

НАСТАВНО–НАУЧНОМ ВЕЋУ ФИЗИЧКОГ ФАКУЛТЕТА УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ

Пошто смо на IX седници Наставно-научног већа (ННВ) Физичког факултета Универзитета у Београду, одржаној 16.09.2015. године, одређени за чланове Комисије за припрему извештаја о докторском раду **“Електронске особине и морфологија танких филмова органских материјала добијених комбинаторијалним напаравањем из гасне фазе“** из научне области ФИЗИКА КОНДЕНЗОВАНЕ МАТЕРИЈЕ И СТАТИСТИЧКА ФИЗИКА, коју је кандидат Александар Томовић, мастер физичких наука, предао Физичком факултету у Београду дана 29.06.2015. године, подносимо следећи

РЕФЕРАТ

1. Основни подаци о кандидату

1.1. Биографски подаци

Кандидат Александар Томовић рођен је 26.02.1981. године у Београду, где је завршио основну и средњу школу. Дипломирао је на Физичком факултету Универзитета у Београду, смер експериментална физика, 2008. године. Дипломски рад на тему „Неутринске осцилације (LSND експеримент)“ под менторством проф. др Ивана Аничина одбранио је са оценом 10 и стекао звање: дипломирани физичар. Докторске студије на смеру Физика кондензоване материје и статистичка физика уписао је 2009. године. Кандидат је у периоду од 2009. до 2010. године био ангажован на међународном FP7 пројекту “Nano Tools for Ultra FastDna Sequencing” под руководством др Радомира Жикића. Од јануара 2010. године ради на Институту за физику у Београду на пројекту основних истраживања 171033 „Електронске, транспортне и оптичке особине нанофазних материјала“ под руководством др Радомира Жикића и на пројекту интердисциплинарних истраживања 41028 „Интегрална студија идентификације регионалних генетских фактора ризика и фактора ризика животне средине за масовне незаразне болести хумане популације у Србији“ под руководством др Драгана Алавантића.

1.2. Научна активност

Главна област истраживања Александра Томовића су танки слојеви органских молекула, пре свега промене њихових оптичких и морфолошких особина под утицајем спољашњих фактора (атмосфера, зрачење,...). Танки слојеви су добијени вакуумским термичким депоновањем органских материјала на чврсте подлоге (стакло, кварц, силицијум,...), а њихове особине су испитиване уз помоћ оптичке апсорпционе и емисионе, Раман, инфрацрвене и масене спектроскопије. Морфологија танких слојева испитивана је помоћу оптичког и микроскопа атомских сила. Поменуте активности кандидат је реализовао у оквиру пројекта основних истраживања 171033 „Електронске, транспортне и оптичке особине нанофазних материјала“ под руководством др Радомира Жикића и пројекта интердисциплинарних истраживања 41028 „Интегрална студија идентификације регионалних генетских фактора ризика и фактора ризика животне средине за масовне

незаразне болести хумане популације у Србији“ под руководством др Драгана Алавантића финансираних од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја. На међународном FP7 пројекту „Nano Tools for Ultra FastDna Sequencing“ под руководством др Радомира Жикића у периоду 2009. до 2010. године био је ангажован на поставци експеримента за транслокацију молекула дезоксирибонуклеинске киселине (ДНК) кроз нанопоре направљене од силицијум нитрида у циљу развијања методе за брзо секвенционирање ДНК.

Кандидат је аутор два рада објављена у врхунским међународним часописима (категорије M21) и једног рада у водећем часопису националног значаја (категорија M51). Одржао је једно предавање по позиву на међународној радионици APOSTILLE workshop 02 и има два саопштења на међународним конференцијама. Учествовао је на међународној радионици о чистим собама на Билкент универзитету у Анкари у Турској 2010. године. Списак радова је приложен на крају извештаја.

2. Опис предатог рада

2.1. Основни подаци

Руководилац докторске дисертације је др Владимир Јовановић, научни сарадник Института за мултидисциплинарна истраживања Универзитета у Београду. Докторирао је на Физичком факултету Универзитета у Београду на тему високотемпературских купратних суперпроводника. Од 2010. године област његовог истраживања су оптичке и морфолошке особине танких филмова малих органских молекула. У току свог научног рада објавио је 9 радова у престижним међународним часописима, чија је цитираност око 30. Владимир Јовановић испуњава све услове за ментора.

