

NASTAVNO–NAUČNOM VEĆU
FAKULTETA ZA FIZIČKU HEMIJU
VEĆU NAUČNIH OBLASTI PRIRODNIH NAUKA
UNIVERZITETA U BEOGRADU

Na sednici Nastavno–naučnog veća Fakulteta za fizičku hemiju održanoj 10.11.2016. godine imenovani smo za članove Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata Jovane R. Prekodravac, diplomiranog hemičara–mastera, pod naslovom:

„Sinteza tankih slojeva grafena metodom brzog termalnog odgrevanja iz različitih ugljeničnih prekursora i njihova karakterizacija“

Izrada doktorske disertacije pod navedenim naslovom odobrena je odlukom Nastavno–naučnog veća Fakulteta za fizičku hemiju sa VI redovne sednice od 12. marta 2015. godine. Na osnovu te odluke, Veće naučnih oblasti prirodnih nauka Univerziteta u Beogradu je na svojoj XV sednici od 26. marta 2015. godine dalo saglasnost da se prihvati predložena tema doktorske disertacije. Nakon pregleda doktorske disertacije, Komisija podnosi Nastavno–naučnom veću i Veću naučnih oblasti prirodnih nauka sledeći

IZVEŠTAJ

1. Prikaz sadržaja doktorske disertacije

Doktorska disertacija MSc Jovane R Prekodravac napisana je na 143 strane u skladu sa Uputstvom za oblik i sadržaj doktorske disertacije Univerziteta u Beogradu. Doktorska disertacija sadrži naslovnu stranu na srpskom i engleskom jeziku (2 strane), spisak članova komisije (1 strana), zahvalnicu (2 strane) i sledeće celine: Rezime na srpskom i engleskom jeziku (2 strane), Sadržaj (3 strane), Uvod (2 strane), Grafen (16 strana), Sinteza grafena metodom brzog termalnog odgrevanja (11 strana), Metode karakterizacije grafenskih tankih slojeva (10 strana), Cilj istraživanja (2 strane), Materijali i metode (16 strana), Rezultati i diskusija (52 strane), Zaključak (4 strane), Skraćenice i simboli (2 strane), Stručna biografija (1 strana) i Prilog (4 strane). Na kraju svakog poglavlja nalazi se spisak literature Reference – ukupno 127 navoda (13 strana). Tekst sadrži 84 slike i 13 tabela.

U delu Rezime na srpskom i engleskom jeziku, predstavljena je problematika sinteze grafenskih tankih slojeva metodom brzog termalnog odgrevanja. Ukratko je dat pregled podloga i ugljeničnih prekursora korištenih sa sintezu kao i uslova sinteze grafenskih tankih

