Теоријски увод (21 страна), Танки слојеви TiO_2 (15 страна), Експериментални део (15 страна), Резултати и дискусија (43 стране), Закључак (3 стране) и Литература – 129 навода (12 страна). Кандидат је уз текст докторске дисертације приложио следеће: Биографију (1 страна) и списак објављених научних радова (2 стране). Дисертација садржи укупно 51 слику (7 слика из литературе и 44 слике које представљају властите резултате) и 5 табела (1 табела са подацима из литературе и 4 табеле са властитим резултатима).

У поглављу *Увод* укратко су описане тематика и актуелност проблематике која је била предмет истраживања ове докторске дисертације као и циљеви истраживања.

Поглавље *Теоријски увод* састоји се од четири целине у којима су описани феномени који се јављају у физици танких слојева и полупроводничким материјалима као и оптичке особине полупроводничких материјала.

У поглављу *Танки слојеви TiO_2* приказани су главне особине кристалних фаза TiO_2 , могућности манипулације са енергијским процепом овог

полупроводничког материјала уз помоћ дефеката у структури и допирањем неметалима, као и физичке основе фотокаталитичке активности TiO_2 .

Поглавље *Експерименталне методе* састоји се од две целине. Детаљно су описане физичке методе депоновања танких слојева које су коришћене за добијање испитиваних узорака и дат је приказ експерименталних уређаја и метода који су коришћени при карактеризацији узорака.

У поглављу *Резултати и дискусија*, кандидат је представио свој оригинални допринос и остварене резултате у овој области. Приказани су и дискутовани добијени резултати за структурне и оптичке особине танких слојева добијених уз помоћ три физичке методе депоновања. Такође приказани су и резултати добијени за азотом допиране танке слојеве TiO_2 као и њихова фотокаталитичка активност приликом разградње органске боје Родамин-б, која симулира полутант, под електромагнетним зрачењем из видљивог дела спектра.

У *Закључку* су сумирани сви резултати и закључци истраживања које је обухваћено овом докторском дисертацијом.

2.2. Предмет и циљ рада

Тема докторске дисертације припада експерименталном делу научне области Физика кондензоване материје за коју је матичан Физички факултет Универзитета у Београду. Предмет истраживања ове докторске дисертације обухвата формирање танких слојева TiO_2 уз помоћ три различите физичке методе депоновања и њихову карактеризацију: реактивно распрашивање јонским снопом, радио-фреквентно реактивно распрашивање и напаравање помоћу снопа електрона. Предности ових метода депоновања танких слојева TiO_2 обухватају: контролу структуре и морфологије танких слојева мењањем услова депоновања чак и у току самог процеса, брзине депоновања у интервалу од 1 nm/min до неколико $\mu\text{m}/\text{min}$ које директно утичу на структуру формираних танких слојева, могућност депоновања на различитим врстама подлога, једноставно додавања примеса у танкослојне структуре депоновањем са два реактивна гаса истовремено, могућност формирања хомогених танких слојева на већим површинама и ефикасније коришћена материјала у односу на остале методе депоновања танких слојева.

Мада кристалне фазе TiO_2 : анатас и рутил већ сада имају примене у фотокаталитичким и фотоелектрохемијским направама, велики енергијски процеп не дозвољава ефикасну апсорпцију видљиве светлости, тако да је велики број истраживања усмерен ка смањивању енергијског процепа TiO_2 . Развој високо активних фотокатализатора у видљивом делу спектра ($\lambda > 400 \text{ nm}$) би омогућио да се главни део сунчевог спектра искористи у условима слабе осветљености или собног осветљења.

Циљ рада представљало је проналажење најпогодније методе и услова синтезе којом би се добили TiO_2 танки слојеви са оптичким особинама које су пожељне за њихову фотокаталитичку примену. У сврху постизања тог циља

поред промене различитих параметара приликом синтезе слојева, посматрани су и ефекти одгревања слојева под различитим условима, улога вакантних места кисеоника и титана у кристалној структури као и ефекти допирања азотом и улога места уградње примесних атома у кристалну решетку на оптичке и фотокаталитичке особине материјала. Поред утицаја различитих параметара и односа реактивних гасова током депоновања на особине танких слојева TiO_2 , испитиван је и утицај различитих техника одгревања на оптичке особине танких слојева. Претпоставља се да дифузија компоненти система током одгревања има одлучујући утицај на оптичку активност примесних јона као и целог система, што је један део истраживања ове тезе.

