

UNIVERZITET U BEOGRADU
Fakultet za fizičku hemiju
Beograd

NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU FAKULTETA ZA FIZIČKU HEMIJU

Predmet: Izveštaj komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidatkinje mastera fizikohemičara Jelene Potočnik

Odlukom Nastavno-naučnog veća Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, sa X redovne sednice održane 10.07.2017. godine, imenovani smo za članove Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidatkinje **mastera fizikohemičara Jelene Potočnik**, pod naslovom: **Svojstva nanostrukturnih tankih slojeva nikla dobijenih metodom deponovanja pri malim uglovima.**

Izrada doktorske disertacije pod navedenim naslovom odobrena je odlukom Nastavno-naučnog veća sa V redovne sednice od 14.02.2014. godine. Na osnovu te odluke, Veće naučnih oblasti prirodnih nauka Univerziteta u Beogradu je na svojoj IV sednici od 27.02.2014. godine dalo saglasnost da se prihvati predložena tema doktorske disertacije.

Na osnovu pregleda i analize doktorske disertacije podnosimo Veću sledeći

I Z V E Š T A J

A. Prikaz sadržaja disertacije

Doktorska disertacija mastera fizikohemičara Jelene Potočnik napisana je na 167 strana, a u skladu sa *Uputstvom za oblikovanje doktorske disertacije Univerziteta u Beogradu*. Sastoji se iz sledećih celina: *Uvod* (6 strana), *Metode deponovanja tankih slojeva* (8 strana), *Deponovanje pri malim uglovima* (11 strana), *Cilj rada* (2 strane), *Eksperimentalne metode* (20 strana), *Rezultati i diskusija* (97 strana), *Zaključak* (6 strana), *Literatura* - 170 navoda (9 strana), *Prilog A* (5 strana), *Biografija autora i objavljeni naučni radovi* (3 strane). Disertacija sadrži ukupno 107 slika (od toga su 15 slika iz literature, a 92 slike predstavljaju vlastite rezultate) i 21 tabelu (od toga je 1 tabela sa podacima iz literature, a 20 tabela sa vlastitim rezultatima).

U poglavlju *Uvod* su prikazana osnovna svojstva nikla, načini dobijanja tankih slojeva nikla, kao i njihova primena. Takođe su prezentovani eksperimentalni rezultati analize tankih slojeva nikla koji su nađeni pregledom literature.

Poglavljje *Metode deponovanja tankih slojeva* je podeljeno na tri celine. U prvom delu su opisane fizičke metode deponovanja. U drugom delu su predstavljena svojstva tankih slojeva, dok je u trećem delu opisan proces nukleacije i rasta tankih slojeva.

U poglavlju *Deponovanje pri malim uglovima* su prikazani razvoj i osnove GLAD metode, dobijanje različitih struktura, kao i primena GLAD metode.

Poglavljje *Cilj rada* sadrži, u kratkim crtama, nameru ove teze, a to je da se u eksperimentalnom delu ispita uticaj debljine, ugla deponovanja i vrste dobijenih struktura na hemijska, magnetna, optička, električna i elektrohemijska svojstva tankih slojeva nikla.

Poglavlje *Eksperimentalne metode* sadrži dve celine i to deponovanje tankih slojeva nikla i metode analize uzoraka. U prvoj celini su detaljno opisane karakteristike aparature koja je služila za dobijanje tankoslojnih Ni struktura, kao i parametri pri kojima su izvođeni eksperimenti. U drugoj celini su prikazane metode za karakterizaciju uzoraka ispitivanih u ovom radu. Strukturna analiza je urađena skanirajućim elektronskim mikroskopom (SEM), difrakcijom X-zraka (XRD) i mikroskopom u polju atomskih sila (AFM). Hemijska analiza deponovanih uzoraka je izvršena rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (XPS). Magnetna i optička karakterizacija je urađena pomoću mikroskopa zasnovanog na magnetno-optičkom Kerr-ovom efektu (MOKE), odnosno spektroskopskim elipsometrom (SE). Električna svojstva su analizirana metodom četiri tačke, a elektrohemijaska cikličnom voltametrijom (CV).

