

**НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ**  
**ФАКУЛТЕТА ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ**  
**УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ**

На IX редовној седници Наставно–научног већа Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду, одржаној 13.06.2019. године, именовани смо за чланове Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидаткиње Тијане Томашевић-Илић, мастер физикохемичара, под насловом:

**„Површинска модификација графена ексфолираног из течне фазе и депонованог Лангмир-Блоцетовом методом“.**

Израда докторске дисертације кандидаткиње Тијане Томашевић-Илић под наведеним насловом одобрена је одлуком Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду на седници одржаној 12.04.2019. године. На основу донешене одлуке, Веће научних области природних наука Универзитета у Београду је, на својој XXV седници одржаној 25.04.2019. године, дало сагласност на предлог теме докторске дисертације.

На основу прегледа и анализе докторске дисертације кандидаткиње, комисија подноси Наставно-научном већу Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду следећи

**ИЗВЕШТАЈ**

**А. Приказ садржаја докторске дисертације**

Докторска дисертација Тијане Томашевић-Илић написана је на 102 стране куцаног текста, у складу са упутством за облик и садржај докторске дисертације Универзитета у Београду, и садржи следећа поглавља: Увод (3 стране), Општи део (23 стране), Циљ рада (1 страна), Експериментални део (14 страна), Резултати и дискусија (34 стране), Закључак (3 стране) и Литература (136 литературних навода, 14 страна). Прилог се састоји из два дела: Прилог А (2 стране) који садржи извођење релације за промену енталпије раствора у јединици запремине на основу које се врши одабир растварача за методу коју је кандидаткиња користила за добијање материјала испитиваног у дисертацији и Прилог Б (4 стране) који садржи изјаве прописане правилима Универзитета у Београду. Кандидаткиња је уз дисертацију приложила Биографију и Библиографију (4 стране). Дисертација садржи укупно 55 слика и једну табелу.

У поглављу Увод укратко су дефинисане предности употребе графена у оптичким уређајима, као и значај и потреба проналажења ефикасног начина добијања танких

филмова графена који задовољава стандарде технолошког прихватања датог материјала за потребе електронске индустрије. У складу са поменутиим, укратко су наведене основне предности и мане метода коришћених у раду и предложене могућности превазилажења основних недостатака добијених филмова, првенствено у погледу смањења површинске отпорности, чија је висока вредност главни ограничавајући фактор употребе материјала добијеног на овај начин, а који се могу избећи применом површинске модификације коришћене у овом раду. Наглашени су предмет и циљ дисертације и наведене методе коришћене у овом истраживању.

Поглавље *Општи део* садржи 5 целина које на основу литературних података дају приказ структуре, основних особина, начина добијања, могућности функционализације/површинске модификације и примене графена и танких филмова графена који су предмет испитивања ове дисертације. У првој целини дефинисан је графен и дат приказ структуре графена, са посебним освртом на електронску структуру која је испитивана у дисертацији. Такође у овом делу су наведене и основне особине графена од значаја за оптоелектронске уређаје. У другој целини су дефинисане и приказане врсте дефеката графена, чија је анализа од посебног значаја у поступцима површинске модификације графена и које доводе до нарушавања његове идеалне структуре и промене фундаменталних особина, и чије увођење представља главни недостатак већине метода којима се добија графен, али и омогућава прилагођавање графена одређеној примени. Трећа целина је подељена на 5 подцелина које дају приказ најчешће коришћених метода добијања графена, њихове основне предности и мане и детаљно објашњење методе добијања графена ексфолијацијом из течне фазе која је коришћена за добијање графена у раду кандидаткиње. С обзиром да предмет изучавања кандидаткиње представљају танки филмови графена депоновани из раствора, трећа целина обухвата и приказ најчешће коришћених метода депозиције филмова графена из раствора уз детаљно објашњење Лангмир-Блоцетове методе, коју је кандидаткиња користила у својој дисертацији. Четврта целина обухвата приказ основних карактеристика функционализације графена и даје кратак приказ досадашњих истраживања функционализације графена на основу литературних података, сличним или истим методама површинске модификације које је кандидаткиња применила у истраживању. Пета целина приказује могућности примене графена као материјала за транспарентне електроде у различитим оптоелектронским уређајима, као што су екрани, соларне ћелије и транспарентни и флексибилни транзистори са ефектом поља и предности употребе графена у датим уређајима у односу на комерцијално доступне материјале.

