

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Подобност теме и кандидата *Марка Младеновића* за израду докторске дисертације

Одлуком 5021/12-01 бр. од 3. 11. 2015. године, именовани смо за чланове Комисије за оцену подобности теме и кандидата *Марка Младеновића* за израду докторске дисертације и научне заснованости теме *Електронска својства органских полупроводника на границама домена (Electronic properties of interfaces between domains in organic semiconductors)*. Дисертација ће бити писана на енглеском језику.

На основу материјала приложеног уз Захтев кандидата, Комисија подноси следећи

ИЗВЕШТАЈ

1. Подаци о кандидату

1.1. Биографски подаци

Марко Младеновић је рођен 02.09.1988. у Зајечару. Завршио је Математичку гимназију у Београду 2007. године. Исте године уписује Електротехнички факултет у Београду. Дипломирао је на Одсеку за физичку електронику као студент генерације 2011. године. Мастер студије на истом факултету завршио је 2012. године на модулу Наноелектроника, оптоелектроника и ласерска техника. Исте године уписује докторске студије на модулу Наноелектроника и фотоника.

1.2. Сечено научноистраживачко искуство

У тренутку пријаве теме кандидат има статус активног студента са уписаном школском 2015/16 годином.

У току докторских студија, до подношења захтева за одобрење теме докторске дисертације, Марко Младеновић је испунио све обавезе предвиђене студијским планом и програмом. Положио је следеће испите:

1. Оптичке особине полупроводничких хетероструктура (Оцена: 10, ЕСПБ: 9),
2. Модерне фотонске компоненте и системи (Оцена: 10, ЕСПБ: 9),
3. Спектроскопија чврстих материјала (Оцена: 10, ЕСПБ: 9),
4. Оптимизација и инжењеринг наноструктурних параметара (Оцена: 10, ЕСПБ: 9),
5. Скенирајућа микроскопија у нанонауци и нанотехнологији (Оцена: 10, ЕСПБ: 9),

6. Моделовање наноструктура (Оцена: 10, ЕСПБ: 9),
7. Увод у научни рад (Оцена: 10, ЕСПБ: 6),
8. Специјалне функције (Оцена: 10, ЕСПБ: 9),
9. Функционална анализа и примене (Оцена: 10, ЕСПБ: 9),
10. Научни рад I (Оцена: 10, ЕСПБ: 9),

и испунио следеће обавезе:

1. Научно стручни рад (ЕСПБ: 3),
2. Студијски истраживачки рад I (ЕСПБ: 15),
3. Студијски истраживачки рад II (ЕСПБ: 15),

остваривши укупно 120 ЕСПБ и просечну оцену 10,00. Кандидат је такође успешно положио испит о подобности теме и кандидата (докторски испит) пред комисијом у саставу:

1. др Витомир Милановић, професор емеритус, Универзитет у Београду – Електротехнички факултет
2. др Ненад Вукмировић, виши научни сарадник, Универзитет у Београду – Институт за физику
3. др Синиша Јешић, ванредни професор, Универзитет у Београду – Електротехнички факултет

Јавно усмено излагање је одржано 3. новембра 2015. године при чему је добио оцену задовољно.

Кандидат је започео истраживачки рад на Институту за физику у Лабораторији за примену рачунара у науци почетком августа 2011. године, а запослен је од 01.11.2012. Ангажован је на пројекту Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије ОН171017 “Моделирање и нумеричке симулације сложених вишечестичних система”. Од августа 2011. до јула 2015. године био је ангажован на ФП7 пројекту Европске комисије “Електронски транспорт у органским материјалима”. До сада је учествовао на више међународних конференција. На конференцији European Materials Research Society Spring Meeting 2014 у Лилу награђен је за најбољег младог истраживача у оквиру секције “Компјутерско моделовање органских полупроводника”. Био је члан организационог комитета конференције *19. Симпозијум физике кондензоване материје*, одржане у Београду од 7-11. септембра 2015. године. Објавио је 4 рада у врхунским међународним часописима (категорија M21), један рад у међународном часопису (категорија M23), један рад у часопису међународног значаја (категорија M24), једно предавање по позиву штампано у изводу (категорија M32), шест саопштења са међународног скупа штампана у изводу (категорија M34) и једно саопштење са скупа националног значаја штампано у целини (категорија M63).