slojeva. U poglavlju Uvod definisan je pojam ugljeničnih nanomaterijala. Ukratko je objašnjena struktura grafita kao alotropske modifikacije ugljenika, značaj i primena grafena kao materijala. Naglašeni su glavni ciljevi disertacije, način pripreme uzoraka i uslovi sinteze. U poglavlju Grafen detaljno su opisane struktura i osobine grafena, primena grafena u različitim oblastima i metode sinteze grafenskih tankih slojeva koje se danas najčešće primenjuju. Istaknute su prednosti i nedostaci navedenih metoda sinteze. U poglavlju Sinteza grafena metodom brzog termalnog odgrevanja (RTA) dat je pregled literaturnih podataka sinteze grafena ovom metodom na različitim podlogama i iz različitih ugljeničnih prekursora. Detaljno je objašnjen mehanizam sinteze grafena RTA metodom. U poglavlju Metode karakterizacije grafenskih tankih slojeva detaljno su opisane metode koje se najčešće koriste u karakterizaciji grafenskih tankih slojeva: ramanska spektroskopija, mikroskopija atomskih sila, skenirajuća elektronska mikroskopija i transmisiona elektronska mikroskopija. Posebno su istaknute specifičnosti interpretacije ramanskih spektara grafenskih tankih slojeva i detaljno opisano poreklo traka u spektru i njihova analiza. U poglavlju Cilj istraživanja ukratko su opisani aktuelnost problematike i načini sinteze grafena RTA metodom na različitim podlogama (silicijum, bakarna folija, grafit) iz različitih ugljeničnih prekursora (amorfni ugljenik, grafenske kvantne tačke, fullerol, grafit). Postavljen je cilj istraživanja u vidu ispitivanja uticaja podloge, vrste ugljeničnog prekursora i njegove koncentracije kao i uslova sinteze (temperatura i vreme odgrevanja) na kvalitet sintetisanih slojeva grafena. Poglavlje Materijali i metode daje pregled materijala korištenih u izradi doktorske disertacije. Opisani su poreklo i postupci sinteze ugljeničnih prekursora (amorfni ugljenik, grafenske kvantne tačke, fullerol i grafit) korištenih za sintezu grafenskih tankih slojeva. Detaljno su opisani postupci pripreme uzoraka za sintezu, uslovi sinteze i prenosa sintetisanih grafenskih tankih slojeva. Opisane su metode i instrumenti korišćeni za pripremu uzoraka (sistem za rasprašivanje metala), sintezu grafena (TorVak vakuumska peć) i karakterizaciju sintetisanih ugljeničnih prekursora i grafenskih tankih slojeva (Termogravimetrijska analiza, infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom, UV–Vis spektrofotometrija, mikroskopija atomskih sila, ramanska spektroskopija, skenirajuća elektronska mikroskopija i transmisiona elektronska mikroskopija).

U poglavlju Rezultati i diskusija prikazani su rezultati analize strukturnih i morfoloških karakteristika ugljeničnih prekursora i sintetisanih grafenskih tankih slojeva. Poglavlje je podeljeno u četiri glavne celine. U prvoj celini detaljno su okarakterisani sintetisani ugljenični prekursori fullerol i grafenske kvantne tačke. Druga celina prikazuje rezultate sinteze grafenskih tankih slojeva na silicijumu kao podlozi iz amorfno ugljenika, fullerola i

grafenskih kvantnih tačaka kao ugljeničnih prekursora. U okviru ove celine prezentovani su rezultati proučavanja uticaja podloge i vrste ugljeničnog prekursora na sintezu grafenskih tankih slojeva. Treća celina u okviru poglavlja *Rezultati i diskusija* prikazuje rezultate sinteze grafenskih tankih slojeva na bakarnoj foliji iz amornog ugljenika, fullerola i grafenskih kvantnih tačaka kao ugljeničnih prekursora. Prilikom sinteze na bakarnoj foliji ispitan je uticaj podloge, vrste i koncentracije ugljeničnog prekursora na sintezu tankih slojeva grafena. Četvrti deo *Rezultata i diskusije* opisuje sintezu grafenskih tankih slojeva na grafitnoj elektrodi koja je korištena kao podloga za sintezu i kao ugljenični prekursor. U toku sinteze ispitan je uticaj temperature i vremena odgrevanja na sintezu tankih slojeva grafena i njihov kvalitet.

U *Zaključku* su sumirani svi zaključci izvedeni iz rezultata dobijenih u doktorskoj disertaciji. Zaključak je prikazan u vidu tri celine: sinteza grafena na silicijumu, bakarnoj foliji i grafitu. Zaključci izvedeni iz rezultata dobijenih karakterizacijom i ispitivanjem navedenih uzoraka su u potpunosti saglasni sa postavljenim ciljevima.

2. Opis rezultata doktorske disertacije

Rezultati analize sintetisanih ugljeničnih prekursora pokazuju da je sinteza grafenskih kvantnih tačaka i fullerola uspešno urađena. Optičke, strukturne i morfološke osobine sintetisanih materijala detaljno su ispitane: termogravimetrijskom analizom, UV–Vis spektroskopijom, infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom, ramanskom spektroskopijom i mikroskopijom atomskih sila.

