

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ – ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ
НАСТАВНО – НАУЧНОМ ВЕЋУ

На I редовној седници Наставно – научног већа Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду, одржаној 15.10.2020. године, именовани смо за чланове Комисије за преглед и оцену докторске дисертације мастер физикохемичара Јелене Митрић, под насловом „**Структурна и оптичка својства полупроводничких наноматеријала: гадолинијум – цирконата и итријум – ванадата допираних еуропијумом, кадмијум – телурида и цинк – оксида модификованог рутенијумовим комплексима**“. Израда докторске дисертације под наведеним насловом одобрена је одлуком Наставно – научног већа са VII редовне седнице од 15.06.2020. године. На основу те одлуке, Веће научних области природних наука Универзитета у Београду је на седници одржаној 02.07.2020. године дало сагласност да се прихвати предложена тема докторске дисертације. На основу прегледа и анализе докторске дисертације, подносимо Наставно – научног већу следећи

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација Јелене Митрић написана је на 136 страна куцаног текста према Упутству за обликовање докторске дисертације Универзитета у Београду и садржи следеће делове: насловне странице на српском и енглеском језику (2 стране), страницу са информацијама о менторима и члановима комисије (1 страна), захвалницу (2 стране), странице са подацима о докторској дисертацији на српском и енглеском језику (4 стране), садржај (2 стране). Текст рада по поглављима је подељен на Увод (2 стране), теоријски део који се састоји од следећих глава: Наноматеријали (5 страна), Интеракција електромагнетног зрачења са полупроводницима (27 страна), Теорија ефективне средине (5 страна), Допирање полупроводника (4 стране), Синтезе (6 страна), Резултати и дискусија (51 страна), Закључак (3 стране) и Литература (252 навода, 17 страна). Кандидат је уз текст дисертације приложио Биографију (1 страна) и изјаве прописане од стране Универзитета (4 стране). Дисертација садржи укупно 46 слика и 4 табеле, од којих 27 слика и 4 табеле приказују истраживања кандидата.

У делу **Увод**, описан је предмет и циљ истраживања докторске дисертације. Такође, описан је значај изабраних материјала и њихова примена у науци, индустрији и технологији.

Теоријски део је подељен на пет целина. У првој целини, **Наноматеријали**, описани су термини интернационалне организације за стандардизацију (ИСО) који се користе у дисертацији, описан је ефекат квантног конфинирања који настаје као последица смањења

димензије кристала до нанометарског нивоа, а описана су и два главна приступа у синтези наноматеријала, композиција и декомпозиција. У другој целини, **Интеракција електромагнетног зрачења са полупроводницима**, описане су оптичке карактеристике, интеракција светлосних таласа са кристалном решетком, појам фонона и једнофононске и двофононске апсорпције; описан је модел Лоренца за опис интеракције електромагнетног зрачења са осциловањем кристалне решетке, као и интеракција електромагнетног зрачења са слободним носиоцима наелектрисања, односно плазмонима. У склопу описа ове интеракције говори се и о доприносима слободних носилаца наелектрисања на рефлексионе спектре у областима високих и ниских фреквенција. Описана је и интеракција електромагнетних таласа са плазмон – фононским модовима у објектима редуковане димензионалности. У трећој целини, **Теорија ефективне средине**, описане су основне поставке теорије, и једна од њених апроксимација, Максвел Гарнетова апроксимација. У четвртој целини, **Допирање полупроводника**, описани су јони лантаноида и њихове особине које их чине погодним јонима за допирање полупроводника. Описан је и изотопски ефекат у вибрационим спектрима којим се објашњава измена јона допанта (лантаноида), јоном кристалне решетке основног полупроводничког материјала. У петој целини, **Синтезе**, описана су четири типа синтезе које се користе за припрему полупроводничких наноматеријала у овој докторској дисертацији.

