

НАЗИВ ФАКУЛТЕТА Технолошки факултет Нови Сад

## ИЗВЕШТАЈ О ОЦЕНИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

-обавезна садржина- свака рубрика мора бити попуњена

(сви подаци уписују се у одговарајућу рубрику, а назив и место рубрике не могу се мењати или изоставити)

I ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ
<p>1. Датум и орган који је именовao комисију 25.09.2020. Наставно-научно веће Технолошког факултета Нови Сад, Универзитет у Новом Саду</p> <p>2. Састав комисије са знаком имена и презимена сваког члана, звања, назива уже научне области за коју је изабран у звање, датума избора у звање и назив факултета, установе у којој је члан комисије запослен:</p> <p>Председник: <b>Жељка Цвејић</b>, редовни професор, Експериментална физика кондензоване материје, изабрана 08.06.2018., Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду</p> <p>Ментор/члан: <b>Владимир В. Срдић</b>, редовни професор, Неорганске технологије и материјали, изабран 19.10.2006., Технолошки факултет Нови Сад, Универзитет у Новом Саду</p> <p>члан: <b>Марија Милановић</b>, ванредни професор, Инжењерство материјала, изабрана 14.09.2020., Технолошки факултет Нови Сад, Универзитет у Новом Саду</p> <p>члан: <b>Иван Стијеповић</b>, научни сарадник, Техничко-технолошке науке, технолошко инжењерство, изабран 25.04.2019., Технолошки факултет Нови Сад, Универзитет у Новом Саду</p> <p>члан: <b>Бранимир Бајац</b>, научни сарадник, Техничко-технолошке науке – наука о материјалима 27.05.2019., Институт БиоСенс, Универзитет у Новом Саду</p>
II ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ
<p>1. Име, име једног родитеља, презиме: Јована, Дејан, Станојев</p> <p>2. Датум рођења, општина, држава: 22.01.1991., Нови Сад, Република Србија</p> <p>3. Назив факултета, назив студијског програма дипломских академских студија – мастер и стечени стручни назив Технолошки факултет Нови Сад, инжењерство материјала, мастер инжењер технологије</p> <p>4. Година уписа на докторске студије и назив студијског програма докторских студија 2015. инжењерство материјала</p> <p>5. Назив факултета, назив магистарске тезе, научна област и датум одбране:</p> <p>6. Научна област из које је стечено академско звање магистр а наука:</p>
III НАСЛОВ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:
Развој нехлађеног инфрацрвеног детектора на бази олово селенида
IV ПРЕГЛЕД ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:
Навести кратак садржај са знаком броја страна, поглавља, слика, шема, графикона и сл.
Докторска дисертација мастер инж. технологије Јоване Станојев је јасно подељена у седам

поглавља:

Увод (стр. 1–4),

Теорисјки део (стр. 5–42),

Материјали и методе (стр. 43–53),

Експериментални део (стр. 54–71),

Резултати и дискусијаискусија (стр. 72–110),

Закључак (стр. 111–114),

Литература (стр. 115–126).

Докторска дисертација кандидата написана је на 126 страна А4 формата. Садржи 98 слика, 9 табела, 108 литературних навода, уз кључу документацију и кратак извод (на српском и енглеском) на почетку.

## **V ВРЕДНОВАЊЕ ПОЈЕДИНИХ ДЕЛОВА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ;**

У *уводу*, кандидаткиња Јована Станојев, укратко представља значај развоја инфрацрвених сензора за потребе анализе квалитета и безбедности хране и лекова, објашњава разлике између различитих уређаја за анализу лекова и детекцију штетних материја у људској и животињској храни итд. Такође, даје и кратак опис система инфрацрвеног сензора, објашњава мане инфрацрвених извора и наглашава мотив и важност развоја квалитетног инфрацрвеног детектора.