У поглављу *Циљ рада* представљена је актуелност проблематике примене графена добијеног депозицијом из раствора Лангмир-Блоцетовом методом у оптоелектронским уређајима и постављени су циљеви ове докторске дисертације: оптимизација услова добијања графена ексфолијацијом из течне фазе и формирања филмова на површини подлога различитог материјала Лангмир-Блоцетовом методом, анализа морфологије, природе и густине дефеката, као и оптоелектронских особина добијених филмова. Поред тога, као главни циљ дисертације постављена је површинска модификација филмова графена методама фотохемијске оксидације озоном из ваздуха, хемијском

функционализацијом азотном киселином и термалним одгревањем, испитивање промена на површини графена физичкохемијским методама анализе и испитивање утицаја примењених метода површинске модификације на оптоелектронске особине филмова графена.

Поглавље *Експериментални део* подељено је на пет целина. Прва целина даје преглед свих материјала коришћених у изради дисертације. Друга целина описује поступак добијања графена ексфолијацијом из течне фазе уз навођење коришћених уређаја. Трећа целина детаљно описује експериментални поступак депозиције графена из раствора Лангмир-Блоцетовом методом и оптимизацију услова формирања филмова. Такође, трећа целина описује и поступак преношења комерцијално доступних монослојних и вишеслојних филмова графена добијених хемијском депозицијом из парне фазе са површине метала на одговарајуће подлоге. Четврта целина описује методе и уређаје коришћене за површинску модификацију танких филмова графена испитиваних у овој дисертацији. Пета целина описује методе и инструменте коришћене за карактеризацију дисперзија графена добијеног методом ексфолијације из течне фазе, танких филмова графена депонованих Лангмир-Блоцетовом методом, графена добијеног хемијском депозицијом из парне фазе и промена на површини испитиваних филмова индукованих фотохемијском оксидацијом озоном из ваздуха, хемијском функционализацијом азотном киселином и термалним одгревањем.

Поглавље *Резултати и дискусија* подељено је на три главне целине. Прва целина обухвата приказ резултата оптимизације експерименталних услова ексфолијације графена из течне фазе, као што су промена почетне концентрације графита, време сонирања, врсте и запремине растварача у циљу добијања адекватних концентрација графена у растворима које се могу користити за депозицију филмова Лангмир-Блоцетовом методом. Друга целина обухвата приказ резултата карактеризације танких филмова графена депонованих Лангмир-Блоцетовом методом, микроскопијом атомских сила, скенирајућом електронском микроскопијом, микро-раманском спектрометријом, УВ/ВИД спектрофотометријом и мерењем површинске отпорности методом две тачке. Трећа целина је подељена на три дела који приказују резултате утицаја различитих метода површинске модификације на структуру и оптоелектронске особине филмова графена испитиваних у овој дисертацији. Први део треће целине приказује резултате карактеризације филмова графена депонованих Лангмир-Блоцетовом методом на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  подлогу након излагања фотохемијској оксидацији озоном из ваздуха, методама микро-раманске спектрометрије, микроскопије сила Келвиновом пробом, инфрацрвене спектрометрије са Фуријеовом трансформацијом, мерења површинске отпорности, микроскопије атомских сила и УВ/ВИД спектрофотометрије. У циљу поређења, у овом делу представљен је и утицај фотохемијске оксидације озоном на структуру и површинску отпорност монослојног и вишеслојног графена добијеног хемијском депозицијом из парне фазе. Други део треће целине приказује и објашњава утицај хемијске функционализације азотном киселином на структурне и оптоелектронске особине филмова графена на флексибилној и транспарентној подлози азотном киселином. Приказани резултати у овом делу рада добијени су мерењем површинске отпорности и методама УВ/ВИД спектрофотометрије,

раманске спектрометрије, спектрометрије фотоелектрона насталих озрачивањем рендгенским зрацима и микроскопије сила Келвиновом пробом. Трећи део треће целине приказује утицај термалног одгревања на оптоелектронске особине филмова графена депонованих на микроскопско стакло.

У поглављу Закључак сумирани су сви закључци изведени из резултата добијених у докторској дисертацији.

У поглављу Литература наведене су све цитиране референце, по редоследу њиховог појављивања у тексту.

## **Б. Опис резултата дисертације**

У оквиру ове дисертације испитиван је утицај површинске модификације графена ексфолираног из течне фазе и депонованог Лангмир-Блоцетовом методом, са циљем побољшања оптоелектронских особина. Испитивана је промена морфолошких, структурних, оптичких и електронских особина у циљу бољег разумевања промене електричних својстава до којих долази након површинске модификације испитиваних филмова графена.