Analizom uzoraka grafenskih tankih slojeva sintetisanih na silicijumu pokazano je da sinteza grafena iz amornog ugljenika kao ugljeničnog prekursora nije moguća jer je ramanskom analizom u sintetisanim uzorcima potvrđeno prisustvo amornog ugljenika visoke defektnosti. Međutim, sinteza grafenskih tankih slojeva na silicijumu uspešno je izvedena iz grafenskih kvantnih tačaka i fullerola kao ugljeničnih prekursora. Ramanska analiza pokazala je da grafenski tanki slojevi sintetisani pri navedenim uslovima sadrže jedan sloj grafena relativno visoke defektnosti. Poređenjem osobina slojeva utvrđeno je da uzorci grafena sintetisani iz fullerola imaju izraženiju neuređenost u poređenju sa uzorcima grafena sintetisanih iz grafenskih kvantnih tačaka kao ugljeničnog prekursora. Mikroskopijom atomskih sila i skenirajućom elektronskom mikroskopijom dokazano je da sintetisani grafenski tanki slojevi nisu kontinualni. Zaključeno je da se u uzorcima grafena sintetisanih iz grafenskih kvantnih tačaka kao prekursora formira manji broj grafenskih fragmenata većih

dimenzija ($1 \mu\text{m}^2$) dok se iz fullerola kao prekursora formira veći broj grafenskih fragmenata manjih dimenzija ($0,6 \mu\text{m}^2$).

Kod sinteze grafenskih tankih slojeva na bakarnoj foliji ramanska spektroskopija pokazala je da do sinteze grafenskih tankih slojeva iz amornog ugljenika kao ugljeničnog prekursora dolazi samo pri koncentraciji od $0,06 \text{ mg/ml}$. Pri navedenoj koncentraciji ramanskom analizom potvrđena je sinteza jednoslojnog grafena visoke defektnosti. Sinteza grafenskih tankih slojeva iz grafenskih kvantnih tačaka i fullerola je moguća pri svim ispitanim koncentracijama ($0,25 \text{ mg/ml}$, $0,50 \text{ mg/ml}$, $0,75 \text{ mg/ml}$ i 1 mg/ml). Povećanje koncentracije ugljeničnog prekursora utiče na promenu broja sintetisanih grafenskih tankih slojeva i njihov kvalitet. Pri nižim koncentracijama ($0,25$ i $0,50 \text{ mg/ml}$) grafenskih kvantnih tačaka ili fullerola sintetisani su jednoslojni grafenski tanki slojevi niskog stepena defektnosti. Povećanjem koncentracije ugljeničnog prekursora ($0,75$ i 1 mg/ml) povećava se broj sintetisanih grafenskih tankih slojeva (2 sloja) i njihova defektnost. Morfološke karakteristike sintetisanih tankih slojeva grafena ispitane su mikroskopskim metodama koje su pokazale diskontinualnost grafenskih slojeva. Izmerene veličine grafenskih fragmenata sintetisanih iz amornog ugljenika (konc. $0,06 \text{ mg/ml}$), iznosile su u proseku $1 \mu\text{m}^2$. Dužina grafenskih fragmenata sintetisanih iz grafenskih kvantnih tačaka i fullerola povećava se sa povećanjem koncentracije ugljeničnog prekursora.