Poglavlje *Rezultati i diskusija* je podeljeno na četiri celine. U prvom delu su prikazani rezultati dobijeni za uzorke koji se sastoje iz vertikalnih stubića. Svojstva tankih slojeva nikla koji se sastoje iz kosih stubića su prikazana u drugom delu. U trećem delu su predstavljeni rezultati za uzorke koji se sastoje iz cik-cak struktura. Elektrohemijaska svojstva analiziranih tankih slojeva nikla su prikazana u četvrtom delu.

U poglavlju *Zaključak* su sumirani rezultati i zaključci istraživanja obuhvaćeni tezom.

U delu *Prilog A* su prikazani rezultati eksperimenta formiranja karbidne faze nikla tokom čišćenja površine uzorka jonima argona u XPS-u.

B. Opis rezultata disertacije

U okviru ovog rada, tanki slojevi nikla su dobijeni metodom deponovanja pri malim uglovima, primenom elektronskog bombardovanja mete, u uslovima visokog vakuuma. Nanostrukturni uzorci nikla su deponovani na podlogu od stakla. Dobijeni tanki slojevi su se sastojali iz vertikalnih, kosih i cik-cak stubića. Menjanjem ugla pod kojim se podloga nalazi, u odnosu na fluks atoma nikla, deponovani su uzorci različite poroznosti. Deponovanje je vršeno pri dva različita ugla, u odnosu na normalu na površinu, i to 65° i 85° . Osnovni cilj ovih eksperimentalnih istraživanja je doprinos što boljem razumevanju promena svojstava tankih slojeva nikla koje nastaju pri različitim uslovima deponovanja. Proučavan je uticaj debljine, strukture i poroznosti slojeva nikla na hemijska, magnetna, optička, električna i elektrohemijaska svojstva deponovanih uzoraka.

Strukturna svojstva tankih slojeva nikla su analizirana skanirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), mikroskopijom u polju atomskih sila (AFM), kao i difrakcijom X-zraka (XRD). Skanirajuća elektronska mikroskopija je potvrdila oblik dobijenih struktura, a pomoću ove metode je određena i debljina deponovanih slojeva, kao i prečnik stubića. Utvrđeno je da, kako debljina deponovanih slojeva raste, tako raste i prečnik stubića. AFM metodom je analizirana saturaciona srednja površinska hrapavost dobijenih uzoraka, dok je metoda difrakcije X-zraka služila za identifikaciju prisutnih faza u njima. Pokazano je da tanki slojeva nikla rastu preferentno duž (111) pravca. Takođe, XRD metodom su određene veličine kristalita, kao i konstanta rešetke.

Određivanje sastava uzoraka i identifikacija hemijskih veza je vršena rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (XPS). Analizom dobijenih rezultata je utvrđeno da je metalni nikel dominantna komponenta u deponovanim uzorcima. Pored nikla, nađeno je i prisustvo nečistoća, kao što su kiseonik i ugljenik, čak i u dubljim slojevima uzorka. Njihovo prisustvo se može povezati sa poroznom strukturom nanostrukturnih tankih slojeva nikla i činjenicom da su uzorci bili izloženi vazduhu pre analize.