Иницијална концентрација графита, врста и запремина растварача и време сонирања су оптимизовани са циљем добијања адекватних концентрација графена у растворима које се могу користити за депозицију филмова Лангмир-Блоцетовом методом. Формирање компактних филмова на вода-ваздух међуфази је оптимизовано додавањем различите количине дисперзије графена у N-метил-2-пиролидону на површину воде и праћењем покривености супстрата оптичком микроскопијом. Микроскопија атомских сила и скенирајућа електронска микроскопија су показале да се поступком добијања танких филмова графена који је кандидаткиња користила у изради докторске дисертације добијају филмови велике покривености супстрата од преко 90 %, латералне величине графенских љуспица од 120 nm и просечне дебљине филма око 3,3 nm. Раманском спектрометријом идентификована је карактеристична структура графена добијеног ексфолијацијом из раствора, при чему је утврђено да су доминантан тип дефеката у испитиваним филмовима ивице. УВ/ВИД спектрофотометријом је потврђена висока транспаренција филмова од преко 70 %. Површинска отпорност добијених филмова износи око 70 k $\Omega$ /sq.

У циљу смањења површинске отпорности филмова примењене су фотохемијска оксидација озоном из ваздуха, хемијска функционализација азотном киселином и термално одгревање, при чему је одабир методе извршен на основу врсте подлоге на коју се филмови депонују. С обзиром да фотохемијска оксидација озоном може довести до деградације подлоге од полиетилен-тетрафталата (ПЕТ), који се најчешће користи као супстрат у области флексибилне електронике, а хемијска функционализација накапавањем азотне киселине може довести до спирања материјала са SiO<sub>2</sub>/Si подлога и микроскопског стакла, за површинску модификацију филмова графена на ПЕТ-у коришћена је хемијска функционализација азотном киселином, а за површинску модификацију филмова графена на SiO<sub>2</sub>/Si подлози фотохемијска оксидација озоном. За термално одгревање одабрана је

ниска температура до 250 °C, како би ова метода могла бити примењена на узорке независно од подлоге на коју су филмови депоновани.

Раманском спектроскопијом је показано да насупротив деградационом ефекту који фотохемијска оксидација озоном има на графен добијен депозицијом из парне фазе, фотохемијска оксидација озоном доводи до смањења укупне густине ивица у филмовима графена депонованог Лангмир-Блоцетовом методом. Инфрацрвена спектрометрија са Фуријеовом трансформацијом и микроскопија сила Келвиновом пробом (КПФМ) су потврдиле допирање п-типа, које заједно са смањењем густине ивица побољшава електричне перформансе испитиваних филмова, у виду смањене површинске отпорности филмова до три пута у односу на почетну, што је неопходан услов за употребу ових материјала у уређајима, нарочито онима који су директно изложени дејству УВ зрачења и озону.

Површинска модификација филмова графена на ПЕТ-у азотном киселином доводи до повећања проводљивости филмова, пет до шест пута у односу на почетну, без утицаја на високу транспаренцију филмова. На основу резултата раманске спектрометрије, може се закључити да ова метода површинске модификације не доводи до формирања нових дефеката у узорку, већ доводи до слабљења ефекта ивица, што је у складу са резултатима добијеним електричним мерењима. Спектрометрија фотоелектрона насталих озрачивањем рендгенским зрацима је потврдила резултате добијене раманском спектрометријом, указујући да при допирању не долази до формирања  $sp^3$  дефеката и указала на могућност пиролског уграђивања N у малим количинама, што је у складу са резултатима добијеним КПФМ-ом, који указује на допирање п-типа.

Термално одгревање доводи до смањења површинске отпорности. Достицање вредности површинске отпорности од неколико  $k\Omega/sq$  при нижим температурама у односу на уобичајно примењене више температуре које омогућавају постизање оваквих вредности за друге видове депозиција показује да при Лангмир-Блоцетовој депозицији нема велике количине заосталог растварача. Ово потврђују и резултати скенирајуће електронске микроскопије, која је показала да је морфологија филмова пре и након термалног третмана без значајне промене.

Резултати ове докторске дисертације показују да се применом агресивних метода површинске модификације, као што су фотохемијска оксидација, хемијска функционализација азотном киселином и термално одгревање, површинска отпорност танких филмова графена екслолираног из течне фазе и депонованог Лангмир-Блоцетовом методом може вишеструко смањити до вредности од неколико  $k\Omega/sq$ , при чему ниједна од поменутих метода не доводи до значајне промене високе транспаренције филмова. Такође је показано да велика густина ивица, као доминантни тип дефеката филмова графена екслолираног из раствора, има пресудну улогу у ефектима које примењене методе модификације имају на филмове.