Радови у врхунским међународним часописима (M21):

1. M. Mladenovic, N. Vukmirovic and I. E. Stankovic: "Electronic States at Low-Angle Grain Boundaries in Polycrystalline Naphthalene", *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 15741 (DOI: 10.1021/jp404825h, IF:4.772, ISSN: 1932-7447)
2. M. Mladenovic and N. Vukmirovic: "Effects of Thermal Disorder on the Electronic Properties of Ordered Polymers", *Phys. Chem. Chem. Phys* **16** (2014) 25950 (DOI: 10.1039/c4cp04425h, IF: 4.493, ISSN: 1463-9076)
3. M. Mladenovic and N. Vukmirovic: "Charge Carrier Localization and Transport in Organic Semiconductors: Insights from Atomistic Multiscale Simulations", *Adv. Funct. Mater* **25**

- (2015) 1915 (DOI:10.1002/adfm.201402435, IF: 11.8, ISSN: 0935-9648)
4. M. Mladenovic and N. Vukmirovic: "Electronic States at the Interface Between Crystalline and Amorphous Domains in Conjugated Polymers", *J. Phys. Chem. C*, **119** (2015) 23329 (DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b06673, IF: 4.772, ISSN: 1932-7447)

Радови у међународним часописима (M23):

1. M. Mladenovic, N. Vukmirovic and I. E. Stankovic, "Atomic and electronic structure of grain boundaries in crystalline organic semiconductors", *Phys. Scr. T* **157** (2013) 014061 (DOI: 10.1088/0031-8949/2013/T157/014061, IF: 1.126, ISSN: 0031-8949)

Радови у часописима међународног значаја верификованих посебним одлукама (M24):

1. M. Mladenovic and I. E. Stankovic: "Monte Carlo Simulations of Crystalline Organic Semiconductors", *Serbian J. Elec. Eng.* **10** (2013) 125-134 (DOI: 10.2298/SJEE1301125M, ISSN 1451-4869)

Предавање по позиву са међународног скупа штампано у изводу (M32):

1. N. Vukmirovic and M. Mladenovic: "Simulation Insights into Electronic Properties of Disordered Organic Semiconductors", Book of Abstracts, p. 69, The 26th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors, Aachen, Germany, 13-18 September 2015

Саопштења са међународног скупа штампана у изводу (M34):

1. M. Mladenovic, I. E. Stankovic and N. Vukmirovic, "Atomic and electronic structure of grain boundaries in crystalline organic semiconductors", Book of Abstracts, p. 90, 3rd International conference on optical materials, Belgrade, Serbia, 3-6 September 2012.
2. M. Mladenovic, N. Vukmirovic and I. E. Stankovic: "Simulations of Electronic States at Grain Boundaries in Poly-crystalline Naphthalene", Abstract HL69.12, DPG Spring Meeting, Regensburg, Germany, 10-15 March 2013.
3. M. Mladenovic, N. Vukmirovic and I. E. Stankovic: "Electronic Properties of Grain Boundaries in Polycrystalline Naphthalene", Abstract PII-15, European Materials Research Society Spring Meeting, Strasbourg, France, 27-31 May 2013
4. M. Mladenovic, N. Vukmirovic and I. E. Stankovic: "Electronic States at Grain Boundaries in Polycrystalline Naphthalene", Book of Abstracts, p.14, The 6th International Symposium on Flexible and Organic Electronics, Thessaloniki, Greece, 8-11 July 2013.
5. M. Mladenovic and N. Vukmirovic, "Effects of dynamic disorder on the electronic structure of crystalline poly-3-hexylthiophene", Abstract O-13-5, European Materials Research Society Spring Meeting, Lille, France, 25-30 May 2014
6. M. Mladenovic and N. Vukmirovic: "Electronic States at the Interface Between Crystalline and Amorphous Domains in Conjugated Polymers", Book of Abstracts, p. 72, The 19th Symposium on Condensed Matter Physics, 7-11 September 2015, Belgrade, Serbia.

Саопштење са скупа националног значаја штампано у целини (M63):

1. M. Mladenovic and I. E. Stankovic, "Monte Carlo simulacije kristalnih organskih poluprovodnika" *Zbornik radova*, p.48, 56. ETRAN, Zlatibor, Srbija, 11-14 jun 2012.

1.3. Оцена подобности кандидата за рад на предложеној теми

На основу научно-истраживачке и стручне активности и постигнутих резултата може се закључити да је Марко Младеновић подобан кандидат за израду докторске дисертације на тему: *Електронска својства органских полупроводника на границама домена (Electronic properties of interfaces between domains in organic semiconductors)*. Број објављених радова и положен докторски испит, као и претходне наведене истраживачке активности у области теме докторске дисертације показују спремност за самосталан рад и посвећеност датој теми што представља несумњив аргумент за одобрење за рад на поменутој теми.