Sintezom grafenskih tankih slojeva na grafitnoj elektrodi koja je korištena kao podloga i ugljenični prekursor pokazano je da uslovi sinteze imaju veliki uticaj na broj sintetisanih slojeva i njihov kvalitet. Ramanskom analizom uzoraka sintetisanih na nižim temperaturama (600 i $700 \text{ }^\circ\text{C}$) dokazana je sinteza jednoslojnog grafena veće neuređenosti u poređenju sa višeslojnim grafenom koji je sintetisan na višoj temperaturi odgrevanja (800 i $900 \text{ }^\circ\text{C}$) i sadrži najverovatnije tri sloja. Rezultati ukazuju na to da su jednoslojni grafenski slojevi diskontinualni te da sa povećanjem temperature odgrevanja dolazi do sinteze homogenijeg višeslojnog grafena. Povećanje vremena odgrevanja nema uticaja na promenu broja sintetisanih grafenskih tankih slojeva međutim, produžavanjem vremena odgrevanja smanjuje se stepen defektnosti sintetisanog višeslojnog grafena. Dakle, vreme odgrevanja utiče na homogenost, kontinualnost i kvalitet sintetisanih grafenskih tankih slojeva. Mikroskopija atomskih sila i skenirajuća elektronska mikroskopija potvrdile su rezultate ramanske analize pri čemu se na površini uzoraka uočilo formiranje čestica legure bakra i nikla granularne morfologije čije se dimenzije smanjuju značajno sa povećanjem temperature odgrevanja i produžavanjem vremena odgrevanja.

3. Uporedna analiza rezultata disertacije sa rezultatima iz literature

Grafen kao ugljenični nanomaterijal je po prvi put izolovan 2004. godine mehaničkom eksfolijacijom. Za ovo otkriće, naučnici Konstantin Novoselov i Andre Geim su 2010. godine dobili Nobelovu nagradu za fiziku. Nakon izolacije, grafen je počeo intenzivno da se ispituje pre svega zbog izvanrednih osobina koje mu omogućavaju primenu u različitim oblastima od elektronike do medicine. Kako se osobine grafena značajno menjaju sa povećanjem broja slojeva, danas se velika pažnja posvećuje sintezi jednog sloja grafena bez defekata. Za sintezu se danas najčešće primenjuju pomenuta metoda mehaničke eksfolijacije, metoda grafitizacije silicijum–karbida, precipitacije ugljenika na površini prelaznih metala i metoda hemijske depozicije iz parne faze. Svaka od navedenih metoda ima svoje prednosti ali i nedostatke koji se najčešće odnose na ekonomsku neisplativost, zahtevanje rada na visokim temperaturama, ograničenja u vrsti i koncentraciji ugljeničnog prekursora i podloge na kojoj se vrši sinteza.

U ovoj doktorskoj disertaciji, sinteza grafenskih tankih slojeva je vršena metodom brzog termalnog odgrevanja (RTA). Metoda je i ranije korištena za sintezu grafena na različitim podlogama i iz različitih ugljeničnih prekursora. Prema podacima iz literature, rezultati sinteze RTA metodom pokazuju nastajanje višeslojnog, diskontinualnog sloja grafena sa značajnim defektima u strukturi. Međutim, ova istraživanja takođe pokazuju da je osobine grafena, kao što su broj slojeva, njihove dimenzije i kvalitet, moguće kontrolisati i menjati sa promenom uslova sinteze. U ovoj doktorskoj disertaciji po prvi put u literaturi su kao ugljenični prekursori za sintezu grafenskih tankih slojeva primenjene grafenske kvantne tačke i fullerol. Grafit je po prvi put u literaturi korišten istovremeno kao podloga i ugljenični prekursor za sintezu grafenskih tankih slojeva. Prilikom pripreme uzoraka za sintezu grafena na Si i Cu, vršena je modifikacija sadržaja Ni kupatila rastvaranjem ugljeničnog prekursora direktno u Ni kupatilu. Originalnim eksperimentalnim postupkom postignuto je dobijanje Ni tankog sloja dopiranog različitim ugljeničnim prekursorima na odabranim podlogama. Odabirom koncentracije prekursora ali i drugih parametara omogućeno je kontrolisanje broja slojeva grafena, od jednoslojnog do višeslojnog.

Rezultati prikazani u ovoj doktorskoj disertaciji pokazuju da je sintezu grafena moguće vršiti RTA metodom na različitim podlogama iz različitih ugljeničnih prekursora u čvrstom i tečnom agregatnom stanju. Odabirom pogodne podloge, vrste i koncentracije ugljeničnog prekursora i uslova sinteze (temperatura, vreme), moguće je kontrolisati proces sinteze i osobine sintetisanog grafena.