Приказане методе површинске модификације, као и сама метода добијања графена и филмова графена представљају једноставну и економичну процедуру за добијање

материјала задовољавајућег квалитета. Стога се очекује се да ће резултати ове дисертације допринети технолошком прихватању танких филмова који су добијени депозицијом 2Д материјала из раствора и уопштено, захваљујући физичкохемијској анализи структуре, хемијских промена и електростатичких својстава површински модификованих филмова графена депонованих Лангмир-Блоцетовом методом, допринети бољем разумевању интеракције различитих допаната са самоорганизованим структурама 2Д материјала ексфолираних из течне фазе.

## **В. Упоредна анализа резултата тезе са резултатима из литературе**

Графен, захваљујући особинама као што су висока транспарентност, ниска површинска електрична отпорност, термална стабилност, савитљивост и механичка чврстоћа, лакоћа у интеграцији са полупроводницима и нетоксичност, представља материјал избора за израду транспарентних електрода у различитим оптоелектронским уређајима (F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, A.C. Ferrari, **Graphene photonics and optoelectronics**, *Nat. Photonics* 4 (2010) 611–622, Q. Zheng, J.-K. Kim, **Graphene for Transparent Conductors Synthesis, Properties, and Applications**, Springer, New York, 2015). Употреба танких филмова графена је већ демонстрирана у разним уређајима који се заснивају на примени транспарентних проводних електрода, као што су екрани осетљиви на додир, соларне ћелије и транзистори (P. Blake, P. D. Brimicombe, R. R. Nair, T. J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, S. V. Morozov, H. F. Gleeson, E. W. Hill, A. K. Geim, K. S. Novoselov, **Graphene-based liquid crystal device**, *Nano Lett.* 8 (2008) 1704–1708, Z. Liu, P. You, C. Xie, G. Tang, F. Yan, **Ultrathin and Flexible Perovskite Solar Cells with Graphene Transparent Electrodes**, *Nano Energy* 28 (2016) 151-157, Jang, H. Jang, Y. Lee, D. Suh, S. Baik, B. H. Hong, J.-H. Ahn, **Flexible, transparent single-walled carbon nanotube transistors with graphene electrodes**, *Nanotech.* 21 (2010) 425201, S.-K. Lee, H. Y. Jang, S. Jang, E. Choi, B. H. Hong, J. Lee, S. Park, J.-H. Ahn, **All graphene-based thin film transistors on flexible plastic substrates**, *Nano Lett* 12 (2012) 3472–3476). Међутим, проналажење једноставне, индустријски скалиране и економски исплативе процедуре добијања танких филмова графена, високе транспаренције око 80 % и довољно ниске површинске отпорности за практичне примене, реда величине неколико kOhm/sq, још увек представља изазов за примену графена у електроници. Метода ексфолијације из течне фазе (*eng. Liquid phase exfoliation-LPE*) индукована ултразвучним таласима, која је коришћена за добијање графена у овој дисертацији, представља методу којом се могу добити велике количине дисперзија графена и која задовољава услов економске исплативости (Y. Hernandez et al. **High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite**, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 563–568). По угледу на радове чије је истраживање посвећено оптимизацији ове методе (W. Du, X. Jiang, L. Zhu, **From graphite to graphene: direct liquid-phase exfoliation of graphite to produce single- and few-layered pristine graphene**, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 10592), с обзиром да принос графита зависи од карактеристика уређаја и спољашњих услова средине, у оквиру ове дисертације испитивањем утицаја иницијалне концентрације графита, времена сонирања, врсте и