2. Предмет и циљ истраживања

Органски полупроводници су материјали од великог значаја за примене у оптоелектронским направама као што су соларне ћелије, диоде које емитују светлост и транзистори. И поред тога што имају слабије карактеристике од конвенционалних неорганских полупроводника, због могућности њихове јефтине производње ови материјали су већ нашли примену у комерцијалним производима – поједини модели телевизора и екрана мобилних телефона управо користе диоде које емитују светлост направљене од ових материјала. Због комплексне структуре ових материјала, за њихов даљи развој и примене неопходно је боље разумевање њихових електронских особина.

Предмет истраживања кандидата су електронске особине граница између домена у органским полупроводницима. Органски полупроводници у реалности имају сложену структуру. Материјали на бази малих органских молекула су поликристални, тј. састоје се из кристалних домена различите оријентације. Са друге стране, материјали на бази конјугованих полимера садрже кристалне и аморфне домене. У склопу истраживања граница између домена у конјугованим полимерима, кандидат испитује и ефекте термалног неуређења и појаве спонтане поларизације.

Циљ истраживања је одредити и квантификовати утицај граница између различитих домена на електронску структуру органских полупроводника. На основу добијених резултата, биће дискутоване последице испитиваних феномена на електронски транспорт носилаца у органским полупроводницима.

Значај испитивања граница између домена у органским полупроводницима је истакнут у литератури, али детаљнија истраживања нису спроведена. Као један од узрока појаве стања замки у енергијском процепу материјала на бази малих органских молекула је наведено постојање кристалних домена различите оријентације, али без доказа и конкретног објашњења. Граница између кристалног и аморфног домена у конјугованим полимерима није до сада испитивана експлицитно, већ кроз поређење кристалних и аморфних домена. Ефекти термалног неуређења су испитивани без раздвајања ефеката неуређења бочних и главних ланаца. Такође, нису испитивани ефекти спонтане поларизације на електронске особине конјугованих полимера. Због свега наведеног, истраживање у оквиру дисертације кандидата може дати значајан допринос разумевању електронских особина органских полупроводника.

Истраживање у оквиру ове теме базираће се на следећој литератури:

1. Chwang, A. B.; Frisbie, C. D. "Temperature and Gate Voltage Dependent Transport Across a Single Organic Semiconductor Grain Boundary", *J. Appl. Phys.* **90**, 1342–1349 (2001).

2. Chen, J.; Tee, C. K.; Shtein, M.; Anthony, J.; Martin, D. C. "Grain-Boundary-Limited Charge Transport in Solution-Processed 6,13Bis(tri-isopropylsilyl)ethynyl) Pentacene Thin Film Transistors", *J. Appl. Phys.* **103**, 114513 (2008).
3. Carlo, A. D.; Piacenza, F.; Bolognesi, A.; Stadlober, B.; Maresch, H. "Influence of Grain Sizes on the Mobility of Organic Thin-Film Transistors", *Appl. Phys. Lett.* **86**, 263501 (2005).
4. Kaake, L. G.; Barbara, P. F.; Zhu, X.-Y. "Intrinsic Charge Trapping in Organic and Polymeric Semiconductors: A Physical Chemistry Perspective", *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 628–635 (2010).
5. Nan, G.; Li, Z. "Modeling of Charge Transport in Polycrystalline Sexithiophene From Quantum Charge Transfer Rate Theory Beyond the First-Order Perturbation", *Org. Electron.* **12**, 2198–2206, (2011).
6. Verlaak, S.; Heremans, P. "Molecular Micromolecular View on Electronic States Near Pentacene Grain Boundaries", *Phys. Rev. B* **75**, 115127 (2007).
7. Horowitz, G. "Tunneling Current in Polycrystalline Organic Thin-Film Transistors", *Adv. Funct. Mater.* **13**, 53–60 (2003).
8. Vukmirović, N.; Wang, L. W. "Charge Patching Method for Electronic Structure of Organic Systems", *J. Chem. Phys.* **128**, 121102 (2008).
9. Vukmirović, N.; Wang, L. W. "Electronic Structure of Disordered Conjugated Polymers: Polythiophenes." *J. Phys. Chem. B* **113**, 409–415 (2009).
10. Noriega, R.; Rivnay, J.; Vandewal, K.; Koch, F. P.; Stingelin, N.; Smith, P.; Toney, M. F.; Salleo, A. "A General Relationship Between Disorder, Aggregation and Charge Transport in Conjugated Polymers." *Nat. Mater.* **12**, 1038–1044 (2013).
11. Lan, Y.-K.; Huang, C.-I. "Charge Mobility and Transport Behavior in the Ordered and Disordered States of the Regioregular Poly(3-hexylthiophene)", *J. Phys. Chem. B* **113**, 14555–14564 (2009).