У *теоријском делу* кандидаткиња прво детаљно објашњава историју развоја и поделу инфрацрвених детектора, а затим и физичке феномене везане за инфрацрвене детектора и везу са параметрима као што су детективност и еквивалентна снага шума, који представљају најзначајније карактеристике једног детекторског система. Затим објашњава феномен фотопроводљивости и различите рекомбинационе механизме који се дешавају у полупроводничким материјалима. Након тога представља олово халкогениде, са посебним акцентом на олово селениду и његовим карактеристикама јер је овај полупроводнички материјал био тема истраживања у овој докторској дисертацији. Кандидаткиња истиче значај сензитизације полупроводника IV-VI групе у коју спада и олово селенид и објашњава недостатке досадашњих инфрацрвених детектора на бази олово селенида, са јасним излагањем идеје њеног истраживања у циљу развоја фотонапонског инфрацрвеног детектора, на начин на који још увек није представљен у литератури и патентима. На крају представља други део истраживања у оквиру тезе који се бави развојем електроде транспарентне у средњем инфрацрвеном опсегу, на бази угљеничних наноцеви, објашњава разлог за развој овакве електроде и начин на који ће се електрода имплементирати у систем развијеног инфрацрвеног детектора.

У поглављу *Материјали и методе* представљени материјали који су коришћени за процесирање филма олово селенида и танке електроде на бази угљеничних наноцеви. Након тога су представљене методе и уређаји коришћени за карактеризацију филмова. За потребе експеримената ове докторске тезе испројектоване су и јединствене коморе, електроде и поставке експеримената, које су такође објашњене у овом делу. На крају овог поглавља укратко је објашњен и модел коначних елемената који ће бити коришћен за математичко моделовање и симулације.

*Експериментални део* садржи процес припреме олово селенидних филмова и различите процесе сензитизације којима су филмови подвргнути након припреме. Као битан део дисертације, процес одабира оптималних параметара сензитизације је детаљно објашњен. Објашњени су различити начини сензитизације којима се приступило у циљу добијања фотопроводних и фотонапонских инфрацрвених детектора на бази олово селенида. У склопу одабира одговарајућих параметара за један од начина сензитизације (одгревање дефокусираним ласером), приказани су резултати симулација применом методе коначних елемената у програму COMSOL Multiphysics. Други врло важан део јесте опис припреме транспарентне електроде на бази угљеничних наноцеви, који се састојао од примене технике депозиције слој-по-слој и различитих прекурсора у циљу добијања електроде оптималних параметара.

У поглављу о *резултатима*, са *дискусијом*, приложени су подаци о испитивању фазног састава и микроструктуре филмова на бази олово селенида и њиховим електричним својствима. Прво су карактерисани филмови олово селенида, који су подвргнути стандардним процесима сензитизације на повишеној температури у атмосфери ваздуха или јода и ваздуха. Резултати структурне карактеризације пре свега показује да је добијен тражени фазни састав кубног олово селенида, дебљине између 1 и 2  $\mu\text{m}$ . Након процеса сензитизације, анализа фазног састава је указала на формирање нове, оксидне фазе олово селенида услед дифузије кисеоника по границама зрна поликристалног филма. Микроструктурна анализа је потврдила раст зрна олово селенида. Ови резултати су повезани са резултатима из литературе, на основу чега је претпостављено да је током процеса сензитизације дошло до формирања језгро-омотач структуре, где је језгро остало олово селенид, а као омотач је формирана оксидна фаза олово селенида – олово селенит. Холовим мерењима је потврђено да су филмови олово селенида пре процеса сензитизације п-тип полупроводника, а након сензитизације су порстали н-тип полупроводника са већом концентрацијом носилаца наелектрисања. Мерењем струјно-напонске зависности филмова олово селенида пре процеса сензитизације, јасно је да овакви филмови нису осетљиви на инфрацрвено зрачење и да постају осетљиви на инфрацрвено зрачење након сензитизације на повишеној температури (350 – 400 °C) у атмосфери ваздуха или јода и ваздуха. Филмови код којих је сензитизација вршена у атмосфери јода и ваздуха такође показују осетљивост на инфрацрвено зрачење, што је такође у складу са литературним подацима. Први део резултата је био потврда да је