Поглавље **Резултати и дискусија** је подељено у четири дела која представљају четири испитивана материјала, у којима су детаљно приказани, објашњени и упоређени добијени резултати у овој докторској дисертацији са подацима из литературе. Први део односи се на нанопрах гадолинијум – цирконата и његова структурна и оптичка испитивања; други на итријум – ванадат, трећи на кадмијум – телурид, а четврти на цинк – оксид. У сваком од делова приказане су технике структурне и оптичке карактеризације, понаособ за сваки материјал и то: рендгеноструктурна анализа, микроскопија на бази атомских сила, раманска спектроскопија, инфрацрвена спектроскопија и флуоресцентна спектроскопија. Код одређених инфрацрвених и раманских мерења приказан је теоријски рачун рефлексионих спектра користећи теорију ефективног медијума у апроксимацији Максвел Гарнета.

У поглављу **Закључак**, сумирани су сви закључци изведени на основу резултата приказаних у овој докторској дисертацији.

У делу **Литература**, наведене су референце по редоследу њиховог појављивања.

Б. Опис резултата дисертације

Циљ ове докторске дисертације је регистровање и описивање различитих нанообјеката¹ у полупроводничким наноматеријалима, као и описивање њихових структурних и оптичких промена које настају као последица смањења димензије кристала до нанометарског нивоа. У оквиру ове дисертације, испитана су четири полупроводничка наноматеријала: гадолинијум – цирконат и итријум – ванадат (допирани јонима еуропијума), кадмијум –

¹ Нанообјекат, по ISO стандарду ISO/TS 80004 (енг. *The International Organization for Standardization*) представља јасан део материјала са једном, две или три спољашње димензије у наноскали (1 – 100 nm).

телурид и цинк – оксид (модификован рутенијумовим комплексима). Избор материјала заснован је на наставку истраживања *Лабораторије за истраживање у области електронских материјала Института за физику у Београду*, из халкогенидне (VI) групе елемената, посебно оксида и телурида.

Нанопрах гадолинијум – цирконата синтетисан је методом сагоревања гела. Овај метод је брз и једноставан, али и погодан због контролисања величине кристалита и њихове уске дистрибуције. Циљ при истраживању овог материјала је откривање потенцијалних феномена након смањења димензија кристала до нанометарског нивоа. Као што је познато, при смањењу димензије кристала, долази до појаве површински оптичког фона због ефеката квантног конфинирања. У овом делу дисертације су описане структурно – електронске промене код гадолинијум – цирконата, односно описивање електрон – фонон интеракције до које долази због утицаја смањења димензија. Ова интеракција доказане је нумеричким моделовањем рефлексионих инфрацрвених спектра, користећи теорију ефективног медијума у Максвел Гарнет апроксимацији. Такође, један део истраживања овог материјала посвећен је појави коегзистенције две фазе – уређене пирохлорне и дефектне флуоритне, оптималних услова за њихову коегзистенцију и њихово детаљно описивање.

Нанопрах итријум – ванадата синтетисан је двема методама, методом сагоревања гела и реакцијом у чврстој фази. Циљ овог дела дисертације је испитивање феномена унутар наноскале који се тичу измене јона допанта са јоном кристалне решетке основног материјала. За разлику од претходног случаја, до промена у оптичким особинама код овог материјала долази због промене у масама измењивачих јона, док је то у претходном случају била електрон – фонон интеракција. Детаљно је приказан прорачун (квази) изотопског ефекта који описује измену два јона. Такође, разматран је утицај две различите методе синтезе нанопрахова, као и утицај допирања на овај метални ванадат.

Танки филмови кадмијум – телурида синтетисани су методом високовакуумског напаравања. Циљ овог дела докторске дисертације је интеракција површински оптичког фона и плазмона, која настаје услед смањења димензија кристала кадмијум – телурида на нанокристалне димензије (танки филм). Ова интеракција доказана је раманском и инфрацрвеном спектроскопијом користећи теорију ефективног медијума у Максвел Гарнет апроксимацији. Такође, разматран је утицај интеракције на структурне и оптичке особине овог материјала. Између осталог, приказано је и како дебљина филма утиче на поменути интеракцију и генерално на структурно – оптичке особине овог материјала.