запремине растварача на принос графена у дисперзијама добијени су раствори адекватне концентрације графена који се могу користити за добијање континуалних танких филмова површине реда величине  $\text{cm}^2$ . Иако се ове дисперзије могу користити за добијање танких филмова различитим методама, као што су накапавање, спреј, спин-коутинг, вакуумска филтрација, инк-џет штампа и Лангмир-Блоџетова метода (**S. Witomska, T. Leydecker, A. Ciesielski, P. Samorì, Production and Patterning of Liquid Phase–Exfoliated 2D, Sheets for Applications in Optoelectronics, Adv. Funct. Mater. 29 (2019) 1901126**), свака од поменутих метода има одређене недостатке, као што су: недовољна или неуједначена прекривеност супстрата на микрометарском нивоу, велика дебљина филмова до сто слојева графена, велика количина заосталог растварача, зависност од врсте растварача, појава агрегације при сушењу, који доприносе или значајном смањењу транспарентности филмова или повећању површинске отпорности до неколико  $\text{M}\Omega/\text{sq}$ . Лангмир-Блоџетова метода, која се заснива на (само)организацији наноструктура на течном-гасној међуфази индукованом површинским напоном материјала и којом се могу добити континуални филмови површина до неколико  $\text{cm}^2$  високе транспаренције на различитим подлогама и која даје могућност понављања процедуре у циљу добијања филмова жељене дебљине је коришћена у овој дисертацији за формирање танких филмова из добијених дисперзија (**H. K. Kim, C. Mattevi, H. J. Kim, A. Mittal, K. A. Mkhoyan, R. E. Rimanb, M. Chhowalla, Optoelectronic properties of graphene thin films deposited by a Langmuir–Blodgett assembly, Nanoscale 5 (2013) 12365–12374, X. Li, G. Zhang, X. Bai, X. Sun, X. Wang, E. Wang, H. Dai, Highly conducting graphene sheets and Langmuir–Blodgett films, Nat. Nanotechnol. 3 (2008) 538–542**). Методама физичкохемијске анализе потврђена је структура, морфологија и оптоелектронске особине филмова графена депонованих, карактеристична за овај начин депозиције. Танки филмови добијени на овај начин имају високу површинску отпорност, до  $100 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ , за примену у оптоелектронским уређајима, и која је последица самоорганизације љуспица графена у танке филмове која индукује велику густину дефеката филмова. Раманском спектроскопијом анализирана је густина дефеката у филмовима и идентификована је природа дефеката. Добијени резултати су указали да су ивице доминантан тип дефеката у испитиваним узорцима, што је у складу са литературним подацима за графен ексфолиран из раствора (**M.V. Bracamonte, G. I. Laccon, S. E. Urreta, L. E. F. Foa Torres, On the nature of defects in liquid-phase exfoliated graphene on the nature of defects in liquid-phase exfoliated graphene, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 15455-15459**). Како досадашња истраживања показују велику реактивност атома смештених на ивици, код танких филмова, код којих су ивице доминантан тип дефеката могуће је применити површинску модификацију/функционализацију филмова у циљу побољшања и прилагођавања својстава графена одређеној примени (**M.R. Axet, R.R. Bacsa, B.F. Machado, P. Serp, Adsorption on and Reactivity of Carbon Nanotubes and Graphene, in: F. D'Souza, K.M. Kadish (Eds.), Handbook of Carbon Nano Materials, Volume 5: Graphene - Fundamental Properties, World Scientific, Singapore, 2014, pp. 39–183**). У оквиру истраживања проистеклих из ове докторске дисертације по први пут су приказани резултати површинске модификације танких филмова графена ексфолираног из течне фазе и депонованог Лангмир-Блоџет методом, методама хемијске функционализације азотном