Magnetna svojstva uzoraka su posmatrana mikroskopom koji je zasnovan na magnetno-optičkom Kerr-ovom efektu (MOKE). Kod svih uzoraka je uočena magnetna anizotropija u ravni, u pravcu jedne ose. Analizirajući dobijene rezultate je nađeno da hrapavost utiče na

koercitivnost deponovanih uzoraka i to za uzorke manjih debljina, ali kako se debljina povećava, magnetna svojstva su uglavnom određena mehanizmom rasta samih stubića. Posmatrajući vrednosti koercitivnosti, koje su merene pri dva suprotna azimutalna ugla, uočeno je da se javlja anizotropija koercitivnosti. Do anizotropije dolazi zato što je pored komponente magnetizacije koja se nalazi u ravni, u deponovanim uzorcima uočeno i prisustvo komponente koja je usmerena van ravni uzorka, tj. prisustvo polarne komponente. Samim tim se tokom snimanja u longitudinalnom režimu rada (LMOKE) beleži ukupan signal koji potiče i od longitudinalnog i od polarnog Kerr-ovog efekta. Izvršeno je razdvajanje signala (sabiranjem i oduzimanjem histerezisnih petlji) i analizirano je ponašanje LMOKE komponente magnetizacije u funkciji debljine deponovanih slojeva. Upoređujući vrednosti za koercitivnost uzoraka sa istom strukturom, a koji su deponovani pri uglovima 65° i 85° , nađeno je da koercitivnost raste kako se povećava poroznost analiziranih uzoraka.

Spektroskopskom elipsometrijom su analizirana optička svojstva tankih slojeva nikla. Kod svih uzoraka je uočeno da se indeks prelamanja smanjuje, dok koeficijent ekstinkcije raste sa debljinom. Indeks prelamanja, na vrednosti energije fotona od 1,96 eV (što odgovara talasnoj dužini od 633 nm), je iskorišćen za određivanje poroznosti deponovanih slojeva. Nađeno je da se, kod svih deponovanih struktura, poroznost povećava sa porastom debljine uzoraka. Spektroskopskom elipsometrijom se određivala i optička otpornost tankih slojeva Ni. Nađeno je da optička otpornost zavisi, kako od prisustva nikl oksida u deponovanim slojevima, tako i od strukture samih slojeva (širina stubića, granica zrna, poroznost, itd.).

Metoda četiri tačke je služila za određivanje električne otpornosti uzoraka. Kod uzoraka koji se sastoje iz vertikalnih i kosih stubića, deponovanih pod uglovima od 65° i 85° , je nađeno da električna otpornost opada sa porastom debljine, što se može povezati sa boljom kristalinošću sloja, manjom gustinom defekata, kao i smanjenjem udela granice zrna. U slučaju uzoraka koji se sastoje iz cik-cak struktura uočen je porast u električnoj otpornosti sa debljinom, što je posledica veće poroznosti ovih slojeva, odnosno izraženim uticajem adsorbovanog kiseonika na granicama zrna. Treba napomenuti da su optička merenja pokazala da optička otpornost prati promenu električne otpornosti.

Elektrohemijska svojstva tankih slojeva nikla su analizirana cikličnom voltametrijom. Proučavane su serije uzoraka, različitih struktura, koje su dobijene deponovanjem pod uglom od 65° . Pokazano je da je reakcija izdvajanja vodonika na tankim slojevima nikla koji se sastoje iz vertikalnih, kosih i cik-cak struktura više katalizovana u odnosu na polikristalni Ni. Razlog je veća elektrohemijski aktivna površina, odnosno formiranje više aktivnih centara za adsorpciju vodonika i zatim za njegovo izdvajanje.

C. Uporedna analiza rezultata disertacije sa rezultatima iz literature

Zahvaljujući dobroj kombinaciji fizičkih i hemijskih svojstava, kao pogodan materijal za deponovanje i istraživanje je izabran nikl, koji pokazuje interesantna svojstva u zavisnosti od debljine i vrste strukture. Pored toga, pregledom dostupne literature nađeno je jako malo podataka za nanostrukturne tanke slojeve nikla koji su dobijeni GLAD metodom.