Најважнији сарадници у току израде докторске дисертације су: др Војислав Срданов, др Радомир Жикић, др Виктор Церовски, др Сузана Величковић, др Катарина Радуловић, Ивана Ђуришић и Бранислав Настасијевић.

Докторска дисертација је највећим делом реализована у лабораторији „NanoBio Lab“ Института за физику у Београду.

Докторска дисертација **„Електронске особине и морфологија танких филмова органских материјала добијених комбинаторијалним напаривањем из гасне фазе“** написана је на енглеском језику. Подељена је на шест глава и има три додатка, литература је наведена после сваке главе (осим у Закључку). Написана је на 93 стране, не рачунајући насловну страну, захвалнице, сажетак, садржај, биографију аутора и изјаве. Теза садржи 50 слика, графика и шема. Списак литературе садржи 100 референци.

Први део тезе представља кратак увод у област примене танких органских филмова у органској електроници. Објашњене су предности и мане коришћења органских материјала у односу на неорганске и дат је увод у проблематику деградације танких филмова и мотивација за рад.

У другом делу тезе изложен је преглед коришћених материјала и техника. Приказана је апаратура за напаривање и објашњен је појам комбинаторијалног напаривања танких слојева из гасне фазе уз помоћ квази тачкастог извора – Кнудсенове ћелије. Дате су поставке коришћене за снимање Раманових, оптичких апсорпционих и емисионих спектра и детаљи осталих експерименталних техника коришћених у истраживању, као и

начин обраде података. Пружене су конкретне информације које омогућавају понављање изведених експеримената.

Трећи део тезе посвећен је испитивању морфологије и састава танких филмова N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine (TPD) и 4,4'-bis(2,2-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl (DPVBi) молекула и утицају УВ зрачења на њихову промену. Предложен је механизам стабилизације структуре филмова.

У четвртном делу тезе испитан је утицај УВ третмана на гашење фотолуминесценције танких филмова. Предложен је нетривијални механизам гашења фотолуминесценције.

Пети део тезе тиче се карактеризације микро и нано штапића насталих на површини пентаценских филмова током грејања у ваздуху.

У шестом делу је дат закључак и сумирани су најзначајнији резултати.

После закључка долазе три додатка. Први додаток је посвећен додели максимума у NMR спектру TPD молекула, у другом су приказани резултати везани за парцијалну реверзибилност фотолуминесценције DPVBi филмова изложених УВ светлости, док су у трећем дати Раман и инфрацрвени спектри TPD и DPVBi молекула и извршена додела пикова.

2.2. Предмет и циљ рада

Докторска дисертација припада области *физике чврстог стања*, а подобласти *танких органских филмова*.

Постоји велики интерес за органске материјале због њихове примене у различитим органским електронским уређајима: органске светлеће диоде, органски транзистори, органске соларне ћелије. Основна градивна јединица ових уређаја су танки филмови органских материјала. Стабилност органских слојева ограничава њихову примену: они су подложни деградацији не само за време операције уређаја већ и за време складиштења. Познато је да органски материјали деградирају када су симултано изложени светлу, влази и/или кисеонику (због чега је неопходна енкапсулација органских електронских уређаја). Већина студија се бави деградацијом која се догађа током рада уређаја, односно филм се не посматра засебно већ као интегрални део уређаја.

Симултано присуство ваздуха и светла може да доведе деградације органских филмова услед интеракције побуђених молекула са кисеоником. Ова интеракција резултује формирањем нових врста које могу значајно да утичу на различите особине филма, као што су дужина дифузије ексцитона, фотолуминесценција, термална (морфолошка) стабилност итд. Дубље разумевање понашања филмова под утицајем присуства нечистоћа може да доведе до продужења животног века органских електронских уређаја.

Тема ове докторске дисертације је испитивање утицаја спољашњих фактора (излагање УВ зрачењу у различитим атмосферама) на морфолошке и оптичке особине једнокомпонентних танких слојева органских материјала који се користе у органским електронским уређајима. Изучавани су танки слојеви два позната органска молекула: N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine (TPD), 4,4'-bis(2,2-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl (DPVBi), који се користе у изради органских светлећих диода (TPD као слој за транспорт шупљина а DPVBi као емисиони слој).