овладано техникама процесирања филмова олово селенида осетљивих на инфрацрвено зрачење, који су раније представљени у литератури и који ће бити коришћени ради поређења са резултатима карактеризације филмова процесираних на нов начин. Нови начин процесирања се састојао у коришћењу импулсног извора светлости током процеса сензитизације за загревање површине филмова олово селенида у циљу добијања фотонапонског инфрацрвеног детектора. Најпре су представљени резултати симулација ради утврђивања оптималних параметара ласера, који је коришћен као један од импулсних извора. Утврђено је да се коришћењем дефокусираног ласерског снопа загрева површина филмова олово селенида до температуре 400 °C и самим тим формира се термички градијент дуж попречног пресека филма олово селенида. Испитивањем својстава филмова олово селенида код којих је сензитизација вршена дефокусираним ласером, потврдили су се резултати симулација. Идентификовано је присуство кубне кристалне форме олово селенида, као и присуство перовскитне оксидне фазе. Након тога је урађена и морфолошка карактеризација заједно са EDS елементарном анализом, на основу које је јасно потврђено веће присуство кисеоника у површинском слоју филма олово селенида третираног дефокусираним ласером, што указује на претпоставку да је дошло до формирања температурног градијента дуж попречног пресека и потенцијалног формирања п-н хомоспоја у материјалу. Мерењем струјно-напонске зависности у мраку и током озрачивања извором инфрацрвеног зрачења, потврђена је осетљивост филмова на инфрацрвено зрачење. Други сет узорака је третиран ксенонском лампом, као другим импулсним извором светлости, који поред дефокусираног ласера може да се користи у сврху процесирања фотопроводног инфрацрвеног детектора на бази олово селенида са п-н хомоспојем у структури. Структурна и електрична карактеризација ових филмова је исто потврдила да је дошло до формирања оксидне фазе у филмовима, као и осетљивост филмова на инфрацрвено зрачење. На крају овог поглавља су представљени и продискутовани резултати припреме електроде транспарентне у средњем инфрацрвеном опсегу. Приказани су резултати више различитих начина процесирања и утврђено је да се електрода задовољавајуће транспарентности и слојне отпорности добија алтернативним депоновањем карбоксилних вишеслојних угљеничних нанопроводника и полиетиленимина техником слој-по-слој.

У последњем поглављу, јасно су сумирани *закључци* реализованих истраживања, који поуздано представљају карактеристике потопроводних и фотонапонских инфрацрвених детектора на бази олово селенида, као и транспарентне електроде, и испуњавају циљеве постављене у пријави дисертације.

*Референце* броје 108 литературних навода повезаних са тематиком истраживања.

## **VI СПИСАК НАУЧНИХ И СТРУЧНИХ РАДОВА КОЈИ СУ ОБЈАВЉЕНИ ИЛИ ПРИХВАЋЕНИ ЗА ОБЈАВЉИВАЊЕ НА ОСНОВУ РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА У ОКВИРУ РАДА НА ДОКТОРСКОЈ ДИСЕРТАЦИЈИ**

### Научни радови у часописима категорије M21

J. Stanojević, B. Bajac, Z. Cvejić, J. Matović, V. V. Srdić, Development of MWCNT thin film electrode transparent in the mid-IR range, *Ceramics International* (2020), Vol. 46, Issue 8, Part A, pp. 11340-11345

### Саопштење са међународног скупа штампано у изводу M34

J. Stanojević, B. Bajac, J. Matović, V. V. Srdić, Development of layer-by-layer assembled MWCNT transparent thin film electrode, *NANO-DAY IV*, December 11-14, 2019, Milano, Italy

J. Stanojević, B. Bajac, J. Matović, V. V. Srdić, Processing of nanostructured CNT-based thin film electrode, 13 th Conference for Young Scientists in Ceramics, October 16-19, 2019, Novi Sad, Serbia

J. Stanojević, B. Bajac, J. Matović, V. V. Srdić, Fabrication of carbon-based electrodes transparent in UV/Vis and IR range, 5 th Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, June 11-13, 2019, Belgrade, Serbia

## VII ZAKЉUČCI OДНОСНО РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА

У оквиру докторске тезе презентовани су резултати структурне, морфолошке и електричне карактеризације филмова на бази олово селенида, који су процесирани у циљу добијања стандардних детектора и нових фотонапонских инфрацрвених детектора, који су на овај начин први пут реализовани у оквиру ове докторске дисертације. Такође, презентовани су и резултати, структурне, морфолошке, оптичке и електричне карактеризације електроде на бази угљеничних нанопеви, транспарентне у средњем инфрацрвеном опсегу.