4. Naučni radovi i saopštenja u kojima su publikovani rezultati iz doktorske disertacije

1. **Jovana Prekodravac**, Svetlana Jovanović, Ivanka Holclajtner–Antunović, Davor Peruško, Valdimir Pavlović, Dragana Tošić, Biljana Todorović–Marković, Zoran Marković, Monolayer graphene films through nickel catalyzed transformation of fullerol and graphene quantum dots: A Raman spectroscopy study, *Physica Scripta T162* (2014) 014030 (IF=1.296).
2. **Jovana Prekodravac**, Zoran Marković, Svetlana Jovanović, Milica Budimir, Davor Peruško, Ivanka Holclajtner Antunović, Vladimir Pavlović, Zois Syrgiannis, Aurelio Bonasera, Biljana Todorović Marković, The effect of annealing temperature and time on synthesis of graphene thin films by rapid thermal annealing, *Synthetic Metals* 209 (2015) 461–467 (IF=2,299).
3. **Jovana Prekodravac**, Zoran Marković, Svetlana Jovanović, Ivanka Holclajtner–Antunović, Vladimir Pavlović, Biljana Todorović–Marković, Raman spectroscopy study of graphene thin films synthesized from solid precursor, *Optical and Quantum Electronics*, 48 (2016) 115 (IF=1,290).
4. **Jovana Prekodravac**, Zoran M Marković, Svetlana P Jovanovic, Ivanka D Holclajtner–Antunović, Dejan P Kepić, Milica D Budimir, Biljana M Todorović–Marković, Graphene quantum dots and fullerol as new carbon sources for single-layer and bi-layer graphene synthesis by rapid thermal annealing method, *Material Research Bulletin*, accepted for publication, available online: 19-DEC-2016, DOI: 10.1016/j.materresbull.2016.12.018, (IF=2,435).

1. Zaključak komisije

Na osnovu činjenica izloženih u ovom izveštaju i procenjujući rezultate doktorske disertacije, Komisija smatra da oni predstavljaju značajan i originalan doprinos saznanjima u oblasti fizičke hemije i uže naučne oblasti fizičke hemije nanomaterijala. Ova doktorska disertacija obuhvata savremenu problematiku sinteze grafenskih tankih slojeva na različitim podlogama iz različitih ugljeničnih prekursora sa akcentom na uticaju podloge, vrste i koncentracije ugljeničnog prekursora i uslova sinteze (temperatura i vreme odgrevanja) na kontrolisanje broja sintetisanih slojeva grafena i njihov kvalitet. Delovi disertacije kandidata

publikovani su u vidu četiri rada u međunarodnim časopisima sa SCI liste kategorija 2 M₂₁ i 2 M₂₂.

Na osnovu svega izloženog, Komisija predlaže Nastavno–naučnom veću Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu i Veću naučnih oblasti prirodnih nauka Univerziteta u Beogradu, da doktorsku disertaciju Jovane R. Prekodravac, mastera hemije, pod naslovom:

„Sinteza tankih slojeva grafena metodom brzog termalnog odgrevanja iz različitih ugljeničnih prekursora i njihova karakterizacija“

prihvati i odobri njenu javnu odbranu u cilju sticanja naučnog stepena doktora fizičkohemijskih nauka.

Članovi Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije:

dr Ivanka Holclajtner–Antunović, redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

dr Biljana Todorović–Marković, naučni savetnik Laboratorije za radijacionu hemiju i fiziku „Gama“, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Univerzitet u Beogradu

dr Gordana Ćirić–Marjanović, redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

dr Svetlana Jovanović Vučetić, naučni saradnik Laboratorije za radijacionu hemiju i fiziku „Gama“, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Univerzitet u Beogradu

dr Danica Bajuk–Bogdanović, naučni saradnik Fakulteta za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

Beograd, 23.12.2016. godine.