киселином, фотохемијске оксидације озоном и термалним одгревањем. Хемијска функционализација азотном киселином је на основу литературних података један од најефикаснијих начина за смањивање површинске отпорности графена. Постоји више радова који приказују хемијску функционализацију графена добијеног хемијском депозицијом из парне фазе или редукованог графен-оксида азотном киселином и могућности његове примене у оптоелектроници (**A. Kasry, M. A. Kuroda, G. J. Martyna, G. S. Tulevski, A. A. Bol, Chemical Doping of Large-Area Stacked Graphene Films for Use as Transparent, Conducting Electrodes, ACS Nano 4 (2010) 3839–3844, D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, G. Yu, Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties, Nano Lett. 9 (2009)1752–1758**). Азотна киселина, као п-тип допанта, примењена на испитиване филмове графена у овој дисертацији доводи до померања Фермијевог нивоа и смањења површинске отпорности, не утичући на транспаренцију филмова графена, што је у складу са поменутиим литературним подацима за површинску модификацију графена добијеног другачијим методама синтезе. Један од начина површинске модификације угљеничних наноматеријала је и оксидација, која се може постићи јаким оксидационим средствима, као што су минералне киселине или кисеоничним плазма третманом. На површини графена под утицајем кисеоничне плазме долази до формирања кисеоничних група, као што су епокси и хидроксилне групе (**Nourbakhsh, M. Cantoro, A. V. Klekachev, G. Pourtois, T. Vosch, J. Hofkens, M. H. van der Veen, M. M. Heyns, S. De Gendt, B. F. Sels, Single layer vs bilayer graphene: A comparative study of the effects of oxygen plasma treatment on their electronic and optical properties, J. Phys. Chem. C. 115 (2011) 16619–16624, M. Braket, S. G. Walton, E. H. Lock, J. T. Robinson, F. K. Perkins, The functionalization of graphene using electron-beam generated plasmas, Appl. Phys. Lett. 96 (2010) 231501–231503, M. V. Naseh, A. A. Khodadadi, Y. Mortazavi, O. A. Sahraei, F. Pourfayaz, S. M. Sedghi, Functionalization of carbon nanotubes using nitric acid oxidation and DBD plasma, Int. J. Chem. Biomol. Eng. 2 (2009) 66–68**). У оквиру ове дисертације за површинску модификацију испитиваних узорака оксидацијом примењена је метода фотохемијске оксидације озоном из ваздуха. Не постоје литературни подаци за овај вид површинске модификације дефектних филмова графена. Примењена на једнослојни графен добијен микромеханичком ексфолијацијом или хемијском депозицијом из парне фазе, фотохемијска оксидација озоном проузрокује стварање дефеката у графенској равни и смањење проводности (**E.X. Zhang, A.K.M. Newaz, B. Wang, C.X. Zhang, D.M. Fleetwood, K.I. Bolotin, R.D. Schrimpf, S.T. Pantelides, M.L. Alles, Ozone-exposure and annealing effects on graphene-on-SiO<sub>2</sub> transistors, Appl. Phys. Lett. 101 (2012) 121601, S. Zhao, P. Sumedh, S.P. Surwade, Z. Li, H. Liu, Photochemical oxidation of CVD grown single layer graphene, Nanotechnology 23 (2012) 355703**). Насупрот томе, фотохемијска оксидација примењена на танке филмове графена са великом густином дефеката, у којима су ивице доминантан тип дефеката, као што су танки филмови графена ексфолираног из раствора и депонованог Лангмир-Блоцетовом методом, допирањем п-типа и смањењем ефекта ивица доприноси смањењу површинске отпорности филмова, што је показано у оквиру ове дисертације. Термално одгревање филмова графена не доводи до функционализације материјала, али у филмовима добијених депозицијом графена из раствора и депонованих методом



вакуумске филтрације може отклонити заостали растварач и евентуално присутне адсорбоване врсте из ваздуха, што има директан утицај на проводност филмова, доприносећи смањењу површинске отпорности до неколико kOhm/sq, чинећи ову методу ефикасном методом површинске модификације (Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. N. Coleman, High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 563–568, M. Lotya, Y. Hernandez, P. J. King, R. J. Smith, V. Nicolosi, L. S. Karlsson, F. M. Blighe, S. De, Z. Wang, I. T. McGovern, G. S. Duesberg, J. N. Coleman, Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 3611–3620). Резултати овог рада показују да термално одгревање примењено на танке филмове графена ексфолираног из раствора и депонованог Лангмир-Блоџетовом методом доводи до смањења површинске отпорности филмова до неколико kOhm/sq, не утичући на високу транспаренцију филмова од преко 70 %, која је на основу поменутих литературних података, од 20 до 40 % већа у односу на филмове депоноване методом вакуумске филтрације из дисперзија графена које су добијене ексфолијацијом у истом растварачу.

## Г. Научни радови публиковани из резултата дисертације

Кандидаткиња Тијана Томашевић-Илић је из резултата дисертације објавила 2 рада у међународном часопису изузетних вредности (M21a) и 1 рад у истакнутом међународном часопису (M22). Кандидаткиња је први аутор на два и ко-аутор на једном раду.

### 1. Радови у међународном часопису изузетних вредности (M21a):

1.1. **Tijana Tomašević-Ilić**, Đorđe Jovanović, Igor Popov, Rajveer Fandan, Jorge Pedrós, Marko Spasenović and Radoš Gajić, Reducing sheet resistance of self-assembled transparent graphene films by defect patching and doping with UV/ozone treatment, *Applied Surface Science* 458 (2018) 446–453. DOI:10.1016/j.apsusc.2018.07.111

1.2. Aleksandar Matković, Ivana Milošević, Marijana Milićević, **Tijana Tomašević-Ilić**, Jelena Pešić, Milenko Musić, Marko Spasenović, Djordje Jovanović, Borislav Vasić, Christopher Deeks, Radmila Panajotović, Milivoj R. Belić, and Radoš Gajić, Enhanced sheet conductivity of Langmuir-Blodgett assembled graphene thin films by chemical doping, *2D Materials* 3 (2016) 015002. DOI:10.1088/2053-1583/3/1/015002