M. Hemmous i saradnici [M. Hemmous, A. Layadi, L. Kerkache, N. Tiercelin, V. Preobrazhensky, P. Pernod, Metall. Mater. Trans. A 46 (2015) 4143] su proučavali uticaj podloge i debljine na magnetna svojstva deponovanog tankog sloja nikla. Među korišćenim podlogama se nalazi i staklo. Nađeno je da koercitivnost i saturaciono polje monotono rastu sa porastom debljine tankih slojeva. Uočeno je da ove razlike u vrednosti saturacionog polja, u funkciji debljine, mogu ukazivati na postojanje različitih anizotropija u dobijenim slojevima. *C. Nacereddine* i saradnici [C. Nacereddine, A. Layadi, A. Guittoum, S.M. Cherif, T. Cheuveau, D. Billet, J.B. Youssef, A. Bourzami, M.H. Bourahli, Mater. Sci. Eng. B 136 (2007) 197] su deponovali tanke slojeve nikla, različitih debljina, na podlogu od stakla.

Nađeno je da su dobijeni slojevi polikristalni sa (111) strukturom. Za sistem Ni/staklo slojevi poseduju veliku gustinu zrna. Kako se povećava debljina slojeva, povećava se i veličina zrna i oni postaju izduženi. Ponašanje električne otpornosti za sistem Ni/staklo ukazuje da, u posmatranom opsegu debljina, difuzija na granicama zrna predstavlja glavni doprinos promeni otpornosti. Svi uzorci poseduju osu lake magnetizacije u ravni i veće vrednosti koercitivnog polja koje mogu da se povežu sa većom veličinom zrna. **U ovoj tezi, dobijene vrednosti za koercitivnost vertikalnih stubića nikla koji su deponovani pod uglom od 65° su u dobrom slaganju sa rezultatima koje su dobili Nacereddine i saradnici.** Takođe, pokazano je da se saturaciono polje povećava sa povećanjem debljine. *P. Kumar* sa saradnicima [P. Kumar, M.G. Krishna, A.K. Bhattacharya, Bull. Mater. Sci. 32 (2009) 263] je ispitivao efekat debljine deponovanih slojeva, vrste i temperature podloge na strukturu i magnetna svojstva tankih slojeva nikla. Videli su da, za filmove koji su deponovani na borosilikatnom staklu, veličina kristalita, koercitivnost i gustina energije magnetizacije prvo rastu, zatim dostižu maksimalne vrednosti na nekoj određenoj debljini i nakon toga počinju da opadaju. Utvrđeno je da veličina zrna u početku raste sa porastom temperature podloge, a nakon toga postaje konstantna. Sa porastom temperature podloge slojevi postaju kristalni i dolazi do pojave preferentne (111) orijentacije. **Slično dobijenim rezultatima od strane navedenih istraživačkih grupa, u ovoj tezi, metodom difrakcije X-zraka, je pokazano da deponovani nanostrukturni tanki slojevi nikla rastu preferentno duž (111) pravca. Takođe, u ovoj tezi je uočen trend rasta i, nakon toga, opadanja koercitivnosti sa debljinom. Na osnovu XRD analize je dobijeno da se deponovani stubići nikla sastoje iz velikog broja kristalita, što je slično sa rezultatima dobijenim od strane Aprelev-a i saradnika [P. Aprelev, Y. Gu, R. Burtovyy, I. Luzinov, K.G. Kornev, J. Appl. Phys. 118 (2015) 074901] za slučaj nanoštapića nikla koji su dobijeni elektrohemijском sintezom.**

Magnetna svojstva tankih slojeva nikla koji se sastoje od kosih stubića analizirao je *T. Otiti* [T. Otiti, J. Mater. Sci. 39 (2004) 477]. Kvalitativno, rezultati su se mogli objasniti prisustvom kosih stubića koji poseduju anizotropiju oblika zbog prisustva spojenih strukturnih jedinica, koja utiče na demagnetizaciju magnetnog polja. U ravni uzorka, pravac ose lake magnetizacije leži normalno na upadnu ravan (za uzorke koji su deponovani pri malim upadnim uglom fluksa gasne faze). Osa lake magnetizacije, za velike upadne uglove fluksa isparavanog materijala, menja svoj pravac i postaje paralelna upadnoj ravni. Magnetna anizotropija ovih uzoraka se može objasniti posmatranjem njihove mikrostrukture. Dobijeni rezultati ukazuju na veoma veliku osjetljivost magnetnog ponašanja uzoraka od mikrostrukturne morfologije. **U ovoj tezi je, takođe, uočeno da je osa lake magnetizacije usmerena van ravni uzorka, što je slično sa rezultatima koje je dobio T. Otiti.**