Процесом термичког напаравања у високом вакууму су добијени филмови олово селенида на силицијумском супстрату. Дебљине филмова су се кретале између 1  $\mu\text{m}$  и 2  $\mu\text{m}$ , у зависности од дужине трајања процеса термичког напаравања. Холовим мерењима је утврђено да су овакви филмови олово селенида полупроводници п-типа. Олово селенидни филмови пре процеса сензитизације нису показали осетљивост на инфрацрвено зрачење. Рендгеноструктурном анализом PbSe филма пре процеса сензитизације је потврђено присуство кубне фазе олово селенида у филму, на основу идентификације пикова на позицијама око 25°, 29°, 42° и 49°. AFM анализа је потврдила да су напаравани филмови зрнасте структуре, са униформном расподелом величине зрна. SEM анализом је попречног пресека филма олово селенида пре процеса сензитизације је потврђена добра адхезија на силицијумски супстрат, што указује чињеницу да су одабрани адекватни процесни параметри за добијање стабилних филмова, који ће даље бити подвргнути различитим процесима сензитизације.

Направљена је серија узорка термички третираних у атмосфери ваздуха на температурама између 300 °C и 400 °C, у временским интервалима од 30 мин до 3 часа. Дифузијом кисеоника по граници зрна олово селенида, на повишеним температурама, дошло је до формирања перовскитне фазе олово селенида (PbSeO<sub>3</sub>), што је и потврђено рендгеноструктурном анализом. Сензитизацијом на повишеним температурама у атмосфери ваздуха, претпоставља се да је вероватно дошло до формирања језгро-омотач структуре, где је језгро олово селенидне фазе, а омотач оксидне фазе, која се формира услед дифузије кисеоника по граници зрна. Холовим мерењем утврђено је да је овакав систем, потенцијалне језгро-омотач структуре, полупроводник н-типа. Током термичког третмана дошло је до раста поликристалних зрна олово селенида, што је и потврђено AFM анализом, где је уочено да узорци који су дуже време термички третиран на повишеној температури имају и већа зрна. Струјно/напонска зависност ових узорка показује осетљивост на инфрацрвено зрачење. Отпор узорка након термичког третмана је порастао са 200-300  $\Omega$ , на вредности и до 100 k $\Omega$ .

Други начин стандардне методе сензитизације филмова на бази олово селенида је термички третман у атмосфери јода и ваздуха. Узорци филмова олово селенида су прво загревани у атмосфери јода на повишеној температури у временском интервалу од 5 до 60 мин, а након тога су термички третиран у атмосфери ваздуха. Рендгеноструктурна анализа је показала присуство олово селенидне фазе, као и присуство различитих оксидних фаза. Јод је обезбедио рекристализацију система и уградњу кисеоника у омотач зрна олово селенида. SEM анализом површине узорка третираног у атмосфери јода и ваздуха, јасно се уочава формирање нове фазе у чијем саставу се налази и јод. Вредности отпора су достигле ред величине M $\Omega$ . Мерење струјно/напонске зависности је показало осетљивост на инфрацрвено зрачење.

Након процесирања фотопроводних инфрацрвених детектора на бази олово селенида, развијени су фотонапонски детектори, такође на бази олово селенида. Кључна разлика у припреми фотонапонског детектора у односу на фотопроводни је било коришћење импулсног извора енергије за загревање површинског слоја филма олово селенида и формирање п-н хомоспоја у структури. Формирање п-н хомоспоја се постигло образовањем термичког градијента дуж попречног пресека филма олово селенида. Импулсним загревањем ксенонском лампом или дефокусираним ласером, површина филма олово селенида је достигла температуру до 400 °C, потребну за дифузију кисеоника, док је друга површина филма, која је физички везана за супстрат, остала на нижој температури. Употребом COMSOL Multiphysics софтверског пакета и модула за пренос топлоте анализирана је промена температуре на површини филма олово селенида, као и образовање термичког градијента дуж попречног пресека.