Наноплочице цинк – оксида модификоване рутенијумовим комплексима припремљене су преципитационим методом. Циљ овог дела дисертације је структурно – оптичка карактеризација новодобијеног композита и разматрање утицаја модификатора на структурне и оптичке особине овог полупроводничког материјала. Разматрани су феномени унутар наноскале који проузрокују структурно – оптичка својства изазване смањењем димензије материјала, а тичу се преноса наелектрисања унутар структуре и интеракције модификатора и почетног материјала, чистог цинк – оксида. Добијени резултати важни су за даљу примену овог материјала у биомедицинским истраживањима.

В. Упоредна анализа резултата дисертације са подацима из литературе

Комплексни оксидни и халкогенидни полупроводнички наноматеријали су материјали који, као што је речено, имају широке примене у свим пољима индустрије и технологије. Иако је интересовање за њих започело већ пре више од три деценије, они не престају да се интензивно користе како у биомедицинским истраживањима, тако и у конверзији соларне енергије, наноелектронским уређајима, ласерској технологији, таласоводима, хемијским и биосензорима, суперапсорберима, компонентама за војну опрему и др. Како технологија напредује, ови материјали иако већ веома популарни, постаће још актуелнији, што сведоче стотине радова на тему полупроводничких наноматеријала, објављених само у последњих неколико година.

Међу овим материјалима издвајају се изабране структуре које се испитују у овој дисертацији, попут **гадолинијум – цирконата** који припада важној групи пирохлора који имају бројне примене попут: складиштења нуклеарног отпада, електро/фото катализи, луминисценцији, хемисорпцији CO_2 , фотолуминисценцији и др [1]. Пирохлори засновани на ретким земљама попут гадолинијум – цирконата популарни су због своје ниске термалне проводности и високе фазне стабилности. Јони ретких земаља често се користе као активатори оваквих пирохлора због своје високе чистоће боје, дугог времена луминисценције и ниског емисионог профила. У овој докторској дисертацији је испитиван утицај смањења димензија гадолинијум – цирконата на наноскалу на његове структурне и оптичке особине као и утицај допирања гадолинијум – цирконата јонима еуропијума. Познато је да при синтези овако допираних нанопирохлора може доћи до појаве електрон – фонон интеракције и то је показано раманском спектроскопијом [2], а у овој докторској дисертацији је потврђено и инфрацрвеном спектроскопијом. За разлику од других радова у овој тематици [2] по први пут су асигнрани нискофреквенцијски модови у далеком инфрацрвеном спектру овог материјала на 50 и 126 cm^{-1} . Такође, у овој докторској дисертацији показано је да коегзистирају две фазе у кристалу гадолинијум – цирконата. Многи радови дискутовали су на тему оптималних услова и начина карактеризације ове две фазе [3], а ова дисертација показује начин комбиноване карактеризације, користећи дифракцију на праху за описивање дубине фазе, а инфрацрвену спектроскопију, односно рефлексиона мерења за површину кристала гадолинијум – циркоанта.

Још један актуелан материјал којим се ова дисертација бави је **итријум – вандат**. Он припада важној групи вандата због својих примена у фотокатализи, фотолуминисценцији и генерално, фотохемији [4]. Веома је погодна кристална решетка за уградњу јона ретких земаља, а у овом случају еуропијума [3]. Ова дисертација покаује начин измене јона итријума јонима еуропијума у структури итријум – вандата, користећи поставке изотопског ефекта, како и да иста валенца и сличности у пречнику итријумовог и еуропијумовог јона то дозвољавају. Ово доводи до интересантног феномена, у овој дисертацији назван *квази – изотопски ефекат* који описује измену јона док се апроксимира неизмењена константа силе, а једино што се мења је маса измењивачких јона [5]. На овај начин се објашњава промена у раманским спектрима приликом допирања чистог итријум – вандата јонима еуропијума. До сада у литератури није било објашњења у променама раманских спектра који настаје допирањем оваквих фосфора јонима ретких земаља, користећи поставке изотопског ефекта. Ово омогућава лакше разумевање структурно – оптичких особина оваквих материјала, а самим тим и њихову примену у фотохемији.