F. Maghazeii sa saradnicima [F. Maghazeii, H. Savaloni, M. Gholipour-Shahraki, Opt. Commun. 281 (2008) 4687] je posmatrao uticaj uslova deponovanja i debljine na optička svojstva tankih slojeva nikla deponovanih u uslovima ultra-visokog vakuuma. Analiza optičkih konstanti ovih uzoraka je pokazala da je disperziono ponašanje osetljivo na promenu parametara deponovanja. Defekti u strukturi, koji utiču na stvaranje različitih granica zrna, kao i različiti procesi koji se odigravaju u toku samog rasta filma su posledica različite kristalne orijentacije. Kvantitativno je pokazano da postoji veza između preferentne orijentacije, hrapavosti površine dobijenih polikristalnih Ni tankih slojeva i njihovih optičkih svojstava. Dok jedna preferentna orijentacija utiče na smanjenje apsorpcije uzoraka, pojava neke druge orijentacije je povećava. **U ovoj tezi je uočeno da na apsorpciju utiče debljina deponovanih slojeva, kao i vrsta stubića od kojih se sloj sastoji (vertikalni, kosi i cik-cak stubići).**

Tanki filmovi nikla su, pod različitim uslovima, deponovani na podlogu od hroma metodom magnetronskog rasprašivanja od strane *J. Xu* i saradnika [J. Xu, T.M. Shao, G. Jin, Vacuum 84 (2010) 478]. Oni su istraživali uticaj temperature deponovanja i odgrevanja na

mikrostrukturna i električna svojstva tankih slojeva nikla. Takođe, analizirana je i veza između mikrostrukture i otpornosti dobijenih uzoraka. Nađeno je da uzorci pokazuju polikristalnu mikrostrukturu. Visoka temperatura deponovanja ubrzava agregaciju kristalnih zrna, a odgrevanje utiče na povećanje gustine filmova, dok rezultati električnih svojstava uzoraka ukazuju da su promene u otpornosti povezane sa veličinom zrna i kristaličnosti. Na osnovu analize dobijenih rezultata su zaključili da temperatura u toku deponovanja ima mnogo veći uticaj na otpornost dobijenih uzoraka od procesa odgrijevanja. **U ovoj tezi je nađeno da, u slučaju vertikalnih i kosih stubića, električna otpornost ima opadajući trend sa debljinom. Za cik-cak strukture, električna otpornost raste sa debljinom, što ukazuje na veću poroznost, odnosno izražen uticaj adsorbovanog kiseonika na granicama zrna. Takođe, nađeno je da su dobijene vrednosti za električnu otpornost tankih slojeva nikla koji se sastoje iz vertikalnih stubića, a deponovani su pod uglom od 65°, u dobrom slaganju sa vrednostima koje su dobili Xu i saradnici.**