3. Полазне хипотезе

При истраживању ће се поћи од познате чињенице да органски полупроводници имају сложену структуру – они на бази малих молекула имају поликристалну структуру, док они на бази полимера имају сложену структуру која се састоји од аморфних и уређених домена.

У литератури постоје различите хипотезе везане за утицај граница између домена на електронске особине органских полупроводника. Конкретно, није разјашњено да ли се на границама јављају стања замке или граница делује као баријера за транспорт носилаца. Поред тога, ефектни термалног уређења у уређеним доменима материјала и ефекти спонтане поларизације такође могу значајно утицати на особине полупроводника.

Хипотезе које ће бити испитиване и провераване у овом истраживању су следеће:

5. У реалним поликристалним органским полупроводницима на бази малих молекула постоје домени са различитом оријентацијом кристалне решетке, услед чега долази до промене (повећања или смањења) електронске спреге на граници два домена и формирања стања замки на граници између домена.
6. На собној температури атоми флукутирају око свог равнотежног положаја, што доводи до неуређености која може довести до локализације носилаца и у уређеним доменима материјала.
7. У реалним конјугованим полимерима кристални и аморфни домени коегзистирају. Ови домени имају различит енергијски процеп, што доводи до разлике на врху валентне зоне и на дну проводне зоне, услед чега се један домен може понашати као баријера за транспорт носилаца.

8. Спонтана поларизација се јавља у структурама које немају симетрију, што је случај са конјугованим полимерима са бочним ланцима.

4. Научне методе истраживања

Сви резултати током израде дисертације биће добијени помоћу симулација и нумеричких прорачуна. Алгоритам прорачуна електронске структуре се може грубо поделити у два дела: генерисање атомске структуре и рачунање електронске структуре за добијену атомску структуру.

За генерисање атомске структуре ће бити коришћен Монте Карло алгоритам. За ту потребу биће развијен код у програмском језику C. Монте Карло минимизује енергију система и као резултат даје равнотежну конфигурацију на задатој температури. За рачунање енергије биће коришћени класични потенцијали.

Прорачун електронске структуре биће извршен помоћу метода склапања наелектрисања. Овај метод директно одређује густину електронског наелектрисања. Улазни подаци су, поред финалне атомске структуре, доприноси сваког атома укупној густини наелектрисања добијени помоћу прорачуна базираних на теорији функционала густине за мали систем у коме атоми имају исто окружење као у систему који се разматра. Након одређивања густине наелектрисања, једночестични потенцијал система ће бити одређен решавањем Пуасонове једначине и коришћењем апроксимације локалне густине за изменско - корелациони члан. У случају прорачуна електронске структуре конјугованих полимера биће коришћен метод преклапајућих фрагмената за дијагонализацију Хамилтонијана. Овај метод користи својствена стања малих подсистема (фрагмената) као скуп базисних функција.

Коначни резултати прорачуна електронске структуре су енергије и таласне функције у жељеном енергијском опсегу (најчешће на врху валентне зоне). За обраду резултата и рачунање густине електронских стања и дужине локализације носилаца биће развијени кодови у програмском пакету MATLAB.

За прорачун спонтане поларизације у конјугованим полимерима биће коришћени програмски пакети ABINIT и Quantum Espresso који имплементирају једначине теорије функционала густине.

5. Очекивани научни допринос

У литератури из органских полупроводника не постоји јасна слика о томе какав утицај имају границе између домена на електричне особине самог материјала, а тиме и на карактеристике електронских и оптоелектронских направа на бази тих материјала. Са експерименталне тачке гледишта, разлог за то су тешкоће да се директно карактеришу електронска стања на самим границама између домена, а са теоријске чињеница да је за прорачун стања на границама домена потребно симулирати систем са великим бројем атома. Очекује се да кандидат коришћењем метода за прорачун електронске структуре развијених у групи у којој ради и метода које ће он развити изврши симулације електронских стања на границама домена које ће дати увид у многа отворена питања.

Конкретније, очекивани научни допринос се може поделити у следеће ставке:

- Прорачун електронске структуре границе између кристалних домена различите кристалне оријентације у поликристалном нафталину; утврђивање да ли се граница понаша као замка или баријера за носиоце.

- Одређивање утицаја термалне неуређености бочних и главних ланаца у конјугованом полимеру поли-3-хексилтиофену (РЗНТ); утврђивање да ли термална неуређеност доводи до локализације носилаца.
- Прорачун електронске структуре границе између кристалног и аморфног домена у реалном РЗНТ; утврђивање ком домену припадају највиша стања у валентној зони и да ли долази до формирања замки на граници између домена.
- Утврђивање да ли постоји значајна спонтана поларизација у конјугованим полимерима са бочним ланцима.