Истраживања која се баве деградацијом малих молекула су ретка (углавном се испитују полимерни материјали), а посебно анализа процеса деградације једнокомпонентних слојева. Због тога резултати ове тезе доприносе дубљем разумевању понашања танких слојева

малих молекула и идентификацији могућих узрока деградације уређаја који их у себи садрже.

Циљ рада је било разумевање физичких процеса који се одвијају у танким органским слојевима изложеним УВ зрачењу у различитим атмосферама, прецизније, откривање узрока повећане морфолошке стабилности озрачених филмова и гашења фотолуминесценције.

Уз помоћ различитих спектроскопских метода (оптичка, масена, AFM и NMR спектроскопија) показано је да озрачивање танких филмова DPVBi и TPD молекула у присуству ваздуха доводи до њихове оксидације, што за последицу има повећану морфолошку стабилност. Осим овог ефекта долази и до брзог гашења фотолуминесценције уз готово неприметну промену у апсорпционом спектру. Предложен је механизам гашења луминесценције који подразумева ауто-дифузију ексцитона. Овакав механизам је очекиван и код филмова других молекула који испуњавају следеће услове: а) формирају аморфне филмове, б) оксидују у присуству светлости и ваздуха и в) постоји преклапање између апсорпционог и фотолуминесцентног спектра. Брзина гашење фотолуминесценције тада зависи од дужине дифузије ексцитона и концентрације нечистоћа.

Поред овог главног правца, постојао је још један правац истраживања посвећен карактеризација микро и нано штапића формираних услед грејања танких филмова пентацена у ваздуху. Иако је пентацен много изучаван, овакве структуре до сада нису пријављене, колико је кандидату познато. На основу масене и инфрацрвене спектроскопије утврђено је да се ови објекти састоје се од једне или више оксидованих врста пентацена. На основу SEM и AFM слика претпоставља се да поседују кристалну структуру (због мале количине материјала XRD мерења нису могла да ово потврде).

2.3. Публикације

Садржај докторске дисертације има за основу три научна рада, од којих су два објављена у водећим међународним часописима, а један у водећем домаћем часопису:

[1] **A.Ž. Tomović**, N.Markešević, M. Scarpellini, S. Bovio, E. Lucenti, P.Milani, R. Zikic, V.P. Jovanović, V.I. Srdanov, *Stabilization of N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine thin film morphology with UV light*, Thin Solid Films **562** (2014) 99–103. (M21, ИФ = 1.604 (2012))

[2] **A. Ž. Tomovića**, V. P. Jovanović, I. Đurišić, V. Z. Cerovski, B. Nastasijević, S. R. Veličković, K. Radulović, R. Žikić, *Fast photoluminescence quenching in thin films of 4,4'-bis(2,2-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl exposed to air*, Journal of Luminescence **167** (2015) 204–210. (M21, ИФ = 2.719 (2014))

[3] **A. Ž. Tomović**, *Mehanizam gašenja fotoluminescencije u tankim filmovima N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine osvetljenih UV svetlošću u vazduhu*, V. P. Jovanović, I. Đurišić, M. Pejić, V. Cerovski, S. Blesić, R. Žikić, Tehnika (2015), **prihvaćen za publikaciju**.

2.4. Преглед научних резултата изложених у тези

Истраживање у оквиру докторске дисертације Александра Томовића се може поделити на четири дела, наиме:

1. Испитивање морфологија осветљених и неосветљених филмова TPD и DPVBi молекула.
2. Испитивање процеса оксидације у осветљеним танким слојевима TPD и DPVBi молекула.
3. Гашење фотолуминесценције у осветљеним филмовима TPD и DPVBi молекула.
4. Карактеризација микро и нано штапића добијених грејањем танких филмова пентацена у ваздуху.

2.4.1. Испитивање морфологија осветљених и неосветљених филмова TPD и DPVBi молекула

Радови: [1, 2]

За изучавање морфологија коришћени су аморфни TPD и DPVBi танки филмови (до 150 nm дебљине) који поседују расподелу дебљине, а добијени су комбинаторијалним напаравањем у вакууму на стаклени супстрат на собној температури. Чак и на собној температури ови филмови нису морфолошки стабилни; на најтањим деловима филма долази до формирања капљичасте структуре. За разлику од TPD, код DPVBi филмова долази и до кристализације у кратком временском року (неколико сати након евапорације).