Један од популарнијих халкогенидних полупроводника је **кадмијум – телурид**. У овој дисертацији показује се синтеза танког филма кадмијум – телурида који има велике примене у конверзији соларне енергије, због свог коефицијента оптичке апсорпције (филм дебљине 2 μm ће апсорбовати скоро 100% упадног зрачења) и због своје скоро идеалне вредности ширине забрањене зона (за фотоволтаичну конверзију) од 1,45 eV [6]. С друге стране, у овој дисертацији је доказано присуство интеракције површинског плазмона и фонона, поткована детаљним мерењима, користећи раманску и инфрацрвену спектроскопију, као и нумеричким прорачунима користећи моделе диелектричних функција које описују плазмон – фонон интеракцију. За моделовање целог система, коришћена је теорија ефективне средине у апроксимацији Максвел Гарнета. Ова интеракција важна је за полупроводничке материјале. Откриће ових фонона и њихове интеракције утиче на испитивање оптичких и структурних оваквих материјала и њихову примену пре свега у електронским и оптоелектронским уређајима [7].

Цинк – оксид је са титанијум – диоксидом најпопуларнији полупроводнички наноматеријал. Бројне предности овог материјала чине овај материјал веома популарним, а због великог броја начина синтезе, поседује најбогатију разноликост наноструктура. Комплекси рутенијума, којима су модификоване наноплочице често су коришћени комплекси у областима повезаним са биомедицинским истраживањима [8]. Изузетна актуелност овог материјала разлог је да се, као и претходни халкогенидни полупроводници, испитује када се синтетише као наноматеријал када ће доћи до промене његових структурних и оптичких особина. Објашњење феномена које се притом дешавају на наноскали ће знатно утицати на проширење његових већ великих примена. У овој докторској дисертацији показана је синтеза и карактеризација наноплочица цинк – оксида модификоване рутенијумовим комплексима које су показале промене у раманском спектру након модификовања. Промене у раманским спектрима упоређене су са експериментима из литературе [9], где је потврђено присуство одређених модова, док је са неким резултатима изражено неслагање. Све промене у раманском спектру приписане су метал – лиганд размени наелектрисања које последично мењају оптичке особине овог материјала, што може имати примену у већ поменутих пољима индустрије и технологије где се овај материјал већ увелико користи. Такође, флуоресцентни спектри синтетисаног материјала у овој дисертацији потврђују његову примену у биомедицинске сврхе, посебно у анализирању ДНК дефеката, како су фотолуминисцентна мерења у овој дисертацији вршена на собној температури, док се у неким истраживањима ово чинило на 77K [10].

Референце:

- [1] K. -J. Hu, Z. -G. Liu, J.-Y. Wang, T. Wang, J.-H. Quyang, *Synthesis and photoluminescence properties of Eu^{3+} - doped $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$* , Mater.Lett., 89, 276, (2012).
- [2] G. Križan, M. Gilić, J. L. Ristić – Đurović, J. Trajić, M. Romčević, J. Križan, B. Hadžić, B. Vasić, N. Romčević, *Raman spectroscopy and electron – phonon coupling in Eu^{3+} doped $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanopowders*, 73, 541, (2017).
- [3] F. X. Zhang, J. W. Wang, J. Lian, M. K. Lang, U. Becker, R. C. Ewing, *Phase Stability and Pressure Dependence of Defect Formation in $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Pyrochlores*, Phys. Rev. Lett., 100, 045503, (2008).