Моделовањем је утврђено да је употреба дефокусираног ласерског снопа адекватнија за загревање површине филма олово селенида, у односу на фокусирани ласерски снап. Ова тврдња је експериментално и потврђена. Третирање површине олово селенида са фокусираним ласерским

снопом је оставило механичка оштећења на узорцима. Разлог за то је био велика густина енергије на малој површини, коју поседује ласерски сноп када је у фокусу. Дефокусирани ласерски сноп, при истој снази, има знатно мању густину енергије јер се она распоређује на већој површини. Током експеримената са дефокусираним ласерским снопом мењана је снага, брзина и време трајања процеса. Рендгеноструктурна анализа узорака олово селенида третираних фокусираним ласерским снопом је показала присуство олово селенидне фазе, као и присуство перовскитне олово селенидне фазе, што значи да су процесни параметри третмана са дефокусираним ласерским били адекватни да дође до дифузије кисеоника и рекристализације површине. Ова претпоставка је потврђена и SEM/EDS анализом попречног пресека. SEM анализа попречног пресека је показала да након ласерског третмана није дошло до механичких оштећења површине и да је одржана униформна структура филма, који има добру адхезију на силицијумском супстрату. EDS анализом попречног пресека филма олово селенида, утврђено је знатно веће присуство кисеоника на површини филма, него на средини попречног пресека, што може да укаже на претпоставку да је унутар филма дошло до формирања термичког градијента по попречном пресеку. AFM анализом је забележен пораст величине зрна код узорака третираних дефокусираним ласером у односу на узорке пре сензитизације. Струјно/напонском карактеризацијом ових узорака је утврђено да су узорци постали осетљиви на инфрацрвено зрачење. Променом облика U/I криве, карактеристичним за фотонапонски уређај, може се претпоставити да је формиран п-н хомоспој у структури и да је успешно добијен фотонапонски детектор на бази олово селенида.

Ксенонска лампа је такође коришћена као импулсни извор електромагнетног зрачења за добијање фотонапонског инфрацрвеног детектора на бази олово селенида. Фреквенције зрачења су варирале од 0.5 Hz до 2 Hz, а времена озрачивања од 30 мин до 3 часа. Рендгеноструктурном анализом је утврђено да је у узорцима озрачиваним ксенонском лампом присутна и олово селенитна фаза, поред олово селенидне. Струјно/напонска карактеристика је показала промену нагиба током озрачивања са извором инфрацрвеног зрачења у односу на изглед криве снимљене у мраку, што значи да је и на овај начин добијена структура осетљива на инфрацрвено зрачење.

Танка електрода на бази угљеничних наноцеви, транспарентна у средњем инфрацрвеном опсегу је успешно развијена у оквиру ове докторске тезе. Електрода је процесирана једноставном слој-по-слој техником, наизменичним депоновањем карбоксилних вишеслојних угљеничних наноцеви и полиетиленимина. Техником слој-по-слој је успешно контролисана дебљина електроде на нанометарском нивоу. Испитиван је утицај дебљине електроде на њену транспарентност и електричну отпорност. Рамановом спектроскопијом је потврђено присуство вишеслојних угљеничних наноцеви у структури. Морфологија површине и попречног пресека танке електроде је анализирана HRSEM и TEM анализама. Установљено је да су угљеничне наноцеви формирале неуниформну 3Д мрежу на површини стакленог супстрата. TEM анализом је одређена дебљина електрода, која је варирала у зависности од броја депонованих двослоја PEI-MWCNT. Дебљина једног двослоја је износила 40 – 50 nm, а вишеслојне угљеничне наноцеви су се састојале из 7 – 8 слојева. Узорци са најмање двослоја PEI-MWCNT (2) имају највећу транспарентност, око 70% на 3000 nm, која опада са порастом дебљине филмова. Слојна отпорност филмова такође опада са порастом дебљине филмова и за филмове са 3 двослоја PEI-MWCNT (6) је износила 6.6 kΩ/sq. Транспарентност најдебљег филма је била око 50% у средњем инфрацрвеном опсегу.