Део истраживања био је усмерен на припрему и карактеризацију танких слојева TiO_2 допираних азотом, са одређивањем постигнуте фотокаталитичке активности добијених слојева. Последњих година у литератури, предложено је неколико приступа за модификацију TiO_2 у циљу повећања активности у видљивом делу спектра. Посебна пажња је усмерена на допирање TiO_2 азотом. Резултати фотокатализе ових система објављени у литератури су неусклађени, при чему ефикасност азотом допираних енергијских стања су предмет многих истраживања. Азот као допирани елемент у TiO_2 може да заузме супституциона (N-Ti-O или Ti-O-N) и/или интерстицијска места у решетки. То може да уведе дискретна енергијска стања азота на 0.14 eV и 0.73 eV изнад врха валентне зоне, за супституционални и интерстицијски азот. До сада није у потпуности објашњена контрола једне врста јона у односу на другу, као ни допринос положаја азотових јона у решетки на фотокаталитичку активност. У овој докторској дисертацији вршена је оптимизација експерименталних услова за добијање азотом допираних TiO_2 танких слојева са жељеном стехиометријом, концентрацијом и позицијом допираних јона у кристалној структури TiO_2 . Такви слојеви су даље коришћени за одређивање улоге азота у супституционалним и интерстицијским позицијама на фотокаталитичку активност азотом допираних TiO_2 танких слојева.

Карактеризација танких слојева TiO_2 вршене су помоћу неколико експерименталних техника за анализу структуре, оптичких и електричних особина материјала. Структура и фазни састав депонованих и модификованих TiO_2 танких слојева одређени су: дифракцијом X-зрака (XRD), трансмисионом електронском микроскопијом (TEM), оптичком емисионом спектроскопијом уз помоћ тињавог пражњења (GDOES), фотоемисионом спектроскопијом X-зрацима (XPS), Радерфордовом спектроскопијом (RBS). За проучавање оптичких особина коришћене су методе спектроскопије у ултраљубичасто-видљивом спектру зрачења (UV/VIS).

2.3. Публикације

У овој докторској тези су представљени резултати 2 рада [A1, A2] објављених у међународним часописима са импакт факторима већим од 1, који

су до сада цитирани 23 пута. У оба рада Дејан Пјевић је први аутор. Резултати ове тезе представљени су и на неколико међународних конференција који су дати у списку публикација кандидата.

2.4. Приказ постигнутих резултата

Најважнији резултати у оквиру докторске дисертације приказани су у поглављу 5 које је састављено из три целине.

Прва целина се односи на проучавање карактеристика танких слојева TiO_2 добијених методом напаравања помоћу електронског снопа [A2]. Показано је да структура и оптичке особине танких слојева добијених овом методом у великој мери зависе од температуре подлоге током самог процеса депоновања. Танки слојеви депоновани на нижим температурама имале су стехиометријски однос приближан $\text{Ti}:\text{O} \sim 1:2$, али су поред присуства TiO_2 фаза у танком слоју детектоване и нестехиометријске форме титан диоксида. Само је за танке слојеве депонованим на највишој температури подлоге од 400°C детектовано само присуство кристалних анатас и рутил фазе TiO_2 . Повећање температуре подлоге такође је фаворизовало раст гушће рутил фазе, док је код нижих температура подлоге анатас фаза била присутнија. Закључено је да за формирање рутил фазе у танком слоју потребно је више енергије него за формирање анатас фазе и због тога рутил фаза се формира на површини са вишом температуром када атоми имају већу мобилност. Показано је да одгревање узорака на ваздуху има делимичан утицај на структурне и оптичке особине танких слојева тако што долази до веће кристализације у слојевима и појаве нових кристалних фаза које нису могле бити регистроване у неодгретим узорцима. Енергијски процеп код овако формираних TiO_2 танких слојева износио је од 3.17- 3.26 eV и зависи су од услова под којима је вршено депоновање односно температуре подлоге. Проучавање индекса преламања танког слоја је такође показао зависност у односу на услове депоновања и повећавао се са порастом температуре подлоге. На крају овог разматрања закаучено је да танки слојеви TiO_2 добијени методом напаравања помоћу електронског снопа нису погодни за фотокаталитичку примену због високе вредности енергијског процепа.