### 2. Радови у истакнутом међународном часопису (M22):

2.1. **Tijana Tomašević-Ilić**, Jelena Pešić, Ivana Milošević, Jasna Vujin, Aleksandar Matković, Marko Spasenović and Radoš Gajić, Transparent and conductive films from liquid phase exfoliated graphene, *Optical and Quantum Electronics* 48 (2016) 319. DOI 10.1007/s11082-016-0591-1

#### Д. Закључак комисије

На основу изложеног може се закључити да резултати кандидаткиње представљају оригиналан и значајан научни допринос испитивању материјала на бази графена. Метода добијања графена ексфолијацијом графита из течне фазе као и депоновање танких филмова Лангмир-Блоцетовом методом и њихова површинска модификација представљају једноставну и економичну процедуру за добијање материјала задовољавајућег квалитета. Стога се очекује се да ће резултати ове дисертације допринети технолошком прихватању танких филмова који су добијени депозицијом 2Д материјала из раствора и уопштено, захваљујући физичкохемијској анализи својстава површински модификованих филмова графена допринети бољем разумевању интеракције различитих допаната са самоорганизованим структурама 2Д материјала ексфолираних из течне фазе. Из резултата истраживања у оквиру докторске дисертације кандидаткиње проистекло је три рада, два у врхунским међународним часописима изузетних вредности (M21a) и један у изузетном међународном часопису (M22).

У складу са наведеним Комисија предлаже Наставно-научном већу Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду да рад **Тијане Томашевић-Илић** под насловом „**Површинска модификација графена ексфолираног из течне фазе и депонованог Лангмир-Блоцетовом методом**“ прихвати као дисертацију за стицање научног степена доктора физичкохемијских наука и одобри њену јавну одбрану.

Београд, 25.07.2019.

**Комисија:**

---

**др Иванка Холцлајтнер-Антуновић**, редовни професор у пензији,  
Универзитет у Београду-Факултет за физичку хемију

---

**др Марко Спасеновић**, виши научни сарадник,  
Универзитет у Београду-Институт за хемију, технологију и металургију

---

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

---

**др Игор Пашти**, ванредни професор,  
Универзитет у Београду-Факултет за физичку хемију

## Прилог 1 - Комплетна библиографија кандидата

### Радови у међународном часопису изузетних вредности (M21a):

1. **Tijana Tomašević-Ilić**, Đorđe Jovanović, Igor Popov, Rajveer Fandan, Jorge Pedrós, Marko Spasenović and Radoš Gajić, Reducing sheet resistance of self-assembled transparent graphene films by defect patching and doping with UV/ozone treatment, Applied Surface Science 458 (2018) 446–453.
2. Aleksandar Matković, Ivana Milošević, Marijana Milićević, **Tijana Tomašević-Ilić**, Jelena Pešić, Milenko Musić, Marko Spasenović, Djordje Jovanović, Borislav Vasić, Christopher Deeks, Radmila Panajotović, Milivoj R. Belić, and Radoš Gajić, Enhanced sheet conductivity of Langmuir-Blodgett assembled graphene thin films by chemical doping, 2D Materials 3 (2016) 015002.

### Радови у врхунском међународном часопису (M21):

3. Ivana D Vukoje, **Tijana D Tomašević-Ilić**, Aleksandra R Zarubica, Suzana Dimitrijević, Milica D Budimir, Mila R Vranješ, Zoran V Šaponjić and Jovan M. Nedeljković, Silver film on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> support: photocatalytic and antimicrobial ability, Materials Research Bulletin 60 (2014) 824-829.

### Радови у истакнутом међународном часопису (M22):

4. S. Djurić, G. Kitić, J. Dubourg, R. Gajić, **T. Tomašević-Ilić**, V. Minić and M. Spasenović, Miniature graphene-based supercapacitors fabricated by laser ablation, Microelectronic Engineering 182 (2017) 1-7.
5. **Tijana Tomašević-Ilić**, Jelena Pešić, Ivana Milošević, Jasna Vujin, Aleksandar Matković, Marko Spasenović and Radoš Gajić, Transparent and conductive films from liquid phase exfoliated graphene, Optical and Quantum Electronics 48 (2016) 319.

### Радови у међународном часопису (M23):

6. Jelena Pešić, Jasna Vujin, **Tijana Tomašević-Ilić**, Marko Spasenović and Radoš Gajić, DFT study of optical properties of MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> compared to spectroscopic results on liquid phase exfoliated nanoflakes, Optical and Quantum Electronics 50 (2018) 291.