Још раније је утврђено од стране корејске групе да осветљавање танких филмова TPD молекула доводи до повећане морфолошке стабилности, али механизам стабилизације није био објашњен. У случају TPD молекула кандидат је потврдио резултат корејске групе: УВ третман зауставља формирање капљичасте структуре. Показао је да третман УВ светлосту у ваздуху доводи до заустављања и кристализације и формирања капљичасте структуре у случају DPVBi филмова. Утврдио је да је присуство оксидованих врста (погледај 2.4.2.) одговорно за повећану морфолошку стабилност TPD и DPVBi филмова. Механизам стабилизације (тј. заустављање морфолошких промена) кандидат је објаснио формирањем водоничних веза између оксидованих врста и непромењених молекула, односно супстрата.

2.4.2. Испитивање процеса оксидације у осветљеним танким слојевима TPD и DPVBi молекула

Радови: [1, 2, 3]

Процес оксидације у танким слојевима TPD и DPVBi молекула озрачиваних УВ светлосту у ваздуху кандидат је изучавао су уз помоћ инфрацрвене, масене и NMR спектроскопије. Резултати масене спектроскопије су показали присуство маса које одговарају маси почетног молекула уз додатак једног или више атома кисеоника. Присуство кисеоника је потврђено резултатима инфрацрвене спектроскопије где су јасно уочене промене у регионима спектра који одговарају присуству C-O, C=O и O-H веза. У случају осветљених TPD филмова присуство нових оксидованих врста молекула је додатно потврђено резултатима NMR спектроскопије. Процес оксидације није уочен код филмова који су осветљавани у вакууму. Закључено је да *симултано присуство УВ светлости и кисеоника* у филмовима доводи до појаве нових оксидованих молекула – нечистоћа.

2.4.3. Гашење фотолуминесценције у осветљеним филмовима TPD и DPVBi молекула

Радови: [2, 3]

Кандидат је испитивао је утицај УВ зрачења на фотолуминесценцију танких филмова TPD и DPVBi молекула. Ово је посебно важно у случају DPVBi молекула будући да се користи као емисиони слој у органским светлећим диодама. Фотолуминесценција је последица деексцитације синглетних ексцитона. Студирањем апсорпционих и фотолуминесцентних спектра у зависности од времена осветљавања утврђено је да присуство 0.4 % (0.2 %) нечистоћа у случају TPD (DPVBi) изазива пад интензитета фотолуминесценције од 50 %. Ово имплицира нетривијални механизам гашења фотолуминесценције. За оба молекула је растојање између нечистоћа при овим условима мање или приближно једнако дужини дифузије ексцитона, што је неопходан услов за гашење фотолуминесценције. Предложен је механизам гашења: ексцитони дифундују у скоковима од једног до другог молекула DPVBi (TPD) случајним ходом путем Форстеровог дугодометног резонатног трансфера енергије. Ако у току свог времена живота ексцитон дође у близину нечистоће долази до Декстеровог трансфера енергије и гашења фотолуминесценције.

2.4.4. Карактеризација микро и нано штапића добијених грејањем танких филмова пентацена у ваздуху

Кандидат је танке филмове пентацена (до 200 nm дебљине) добио комбинаторијалним напаравањем у вакууму на стаклени супстрат на собној температури. Филмове је карактеризовао различитим спектроскопским методама и утврдио да они поседују поликристалну структуру. Затим је такве филмове грејао на 130°C у ваздуху и добио на његовој површини микро и нано штапиће. Поставило се питање каква је структура ових објеката. Карактеризација масеном и инфрацрвеном спектроскопијом је показала да се састоје од оксидованих молекула пентацена. Сlike штапића добијене уз помоћ SEM и AFM указују на то да они поседују кристалну структуру. Резултат грејања пентаценских филмова је посебно интересантан будући да, иако су пентаценски филмови пуно проучавани, формирање оваквих структура није пријављено у литератури, бар према досадашњим сазнањима кандидата. Због својих димензија овакви нано и микро објекти потенцијално могу лако да буду инкорпорирани у органске електронске уређаје. Даља истраживања су неопходна да би се установило да ли постоји практична примена.