Друга целина резултата и дискусије у овој докторској дисертацији се односи на танке слојеве TiO_2 добијених методом радио-фреквентног реактивног распршивања [A1, B2]. Показано је да формирано танки слојеви овом методом имају стабилнију структуру и стехиометрију титан (IV)-оксида, нарочито након одгревања у односу на танке слојеве добијене напаравањем. Такође је показано је да се различитом комбинацијом параметара депоновања и одгревања може утицати на структурне и оптичке особине танких слојева. Депоновани танки слојеви нису имали довољно кисеоника да се постигне стехиометријски однос

$\text{Ti}:\text{O} \approx 1:2$, што је постигнуто накнадним одгревањем. Промена масеног протока Ar/O_2 утицала је на структуру добијених танких слојева, тако да су слојеви депоновани без кисеоника били наизглед аморфни, док слојеви депоновани са кисеоником садржали су кристалну рутил фазу са кристалитима нанометарских димензија. Одгревање је изазвало кристализацију у структури танког слоја и након тог процеса XRD анализом је установљено присуство и анатас и рутил фазе TiO_2 у танком слоју. Са повећањем концентрације кисеоника приликом депоновања, примећен је прелаз из анатас у рутил кристалну фазу код одгреваних узорака. Повећање концентрације кисеоника приликом депоновања и одгревање утицало је на смањење енергијског процепа и повећања рефлексивности. Закључено је да је то великим делом резултат фазне трансформације у рутил кристалну фазу до које долази са променом параметара депоновања и одгревања. Све измерене вредности енергијског процепа за TiO_2 танке слојеве су веће него оне измерене за комадне материјале што је приписано нано-кристалној структури и присуству структурних дефеката у танким слојевима.

Структурне и оптичке карактеристике танких слојева TiO_2 и азотом допираних TiO_2 депонованих јонским распрашивањем мете Ti у атмосферама кисеоника и азота, приказане су и дискутоване у трећој целини 5 поглавља [Б1]. Показано је да су на овај начин добијене танкослојне структуре TiO_2 најпогодније за фотокаталитичку деградацију. Процент уграђеног азота у кристалној структури варирао је од 1.6 at% до 2.2 at%. Одгревање узорака након депоновања је вршено у ваздуху или у атмосфери азота на 400 °C и 600 °C, и проузроковало је већи степен кристаличности танких слојева као и ослобађање интерстицијских атома из кристалне решетке. Код свих узорака депонованих овом методом примећена је мања количина кисеоника од стехиометријске за титан-диоксид, међутим узорци који су одгревани у атмосфери азота имали су нестехиометријске фазе TiO_2 и већу концентрацију кисеоникових ваканција. Највећа концентрација супституцијално уграђеног азота уочен је код узорака одгреваних у атмосфери азота. Показано је и да танки слојеви одгревани у атмосфери азота имају мањи енергијски процеп у односу на чист TiO_2 или допираних TiO_2 који су одгреван на ваздуху након депоновања. Добијене вредности енергијских процепа кретале су се у интервалу од 2.8 eV за TiO_2 допиран узорак и одгреван на 600 °C у атмосфери азота, до 3.15 eV за чист TiO_2 . Фотокаталитичка разградња родамин-б боје под симулираним сунчевим зрачењем показала је да концентрација супституцијски уграђеног азота у кристалној решетки TiO_2 игра битну улогу за фотокаталитичку ефикасност.