D. Hall i saradnici [D.S. Hall, C. Bock, B.R. MacDougall, J. Electrochem. Soc. 160 (2013) F235-F243] su proučavali elektrohemijska svojstva Ni pomoću ciklične voltametrije. Našli su da se opadanje aktivnosti reakcije izdvajanja vodonika metalne Ni katode može povezati sa prodiranjem vodonika u materijal elektrode. Dodatak vodonika u elektrodu menja elektronsku strukturu na površini elektroda/rastvor i samim tim utiče na aktivnost reakcije izdvajanja vodonika. Posmatralo se kako oksidacija utiče na svojstva katode. Uočeno je da je snimanje cikličnom voltametrijom na metalnoj Ni elektrodi, u baznom rastvoru, teško reprodukovati u zadovoljavajućem stepenu, čak i ako se rastvori menjaju, a elektrode poliraju pre svakog eksperimenta. Da bi se izbeglo nagomilavanje vodonika u elektrodi i pojava grešaka pri merenju potrebno je redovno obnavljati elektrodu (sečenje i poliranje) da bi se uklonilo što više materijala elektrode koji je bio izložen uticaju elektrolita i koji je učestvovao u eksperimentu. **U dostupnoj literaturi nije nađeno podataka za reakciju izdvajanja vodonika na nanostrukturnim tankim slojevima nikla. U ovoj tezi je dobijeno da je reakcija izdvajanja vodonika mnogo više katalizovana u slučaju analiziranih uzoraka, u odnosu na polikristalni Ni. Razlog leži u činjenici da nanostrukturni tanki slojevi nikla imaju veću elektrohemijski aktivnu površinu, odnosno poseduju više centara za adsorpciju vodonika i kasnije za njegovo izdvajanje.**

D. Naučni radovi i saopštenja iz oblasti disertacije

Radovi objavljeni u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21):

1. **J. Potočnik**, M. Nenadović, N. Bundaleski, B. Jokić, M. Mitrić, M. Popović, Z. Rakočević, The influence of thickness on magnetic properties of nanostructured nickel thin films obtained by GLAD technique, *Materials Research Bulletin* 84 (2016) 455–461 (IF = 2,446)
2. **J. Potočnik**, M. Nenadović, N. Bundaleski, M. Popović, Z. Rakočević, Effect of thickness on optical properties of nickel vertical posts deposited by GLAD technique, *Optical Materials* 62 (2016) 146-151 (IF = 2,238)

Radovi objavljeni u međunarodnim časopisima (M23):

1. **Jelena Potočnik**, Maja Popović, Zlatko Rakočević, Svetlana Štrbac, Hydrogen Evolution on Columnar Ni Thin Films Obtained by GLAD, *International Journal of Electrochemical Science* 12 (2017) 4692-4701 (IF = 1,692)

Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja štampani u izvodu (M34):

1. **J. Potočnik**, M. Popović, Z. Rakočević, Magnetic Properties of nickel vertical posts, Third regional roundtable: Refractory, process industry, nanotechnologies and nanomedicine - ROSOV PIN, The Book of Abstracts (2017) pp. 79

E. Zaključak komisije

Na osnovu izloženog komisija zaključuje da rezultati kandidatkinje mastera fizikohemičara Jelene Potočnik prikazani u okviru ove disertacije predstavljaju originalan i značajan naučni doprinos u oblasti fizičke hemije, posebno u oblasti fizičke hemije materijala. Iz disertacije kandidatkinja ima objavljena tri rada u međunarodnim časopisima (2 rada kategorije M21 i jedan rad kategorije M23). Takođe, kandidatkinja ima objavljeno jedno saopštenje, štampano u izvodu, na međunarodnom naučnom skupu.

Na osnovu izloženog, komisija pozitivno ocenjuje disertaciju mastera fizikohemičara Jelene Potočnik pod naslovom: **Svojstva nanostrukturnih tankih slojeva nikla dobijenih metodom deponovanja pri malim uglovima** i predlaže Nastavno-naučnom veću Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu da prihvati ocenu komisije i odobri javnu odbranu disertacije, čime bi bili ispunjeni svi uslovi da kandidatkinja stekne zvanje *doktor fizičko-hemijskih nauka*.

ČLANOVI KOMISIJE:

dr Slavko Mentus, redovni član SANU i redovni profesor u penziji
Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

dr Maja Popović, naučni saradnik
Institut za nuklearne nauke Vinča, Univerzitet u Beogradu

dr Nikola Cvjetićanin, redovni profesor
Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

dr Ivana Stojković Simatović, docent
Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

U Beogradu, _____