**VIII ОЦЕНА НАЧИНА ПРИКАЗА И ТУМАЧЕЊА РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА**

Експлицитно навести позитивну или негативну оцену начина приказа и тумачења резултата истраживања.

Кандидаткиња Јована Станојев, испунила је циљеве и задатке представљене у пријави докторске дисертације. Резултати проистекли из дисертације су јасно приказани, објашњени и повезани са литературним сазнањима. Комисија позитивно оцењује начин приказивања и тумачења резултата.

**IX КОНАЧНА ОЦЕНА ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ:**

Експлицитно навести да ли дисертација јесте или није написана у складу са наведеним образложењем, као и да ли она садржи или не садржи све битне елементе. Дати јасне, прецизне и концизне одговоре на 3. и 4. питање:

1. Да ли је дисертација написана у складу са образложењем наведеним у пријави теме  
Дисертација је написана у складу са образложењем наведеним у пријави теме

2. Да ли дисертација садржи све битне елементе  
Комисија је утврдила да дисертација садржи све битне елементе неопходне за радове ове врсте. Садржи добар увид у актуелно стање у датој области науке кроз референце, јасан теоријски увод, детаљно представљен део о материјалу и методама као и експериментални део, опсежну интерпретацију резултата и њихову концизну дискусију, као и јасне закључке.

3. По чему је дисертација оригиналан допринос науци  
Докторска дисертација кандидаткиње Јоване Станојев представља оригиналан допринос науци и развоју фотонапонских инфрацрвених детектора са аспекта употребе не-стандардних метода за сензитизацију у циљу добијања структуре са п-н хомоспојем. Приступ за добијање филмова на бази олово селенида са п-н хомоспојем у структури је у потпуности оригиналан, као и начин утврђивању везе између процесних параметара сензитизације, структуре и електричних карактеристика добијених филмова. По први пут је коришћен дефокусирани ласер и ксенонска лампа у циљу загревања површине филма олово селенида ради успостављања температурног градијента дуж попречног пресека филма. Оригиналан допринос науци огледа се и у процесирању електроде на бази угљеничних нанопеви, дебљине 100-300 nm, транспарентне у средњем инфрацрвеном опсегу, која је развијана такође за потребе инфрацрвеног детектора јединствене структуре.

4. Недостаци дисертације и њихов утицај на резултат истраживања  
Недостаци дисертације нису примећени.

<b>X ПРЕДЛОГ:</b>
На основу укупне оцене дисертације, комисија предлаже:
На основу позитивне оцене докторске дисертације под називом „Развој нехлађеног инфрацрвеног детектора на бази олово селенида“, кандидаткиње маг. инж. технол. Јоване Станојев, Комисија предлаже да се прихвати ИЗВЕШТАЈ О ОЦЕНИ ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ, а кандидату одобри одбрана дисертације.

НАВЕСТИ ИМЕ И ЗВАЊЕ ЧЛАНОВА КОМИСИЈЕ  
ПОТПИСИ ЧЛАНОВА КОМИСИЈЕ

\_\_\_\_\_  
**др Жељка Цвејић**, редовни професор, председник  
Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду

\_\_\_\_\_  
**др Владимир В. Срдич**, редовни професор, ментор  
Технолошки факултет Нови Сад, Универзитет у Нови Сад

\_\_\_\_\_  
**др Марија Милановић**, ванредни професор, члан  
Технолошки факултет Нови Сад, Универзитет у Нови Сад

\_\_\_\_\_  
**др Иван Стијеповић**, научни сарадник, члан  
Технолошки факултет Нови Сад, Нови Сад, Универзитет у Нови Сад

\_\_\_\_\_  
**др Бранимир Бајац**, научни сарадник, члан  
Институт БиоСенс, Универзитет у Нови Сад