3. СПИСАК ПУБЛИКАЦИЈА КАНДИДАТА

А. Радови проистекли из израде докторске дисертације објављени у међународним научним часописима са импакт фактором преко 1:

1. Pjević, D., Obradović, M., Marinković, T., Grce, A., Milosavljević, M., Grieseler, R., Kups, T., Wilke, M., Schaaf, P., Properties of sputtered TiO₂ thin films as a function of deposition and annealing parameters (2015) Physica B: Condensed Matter, 463, pp. 20-25. Cited 14 times.

DOI: 10.1016/j.physb.2015.01.037

2. Pjević, D., Marinković, T., Savić, J., Bundaleski, N., Obradović, M., Milosavljević, M., Kulik, M., Influence of substrate temperature and annealing on structural and optical properties of TiO₂ films deposited by reactive e-beam evaporation (2015) Thin Solid Films, 591, pp. 224-229. Cited 9 times.

DOI: 10.1016/j.tsf.2015.03.012

Б. Саопштења проистекла из израде докторске дисертације са скупа међународног значаја штампано у изводу

1. **D. Pjević**, D. Peruško, J. Savić, M. Nenadović, M. Popović, M. Mitrić, M. Obradović, M. Milosavljević, Modification of optical and electronic properties of DC sputtered TiO₂ thin films by nitrogen ions doping, PHOTONICA Belgrade, 2015, Book of abstracts, pp. 198.

2. **D. Pjević**, M. Obradović, M. Milosavljević, R. Grieseler, M. Hopfeld, P. Schaaf „A study on structural and optical properties of thin TiO₂ films upon thermal annealing,, ICOM, Beograd, 2012, Book of abstracts, pp.112.

4. ЦИТАТИ

Радови Дејана Пјевића проистекли из израде докторске дисертације до сада су цитирани укупно 23 пута:

1. Pjević, D., Obradović, M., Marinković, T., Grce, A., Milosavljević, M., Grieseler, R., Kups, T., Wilke, M., Schaaf, P., Properties of sputtered TiO₂ thin films as a function of deposition and annealing parameters (2015) Physica B: Condensed Matter, 463, pp. 20-25. DOI: 10.1016/j.physb.2015.01.037

[1] Dalapati, G.K., Kushwaha, A.K., Sharma, M., Suresh, V., Shannigrahi, S., Zhuk, S., Masudy-Panah, S.(2018) Progress in Materials Science, 95, pp. 42-131.

- [2] Abdullah, S.A., Sahdan, M.Z., Nafarizal, N., Saim, H., Bakri, A.S., Cik Rohaida, C.H., Adriyanto, F., Sari, Y.,(2018) *Journal of Physics: Conference Series*, 995 (1), art. no. 012067, .
- [3] Reddy, Y.A.K., Kang, I.-K., Shin, Y.B., Lee, H.C.(2018) *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51 (2), art. no. 025104, .
- [4] Nuñez, J.A.P., Salapare, H.S., III, Villamayor, M.M.S., De Los Santos Valladares, L., Ramos, H.J.(2017) *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 53 (6), pp. 1022-1027.
- [5] Nuñez, J.A.P., Salapare, H.S., III, Villamayor, M.M.S., Siringan, M.A.T., Ramos, H.J.(2017) *Surfaces and Interfaces*, 8, pp. 28-35.
- [6] Bogati, S., Basnet, R., Graf, W., Georg, A.(2017) *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 166, pp. 204-211.
- [7] Astinchap, B., Moradian, R., Gholami, K.(2017) *Materials Science in Semiconductor Processing*, 63, pp. 169-175.
- [8] Bogati, S., Georg, A., Graf, W.(2017) *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 163, pp. 170-177.
- [9] Yuan, Y., Ruan, Z.-H., Huang, X., Jiang, Y.-Q., Tan, H.-P. (2017) *Journal of Catalysis*, 348, pp. 246-255.
- [10] Quiroz, H.P., Barrera-Patiño, C.P., Rey-González, R.R., Dussan, A.(2016) *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, 22, pp. 46-50.
- [11] Eshaghi, A., Aghaei, A.A.(2016) *Journal of Optical Technology (A Translation of Opticheskii Zhurnal)*, 83 (1), pp. 26-29.
- [12] Zulkefle, M.A., Abdul Rahman, R., Yusof, K.A., Abdullah, W.F.H., Rusop, M., Herman, S.H.(2016) *Journal of Sensors*, 2016, art. no. 9746156.
- [13] Zulkefle, M.A., Rahman, R.A., Yusoff, K.A., Abdullah, W.F.H., Rusop, M., Herman, S.H.(2015) *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 99 (1), art. no. 012021.
- [14] Goto, S., Adachi, Y., Matsuda, K., Nose, M.(2015) *Archives of Metallurgy and Materials*, 60 (2A), pp. 965-967.