6. План истраживања и структура рада

Потребно је најпре да се кандидат упозна са литературом која се тиче органских полупроводника, Монте Карло симулација и метода за прорачун електронске структуре материјала. Такође, потребно је да савлада рачунарске вештине, помоћу којих ће моћи да реши нумеричке проблеме у склопу свог истраживања.

У првој фази истраживања кандидат ће развити код за Монте Карло симулације, помоћу којих ће генерисати структуре које се састоје од два кристала нафталина за више различитих углова међусобне оријентације. За сваку од тих структура ће бити извршен прорачун електронске структуре. Потом је потребно испитати да ли постоји међузависност између геометријских параметара структура и добијених енергија и таласних функција. Уколико постоји, такву зависност треба искористити за прорачун густине електронских стања за већи, реални систем, тако да се резултати могу поредити са доступним експерименталним подацима. На основу добијених резултата, биће дискутован утицај границе између кристалних домена на електронски транспорт.

У другој фази је потребно испитати утицај термалне неуређености на електронска својства конјугованог полимера РЗНТ. Утицај термалног неуређења бочних и главних ланаца ће бити посматрани најпре одвојено, а потом и обједињено. Атомске структуре ће бити генерисане помоћу Монте Карло симулација на температури од 300 K. На основу резултата прорачуна електронске структуре за више независних реализација, утицај термалне неуређености ће бити квантификован помоћу густине стања и дужине локализације носилаца. Биће обављени прорачуни електронске структуре за структуре на температури од 100K, како би се испитала температурска зависност резултата.

У следећој фази кандидат ће испитивати електронска својства границе између кристалног и аморфног РЗНТ. Биће испитивана три типа границе: (1) оштра граница између кристалног и аморфног дела; (2) граница са прелазним доменом између кристалног и аморфног домена и (3) реална граница где се аморфни домен формира између кристалних домена од “продужених” ланаца који припадају и кристалном и аморфном домену. Аморфни домени ће бити формирани помоћу Монте Карло симулација на 1000 K, док ће коначне структуре граница бити добијене релаксацијом на 0 K. На основу добијених резултата електронске структуре, биће дискутован утицај границе на транспорт носилаца.

У последњој фази кандидат ће испитати да ли се у кристалном РЗНТ са бочним ланцима јавља значајна спонтана поларизација. Најпре ће бити израчуната спонтана поларизација у јединичној ћелији, потом у идеалном ланцу, а на крају у структури добијеној на собној температури. Биће дискутован и утицај ефеката те поларизације на реалне материјале који садрже кристалне и аморфне домene.

7. Закључак и предлог

Након увида у наведене резултате досадашњег рада кандидата Марка Младеновића, Комисија је донела одлуку да је он показао изражену способност за научно-истраживачки рад и за реализацију планираних истраживања. Одлука је донета имајући у виду његове изузетне резултате у фази истраживања на докторским студијама.

Такође, Комисија је мишљења да је предложена тема докторске дисертације “Електронска својства органских полупроводника на границама домена” (Electronic properties of interfaces between domains in organic semiconductors) подобна у смислу наведених циљева рада, очекиваних резултата и научних доприноса, имајући у виду актуелна истраживања у одговарајућој области.

Комисија констатује да предложена тема припада области Физичке електронике за коју је Електротехнички факултет у Београд матичан и за ментора рада се предлаже др Јелена Радовановић, ванредни професор, која је запослена на Електротехничком факултету у Београду. Због тога је уз овај извештај приложен и списак радова проф. др Јелене Радовановић, који је квалификују за ментора. Имајући у виду да је истраживање кандидата вршено у оквиру међународног пројекта, дисертација ће бити писана на енглеском језику.

Узимајући у обзир чињенице наведене у овом извештају, Комисија предлаже Наставно-научном већу Електротехничког факултета у Београду да прихвати тему докторске дисертације “Електронска својства органских полупроводника на границама домена” (Electronic properties of interfaces between domains in organic semiconductors) и да кандидату Марку Младеновићу омогући приступ њеној изради.

Београд, 9. новембар 2015. године

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

др Јелена Радовановић, ванредни професор
Универзитет у Београду – Електротехнички факултет

др Витомир Милановић, професор емеритус
Универзитет у Београду – Електротехнички факултет

др Ненад Вукмировић, виши научни сарадник
Универзитет у Београду – Институт за физику

др Синиша Јешић, ванредни професор
Универзитет у Београду – Електротехнички факултет