3. Списак публикација кандидата

3.1. Радови у водећим међународним часописима (M21):

1. **A.Ž. Tomović**, N. Markešević, M. Scarpellini, S. Bovio, E. Lucenti, P. Milani, R. Zikić, V. P. Jovanović, V. I. Srdanov, *Stabilization of N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine thin film morphology with UV light*, *Thin Solid Films* **562** (2014) 99–103. (M21, ИФ = 1.604 (2012))

2. **A. Ž. Tomović**, V. P. Jovanović, I. Đurišić, V. Z. Cerovski, B. Nastasijević, S. R. Veličković, K. Radulović, R. Žikić, *Fast photoluminescence quenching in thin films of 4,4'-*

bis(2,2-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl exposed to air, Journal of Luminescence **167** (2015) 204–210. (M21, ИФ = 2.719 (2014))

3.2. Радови у водећим часописима националног значаја (M51):

3. **A. Ž. Tomović**, V. P. Jovanović, I. Đurišić, M. Pejić, V. Cerovski, S. Blesić, R. Žikić, *Mehanizam gašenja fotoluminescencije u tankim filmovima N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine osvetljenih UV svetlošću u vazduhu*, Tehnika (2015), **prihvaćen za publikaciju**.

3.3. Саопштења са међународних скупова штампана у целини (M33):

4. B. Nastasijević, **A. Ž. Tomović**, V.P. Jovanović, R. Žikić and S. Veličković, *Analysis of 4,4'-bis(2,2'diphenyl vinyl)-1,1'-biphenyl using the atmospheric-pressure solids analysis probe for ionization*, 12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry – PHYSICAL CHEMISTRY 2014, Belgrade – Serbia, September 22 – 26, 2014. PHYSICAL CHEMISTRY 2014: Proceedings Vol. III (ISBN 978-86-82475-32-3) pp. 1063-1066.

3.4. Саопштења са међународних скупова штампана у изводу (M34):

5. **A. Ž. Tomović**, V. P. Jovanović, I. Djurišić, V. Z. Cerovski, B. Nastasijević, S. Veličković, K. Radulović, R. Žikić and V. I. Srdanov, *Degradation of thin 4,4'-bis(2,2'diphenyl vinyl)-1,1'-biphenyl films by UV light*, XVI annual conference YUCOMAT 2014, Herceg Novi – Montenegro, September 1 – 5, 2014. Programme and the book of abstracts pp. 100.

3.5. Предавања по позиву са скупова националног значаја штампана у изводу (M62):

6. **A. Ž. Tomović**, N. Markešević, M. Scarpellini, S. Bovio, E. Lucenti, P. Milani, R. Zikic, V.P. Jovanović and V.I. Srdanov, *Towards the mechanism of stabilization of TPD thin films with UV light*, APOSTILLE workshop 02: Printed, flexible and nano electronics, Novi Sad – Serbia, May 9 – 11, 2013. APOSTILLE Abstract Collection pp. 23.

ЗАКЉУЧАК

На основу изложеног Комисија закључује да докторски рад „**Електронске особине и морфологија танких филмова органских материјала добијених комбинаторијалним напаравањем из гасне фазе**“ који је предао кандидат **Александар Томовић**, даје значајан допринос области **танких органских филмова**, и да су задовољени сви Законом о универзитету и Статутом Физичког факултета прописани услови за одобравање одбране тезе. Делови тезе кандидата су публиковани у два водећа међународна часописа и у једном водећем часопису од националног значаја. Стога сматрамо да овај рад може да буде прихваћен као докторска дисертација и

ПРЕДЛАЖЕМО

Наставно-научном већу Физичког факултета Универзитета у Београду да одобри њену јавну одбрану.

У Београду, 8. септембра 2015. године

Чланови комисије:

Проф. др Душан Поповић
Ванредни професор, Физички Факултет, Београд

Проф. др Горан Попарић
Ванредни професор, Физички Факултет, Београд

Проф. др Стеван Стојадиновић
Ванредни професор, Физички Факултет, Београд

Проф. др Војислав Срданов
Пензионисани професор на Калифорнијском Универзитету, Санта Барбара, САД

др Наташа Бибић
Научни саветник, Институт за нуклеарне науке Винча

др Владимир Јовановић
Научни сарадник, Институт за мултидисциплинарна истраживања, Београд