2. Pjević, D., Marinković, T., Savić, J., Bundaleski, N., Obradović, M., Milosavljević, M., Kulik, M., Influence of substrate temperature and annealing on structural and optical properties of TiO₂ films deposited by reactive e-beam evaporation (2015) *Thin Solid Films*, 591, pp. 224-229. DOI: 10.1016/j.tsf.2015.03.012

- [1] Kulik, M., Kołodyńska, D., Bayramov, A., Drozdziel, A., Olejniczak, A., Żuk, J. (2018) *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 198, pp. 222-231.
- [2] Miranda, J.R., De Jesús Morales Ramírez, Á., De Jesús Carrillo Romo, F., Murillo, A.G., De La Rosa Cruz, E., Flores Sandoval, C.A., Hernández, A.G., Medina Velázquez, D.Y. (2018) *Journal of the Serbian Chemical Society*, 83 (2), pp. 181-198.
- [3] Choudhary, R.K., Sarkar, P., Biswas, A., Mishra, P., Abraham, G.J., Sastry, P.U., Kain, V. (2017) *Journal of Materials Engineering and Performance*, 26 (8), pp. 4001-4010.

- [4] Astinchap, B., Moradian, R., Gholami, K. (2017) *Materials Science in Semiconductor Processing*, 63, pp. 169-175.
- [5] Tanhaei, M., Mozammel, M.(2017) *Ceramics International*, 43 (3), pp. 3035-3042.
- [6] Zhang, L., Yu, S., Wang, K., Zhang, J., Fang, J. (2017) *Chemical Physics Letters*, 687, pp. 205-208.
- [7] Xu, H.Z., Pei, H.Y., Xiao, H.D., Hu, W.R., Cao, D.Z. (2017) *Desalination and Water Treatment*, 59, pp. 280-286.
- [8] Yuan, Y., Ruan, Z.-H., Huang, X., Jiang, Y.-Q., Tan, H.-P. (2017) *Journal of Catalysis*, 348, pp. 246-255.
- [9] Sangchay, W., Kaewjang, S. (2016) *AIP Conference Proceedings*, 1775, art. no. 030023, .

ЗАКЉУЧАК

На основу изложеног, комисија закључује да резултати кандидата Дејана Пјевића приказани у оквиру ове докторске дисертације представљају оригиналан и значајан научни допринос у области физике кондензоване материје, конкретно научној области физике танких слојева. Посебно допринос ове дисертације је истраживање фотокаталитичких особина танких слојева TiO_2 . Из области дисертације кандидат има два објављена рада на којима је први аутор у међународним часописима са импакт фактором изнад 1. Сходно томе, комисија позитивно оцењује докторску дисертацију кандидата Дејана Пјевића под насловом: **“Проучавање и модификација танких слојева TiO_2 добијених физичким методама депоновања за фотокаталитичку примену”** и предлаже Наставно–научном већу Физичког факултета, Универзитета у Београду, да прихвати и одобри њену јавну одбрану, чиме би били испуњени сви услови да кандидат стекне звање доктора физике.

У Београду, 23.05.2018. год.

Чланови Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације:

Проф. др Јаблан Дојчиловић, редовни професор
Физички факултет, Универзитет у Београду

Проф. др Стеван Стојадиновић, редовни професор
Физички факултет, Универзитет у Београду

др Сузана Петровић, научни саветник
Институт за нуклеарне науке “Винча”, Универзитет у Београду