- [4] S. M. Rafieai, A. Kim, M. Shokouhimehr, *Effect of solvent on nanostructure and luminescence properties of combustion synthesized Eu³⁺ doped yttria*, *Nanosci. Nanotech. Lett.* 6, 692, (2014).
- [5] N. Romčević, J. Trajić, T. A. Kuznetsova, M. Romčević, B. Hadžić, D. R. Khokhlov, *Far-infrared phonon spectroscopy of Pb_{1-x}Mn_xTe layers grown by molecular beam epitaxy*, *J. Alloy. Compd.*, 442, 324, (2007).
- [6] C. S. Ferekides, U. Balasubramanian, R. Mamazza, V. Viswanathan, H. Zhao, D. L. Morel, *CdTe thin film solar cells; device and technology issues*, *Sol. Energy*, 77, 823, (2004).
- [7] M. Cardona, G. Guentherodt, *Light Scattering in Solids III*, *Top. Appl. Phys.*, Springer Berlin, 8, (1975).
- [8] S. Shah, I. M. Noor, J. Pitawala, I. Albinson, T. M. W. J. Bandara, B. – E. Mellander, A. K. Arof, *Plasmonic effects of quantum size metal nanoparticles on dye – sensitized solar cell*, *Optical Materials Express*, 7, 2069, (2017).
- [9] R. Cusco, E. Alarcon – Llado, J. Ibanez, J. Artus, J. Jimenez, B. Wang, M. J. Callahan, *Temperature dependence of Raman scattering in ZnO*, *Phys. Rev. B*, 75, 165202, (2007).
- [10] A. J. McConnell, M. H. Lim, E. D. Olmon, H. Song, E. E. Dervan, J. K. Barton, *Luminescent properties of ruthenium(II) complexes with sterically expansive ligand bound to DNA defects*, *Inorg. Chem.*, 51, 12511, (2012).

Г. Научни радови и саопштења публиковани из резултата дисертације

Из резултата докторске дисертације, кандидата Јелене Митрић, објављена су три рада у *врхунским међународним часописима (категорије M21)*:

1. **J. Mitrić**, J. Križan, J. Trajić, G. Križan, M. Romčević, N. Paunović, B. Vasić, N. Romčević, *Structural properties of Eu³⁺ doped Gd₂Zr₂O₇ nanopowders: Far – infrared spectroscopy*, *Optical Materials*, 75, 662 – 665, (2018).
2. **J. Mitrić**, U. Ralević, M. Mitrić, J. Ćirković, G. Križan, M. Romčević, M. Gilić, N. Romčević, *Isotope – like effect in YVO₄:Eu³⁺ nanopowders: Raman spectroscopy*, *Journal of Raman Spectroscopy*, 50, 802 – 808, (2019).
3. J. L. Ristić – Đurović, L. Fernández – Izquierdo, B. Hadžić, L. Jiménez – Hernández, A. M. Díaz – García, **J. Mitrić**, B. Babić, M. Romčević, S. Ćirković, N. Romčević, *Raman spectroscopy of zinc oxide nanoplatelets modified with ruthenium (II) complexes*, *Journal of Raman spectroscopy*, 1829 – 1838, (2019).

један рад у истакнутим међународном часопису (категорија M22):

1. **J. Mitrić**, N. Paunović, M. Mitrić, B. Vasić, U. Ralević, J. Trajić, M. Romčević, W. D. Dobrowolski, I. S. Yahia, N. Romčević, *Surface optical phonon – plasmon interaction in nanodimensional CdTe thin films*, *Physica E: Low – dimensional Systems and Nanostructures*, 104, 64 – 70, (2018).