Саопштење са међународног скупа штампано у изводу (M34):

1. Djordje Jovanović, **Tijana Tomašević-Ilić**, Nikola Tasić, Aleksandar Matković, Marko Spasenović and Radoš Gajić, Emmanuel Kymakis, Silicon going indoors, NanoBio 2018, 24-28 September, 2018, Heraclion, Crete.
2. **Tijana Tomašević-Ilić**, Aleksandar Matković, Jasna Vujin, Radmila Panajotović, Marko Spasenović and Radoš Gajić, P-type field-effect transistors based on liquid phase exfoliated MoS<sub>2</sub>, Graphene 2017, 28-31 March, 2017, Barcelona, Spain.
3. **T. Tomašević-Ilić**, Dj. Jovanović, J. Pešić, A. Matković, M. Spasenović and R. Gajić, Enhancing conductivity of self-assembled transparent graphene films with UV/Ozone Treatment, Photonica 2017, 28. Aug - 1. Sep, 2017, Belgrade, Serbia.
4. J. Pešić, J. Vujin, **T. Tomašević-Ilić**, M. Spasenović and R. Gajić, Ab-initio study of optical properties of MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> compared to spectroscopic results of liquid phase exfoliated nanoflakes, Photonica 2017, Aug - 1. Sep, 2017, Belgrade, Serbia.
5. T. Szabó, J. Vujin, **T. Tomašević**, R. Panajotović, A. E. Sarrai, Sz. Zsolt, G. Váró, K. Hajdu, M. Botond, K. Hernádi and L. Nagy, Possible applications of carbon based bio-nanocomposites in optoelectronics, XXVIst Congress of the Hungarian Biophysical Society, August 22-25 2017, Szeged, p.54.
6. T. Szabó, **T. Tomašević**, R. Panajotović, J. Vujin, A. E. Sarrai, G. Váró, Zs. Szegletes, G. Garab, K. Hajdu and L. Nagy, Photosynthetic reaction-center/graphene biohybrid for optoelectronics, 5th International Conference on Biosensing Technology, 7-10 May 2017, Riva del Garda, Italy, p.121.
7. Marko Spasenović, **Tijana Tomašević-Ilić**, Aleksandar Matković and Radoš Gajić, Transparent and Conductive Films From Liquid Phase Exfoliated Graphene, EuroScience Open Forum – ESOF 2016, 24-27 July 2016, Manchester, United Kingdom, p. 40-41.
8. Djordje Jovanović, **Tijana Tomašević**, Aleksandar Matković, Nikola Tasić and Rados Gajić, Low light solar cells, 13th International Conference on Nanosciences and Nanotechnologies, NN16, 5-8 July 2016, Thessaloniki, Greece, p.289.

9. D. Jovanović, **T. Tomašević**, A. Matković, M. Musić, N. Tasić, M. Spasenović and R. Gajić, Low light low cost solar cells, 3rd International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, Saint Petersburg OPEN 2016, 28 – 30 March 2016, St Petersburg, Russia, p.205.

10. **T. Tomašević-Ilić**, J. Pešić, I. Milošević, J. Vujin, A. Matković, M. Spasenović and R. Gajić, Transparent and conductive films from liquid phase exfoliated graphene, the Fifth international school and conference on photonics, Photonica 2015, 24-28 August 2015, Belgrade, Serbia, p.191.

11. A. Matković, I. Milošević, M. Milićević, **T. Tomašević-Ilić**, J. Pešić, M. Musić, M. Spasenović, Dj. Jovanović, B. Vasić, M. R. Belić and R. Gajić, Chemical Doping of Langmuir-Blodgett Assembled Graphene Films for Flexible Transparent Conductive Electrodes, the 19th Symposium on Condensed Matter Physics - SFKM 2015, 7 – 11 September 2015, Belgrade, Serbia, p.93.

Предавање по позиву са међународног скупа штампано у изводу (M32):

12. A. Matković, I. Milošević, M. Milićević, A. Beltaos, **T. Tomašević-Ilić**, J. Pešić, M. M. Jakovljević, M. Musić, U. Ralević, M. Spasenović, Dj. Jovanović, B. Vasić, G. Isić and R. Gajić, Spectroscopic and Scanning Probe Microscopic Investigations and Characterization of Graphene, the 19th Symposium on Condensed Matter Physics - SFKM 2015, 7 – 11 September 2015, Belgrade, Serbia, p.32.