и пет научних саопштења штампаних у књигама радова (категорија M34):

1. **J. Mitrić**, N. Paunović, M. Mitrić, B. Vasić, U. Ralević, J. Trajić, M. Romčević, W. D. Dobrowolski, I. S. Yahia, B. Hadžić, M. Gilić, S. Ćirković, N. Romčević, *Surface optical phonon – Plasmon interaction in nanodimensional CdTe thin films*, 11th Photonics Workshop, Kopaonik, March (2018).
2. **J. Mitrić**, N. Paunović, M. Mitrić, B. Vasić, U. Ralević, J. Trajić, M. Romčević, W. D. Dobrowolski, Y. S. Yahia, N. Romčević, *Surface optical phonon – Plasmon interaction in Nanodimensional CdTe thin films*, 17th Young Researchers' Conference Materials Science and Engineering, 17, 68, Belgrade, Serbia, (2018).
3. **J. Mitrić**, N. Paunović, J. Ćirković, M. Gilić, M. Romčević, N. Romčević, *Structural properties of Eu³⁺ doped YVO₄: Far – Infrared Spectroscopy*, PHOTONICA2019, 7, 93, Belgrade, Serbia, (2019).
4. **J. Mitrić**, M. Gilić, Z. Lazarević, M. Romčević, N. Romčević, *Isotope – like in YVO₄:Eu³⁺ nanopowders*, 8th Serbian Ceramic Society Conference *Advanced Ceramics and Applications*, Serbian Academy of Sciences and Arts, Knez Mihajlova 35, Belgrade, Serbia, (2019).

(award for the best Poster Presentation)

5. **J. Mitrić** et al., *Structural and optical characterization of europium doped yttrium orthovanadate: isotope – like effect*, 13th Photonics Workshop, Kopaonik, March, (2020).

Д. Провера оригиналности докторске дисертације

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма „iThenticate“ којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације „**Структурна и оптичка својства полупроводничких наноматеријала: гадолинијум – цирконата и итријум ванадата допираних еуропијумом, кадмијум – телурида и цинк – оксида модификованог рутенијумовим комплексима**“, дана 13.11.2020, кандидата Јелене Митрић, констатовано је да подударане текста са другим изворима износи **1%**. Овај степен подударности последица је цитата, личних имена, библиографских података о коришћеној литератури, општих места и података, одређених фраза као и претходно публикованих резултата истраживања проистеклих из дисертације, што је у складу са чланом 9. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду. Комисија сматра да је докторска дисертација Јелене Митрић у **потпуности оригинална**, као и да су у **потпуности поштована академска правила цитирања**.

Ђ. Закључак комисије

На основу изложеног може се закључити да резултати кандидата Јелене Митрић представљају оригиналан и значајан научни допринос у области физичке хемије материјала и спектрохемије. Из резултата дисертације кандидата проистекла су три научна рада у врхунским међународним часописима (М21), један научни рад у истакнутом међународном часопису (М22) и пет научних саопштења са међународних скупова штампана у књигама радова (М34). У складу са наведеним, Комисија сматра да кандидат испуњава услове за прихватање завршене докторске дисертације прописане од стране Универзитета у Београду и услове дефинисане Правилником о изради и оцени докторске дисертације на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду. На основу изложеног Комисија предлаже Наставно – научном већу Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду да рад Јелене Митрић под насловом „**Структурна и оптичка својства полупроводничких наноматеријала: гадолинијум – цирконата и итријум – ванадата допираних еуропијумом, кадмијум – телурида и цинк – оксида модификованог рутенијумовим комплексима**“ прихвати као дисертацију за стицање научног степена доктора физичкохемијских наука и одобри њену јавну одбрану.

У Београду, 18.11.2020. године

Комисија:

др Игор Пашти, ванредни професор
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију.

др Славко Ментус, редовни професор у пензији и члан САНУ
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију.

др Јелена Трајић, виши научни сарадник
Универзитет у Београду – Институт за физику у Београду
